

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

UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE
POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT D'ETAT EN PHYSIQUE

Spécialité

PHYSIQUE DES MATERIAUX

Option

METALLURGIE

**Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du
Zircon**

Présentée Par :

ABLA MECIF

Soutenue le : 29 /11 / 2010

Devant le jury:

Président :

Pr. Slimane ACHOUR : Professeur des universités - Université. Mentouri-Constantine

Rapporteur :

Pr. Abdelhamid HARABI : Professeur des universités - Univ. Mentouri-Constantine

Examineurs :

Dr. Julien. SORO : Chargé de recherche - ENSCI Limoges - France

Pr. Jean Pierre BONNET : Professeur des universités - ENSCI limoges -France

Pr. K. LOUCIF : Professeur des universités - Université Ferhat abbas-Sétif

Pr. H. OSMANI : Professeur des universités - Université Ferhat abbas-Sétif

Dédicace

A ma mère

A toute ma famille

A tout mes amis

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un accord Programme de Coopération Inter-Universitaire Algéro-Française (07 MDU 701) entre le laboratoire de Céramiques de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri-Constantine et le laboratoire G.E.M.H à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges-France.

Je tiens à remercier le directeur de cette thèse, Monsieur Abdelhamid HARABI, Professeur à l'université Mentouri-Constantine. Je lui adresse ma profonde et sincère reconnaissance pour son suivi quotidien, son encouragement et son soutien continuel durant mes années de recherches. Je lui dois beaucoup.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Slimane ACHOUR professeur à l'université Mentouri-Constantine pour ses conseils judicieux et d'avoir aimablement accepté la présidence du jury de cette thèse. Je lui témoigne ici mon plus grand respect.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à Monsieur Jean-Pierre BONNET, Professeur des Universités à l'E.N.S.C.I de Limoges –France, non seulement d'avoir accepté de se déplacer et me faire l'honneur d'être membre de jury, mais aussi de m'avoir chaleureusement accueilli dans son laboratoire. Il n'a ménagé ni son temps, ni ses conseils avisés pour permettre le déroulement et l'aboutissement de ce travail, j'aurai beaucoup appris à ses côtés. Que Mr J.P. Bonnet trouve ici toute ma reconnaissance pour son suivi et ses conseils judicieux.

Je prie Monsieur Julien SORO, Docteur Chargé de Recherche à l'ENSCI – G.E.M.H de Limoges –France, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle il a guidé mes travaux, pour son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués, c'est un grand plaisir à travailler avec lui et d'avoir accepté de se déplacer et me faire l'honneur d'être membre de jury.

Ma reconnaissance va également aux Mrs : Kamel LOUCIF et Houssine OSMANI Professeurs à l'université de Sétif, pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail de thèse en tant que examinateurs.

Je tiens à remercier profondément mademoiselle Adila AZZOU Docteur chercheur au CNRT Matériaux de l'ENSICAEN – France pour son aide et pour le soutien moral au cours de mon séjour à l'E.N.S.C.I de Limoges et au cours de la rédaction de ce mémoire et mademoiselle Belkacem Bouricha Karima chargée de cours en Anglais à l'université d'Oum El Bouaghi pour son aide au cours de la correction de ce mémoire.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements les thésards et les enseignants de l'équipe de laboratoire « céramiques » à l'université de Constantine, ainsi que l'ensemble du personnel l'E.N.S.C.I, techniciens et personnels administratif.

J'associe à ces remerciements toutes les personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Généralités : Argiles – Frittage

I Généralités : Argiles – Frittage.....	4
I.1 Les argiles.....	4
I.1.1 Structure et classification des minéraux argileux.....	5
I.1.1.1 Structure.....	5
I.1.1.2 Classification.....	7
I.1.1.2.1 Les minéraux phylliteux.....	7
I.1.1.2.2 Les minéraux de type 1/1 (T-O).....	9
I.1.1.2.3 Les minéraux de type 2/1 (T-O-T).....	11
I.1.1.2.4 Les minéraux de types 2/1/1 (T-O-T-O).....	12
I.1.2 Le kaolin et l’halloysite.....	12
I.1.2.1 Ordre, désordre et cristallinité de la kaolinite.....	14
I.1.3 Transformation thermique des argiles kaolinitiques.....	18
I.1.3.1 Nature du transformation observée à 980°C.....	19
I.1.3.2 Mullite primaire et mullite secondaire.....	21
I.2 Oxyde Zirconium.....	21
I.2.1 La zircone.....	21
I.2.1.1 Propriétés physiques, mécaniques et thermiques.....	21
I.2.2 Le zircon.....	22
I.2.2.1 Propriétés physiques, mécaniques et thermiques.....	22
I.3 Diagramme d’équilibre et le frittage.....	24
I.3.1 Diagramme d’équilibre.....	24
I.3.1.1 Système $Al_2O_3-SiO_2$	24
I.3.1.2 Système SiO_2-ZrO_2	26
I.3.1.3 Système $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$	26
I.3.2 Frittage.....	28
I.3.1.4 Définition du frittage.....	28
I.3.1.5 Force motrice du processus.....	31
I.3.1.5.1 Energie superficielle.....	32
I.3.1.5.2 Effet des surfaces courbées.....	33
I.3.1.6 Différents mécanismes de frittage.....	34

I.3.1.6.1	Frittage en phases solides.....	35
I.3.1.6.1.1	Mécanisme d'évaporation-condensation.....	35
I.3.1.6.1.2	Mécanisme de diffusion superficielle.....	35
I.3.1.6.1.3	Mécanisme de diffusion en volume.....	37
I.3.1.6.2	Mécanisme de frittage en présence d'une phase liquide.....	38
I.3.1.6.3	Mécanisme par flux visqueux.....	38
I.3.1.7	Frittage des matériaux à base de mullite et de zircon.....	39
I.3.1.7.1	Frittage du composant mullite – oxyde de zirconium.....	39
I.3.1.7.2	Frittage d'un mélange mullite et oxyde de zirconium.....	39
I.3.1.7.3	Frittage avec une réaction entre la zircone et les composants de la mullite....	40
I.3.1.7.4	Frittage avec réaction entre alumine et silicates de zirconium.....	41
	Conclusion	42

CHPITRE II

Techniques expérimentales

II	Techniques expérimentales.....	43
II.1	Caractérisation chimique.....	43
II.1.1	Analyse chimique élémentaire par ICP (Induced Coupled Plasma).....	43
II.1.2	Mise en solution.....	44
II.2	Caractérisation physique.....	44
II.2.1	Mesure de surface spécifique (B.E.T).....	44
II.2.2	Mesure de densité et porosité.....	44
II.2.2.1	Mesure de densité par pesée hydrostatique.....	44
II.2.2.2	Mesure de densité par pycnomètre à hélium.....	46
II.2.3	Analyse granulométrique.....	46
II.3	Caractérisation microstructurale.....	47
II.3.1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	47
II.3.2	Diffraction des rayons X.....	48
II.4	Caractérisation thermique.....	49
II.4.1	Analyses thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG).....	49
II.5	Caractérisation mécanique.....	50
II.5.1	Flexion trois points.....	50
II.5.1.1	Essai brésilien.....	51
II.6	Elaboration des échantillons par pressage.....	52
II.6.1	Pastille cylindrique.....	52

II.6.2 Carreaux.....	52
II.7 Caractérisation thermomécanique.....	53
II.7.1 Analyse dilatométrique.....	53
II.7.2 Mesure du Module d'Young (E) par échographie ultrasonore.....	54
II.7.2.1 Mesure à température ambiante : mode infini.....	54
II.7.2.2 Mesures à haute température : mode barre longue.....	56
II.7.2.2.1 Préparation d'échantillons.....	57

CHAPITRE III

Matières premières, élaboration et frittage des Matériaux

III Matières premières et élaboration des Matériaux.....	59
III.1 Matières premières utilisées.....	59
III.1.1 Les argiles DD1 DD2 et DD3.....	59
III.1.1.1 Origine et formation des argiles.....	59
III.1.1.2 Composition chimique et minéralogique.....	60
III.1.1.2.1 Composition chimique.....	60
III.1.1.2.2 Analyse thermogravimétrique.....	61
III.1.1.2.3 Composition minéralogique.....	62
III.1.1.2.4 Cristallinité des argiles.....	63
III.1.1.2.5 Morphologie des argiles.....	65
III.1.1.2.6 Comparaison des argiles DD1, DD2 et DD3 avec un kaolin de référence KGa-2.....	66
III.1.2 La zirconite.....	69
III.1.2.1 Distribution granulométrique.....	69
III.1.2.2 Composition chimique et minéralogique.....	70
Conclusion.....	71
III.2 Elaboration des matériaux : protocole de mise en forme et frittage.....	72
III.2.1 Protocole de mise en forme.....	72
III.2.1.1 Broyage et calcination des argiles.....	72
III.2.1.2 Préparation des mélanges argile – zirconite.....	72
III.2.1.2.1 Teneur argile – zirconite dans le mélange.....	72
III.2.1.2.2 Choix du protocole de mélange argile-zirconite.....	75
III.2.1.2.2.1 Influence du temps de broyage.....	75
III.2.1.2.2.2 Influence du type de broyeur.....	76
III.2.1.2.2.3 Conclusion.....	77

III.2.2 Frittage des matériaux.....	79
III.2.2.1 Influence de la température.....	79
III.2.2.2 Influence de la nature de l'argile.....	80
III.2.2.3 Influence de la granulométrie de la zircone.....	81
III.2.2.4 Relation entre la densification et la formation du zircon.....	82
III.2.2.5 Mécanismes de la formation du zircon.....	84
III.2.2.6 Domaine stabilité du zircon formé au cours du frittage.....	89
III.2.2.7 Frittage avec ajout de feldspaths potassique.....	90
Conclusion.....	93

CHAPITRE IV

Propriétés physiques, mécaniques et thermomécaniques des matériaux élaborés

IV Propriétés physiques, mécaniques et thermomécaniques des matériaux élaborés....	94
IV.1 Propriétés physiques.....	94
IV.1.1 Densité.....	94
IV.1.1.1 Densité apparente.....	92
IV.1.1.2 Densité du squelette solide	95
IV.1.2 Porosité ouverte.....	96
IV.2 Propriétés mécaniques.....	97
IV.2.1 Résistance mécanique.....	97
IV.2.1.1 Effet de la teneur en ZrO_2 et de la température de frittage.....	97
IV.2.1.2 Influence de la teneur en feldspath potassique.....	100
IV.3 Propriétés thermomécaniques.....	102
IV.3.1 Fatigue thermique par trempage (chocs thermiques).....	102
IV.3.1.1 Trempe dans l'air	102
IV.3.1.2 Trempe dans l'eau.....	104
IV.3.2 Module d'Young.....	107
IV.3.2.1 Effet de la teneur en ZrO_2 sur la variation en température du module d'Young	107
IV.3.2.2 Effet de la teneur en feldspath potassique sur le module d'Young	109
Conclusion.....	112
Conclusion générale.....	113
Références.....	115
Résumés.....	120

CHAPITRE I

I Généralités : Argiles – Frittage

Ce chapitre est consacré aux généralités, d'une part, sur les matières premières utilisées dans le cadre de ces travaux, plus précisément sur les argiles kaolinitique et la zircon. Leurs structures, leurs propriétés et leur transformation au cours des traitements thermiques seront présentées. D'autre part nous présenterons le frittage en général, ses étapes et mécanismes, et les connaissances déjà établies sur le frittage des mélanges la mullite-zircon en particulier.

I.1 Les argiles

Les argiles sont des matériaux naturels inorganiques. Elles ne sont pas constituées d'une seule matière définie et unique, mais de grains fins issus d'associations complexes de minéraux. Ces matériaux sont les plus anciennement utilisés par l'homme, ainsi les argiles furent reconnues essentielles à la vie quotidienne depuis la plus haute Antiquité. Cependant elles n'ont fait l'objet d'étude à caractère scientifique que depuis la fin du 19^{ème} siècle. En effet, leur composition et certaines des caractéristiques telles que la taille fine des particules, la structure en feuillets, leur surface spécifique élevée furent découvertes à cette époque. En présence d'une certaine quantité d'eau, elles présentent une plasticité qui permet d'obtenir une pâte facile à façonner qui durcit après séchage et se densifie après traitement thermique. Grâce à ces qualités, l'argile présente de nombreux débouchés dans l'industrie notamment dans l'industrie des céramiques où elle est le matériau de base.

La production de céramique à partir de la matière première argileuse se distingue des autres matériaux par leur méthode de préparation qui passe par les quatre étapes [1-6] suivantes :

1. Broyage
2. Homogénéisation des matières premières.

3. Façonnage des matières premières.
4. Densification par traitement thermique.

Les matières premières d'origine argileuse utilisées dans l'industrie céramique se classe en deux catégories : les argiles proprement dites et les produits dérivés des argiles.

Les argiles traditionnelles se trouvent dans la nature en grande quantité et sont facilement exploitable. Elles sont généralement constituées de silicate ou d'alumino-silicate et d'impuretés. Ce genre de produit est utilisé pour la fabrication de certains produits de construction (briques tuiles) de poteries, de verres et de ciments [4-6]. Les produits dérivés des argiles sont constitués des composants silicatés d'une grande pureté. Ils sont obtenus par des traitements chimiques et/ou thermiques des argiles. La majorité de ces produits est constituée de composant binaire (Al_2O_3 , TiO_2 , SiC , SiO_2 ...etc.) ou bien binaires-ternaires comme ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$), ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$).

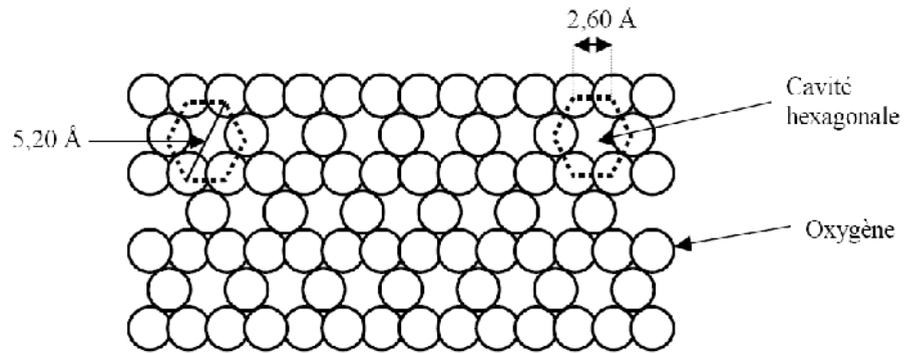
I.1.1 Structure et classification des minéraux argileux

I.1.1.1 Structure

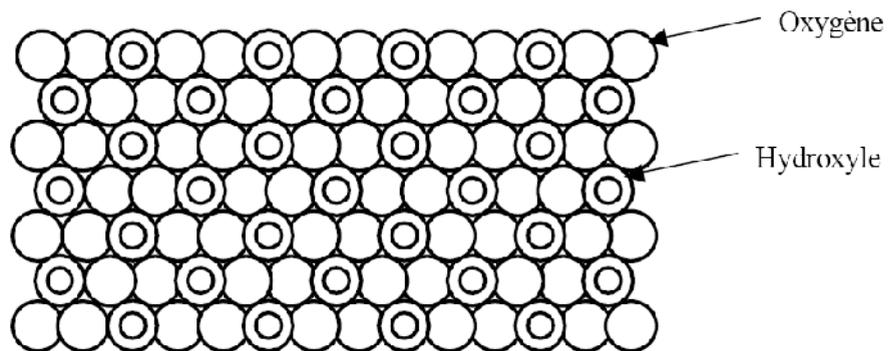
Les minéraux argileux sont structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres siliciques (SiO_4^{-4}) et/ou éventuellement AlO_4^{-5} et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiques. Ces tétraèdres et ces octaèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyle. Ces plans dénommés *X*, *Y* et *Z* sont représentés sur la **Figure I-1**. Ils sont séparés par un espace dit inter-feuillet qui peut être occupé par des cations, éventuellement hydratés. L'ensemble feuillets et espace inter-feuillet forme une unité structurale. Cette forme de structure est une caractéristique essentielle des minéraux argileux [2,7].

Le plan anionique *X* est constitué uniquement d'anions oxygène dans lequel un anion O^{2-} sur deux est manquant tous les deux rangs, définissant ainsi une lacune ou cavité hexagonale (rayon ionique $\text{O}^{2-} = 1,30 \text{ \AA}$; dimensions des hexagones : côté, $2,60 \text{ \AA}$ et diagonale, $5,20 \text{ \AA}$). Cette cavité a un diamètre de $2,6 \text{ \AA}$, chaque anion a quatre voisins dans le plan (coordination 4) (**Figure I-1 (a)**).

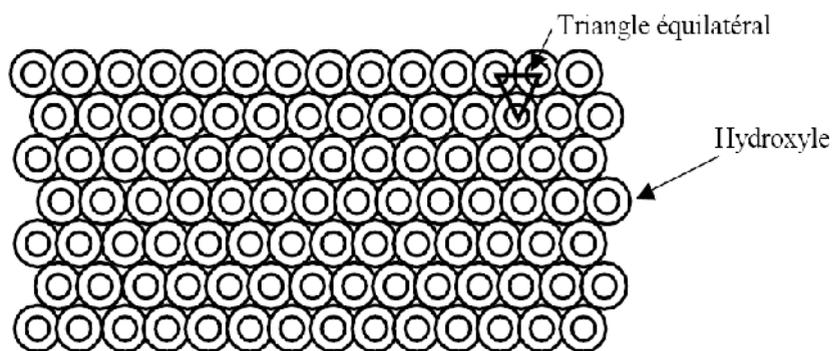
Le plan anionique Y contient à la fois des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyle. Sur chaque rangée, un anion oxygène sur trois est remplacé par un groupement OH. Ainsi, chaque groupement OH est entouré de six anions oxygène O²⁻ (**Figure I-1 (b)**).



(X)



(Y)



(Z)

Figure I-1 : Représentation schématique des plans anioniques X, Y et Z constituant les environnements octaédriques et tétraédriques des minéraux argileux.

Le plan anionique Z est un plan compact de groupements hydroxyle OH^- . Les groupements hydroxyle de deux rangs contigus sont décalés d'un rayon si bien que les centres de deux groupements hydroxyle d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral (**Figure I-1 (c)**).

I.1.1.2 Classification

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [8].

Le critère le plus simple et le plus employé pour classer les minéraux argileux est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres. C'est ainsi qu'on distingue trois grandes classes : les minéraux fibreux, les minéraux interstratifiés et les minéraux phylliteux. Dans cette étude, on s'intéresse seulement à la dernière classe, celle des minéraux phylliteux.

I.1.1.2.1 Les minéraux phylliteux

Les minéraux phylliteux (ou phyllosilicates) sont de loin les plus répandus et les plus étudiés. Ils peuvent être répartis en trois groupes suivant le déficit de charge du feuillet et le taux d'occupation de la couche octaédrique. Selon la séquence d'empilement des plans X, Y et Z, cette famille peut se décomposer en trois sous groupes (**Tableau I-1**) :

- 1 Les minéraux à 3 plans anioniques (X, Y, Z), appelés minéraux 1/1, dont le motif élémentaire a une épaisseur d'environ 7 Å.
- 2 Les minéraux à 4 plans anioniques (X_1, Y_1, Y_2, X_2), appelés minéraux 2/1, dont le motif élémentaire a une épaisseur d'environ 10 Å.
- 3 Les minéraux à 6 plans anioniques ($X_1, Y_1, Y_2, X_2, Z_1, Z_2$), appelés minéraux 2/1/1 dont l'épaisseur élémentaire avoisine de 14 Å.

Tableau I-1 : Classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement [9]

CE : cation échangeable, Di : di-octaédrique, Tri : tri_octaédrique.

Type de feuillet	Nature de minéral	Formule générale	Caractère de la couche octaédrique	Substitution en couche octaédrique	Substitution en couche tétraédrique	Equidistance entre les couches
1/1	Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Di	Sans	Sans	Stable
	Halloysite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$	Di	Sans	Sans	Variable
	Dombassite	$\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{Al}_{2+x/3}\text{O}_5(\text{OH})_4$	Di	Avec	Sans	Stable
	Antigorite	$\text{Si}_2(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_5(\text{OH})_4$	Tri	Sans	----	Stable
	Berthiérine	$\text{Si}_{2-x}(\text{R}^{3+}_x)(\text{R}^{3+}_x\text{R}^{2+}_{3-x})\text{O}_5(\text{OH})_4$	Tri	Avec	----	Stable
2/1	Pyrophyllite	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Di	Sans	Sans	Stable
	Montmorillonite	$\text{Si}_4(\text{Al}_{2-x}\text{R}^{2+}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x.n\text{H}_2\text{O}$	Di	Sans	Avec	Variable
	Beidellite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$	Di	Avec	Sans	Variable
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{2+y/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_{x-y}$	Di	Avec	Avec	Variable
	Illite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$	Di	Avec	----	Stable
	Talc	$\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Tri	Sans	----	Stable
	Stévensite	$\text{Si}_4(\text{Mg}_{3-x}\text{R}^+_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$	Tri	Sans	Avec	Variable
	Saponite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$	Tri	Avec	----	Variable

	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{3+}_{y-x}\text{R}^{2+}_{3-x})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_{x-y}$	Tri	Avec	Avec	Variable
	Ledikite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$	Tri	Avec	----	Stable
2/1/1	Chlorites vrais	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{R}^{3+}_{3-x}\text{R}^{2+}_{3-x})(\text{OH})_6$	Tri			Stable

I.1.1.2.2 Les minéraux de type 1/1 (T-O)

Les minéraux 1/1 sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique (*T*) accolée à une couche octaédrique (*O*). La distance entre plans (001) (appelée distance basale) de ces minéraux est comprise entre 7,1 et 7,4 Å. Le motif élémentaire est formé par un empilement de 3 plans anioniques (*X*, *Y* et *Z*) et de 2 plans cationiques selon la séquence suivante (**Figure I- 2**) :

- un plan non compact *X* d'atomes d'oxygène, qui forme la base des tétraèdres (SiO_4)⁴⁻;
- un plan d'atomes de silicium ;
- un plan compact *Y* d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle (hydroxyle interne) commun aux couches tétraédriques et octaédriques ;
- un plan d'atomes d'aluminium ;

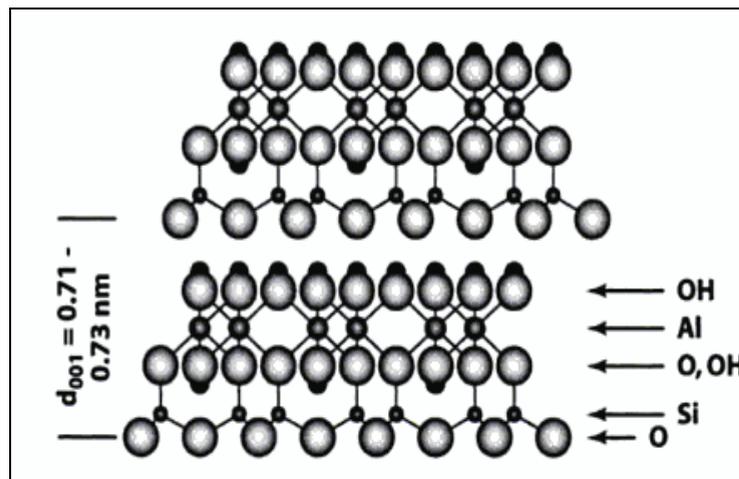


Figure I- 2 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d’octaèdres alumineux (cas de la kaolinite) [10].

- un plan compact *Z* de groupements hydroxyle (hydroxyles externes).

À l’intérieur de la couche *T*, chaque tétraèdre $(\text{SiO}_4)^{4-}$ est lié à 3 tétraèdres voisins par 3 de ses sommets. Le quatrième ion oxygène entre en liaison avec le cation de la couche octaédrique. Celle-ci, résultat de l’empilement des 2 plans *Y* et *Z*, définit 3 sites octaédriques (*A*, *B* et *C*) non équivalents qui se distinguent par la répartition des ions O^{2-} et des groupements OH apicaux, comme le montre la projection représentée sur la **Figure I-3**. Si le cation placé dans les octaèdres est trivalent, l’un de ces sites demeure inoccupé. La distinction entre les minéraux 1/1 repose sur la nature du site *A*, *B* ou *C* vacant. C’est ainsi que le minéral ayant tous ses sites *B* vides (afin d’assurer la neutralité électrique du feuillet) correspond à une kaolinite idéale (bien cristallisée), alors que la dickite (qui est un de ses polytypes) est marquée par une alternance de sites *B* et *C* vacants. La kaolinite a une formule structurale $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$. En l’absence de défauts, sa maille cristalline élémentaire, contenant 2 motifs, appartient au système triclinique. Ses paramètres cristallographiques, d’après l’affinement structural de Bish et de Von Dreele, sont les suivants [10] :

$$a = 5.16 \text{ \AA}, \quad b = 8.95 \text{ \AA}, \quad c = 7.41 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 91.7^\circ, \quad \beta = 104.9^\circ \text{ et } \gamma = 89.8^\circ.$$

Les liaisons Si-O ont un caractère covalent plus accentué que les liaisons Al-O dont la composante ionique est marquée [11]. Les feuillets sont liés entre eux par des ponts hydrogène et des forces d’attraction de Van der Waals [12]. Certains auteurs [13-15] envisagent la possibilité d’une attraction électrostatique entre les deux surfaces basales des feuillets dont la polarité pourrait être opposée du fait de substitutions cationiques.

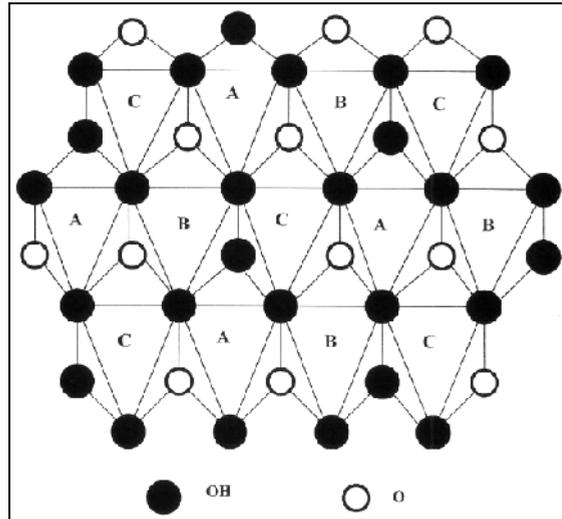


Figure I-3 : Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1/1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques [16].

I.1.1.2.3 Les minéraux de type 2/1 (T-O-T)

Dans les minéraux de type 2/1 (T-O-T) chaque couche tétraédrique contenant du silicium (**Figure I-4**), forme un pavage bidimensionnel constitué d'un arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins. Le quatrième atome d'oxygène de chaque tétraèdre fait le lien avec un cation de la couche octaédrique contenant l'aluminium. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène apicaux et de deux groupements hydroxyle (OH).

Des substitutions cationiques sont souvent observées dans les feuillets des minéraux de type 2/1. Elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} dans les tétraèdres ou à celui d' Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+} dans les octaèdres. Il peut éventuellement s'agir de la substitution de Li^{+} à Fe^{2+} ou Mg^{2+} dans ces derniers sites. Ces substitutions cationiques créent un déficit de charge compensé par la présence dans l'espace interfoliaire de cations (K^{+} , Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}), éventuellement hydratés. Selon l'importance de cette substitution, il est possible de distinguer différentes familles des phyllosilicates de type 2/1. Par exemple, on remarque que l'illite diffère de la muscovite idéale par une substitution plus faible dans les sites tétraédriques, par une présence plus importante de Mg et H_2O et par une teneur plus faible en cations K^{+} interfoliaires.

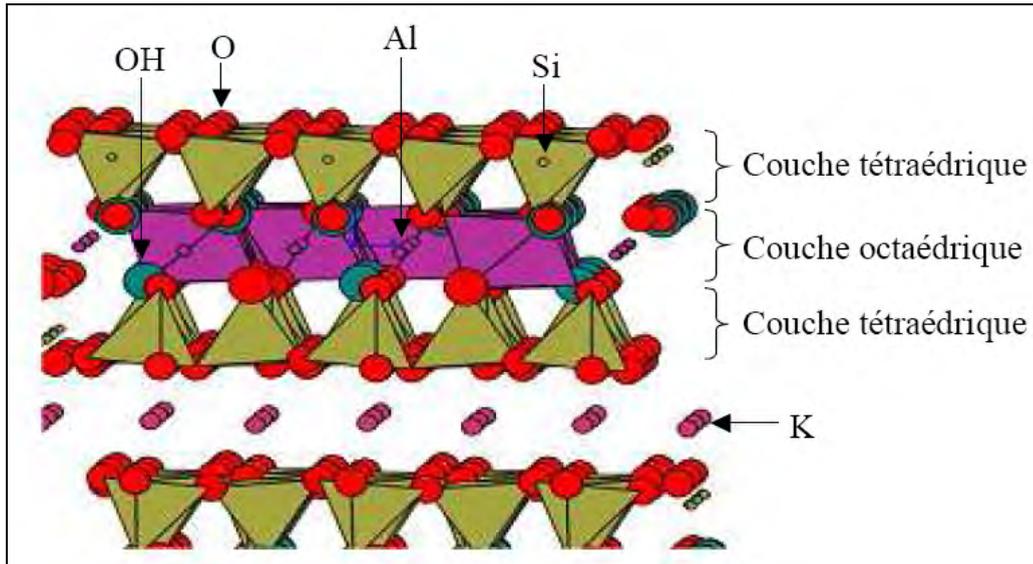


Figure I-4 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas d'une illite) [17].

Le déficit de charge est nul à cause de l'absence de substitution cationique, donc il n'y a pas de cation dans l'espace interfoliaire, alors la distance basale est minimale (comprise entre 0.91 et 0.94 nm). En revanche, lorsque le déficit de charge est maximum, les cations compensateurs ne sont pas hydratés et la distance basale varie de 0.96 à 1.01 nm. Un déficit intermédiaire est compensé par des cations interfoliaires hydratés. Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à chacun de ces cations.

I.1.1.2.4 Les minéraux de types 2/1/1 (T-O-T-O)

Quand la charge des feuillets est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdres contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium, le minéral est de type 2/1/1 et sa distance basale est de 1.40 nm. C'est typiquement le cas des minéraux de la famille des chlorite.

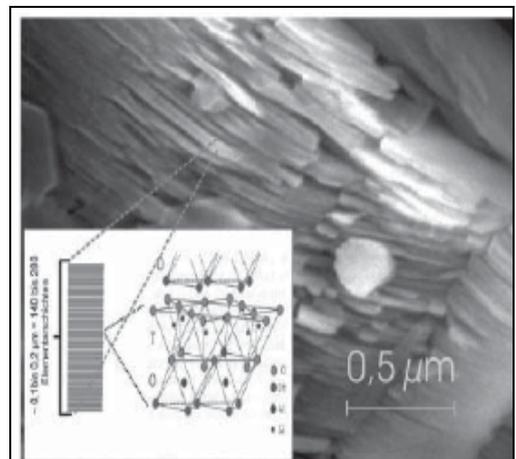
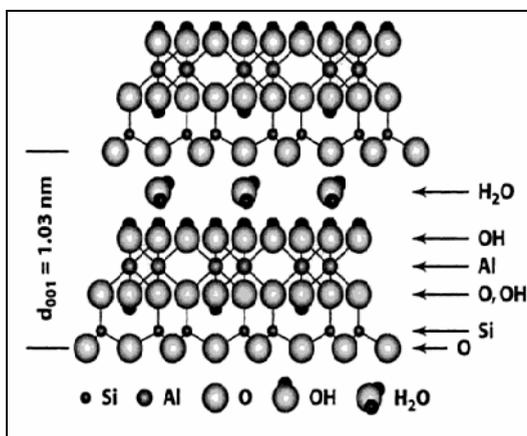
I.1.2 Le kaolin et l'hallowysite

Le kaolin est l'élément fondamental dans la plupart des argiles employées dans l'industrie céramique. Le terme kaolin est d'origine chinoise, il vient de "kaoling" nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière

blanche et plastique a été exploitée. Les argiles kaolinitiques sont constituées essentiellement de kaolinite (80 % massique) souvent associée à d'autres minéraux. La présence du quartz est systématique, elle provient des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et/ou de feldspaths. Ces impuretés ont une influence sur la couleur des kaolins. Les minéraux kaolinitiques se trouvent dans la nature sous forme des plaquettes ou tubulaires (**Figure I-5**) dont la formule structurale théorique de la kaolinite est $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, et la composition chimique est : $\text{SiO}_2 = 46.53 \%$ massique, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39.53 \%$ massique et $\text{H}_2\text{O} = 13.9 \%$. La kaolinite a une masse molaire de 258 g/mol et une densité théorique à peu près égale à 2.6.

Parmi les minéraux de la famille de la kaolinite, on trouve aussi l'halloysite ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$) ou la méta-halloysite ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (**Figure I-5. b**). L'halloysite se trouve dans la nature sous forme tubulaire à l'état hydraté [18,19]. Les tubules d'halloysite peuvent être extraits de gisement d'argile.

L'enroulement des feuillets d'argiles en tubes est dû à la différence de composition des surfaces externes et internes du corps central [20-22]. En générale, on peut associer les propriétés chimiques de la surface externe du tubule aux propriétés de SiO_2 et les propriétés du corps cylindrique interne à Al_2O_3 . Le comportement du potentiel zéta des particules d'halloysite peut être décrit par superposition du comportement de la majorité de SiO_2 modifier par une petite contribution d' Al_2O_3 . Notons que l'halloysite est très plastique avec une grande surface spécifique et une perte au feu supérieure à 13.50 % [1, 23,24].



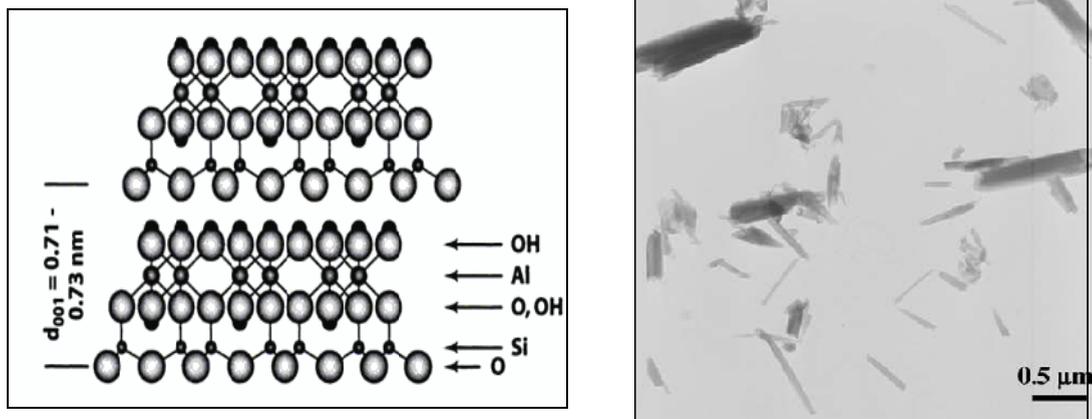


Figure I-5 : Représentation schématique des empilements des couches siliceux, des couches alumineux et des couches d'eau de la kaolinite en forme de plaquettes (a) et de l'halloysite en forme tubulaires (b) [15, 25,26].

La teneur maximale d' Al_2O_3 dans un kaolin pure peut atteindre 48.5 % massique, mais ce type de kaolin se trouve rarement dans la nature. Les argiles kaolinitiques se divisent en trois groupes selon leur teneur massique en alumine :

- les argiles avec $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30 \%$ (faible teneur) sont en générale utilisées pour la poterie ;
- les argiles avec $35 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 40 \%$ (forte teneur) ;
- les argiles avec $\text{Al}_2\text{O}_3 > 40 \%$.(très forte teneur) sont dites argiles réfractaires.

I.1.2.1 Ordre, désordre et cristallinité de la kaolinite

Comme tous les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent présenter de nombreux défauts cristallins. Par exemple, la kaolinite peut montrer des formes variées allant de très bien cristallisées à très désordonnées [1]. Les spectres DRX de différentes poudres représentées sur la **Figure I-6** montrent l'effet de l'ordre et du désordre sur la forme des raies caractéristiques de la kaolinite. Les raies intenses et fines deviennent diffuses et mal résolues avec l'augmentation du désordre structurale [27].

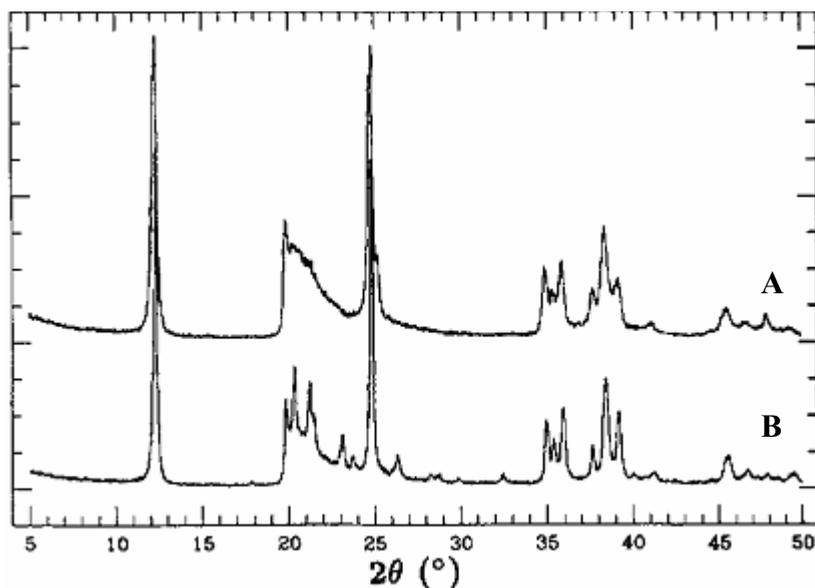


Figure I-6 : Diagramme de diffraction des rayons X de différentes argiles montrant l'influence du désordre dû à la présence de défauts cristallins sur la forme des raies de la kaolinite (A kaolin mal ordonné, B kaolin bien ordonné) [28].

La nature et la quantité des défauts cristallins ont une grande influence sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Les argiles contenant la kaolinite désordonnée et à petit cristaux sont plus plastiques, ont une résistance mécanique en cru plus élevée et un pouvoir d'échange des cations plus grand par rapport aux argiles contenant de la kaolinite à structure ordonnée [1].

Plusieurs méthodes ont été proposées pour définir un paramètre représentatif du désordre. L'intensité, la hauteur et/ou la forme des pics de diffraction des bandes (hk0) constituent la base de ces méthodes. La largeur des pics caractéristiques des le plans (a, b) augmente avec le désordre cristallin alors que l'intensité diminue. Ces pics peuvent même constituer des ensembles sans pic distincts. L'indice de cristallinité le plus utilisé est celui proposé par Hinckley (HI) [29] qui est défini à partir des pics des bandes (02l) et (11l) (**Figure I-7**) en utilisant la relation :

$$HI = (A + B) / A_h \quad (\text{I-1})$$

où A et B sont, respectivement, les hauteurs des raies $(\bar{1}\bar{1}0)$ et $(\bar{1}\bar{1}1)$ définies par rapport au bruit de fond local des bandes $(02l)$ et $(11l)$. A_h est la hauteur du pic $(\bar{1}\bar{1}0)$ mesurée à partir du

fond continu existant en dehors de ces bandes. Il a été prouvé qu'une relation existe entre l'évolution de l'indice de Hinckley et l'augmentation du nombre de défauts structuraux présents dans le plan (a,b) de différentes kaolinites, dès lors que tous les spectres de diffraction des rayons X sont enregistrés sur le même appareil et dans les mêmes conditions [28].

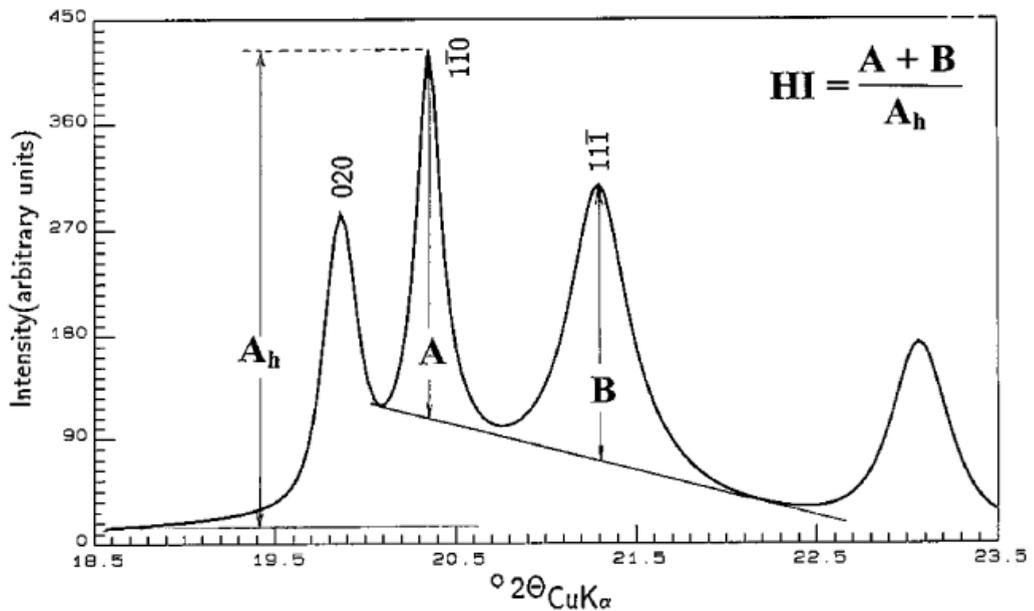


Figure I-7 : Définition des paramètres A, B et A_h utilisés pour calculer l'indice de Hinckley d'une kaolinite [30].

Une autre famille de pics de spectres de diffraction des rayons X de la kaolinite peut aussi être utilisée pour estimer le nombre de défauts d'empilement selon l'axe c à partir des pics (00l). Les réflexions de ces pics, qui dépendent de la loi de distribution du nombre des feuillets, notamment la largeur et la position des pics (001) et (002), sont sensibles à l'épaisseur des domaines cohérents dans la direction [001].

Tant que la position des raies (001) est décalée vers les petits angles, le nombre de défauts structuraux est grand, et la distance basale de la kaolinite (0,715nm), augmente avec le nombre de défauts d'empilement [31]. La **Figure I-8** montre l'effet du désordre sur la finesse des raies (001) et (002). Il est donc possible d'utiliser la largeur des raies pour estimer le degré de cristallinité des kaolinites, mais il faut que les pics concernés soient suffisamment isolés sur les diagrammes de diffraction des rayons X. Le nombre de feuillet L par domaine est lié à la largeur à mi-hauteur de ces raies par la relation de Scherrer :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta d_{001} \cos \theta} \quad (\text{I-2})$$

où β est la largeur à mi-hauteur du pic (001) après correction de la contribution de l'appareillage, θ l'angle de diffraction en radian, d_{001} la distance réticulaire caractéristique des plans (001), λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé et K une constante égale à 0,91.

Il est d'usage de considérer que la kaolinite est bien cristallisée quand L est voisin de 75.

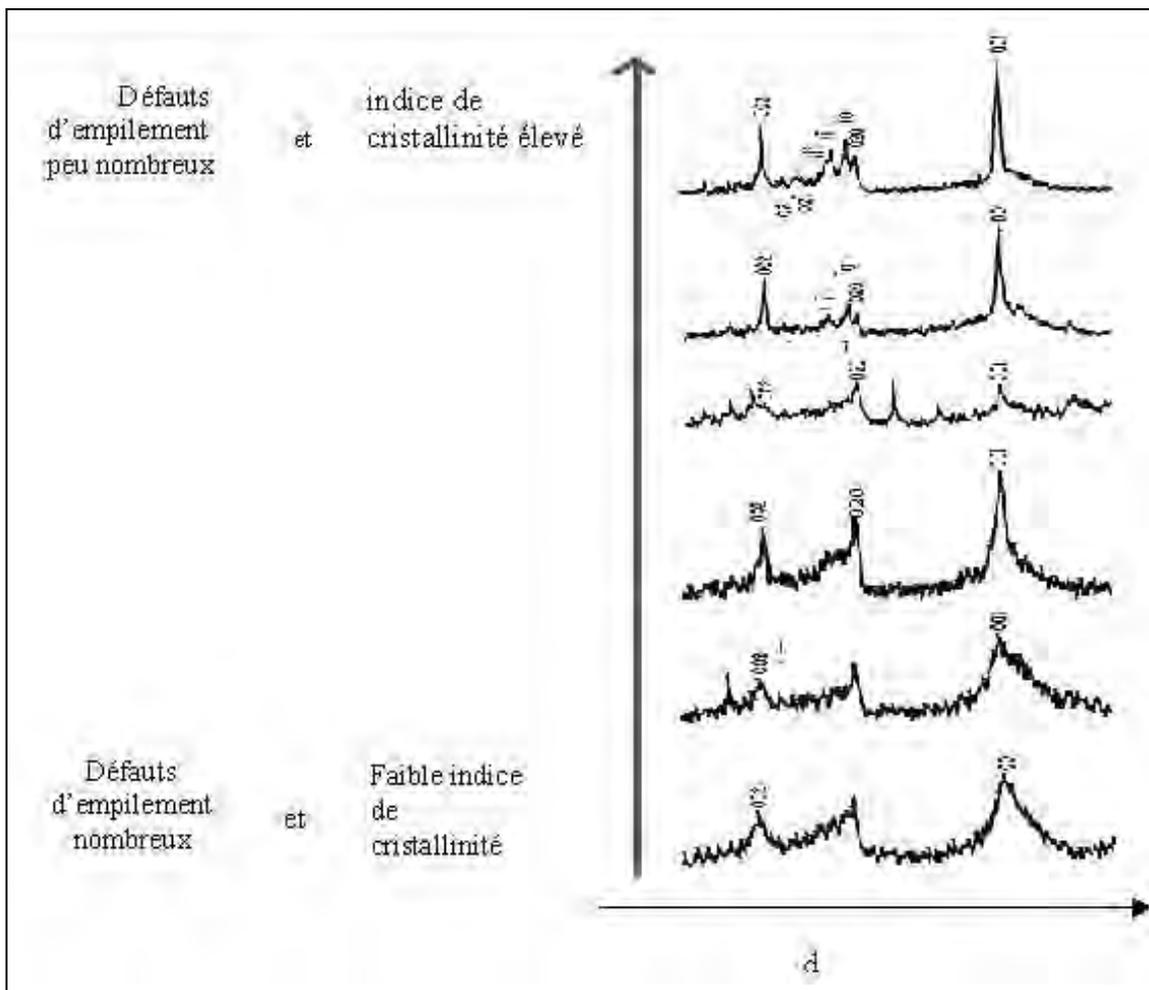


Figure I-8 : Variation de la forme des raies (001) et (002) de la kaolinite avec les défauts d'empilement [32].

I.1.3 Transformation thermique des argiles kaolinitiques

Comme la plupart des matériaux de la nature, les minéraux argileux subissent des transformations de phases lors de leur chauffage. Plusieurs études ont été faites à propos de ce phénomène, notamment dans le cas des minéraux kaolinitiques.

A 100°C – 110°C les kaolins subissent un phénomène endo-thermique dû au dégagement de l'eau de l'humidité [33,34]. Cette transformation est accompagnée par un retrait sans modification de la structure cristallographique.

Le deuxième phénomène est observé vers 500 - 550°C dans une atmosphère normale et avec une vitesse moyenne de chauffage [35]. Ce phénomène est associé à un pic endothermique (**Figure I-9**) [39], dû au départ de l'eau constitutive de la kaolinite [36,37] pour former une phase quasi amorphe selon la réaction chimique suivante [38] :



Cette transformation est accompagnée par un retrait rapide.

Le pic exothermique observé au voisinage de 950 – 980°C est associé à une transformation thermique sans perte de masse.

Les deux derniers faibles pics exothermiques sont liés à la formation de la mullite dite mullite secondaire qui est observée entre 1200°C et 1250°C et de la cristobalite vers 1350°C [40,41].

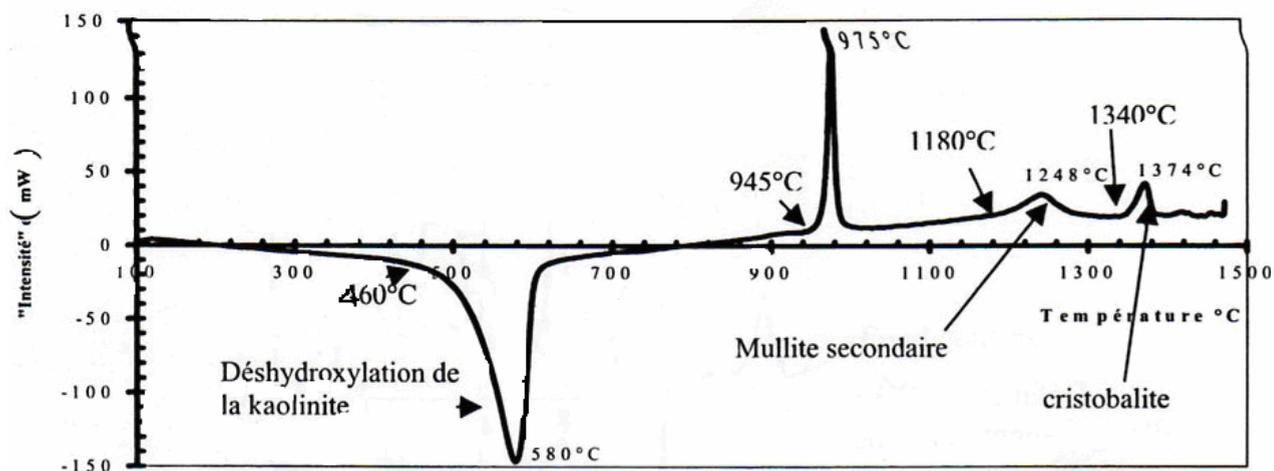


Figure I-9 : Analyse thermique différentielle d'un kaolin (KGa-2) vitesse, de montée en température 3°C/min.

I.1.3.1 Nature de la transformation observée à 980°C

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

- apparition d'une phase de structure spinelle et/ou nucléation de la mullite primaire [23,42-52],
- formation de l'alumine γ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$) (coordination VI) qui favorise la formation de la mullite [48,49],
- extraction de la silice amorphe [50].

La différence entre ces trois aspects, qui sont en réalité les mêmes, découle de l'état quasi amorphe de la méta-kaolinite qui rend périlleuse l'interprétation des résultats. En 1955, Roy *et al* [35] ont montré, en utilisant le microscope électronique à transmission, que la formation de l'alumine γ s'effectue entre 950°C et 1000°C. Ils ont observé une fragmentation des particules de méta-kaolin en petites particules à 855°C avec une nouvelle structure, le même phénomène est observé pour l'hallowysite à 670°C. Alors que dans les deux cas l'analyse thermique différentielle indique la réaction exothermique à 980°C. D'après Roy *et al* [35] ceci peut être expliqué par la seule germination de la mullite. En revanche, Lemaitre

et al [42] en 1976 ont conclu que le pic exothermique est lié à la germination de la mullite et à la formation de l'alumine γ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$).

Selon Comer [39], la formation de la mullite dans les kaolinites bien cristallisées est plus facilitée par rapport aux kaolinites mal cristallisées. Pour Gualtieri *et al.* [47], la kaolinite bien ordonnée conduirait à une ségrégation du méta-kaolin entre des zones respectivement riches en silice et en alumine. Une phase transitoire de structure spinelle se formerait à partir de la zone riche en Al_2O_3 . Dans le cas des kaolinites très désordonnées, il y aurait directement formation de la mullite. Par ailleurs, des vitesses de chauffage très lentes favoriseraient la ségrégation de la méta-kaolinite et l'apparition de la phase de structure spinelle. Par contre, pour des vitesses rapides, la ségrégation étant très limitée, la formation de la mullite pourrait se faire directement. Ainsi, l'importance de la ségrégation influencerait le rapport entre les quantités de phase de structure spinelle et de mullite obtenues au cours de la réorganisation structurale de la méta-kaolinite. Ceci fut confirmé par Chesters *et al* [40]. En utilisant la DRX pour les mono-cristaux et à partir de différents matériaux à base de silice et d'alumine, ils ont montré que la kaolinite ne se transforme pas seulement en méta-kaolin au cours de son traitement thermique, mais aussi en une structure cubique centrée de type spinelle au cours de sa recristallisation. C'est ainsi que Okada et Osaka [51] ont montré que la quantité de phase de structure spinelle formée à partir d'un xerogel croît avec la teneur en Al_2O_3 de la matière première. Par ailleurs Lemaître *et al* [52], n'ont obtenu qu'une très faible quantité de phase de structure spinelle à partir de la pyrophyllite ($4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Li *et al* [41] ont montré que la seule phase formée à 980°C est la mullite quadriatique (quoidrique) méta-stable avec une teneur primaire d' Al_2O_3 atteignant 70% mol, ce qui est en accord avec la proposition de Sanz *et al* [48], selon lesquels l'énergie libérée par l'évolution de l'élément aluminium vers la coordinence VI qui facilite la formation de la mullite, est détectée par le pic exothermique à 980°C .

La composition chimique de la phase de structure spinelle formée à partir du méta-kaolin varie selon les chercheurs : $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, correspondant à un réseau cationique constitué de Al et de Si [44, 53-55] ; $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ [56,57]; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [45, 58-59] et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ayant dissous un faible taux de silice [43, 46,50] (<10 % pour Sonuparlak *et al* [43], et de l'ordre de 8 % pour Okada *et al* [46]).

I.1.3.2 Mullite primaire et mullite secondaire

Au microscope électronique à transmission (MET), la mullite primaire a une forme de petits cristaux aciculaires de taille de l'ordre de 20-30 nm [60-63]. Elle apparaît à l'intérieure des feuillets des argiles à basse température (940°C). Les OH⁻ résiduels encore présents au sein de la méta-kaolinite pourraient jouer un rôle primordial lors de la formation de cette mullite primaire [38].

La mullite dite secondaire se forme à haute température. Elle se distingue de la mullite primaire par la morphologie et la taille des cristaux. Selon Lundin [64], seules les aiguilles de mullite secondaire peuvent grossir et être observables au microscope optique, alors que la mullite primaire est formée d'agrégats de cristaux aciculaires de taille voisine de 100 Å. Aucune différence n'a été détectée entre les spectres de diffraction des rayons X de ces deux mullites, par contre sur des spectres d'absorption infrarouge, des différences sont observées [65]. Les grains de la mullite primaire grandissent au cours de l'élévation de la température, alors que ceux de la mullite secondaire tendent à se dissoudre dans la phase vitreuse [65].

Selon Chen *et al* [66], en présence d'une abondante phase vitreuse, les grains de la mullite primaire, intacts à haute température, pourraient servir de centre de nucléation pour la mullite secondaire.

I.2 Oxyde de Zirconium

L'oxyde de zirconium ZrO₂ appelé aussi zircon se trouve dans la nature sous forme de baddeleyte monoclinique dont la pureté peut atteindre 80 %.

Le zircon ZrSiO₄ se trouve également dans la nature souvent à de forte pureté (97%) [67].

I.2.1 La zircon

I.2.1.1 Structure

L'oxyde de zirconium a une structure monoclinique à température ambiante, à haute température il subit deux transformations allotropiques :

- pour T < 1190°C monoclinique.

- Pour $1190^{\circ}\text{C} < T < 2370^{\circ}\text{C}$ tétraédrique.
- Pour $2370^{\circ}\text{C} < T < 2680^{\circ}\text{C}$ cubique ; $T = 2680^{\circ}\text{C}$ température de fusion.

La transformation allotropique entre les formes tétraédrique et monoclinique est accompagnée par une augmentation volumique de 5 et 9 % au cours de refroidissement [68]. Ce qui provoque des contraintes de pression interne qui peuvent être dommageables pour les propriétés mécaniques des céramiques. La zirconite est un matériau qui présente de bonnes propriétés mécaniques [4] (grande dureté et bonne résistance à l'usure et grande contrainte à la rupture $> 150 \text{ MPa}$ coefficient de Young = $1.72 \times 10^6 \text{ Kg/cm}^3$).

Les paramètres cristallographiques de ces deux structures sont (m : monoclinique, t : tétraédrique) : $a_m = 5.14 \text{ \AA}$; $b_m = 5.20 \text{ \AA}$; $c_m = 5.30 \text{ \AA}$;
 $a_t = 5.075 \text{ \AA}$; $c_t = 5.16 \text{ \AA}$; $c_t/a_t = 1.016$

La variation volumique associée à la transformation allotropique de ZrO_2 pur rend difficile la formation des échantillons céramiques. Pour cette raison l'addition de certains oxydes comme MgO , CaO et Y_2O_3 est nécessaire, pour obtenir une structure cubique stable (voir métastable) à la température ambiante. Cette stabilité du ZrO_2 est obtenue en substituant des ions Zr^{+4} par des ions Mg^{+2} , Ca^{+2} ou Y^{+3} . On peut trouver dans ces matériaux de très petits grains d'oxyde zirconium métastable de structure tétraédrique [69].

1.2.1.2. Propriétés physiques, mécaniques et thermiques

L'oxyde de zirconium a une faible conductivité thermique ($0.0047 \text{ cal/cm.s.}^{\circ}\text{C}$ à 200°C , $0.0044 \text{ cal/cm.s.}^{\circ}\text{C}$ à 550°C et $0.0042 \text{ cal/cm.s.}^{\circ}\text{C}$ à 750°C), une bonne inertie chimique, une bonne résistance aux attaques des métaux et une bonne conductivité électrique à $T > 1000^{\circ}\text{C}$. Sa température de fusion est de 2680°C , mais elle peut diminuer en présence des éléments stabilisants.

I.2.2 Le zircon

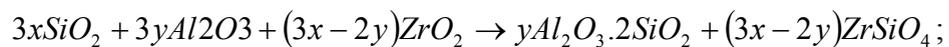
Le zircon est un minéral réfractaire du groupe des silicates, plus précisément des néosilicates, dont la formule chimique est ZrSiO_4 et qui cristallise en système tétragonale. Le zircon contient fréquemment des impuretés et divers minéraux sous forme d'inclusions (HfO_2 , ThO_2 , UO_2 ...). Sa densité varie de 4.3 et 4.8 selon la nature et la quantité d'impuretés.

La composition chimique selon la formule stochiometrique du zircon est composée de 67.1 % ZrO_2 et 32.9 % SiO_2 avec une température de fusion à environ 1852°C [70].

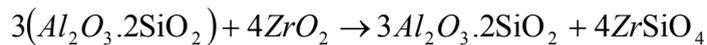
Les matériaux à base de ZrO_2SiO_2 sont des matériaux réfractaires, qui présentent une très bonne résistance aux chocs thermiques. Cependant, leur température d'utilisation est limitée à 1600°C du fait de la décomposition en silice et zirconie ($ZrO_2SiO_2 \rightarrow ZrO_2 + SiO_2$) généralement observée avant la fusion. Ils sont inattaquables par tous les acides sauf HF, mais sont cependant sensibles aux bases. On les met en forme par pressage, extrusion ou coulage, puis frittage à une température inférieure à 1600°C.

Les produits de la famille silice - alumine – zirconie ont une plus grande résistance à la corrosion lorsque leur composition est proche de celle de l'eutectique (52 % Al_2O_3 , 16 % SiO_2 et 32 % ZrO_2) [71].

Le zircon (ZrO_2SiO_2) est un minéral naturel qui peut aussi être élaboré à partir d'un mélange d' Al_2O_3 , SiO_2 et ZrO_2 suivant la réaction :



ou à partir de kaolinite (ou de méta kaolinite), et de zirconie (ZrO_2) suivant la réaction :



L'élaboration de $ZrSiO_4$ à partir d'une argile kaolinitique et d'oxyde de zirconium sera l'objectif de notre travail.

I.3 Diagramme d'équilibre et frittage

I.3.1 Diagramme d'équilibre

I.3.1.1 Système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ est considéré toujours comme un exemple classique dans les diagrammes d'équilibres et connu comme un repère quand il s'agit des matériaux argileux et réfractaires à base d'alumine [72].

Bowen et Gerig sont parmi les premiers qui ont étudié le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en 1924 [73]. Ils ont montré qu'il y avait un composé très important de composition $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ nommé 'Mullite' [74]. Ils ont déduit que la mullite fond d'une manière non congruente. Toropov et Galakhov en 1958 [75] ont aussi proposé un diagramme différent où la fusion de la mullite est toujours non congruente.

En 1962 Aramak et Roy [76] ont présenté un diagramme de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (**Figure I-10**), où la fusion de la mullite est congruente vers 1850°C avec un eutectique correspondant à 94% massique de SiO_2 à 1595°C et 22 % massique de SiO_2 à 1840°C .

Horibe et Kuwabara [77] ont montré en 1967 que le composant $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ à une fusion congruente à 1890°C ($\pm 5^\circ\text{C}$). Cette étude a été présentée d'une manière plus détaillée par Aksay et Pask [78], qui eux ont considéré que la mullite fond d'une manière incongruente à $1828 \pm 5^\circ\text{C}$ (**Figure I-11**).

L'étude des transformations solide-solide, solide-liquide ainsi que de la composition chimique, de la microstructure, des propriétés physiques et mécaniques de la mullite furent l'objectif de nombreux travaux [79-86].

En comparant les diagrammes d'équilibre du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ proposés par Aramak et Roy [76] (**Figure I-10**) et par Klug *et al* [87] (**Figure I-12**), on trouve que la différence est essentiellement autour du point de fusion de la mullite/.. Toutes les recherches récentes montrent que ce point de fusion est entre 1880°C et 1900°C .

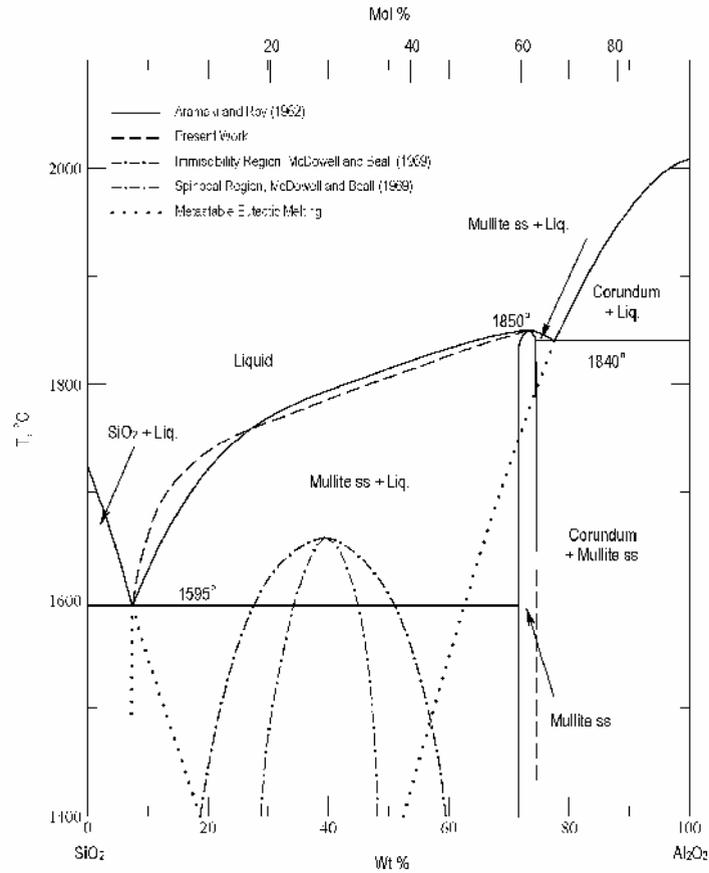


Figure I-10 : Diagramme d'équilibre du système Al_2O_3 - SiO_2 [76].

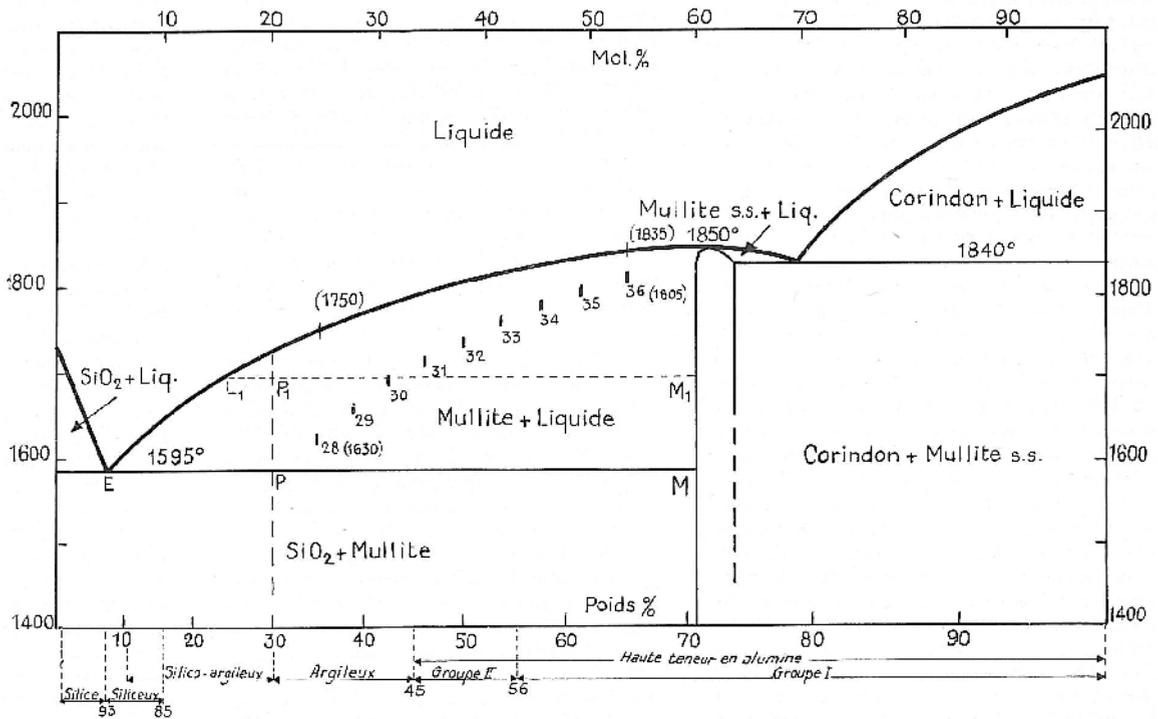


Figure I-11 : Diagramme d'équilibre du système Al_2O_3 - SiO_2 [77].

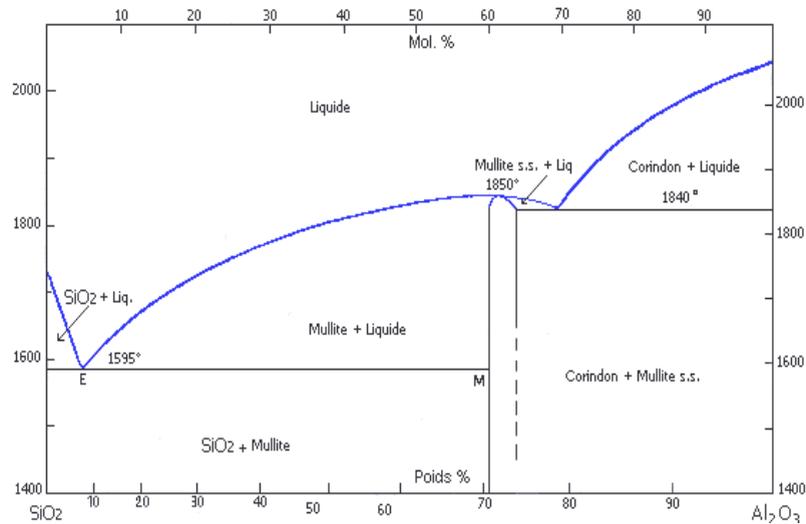


Figure I-12 : Diagramme d'équilibre du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [78].

I.3.1.2 Système $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Dans le système $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, il y a un seul composant (ZrSiO_4) stable qui présente une décomposition à $1675 \pm 10^\circ\text{C}$ (**Figure I-13**) [88] pour nous donner la zirconne (ZrO_2) et de la silice. La température de décomposition (1775°C) peut être diminuée par la présence des impuretés.

I.3.1.3 Système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Le premier diagramme d'équilibre du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ à été achevé par Budnikov et Litvakovskii en 1956 [89] (**Figure I-14**). Ce diagramme suggère l'absence de composé ternaire entre ces trois oxydes. Il confirme l'existence des deux phases binaires préalablement citées : la mullite à partir de l'alumine et de la silice, et le zircon à partir de la zirconne et de la silice. Il y a un eutectique ternaire à 58 % Al_2O_3 , 11 % SiO_2 , 31 % ZrO_2 massique à 1700°C .

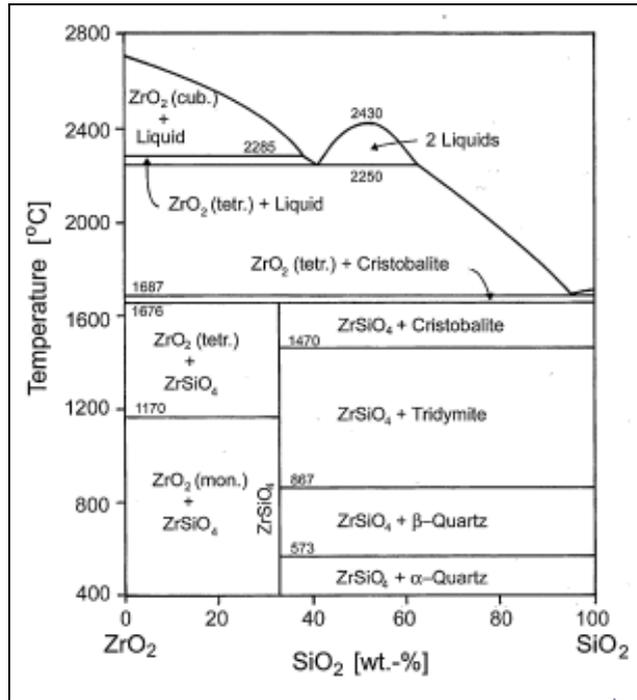


Figure I-13: Diagramme d'équilibre du système $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [88].

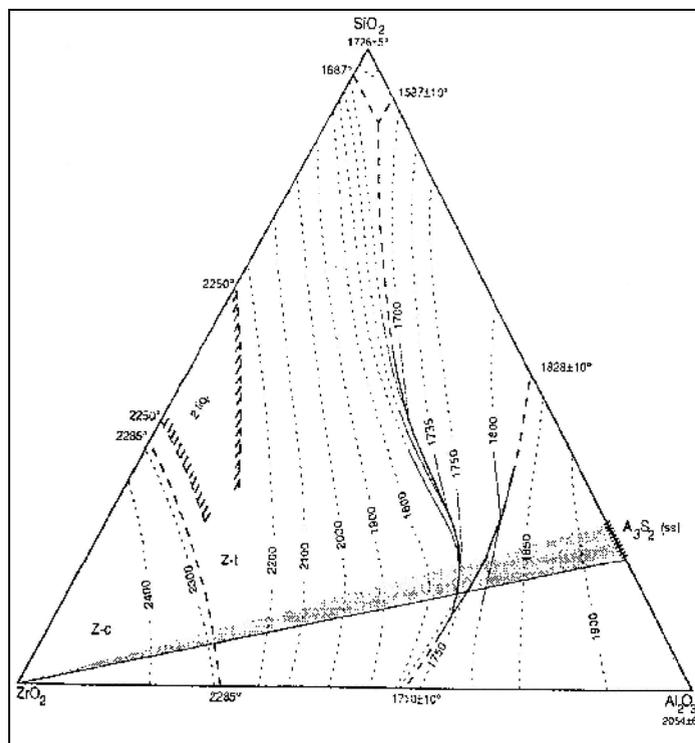


Figure I-14 : Diagramme d'équilibre du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [89].

I.3.2 Frittage

I.3.1.4 Définition du frittage

On peut dire d'une manière générale que le frittage est un procédé qui permet de réaliser des pièces à partir de poudres plus ou moins fines. Le terme frittage peut être défini d'une façon simplifiée et générale comme le traitement thermique conduisant à la formation de liaisons solides entre grains d'un comprimé, sans fusion totale de celui-ci. Ces « soudures » entre grains pouvant ou non s'accompagner d'une densification et de l'élimination de la porosité [90].

Le comportement au frittage, les mécanismes élémentaires et leurs conséquences sur la microstructure et les propriétés des pièces céramiques dépendent des caractéristiques et de la microstructure des corps crus, de l'atmosphère, de la pression, de la température et de la vitesse du traitement thermique de frittage [1, 90,71].

Il est admis généralement que le frittage se déroule en trois étapes : le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final. Dans quelques cas, *une étape « zéro »* est mentionnée, il s'agit du stade de formation presque instantanée des cous (ou des ponts de raccordement) lors du chauffage des contacts entre particules (**Figure I-15 (a)**).

- *Le stade initial de frittage* : ce stade correspond à la croissance relativement rapide des ponts entre les particules par transport de matière par diffusion en surface, en volume, aux joints de grains ou en phase vapeur (on passe de la figure 15(a) à la figure 15(b)). Pendant ce stade, les grandes différences initiales entre la courbure convexe de la surface des grains et la courbure concave du contact entre ceux-ci diminuent très fortement. On considère généralement que ce stade initial se termine quand le rayon des ponts ou des cous atteint 40 à 50 % du rayon des particules, un retrait linéaire de 3 à 5 % ou un accroissement de la densité jusqu'aux environs 65% de la densité théorique (**Figure I-16**).

- *Le stade intermédiaire* : au début du stade intermédiaire, les grains ont déjà pris une forme polyédrique et les pores une forme d'équilibre. Le long des arêtes des grains, cette forme d'équilibre des pores résulte de la présence des joints de grains (**Figure I-15(c)**). Considérons un pore modèle situé à la jonction de trois joints de grains (**Figure I-17**). Aux endroits où les surfaces des pores rejoignent les joints de grains, il doit y avoir un équilibre des forces de tension de surface et d'interface. Aux jonctions, les tensions de surfaces solide-

vapeur sont tangentes aux surfaces des pores et la tension interfaciale du joint de grains est dans le plan du joint. L'équilibre des forces s'écrit :

$$\gamma_{jg} = 2\gamma_{sv} \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad (\text{I-3})$$

Où ψ est appelé l'angle dièdre, γ_{sv} est l'énergie spécifique de surface solide-vapeur et γ_{jg} l'énergie spécifique des joints de grains.

On considère généralement que la densification intervient par réduction de la section des canaux poreux situés le long des arêtes des grains. Vers la fin de ce stade, les pores peuvent devenir instables et se rétrécir localement pour devenir isolés : ceci correspond à la fermeture de la porosité. Le stade intermédiaire de frittage couvre normalement la majeure partie de processus de densification, il se termine par la fermeture de la porosité avec une densité correspondant entre 90 et 95 % de la densité théorique (**Figure I-16 (b)**). Généralement cette étape se termine vers 1450°C pour une argile [91].

- *Le stade final du frittage* : la microstructure à ce stade peut évoluer de différentes manières avec des phénomènes plus au moins marqués de croissance granulaire. Ce dernier stade de densification commence par l'étranglement des canaux poreux qui provoque la fermeture de la porosité (**Figure I-15 (d)**). En générale on considère que les pores une fois isolés rétrécissent continûment jusqu'à leur disparition plus au moins complète [71].

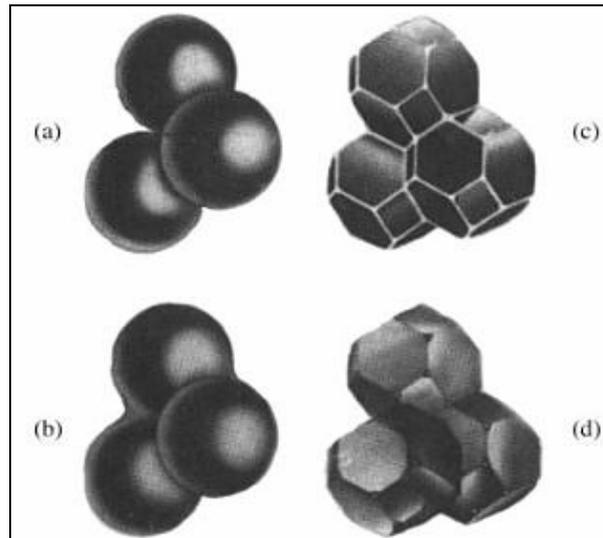


Figure I-15 : Microstructures schématisées au niveaux des différentes étapes du frittage.(a) : étape zéro, formation de cous aux points de contact des grains de poudre ; (b) stade initial, croissance des ponts entre les particules ; (c) stade intermédiaire, grains de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) stade finale, fermeture de la porosité et grossissement des grains [71].

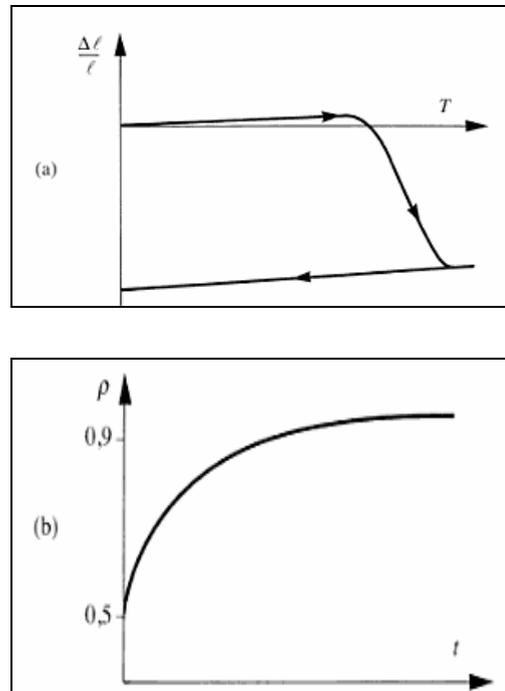


Figure I-16 : Courbes de densification et les différents stades de frittage : (a) courbe de dilatométrie d'un comprimé de poudre lors d'une montée en température à vitesse constante ; (b) courbe de densification isotherme d'un comprimé de poudre [71].

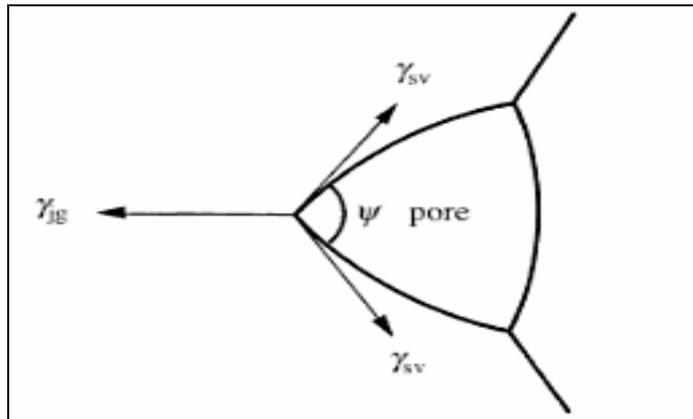


Figure I-17 : Forme d'équilibre des pores dans un solide polycristallin et angle dièdre.

I.3.1.5 Force motrice du processus

Afin que le matériau puisse donner lieu à un produit fritté, il est nécessaire qu'il y ait une force motrice, capable de conduire le système vers un état de stabilité thermodynamique maximal, même si cette force est différente pour les différents états du processus [1]. Macroscopiquement, le moteur à l'origine du frittage est la réduction de l'excès d'énergie associée aux surfaces d'un corps granulaire. Cela peut passer par une diminution de l'aire totale de surface liée à une augmentation de la taille des particules par un mécanisme de coalescence (**Figure I-18(b)**) et/ou la transformation des surfaces solide-vapeur en joints de grains suivie d'une croissance granulaire (**Figure I-18 (a)**) [71].

Globalement, un corps cru poreux constitué d'une masse m de poudre présente un excès d'énergie de surface par rapport à un corps dense de même masse. Au cours du frittage, le système va tendre à éliminer cet excès d'énergie en transformant les interfaces solide-vapeur en joints de grains (interface solide-solide) puis en diminuant l'aire des joints de grains.

La théorie développée pour expliquer le mécanisme de frittage consiste à considérer comme moteur du processus l'excès d'énergie superficielle présent dans un système finement dispersé. Pour comprendre l'origine des transferts de matière, il faut considérer aussi le rôle joué par les courbures des surfaces.

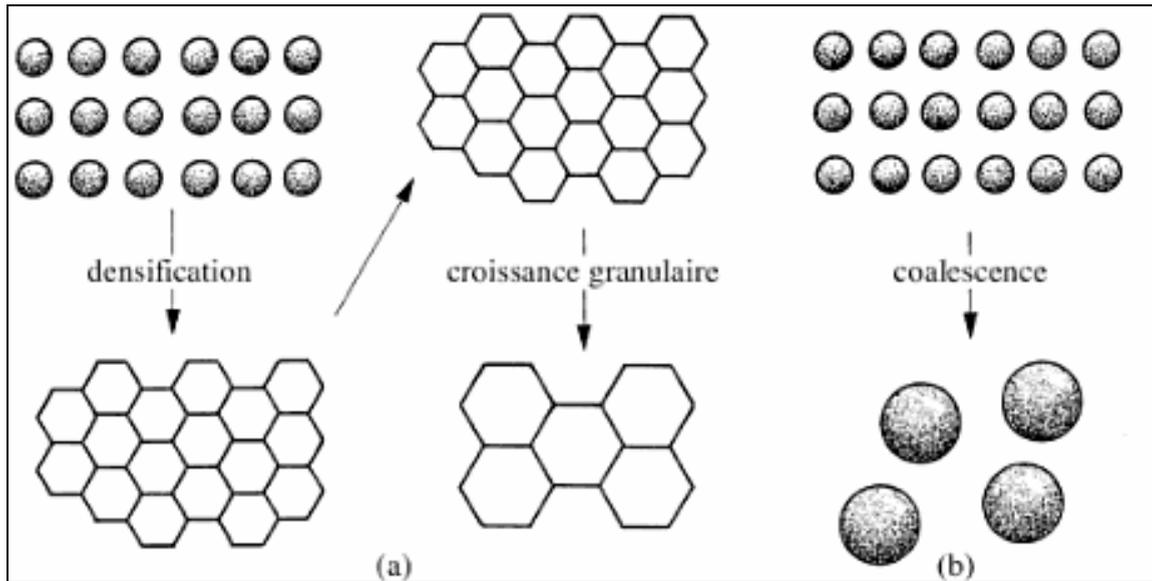


Figure I-18 : Illustration de deux voies possibles par lesquelles un assemblage de particules peut réduire son énergie : (a) densification et croissance granulaire; (b) coalescence de particules [71].

I.3.1.5.1 Energie superficielle

L'énergie superficielle spécifique σ_s est donnée par la relation :

$$\sigma_s = dE_{tot} / dA \quad (\text{I-4})$$

Où E_{tot} est l'énergie superficielle totale et A la surface totale

Si le solide est homogène E_{tot} vaut :

$$E_{tot} = \sigma_s \int dA \quad (\text{I-5})$$

Sur la base de cette définition, on peut alors comprendre comment se fait la variation de l'énergie superficielle avec les dimensions du solide. Si le corps est de très grande dimension, on peut considérer son énergie superficielle négligeable, par contre si ce corps est très divisé, on doit obtenir une quantité d'énergie superficielle considérable. Les valeurs d'excès d'énergie de surface sont inversement proportionnelles aux dimensions des particules et deviennent sensibles pour des grosseurs de grains inférieures à 1 μm environ.

I.3.1.5.2 Effet des surfaces courbes

La tension de la vapeur à l'interface solide-vapeur d'un matériau est différente selon le type et l'importance de la courbure de cette interface.

Si l'interface solide-vapeur est plane, on peut définir la tension de vapeur P_0 en équilibre avec le solide à une température donnée.

Si l'interface est courbe, la tension de vapeur P_0 en équilibre avec le solide varie en fonction de la courbure moyenne de la surface et elle est donnée par :

$$P = P_0 + \Delta P \quad (\text{I-6}) \quad \text{Avec} \quad \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{-\sigma_s V_m}{RT_r} \quad (\text{I-7})$$

Où : V_m = volume moléculaire (volume atomique x le nombre d'Avogadro) ; σ_s = énergie spécifique superficielle et r = rayon de courbure.

Dans un réseau cristallin à l'équilibre, il existe une concentration en lacunes qui peut être statistiquement évaluée en :

$$C_0 = \frac{n}{N} \cong \exp.(-E_f / KT) \quad (\text{I-8})$$

Où : n = nombre de lacunes ; N = nombre de nœuds réticulaires ; E_f = énergie de formation d'une lacune ; K = constante de Boltzmann et T = température absolue.

Cette expression s'applique rigoureusement à un volume élémentaire considéré comme éloigné de la surface du solide. Si au contraire, le volume élémentaire est situé près de la surface, supposé plane, on pourrait observer, par rapport à la concentration à l'équilibre C_0 , un excès ou un défaut de lacunes ΔC dont la valeur est fonction des rayons de courbure principaux de la surface au point où l'on désire mesurer ΔC (**Figure I-19**, **Figure I-20** et **Equation I-9**).

Il est possible, pour une symétrie sphérique, de donner une valeur au rapport entre la concentration des lacunes à l'équilibre et la variation ΔC par la relation :

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{2\sigma_s V_m}{RT_r} \quad (\text{I-9})$$

Où : σ_s est l'énergie superficielle ; V_m le volume moléculaire partiel du constituant considéré ;
 R la constante des gaz et r le rayon de courbure [71].

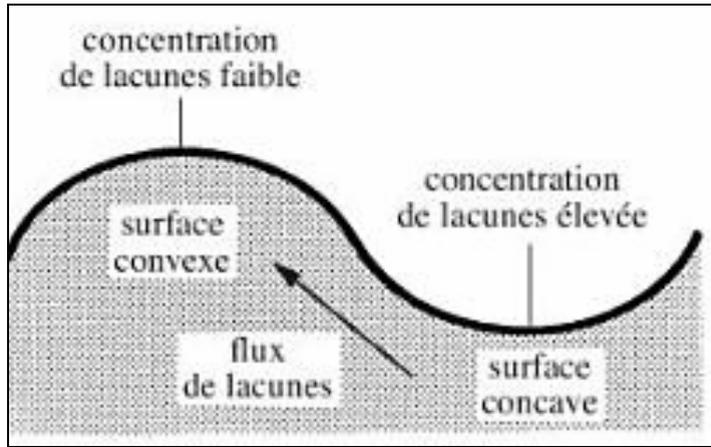


Figure I-19 : Surface courbe schématique et flux de matière : courbure et forces motrices locales, réduction de surface et forces motrices globales [71].

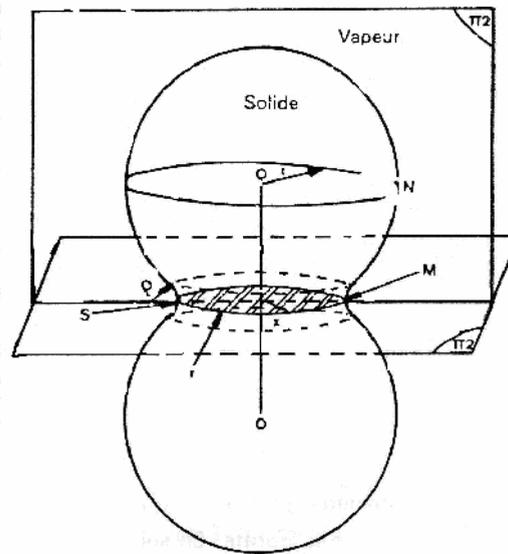


Figure I-20 : Modèle simplifié de deux sphères en voie de frittage [1,90].

I.3.1.6 Différents mécanismes de frittage

Compte tenu de la difficulté d'étudier le phénomène de frittage des poudres qui ont des caractéristiques géométriques complexes et dans le but de faciliter l'étude de ce processus,

plusieurs mécanismes sont proposés. Ces derniers définissent les paramètres qui gouvernent le transfert de matière au cours du processus de frittage.

I.3.1.6.1 Frittage en phases solides

Supposons que les particules ont une forme sphérique avant le traitement et ont le même diamètre et une distribution régulière sur l'ensemble de l'échantillon [1]. Le chauffage des particules leur donne une énergie thermique, ce qui les incite à rechercher une situation plus stable. Cette dernière est liée à plusieurs facteurs dont les plus importants sont l'énergie superficielle totale et les défauts cristallins (soit les défauts plan, linéaires ou ponctuels) [1,90,92]. Il existe plusieurs mécanismes de frittage à l'état solide, les plus importants sont :

I.3.1.6.1.1 Mécanisme d'évaporation-condensation

Ces deux phrases sont contradictoires et inutiles La surface extérieure près de la zone du raccord (la zone du pont) est concave et le reste des surface est convexe, Cette différence de courbure conduit à une différence de de tension de vapeur qui va entraîner une évaporation sur les surfaces convexes et une condensation sur la surface concave du pont. . On a donc une tendance au déplacement d'atomes en phase gazeuse de la surface des sphères vers la surface latérale du pont qui contribue à la consolidation sans rapprochement des centres des grains.

I.3.1.6.1.2 Mécanisme de diffusion superficielle

Ce mécanisme se base sur l'équation I-9. A proximité de la surface du pont, il y a un excès de lacunes, et au contraire, à proximité de la surface des sphères, loin du pont il existe un défaut de lacunes. Cette hypothèse conduit à une migration des lacunes de la surface du pont (zone de raccord) vers la surface des sphères. S'il s'établit un flux de lacunes, il existera en sens inverse, un flux équivalent d'atomes qui contribuera à remplir le pont (**Figure I-22**) [1,90].

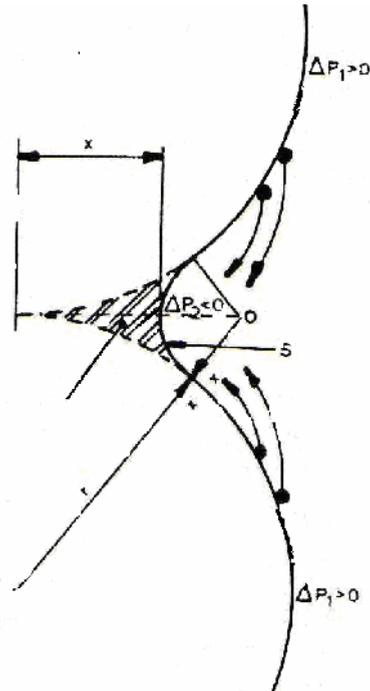


Figure I-21 : Mécanisme d'évaporation – condensation.

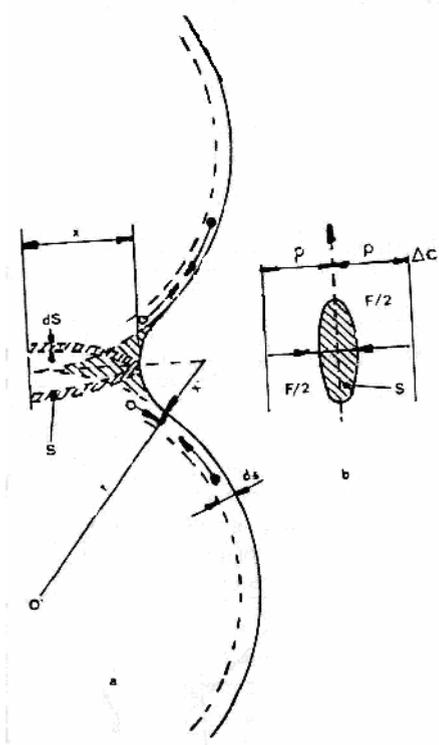


Figure I-22 : Mécanisme de diffusion superficielle.

I.3.1.6.1.3 Mécanisme de diffusion en volume

Ce mécanisme est fondé sur la migration des lacunes au sein du volume des grains (**Figure I-23**), cette migration résulte du gradient de lacunes qui existe entre la surface du pont et la surface des sphères loin du pont. La différence avec le mécanisme précédent vient du fait que la migration s'effectue à l'intérieur des grains et non sur leur surface.

La **Figure I-23** donne une esquisse de la plupart des mécanismes de frittage. Selon cette esquisse on remarque qu'il y a six différents mécanismes comme le montre le **Tableau I-2**.

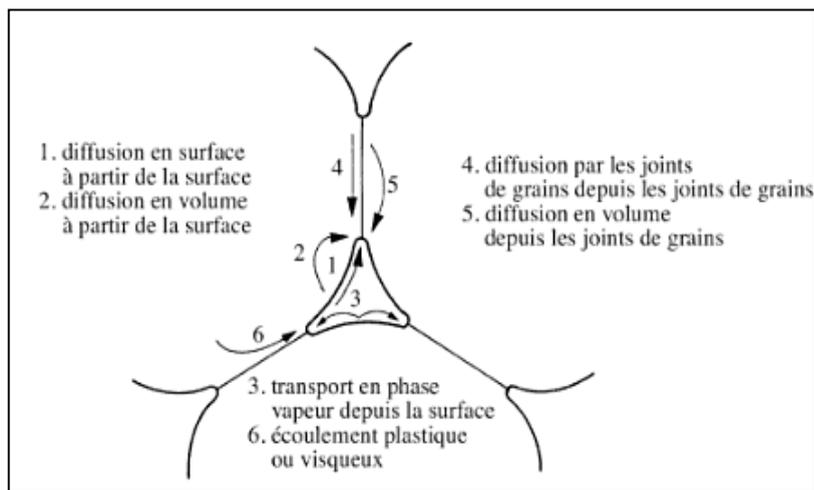


Figure I-23 : Mécanisme de frittage entre deux particules cristallines [71].

Tableau I-2 : Mécanisme de frittage de solides polycristallins [71].

Mécanisme de transport	Source de la matière	Puits de matière	Consolidation	Densification
Diffusion de surface	Surface des grains	Surface des ponts	Oui	Non
Diffusion en volume	Surface des grains	Surface des ponts	Oui	Non
Transport en phase vapeur	Surface des grains	Surface des ponts	Oui	Non
Diffusion par les joints de grains	Joint de grains	Surface des ponts	Oui	Oui
Diffusion en volume	Joint de grains	Surface des ponts	Oui	Oui
Diffusion en volume	Dislocation	Surface des ponts	Oui	Oui

I.3.1.6.2 Mécanisme de frittage en présence d'une phase liquide

Certains matériaux réfractaires ne frittent qu'à très haute température. L'ajout d'éléments fondants permet grâce à la formation d'une ou de plusieurs phases liquides d'abaisser considérablement la température de frittage. La phase liquide encercle partiellement les grains et les soumet à une dépression de type capillaire. La différence de pression entre les surfaces en contact avec l'air et celles recouvertes de liquide génère une contrainte susceptible d'inciter les grains se déplacer pour atteindre un état plus stable. Ce mouvement est appelé ré-arrangement. La densification dans ce cas résulte du déplacement des particules, en particulier des plus petits, Ce déplacement est facilité par la présence du liquide au contact entre les grains qui joue le rôle de lubrifiant.

L'efficacité du frittage par cette méthode (présence d'une phase liquide) dépend de plusieurs facteurs [1,68], les plus importants sont la distribution du liquide entre de grains et la quantité de phase liquide . Malgré l'efficacité de ce mécanisme dans le frittage, il a une incidence négative sur les propriétés mécaniques et aussi sur la température d'utilisation des pièces ainsi obtenues.

I.3.1.6.3 Mécanisme par flux visqueux

Dans le cas des céramiques silicatées, les liquides formés sont généralement trop visqueux pour conduire à une densification régie par les mécanismes responsables du frittage en phase liquide. C'est donc le mécanisme de frittage par flux visqueux qui permet le mieux de décrire la densification des matériaux argileux. Dans ce cas la quantité et la viscosité du flux visqueux ont une grande importance dans ce mécanisme. De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire le frittage par flux visqueux :

- Le model de Frenkel décrit les premières étapes du frittage. Il permet de calculer la vitesse de retrait de deux particules sphériques identiques. Il suppose que l'énergie libérée par la diminution de surface des particules est utilisée pour l'écoulement du flux visqueux responsable du transport de matière et donc de la densification. Le modèle de Frenkel s'applique uniquement aux retraits pouvant aller jusqu'aux environs 10 % [93,94].

- Le modèle de Mackenzie-Shuttleworth permet d'expliquer l'étape finale du frittage (densité relative > 0.9) d'une matrice contenant des inclusions de pores sphériques monodisperses par le calcul de la vitesse de densification [94,95].
- Le modèle de Scherer s'appuie sur les mêmes considérations que Frenkel. Il s'applique au frittage des matériaux pour des densités pouvant aller de 0.15 à 0.94. Des études montrent que ce modèle dépend en générale très peu sur la géométrie des particules utilisées. Scherer suppose que les particules visqueuses constituent les arêtes d'un réseau cubique. Ces arêtes, de longueur L , sont assimilées à des cylindres de rayon (a) reliant les particules entrebelles et délimitant des pores de diamètre d [94,96,97].

Le modèle des Clusters décrit le frittage en trois étapes principales : une première étape purement de type Frenkel, une deuxième étape mixte de type Frenkel et Mackenzie-Shuttleworth, et une troisième étape purement de type Mackenzie-Shuttleworth. Le modèle des Clusters a été développé pour décrire la densification de compacts ayant une distribution quelconque de taille des grains. Il repose sur le fait que dans un compact de particules polydisperses, les plus petites particules, qui se regroupent préférentiellement dans les espaces laissés par les plus grosses, frittent plus rapidement. Ce modèle considère le retrait global de l'échantillon comme la somme des retraits partiels. Les *clusters*, constitués chacun de particules de taille identique, frittent indépendamment les uns des autres selon un comportement de type Frenkel ou Mackenzie-Shuttleworth. Le modèle introduit également l'aptitude à former des ponts entre des particules de tailles différentes.

I.3.1.7 Frittage des matériaux à base de mullite et de zircon

I.3.1.7.1 Frittage du composant mullite – oxyde de zirconium

L'étude de la mullite a été l'objet de plusieurs recherches, ces dernières concernent soit la formation, les propriétés, l'amélioration du frittage ou l'amélioration des propriétés de la mullite. Parmi les études qui portaient sur l'amélioration du frittage et de propriétés de la mullite, et plus précisément les propriétés mécaniques, nombreuses sont celles qui ont étudié l'effet de l'ajout d'oxyde de zirconium à la mullite. Ces études ont été faites en se focalisant sur différents matériaux.

I.3.1.7.2 Frittage d'un mélange de mullite et d'oxyde de zirconium

Prochazka *et al* [98] ont étudié le frittage d'un mélange de la mullite fondue et de zircone pure en le traitant à 1610°C. Il a été observé que l'ajout d'oxyde de zirconium augmente la densité de la mullite, entrave le grossissement des grains, empêche efficacement le développement de la phase vitreuse au joint de grains, et améliore les propriétés mécaniques à cause du développement de la morphologie dû à la zircone.

L'étude du frittage du composant mullite- zircone obtenu à partir d'un mélange à base de mullite et de zircone préparé par la méthode sol-gel été faite par Mizano et Shiraishi [99]. Ils réalisèrent une densification complète à 1550°C, température inférieure à celle utilisée pour le frittage traditionnel de ... et réussirent à avoir des grains d'oxyde de zirconium d'une taille variant entre 0.3 µm et 0.9 µm au sein des grains de mullite. Par ailleurs Yoom ? Chen *et al* [100] ont préparé le même composant à partir de zircone commerciale et de mullite préparée par a voie sol-gel. Ils obtinrent une densification complète à 1400°C après une heure de frittage grâce à la très petite taille moyenne des grains utilisés(0.2 µm).

I.3.1.7.3 Frittage avec une réaction entre la zircone et les composants de la mullite

Moya *et al* [101] ont étudié le frittage à 1750°C pendant 1h et 30 min d'un mélange constitué de 15% massique de zircone et de mullite primaire obtenue à partir d'un traitement thermique d'un kaolin. Ils ont observé une amélioration des propriétés mécaniques, due à l'augmentation de la cohésion des joints des grains, en ajoutant la zircone.

Shiga et Katayama [102] ont utilisé la méthode sol-gel pour préparer un composant mullite-oxyde de zirconium à partir de boehmite (AlO(OH)), de silicates colloïdaux et d'oxyde de zircone après une calcination à 1400°C pendant une heure et demi et un broyage dans un broyeur à billes (la taille des grains obtenu est de l'ordre de 1.2 µm). Ils réussirent à fritter complètement le mélange à 1600°C, température inférieur de 20°C à celle du frittage de la mullite pure préparée par la même méthode. Ils ont remarqué aussi que la densité des échantillons contenant 25 % massique de zircone diminue. Ceci a été attribué aux fissures dues à la différence entre les coefficients de dilatation thermique de la mullite et de l'oxyde de zirconium.

Boch et Chartier [103] ont étudié le composé mullite- zirconie obtenu à partir d'alumine, de quartz et d'oxyde de zirconium non-stable de taille de grains respectives 0,3, 0,5 et 3 μm . La préparation de la mullite a été faite avec un rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 68/32$, en augmentant la teneur en quartz et en comparant avec la formule stochiométrique. Ces deux chercheurs ont basé leur étude sur des mélanges de 5 et 15 % volumique (massique) de ZrO_2 . Le mélange fut broyé dans de l'éthanol pendant trois heures à l'aide d'un attritor. Le mélange a été ensuite calciné à 500°C pendant six heures. Le traitement thermique des échantillons a été réalisé en deux étapes, afin de séparer l'étape de frittage de l'étape de réaction. En premier lieu, les échantillons ont été portés à 1350°C à une vitesse de chauffe de 30°C/min. Ensuite, ils ont été traités chauffés à 60°C/min jusqu'à différentes températures (1350, 1450, 1560 et 1620°C), où ils étaient maintenus une demi heure. Cette étude a montré que l'ajout de ZrO_2 accélère la formation de la mullite et augmente le taux de frittage d'une manière remarquable. Le taux de frittage de l'échantillon contenant 5 % volumique de ZrO_2 traité à 1450°C a atteint 92 % alors que l'échantillon qui ne contenait pas de ZrO_2 n'avait pas dépassé 86 % de compacité. Boch et Chartier réalisèrent ainsi un taux de densification presque complet pour tous les échantillons ($\approx 98\%$) à 1620°C.

L'étude microstructurale des échantillons préparés a montré que les grains de mullite peuvent avoir deux formes : une forme linéaire (longueur) (1-4 μm) ou une forme quadratique (2 μm). La présence de la zirconie entrave la croissance des grains de la mullite et augmente la cohésion des joints des grains à cause de la formation d'une solution solide avec la mullite. Les petits grains (0,3 μm) de ZrO_2 sont distribués au sein des particules de la mullite, alors que les gros (0,6 μm) sont situés aux joints des grains.

I.3.1.7.4 Frittage avec réaction entre alumine et silicate de zirconium

L'amélioration des propriétés mécaniques des produits à base de mullite par ajout d'oxyde zirconium a été étudiée pour la première fois par Claussen et Jahn [104] en 1980. Ces chercheurs ont préparé le composé par frittage réaction entre l'alumine et le silicate de zirconium (ZrSiO_4). Ce frittage fut effectué en deux étapes pour séparer l'étape de frittage de celle de réaction. Les échantillons ont été traités à 1450°C pendant une heure. Après, la température a été élevée à 1575°C durant un certain temps, dans la première étape la compacité du composé atteignait 95 %, et au cours de la deuxième étape la réaction

s'effectue entre l'alumine et le zircon ($ZrSiO_4$) pour donner un composant mullite-oxyde zirconium de compacité 98 %.

L'étude microstructurale a montré que les grains d'oxyde de zirconium se situent au sein des grains de mullite et qu'il y avait une amélioration de la dureté des échantillons traités à 1440°C pendant deux heures puis à 1600°C pendant une heure. L'amélioration de la dureté serait liée à la présence des microfissures dues à la transformation de l'oxyde de zirconium.

D'autres études [105] ont montré que l'ajout d'oxyde de magnésium et d'oxyde de calcium au cours du frittage réaction entre l'alumine et le zircon ($ZrSiO_4$) a un effet sur la microstructure et encourage la croissance des grains de la mullite et l'apparition de phase vitreuse aux joints des grains. Dans ce cas, l'amélioration du frittage est due à l'apparition de la phase vitreuse.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, il a été présenté :

- Les généralités sur les argiles, plus précisément sur les kaolins et l'halloysite.
- Les diagrammes d'équilibres des systèmes à base d'alumine, de silice et de zircone.
- Le frittage et ses mécanismes.

Dans le deuxième chapitre, nous allons exposer les techniques expérimentales utilisées lors de cette étude.

CHAPITRE II

II Techniques expérimentales

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

II.1 Caractérisation chimique

II.1.1 Analyse chimique élémentaire par ICP (Induced Coupled Plasma)

L'analyse chimique élémentaire des matières premières argileuses utilisées lors de ces travaux a été faite par ICP. Cette technique est une spectrométrie atomique d'émission. On peut résumer cette méthode comme suivant : un aérosol contenant l'échantillon dissous passe dans un plasma HF constitué d'argon partiellement ionisé à une température très élevée (4500 à 6000K). L'appareil utilisé au laboratoire, de références Iris, est commercialisé par la société Thermo Jorrell (Cheshire, Angleterre). Les électrons des atomes présents dans l'aérosol sont excités par le plasma. Les longueurs d'ondes du rayonnement émis au cours du retour à l'état fondamental sont caractéristiques des atomes présents. L'intensité de l'émission observée pour chaque onde est proportionnelle à la quantité d'atomes de l'espèce impliquée. Un photomultiplicateur, placé dans le champ, traduit l'intensité lumineuse observée pour chaque longueur d'onde en un courant électrique d'intensité proportionnelle à la concentration en élément dosé.

L'une des difficultés des dosages par ICP est liée à la nécessité de mettre le matériau en solution. Tout doit être bien fait pour éviter les contaminations, et la dissolution incomplète ou la perte de la matière.

II.1.2 Mise en solution

Cette étape est cruciale pour l'obtention de résultats fiables et reproductibles. 25 mg de chaque échantillon (poudre), préalablement séché à 110°C pendant 24 heures, ont été pesés puis introduits dans un réacteur en téflon. Ils ont ensuite été dissous dans 4 ml de HF et de 1ml HNO₃ par micro-onde (CEM, MARS 5) à 240°C sous 30 bars pendant 20 minutes.

II.2 Caractérisation physique

II.2.1 Mesure de surface spécifique (B.E.T)

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température.

A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Taller). Cette méthode nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150 et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés.

Les surfaces spécifiques des matières premières utilisées sont mesurées avec un appareil de type Micrometrics FlowSorb II 2300. La cellule de mesure de cet appareil est traversée par un gaz (azote). Seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbât est mesurée.

II.2.2 Mesure de densité et porosité

II.2.2.1 Mesure de densité par pesée hydrostatique

La densité apparente de l'échantillon, la densité du squelette et la porosité ouverte ont été déterminées par pesée hydrostatique. Les échantillons sont imprégnés sous vide (15 mb) dans de l'eau pendant 30min (**Figure II-1**). L'échantillon de masse initiale connue (M1 poids de l'échantillon sec dans l'air) est pesé complètement immergé dans le liquide (M2) à l'aide

d'une balance, puis, sorti et pesé à nouveau (M3). Avant la mesure de M3 l'échantillon extrait de l'eau est immédiatement essuyé à l'aide d'un chiffon absorbant humide non pelucheux.

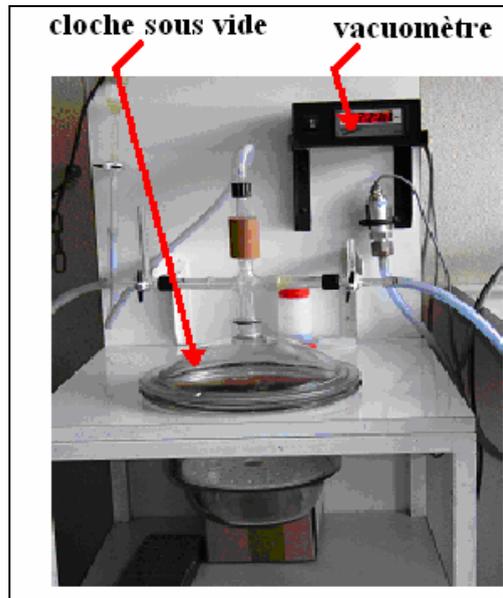


Figure II-1 : Dispositif expérimental de la mesure de la porosité ouverte par pesée hydrostatique.

La densité apparente est donnée par :

$$\rho = \frac{\rho_{(T)\text{eau}} \times M1}{M3 - M2} \quad (\text{II-1})$$

où $\rho_{(T)\text{eau}}$ est la densité de l'eau à la température de la mesure.

La porosité ouverte, P, de l'échantillon, exprimée en pourcentage volumique, est déterminée à partir des mêmes mesures et donnée par la formule suivante :

$$P = \frac{M3 - M1}{M3 - M2} \times 100 \quad (\text{II-2}),$$

La densité apparente du squelette solide est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{\rho_{(T)eau} \times M1}{M1 - M2} \quad (\text{II-3}),$$

Les valeurs obtenues sont accessibles avec une incertitude de 0,2%.

II.2.2.2 Mesure de densité par pycnomètre à hélium

La détermination de la masse volumique des poudres a été faite à l'aide d'un pycnomètre à hélium automatique de type Micromeritics AccuPyc 1330 V2. 0.3 N (Norcross USA) (**Figure II-2**). Le principe de cette technique est basé sur la mesure de la pression P_1 régnant dans une chambre calibrée et de la pression P_2 dans la cellule contenant l'échantillon de masse connue. Elle repose sur la loi de **Mariotte** :

$$V_{ech} \equiv V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (\text{II-4}),$$

Le volume de la cellule (V_{cell}) et le volume d'expansion (V_{exp}) sont des constantes données par le constructeur. La détermination du volume de l'échantillon (V_{ech}) permet d'estimer sa masse volumique.



Figure II-2 : Pycnomètre à hélium « Micromeritics Accupyc 1330 ».

II.2.3 Analyse granulométrique

Les distributions granulométriques des argiles ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre laser de type COULTER (**Figure II-3**). Le principe de cette technique est basé

sur l'interaction entre la poudre à analyser et un rayonnement laser incident. Les particules sont éclairées par un faisceau parallèle de lumière cohérente et monochromatique. Il apparaît des motifs de diffraction sous forme de franges (ou couronnes) concentriques alternativement claires et sombres. L'intensité du rayonnement diffracté des motifs mesurés sur un détecteur est fonction du diamètre de la particule.

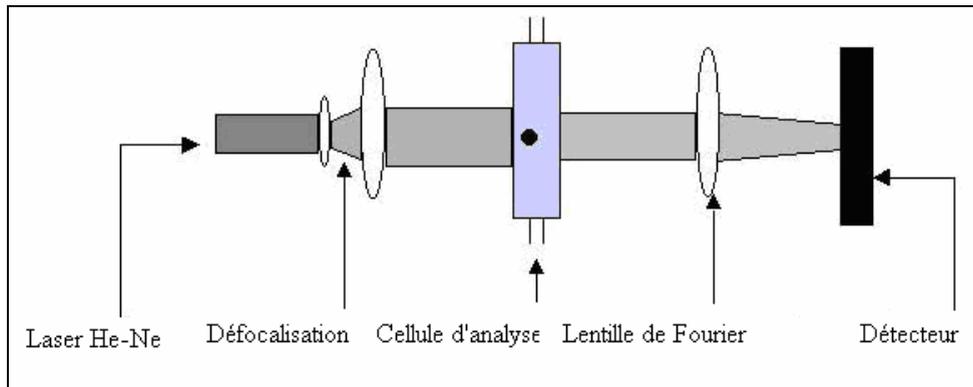


Figure II-3 : Schéma du granulomètre Laser.

Le matériau brut est mis en suspension dans de l'eau contenant un défloculant. Il s'agit d'hexamétaphosphate de sodium (HMP) à raison de 1 gramme par litre d'eau osmosée. La suspension obtenue est désagglomérée pendant 5 minutes aux ultrasons.

II.3 Caractérisation microstructurale

II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des poudres et la microstructure des matériaux massifs fabriqués par frittage ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre les électrons émis par un filament de tungstène et la surface de l'échantillon. L'analyse de l'intensité des électrons secondaires permet de reconstituer la morphologie de la surface observée. Le microscope électronique à balayage utilisé est du type HITACHI SC-2500. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois.

L'argile réduite en poudre est dispersée dans de l'acétone. Une goutte de cette suspension est déposée sur un porte-échantillon (lame de verre) pour séchage. L'ensemble est métallisé (recouvert d'une couche de platine) pour le rendre conducteur avant l'observation.

L'observation de pastilles frittées a été réalisée sur des sections polies. Dans certains cas, la surface polie était attaquée, soit chimiquement par une solution aqueuse de HF (10 % en masse) pendant 20 s, soit thermiquement par un traitement thermique à une température inférieure de 50°C à celle du frittage afin de révéler les joints de grains et les aiguilles de mullite.

II.3.2 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés sur un appareil de configuration dérivée de celle de Debye-Scherrer. Il est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120-Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diffractogrammes sous une incidence fixe. Le domaine angulaire balayé est alors compris entre 2 et 120° en 2θ (angle d'incidence). Le temps de pose est de 30 min. Le rayonnement monochromatique convergent utilisé a pour longueur d'onde $\lambda=0,1540598(K_{\alpha 1(Cu)})$. Cette longueur d'onde a été produite sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA (**Figure II-4**).

Les échantillons sont des poudres issues du broyage de matières premières ou des matériaux élaborés qui sont placés sur le porte-échantillons de façon à former la surface la plus plane possible.

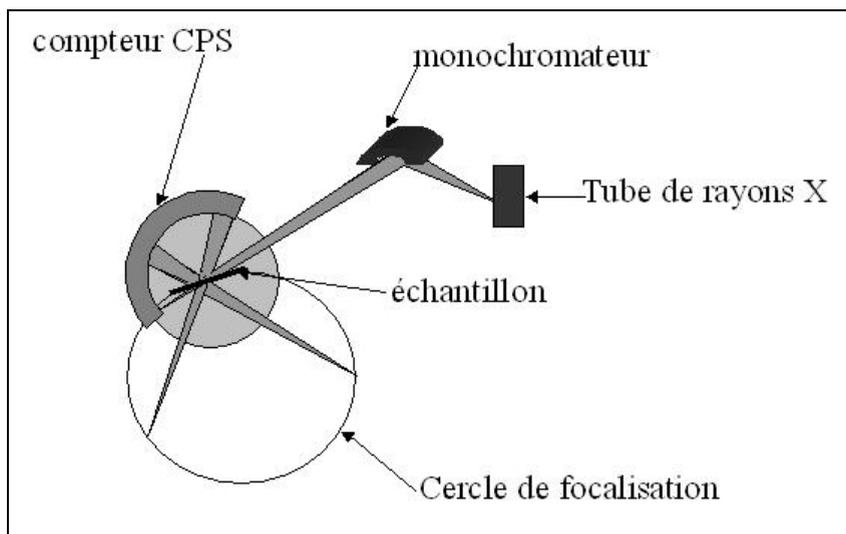


Figure II-4 : Diffractomètre de configuration de type Debye-Scherrer.

II.4 Caractérisation thermique

II.4.1 Analyses thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG)

Les analyses thermiques différentielles couplées à l'analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) ont été réalisées en utilisant un équipement SETARAM Scientific & industrial équipement série Setsys 24 schématisé sur la **Figure II-5**. Le matériau de référence était de l'alumine calcinée.

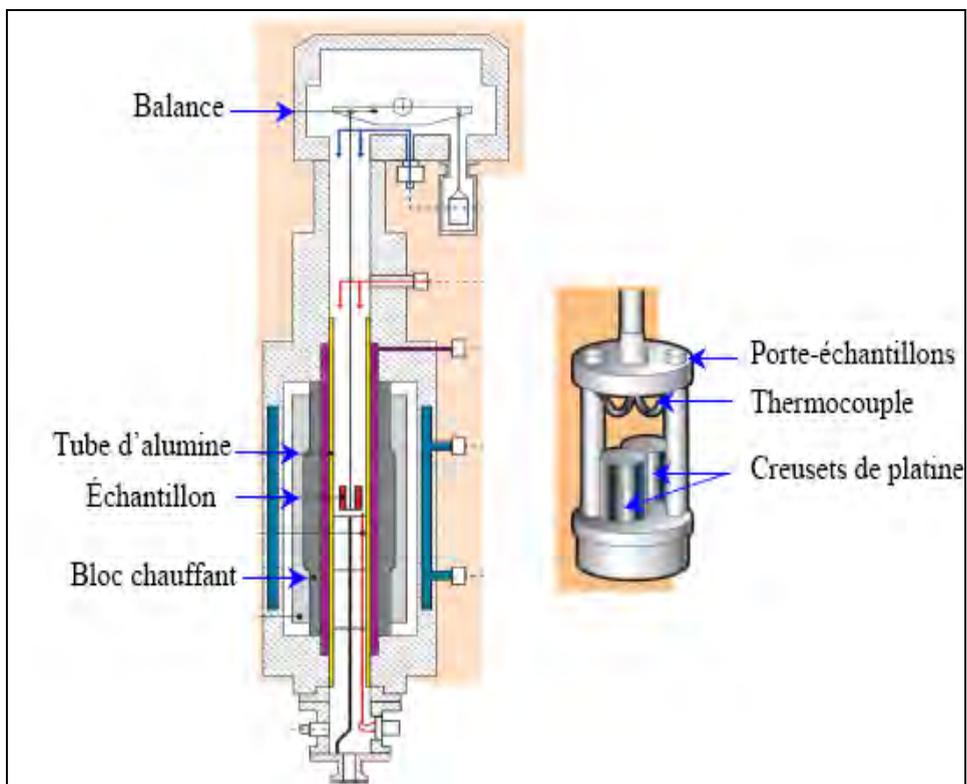


Figure II-5 : Schéma représentatif d'un dispositif ATD-ATG couplé.

Toutes les caractérisations ont été réalisées sur des échantillons de poudre d'environ 80 mg au cours d'une montée en température à 5°C/min jusqu'à 1400°C sous balayage d'air.

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. On enregistre, au cours d'un cycle thermique, la différence de température entre l'échantillon et

un matériau de référence chimiquement inerte. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon, fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement [106].

L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endo ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux ; seuls les phénomènes brutaux (non diffusifs) sont donc caractérisables. Les résultats des analyses ATD ne dépendent pas seulement de la nature minéralogique des constituants, ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs [107].

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

II.5 Caractérisations mécaniques

II.5.1 Flexion trois points

La contrainte maximale à la rupture a été déterminée par flexion 3 points sur des barreaux de longueur $l \geq 50$ mm et d'épaisseur e découpé dans un carreau obtenu par pressage. La contrainte maximale est réalisée à l'aide d'une machine de marque JJ LLOYD (référence EZ20) **Figure II-6**. L'éprouvette repose sur deux appuis simples, distants de $L = 50$ mm. Une charge F est appliquée en un point équidistant des deux appuis. Si l'éprouvette est de section $l \times e$, la contrainte à la rupture σ_R est donnée par :

$$\sigma_R = \frac{3(F_r \times L)}{2 \times l \times e^2} \dots \dots \dots (II-5), \text{ avec } F_r = \text{force à la rupture.}$$

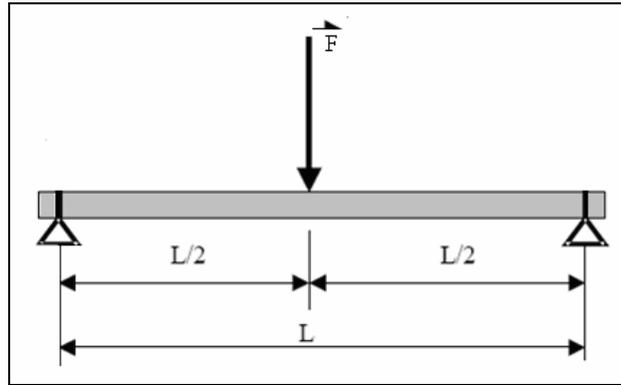


Figure II-6 : Schéma du dispositif de la flexion trois points.

II.5.2 Essai brésilien

La contrainte maximale à la rupture a été déterminée par compression sur la face latérale d'un échantillon cylindrique avec une machine de la marque JJ LLOYD (référence EZ20) (**Figure II-7**).

La contrainte à la rupture σ_t d'un échantillon est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_t = \frac{2p}{\pi * H * d} \quad (\text{II-6})$$

Où : σ_t est la contrainte à la rupture en MPa, P la force maximale à rupture en N, H l'épaisseur de l'échantillon en mm et d le diamètre de l'échantillon en mm.

Figure II-7 : Schéma du dispositif de l'essai brésilien.

II.6 Elaboration des échantillons mis en forme par pressage

II.6.1 Pastille cylindrique

Des pastilles de 20 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur ont été préparées par pressage sous une pression uniaxiale de 40 MPa. Ces pastilles ont été frittées à 1400°C pendant deux heures en utilisant une vitesse de chauffe et de refroidissement de 5°C/min. Après le frittage, les échantillons ont été recuits à différentes températures avant de subir une trempe à l'aide d'un four verticale ascenseur (**Figure II-8**). La trempe a été faite dans deux milieux différents (eau et air).

II.6.2 Carreaux

Des carreaux de 120 mm de longueur, 50 mm de largeur et d'environ de 8mm d'épaisseur ont été préparées sous une pression de 15 MPa à l'aide d'une machine de type "ELMETHERM" (**Figure II-9**). Ces carreaux sont frittés à 1400°C pendant deux heures suivant le même protocole que les pastilles. Après le frittage, les échantillons sont découpés sous forme des barreaux de (60 x 10 x 6) mm³.



Figure II-8 : Four utilisé pour les chauffages suivis de trempe.

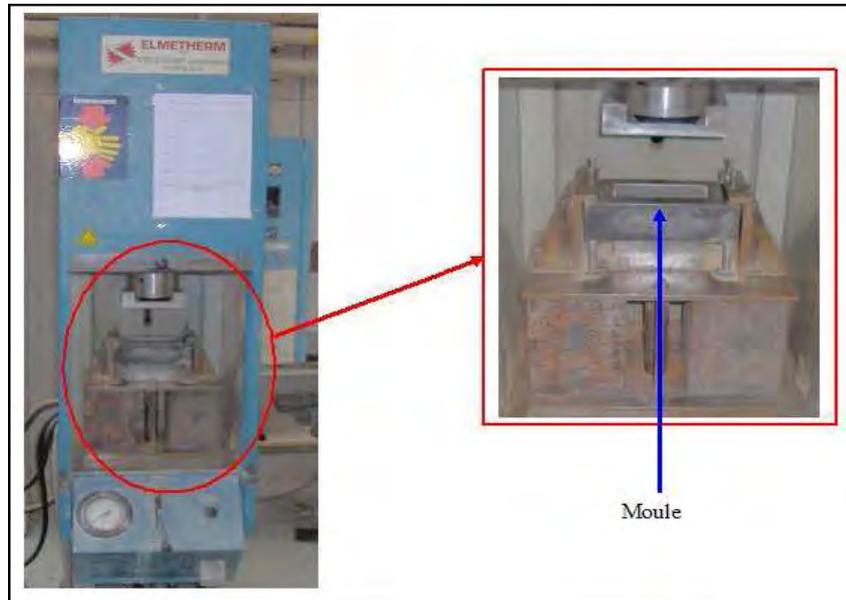


Figure II-9 : Presse et moule employés pour la mise en forme des carreaux.

II.7 Caractérisation thermomécanique

II.7.1 Analyse dilatométrique

Cette méthode permet de suivre au cours d'un cycle thermique la variation de longueur d'un échantillon en fonction de la température. Les mesures de dilatation thermique ont été réalisées avec un dilatomètre d'évolution verticale Série TMA2 (Setsys) (**Figure II-10**), sur des échantillons parallélépipédiques de dimensions $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$, découpés dans les pastilles après mise en forme (avant frittage). Le cycle thermique utilisé pour ce type d'analyse est une montée à $5^\circ\text{C}/\text{min}$, de la température ambiante à 1400°C suivie d'une descente à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de 1400°C à la température ambiante.

Cette technique est très sensible et particulièrement adaptée à l'étude des transformations de faible amplitude. Elle suppose que les variations de température ne soient pas trop rapides, puisqu'il faut que le témoin soit à tout instant à la même température que l'échantillon [108].

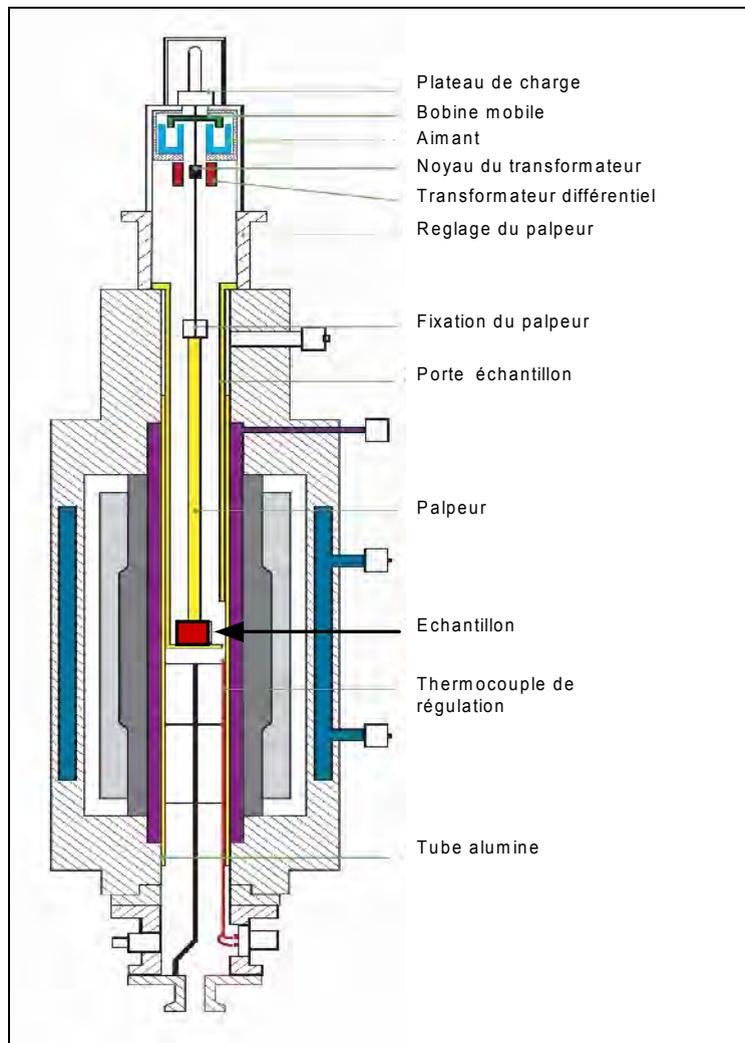


Figure II-10 : Schéma du dilatomètre vertical.

II.7.2 Mesure du module d'Young (E) par échographie ultrasonore

II.7.2.1 Mesure à température ambiante : mode infini

Cette méthode consiste à utiliser deux transducteurs de basse fréquence, l'un comme émetteur et l'autre comme récepteur (**Figure II-11**). L'utilisation d'une cale en alumine entre l'échantillon et le transducteur-émetteur permet d'éloigner les échos de la zone de champ proche du transducteur émetteur, source d'erreur pour les mesures de temps. L'écho dit "de

référence" correspond au signal transmis (avec la cale seule) à l'interface transducteur récepteur/cale, tandis que l'écho dit "de mesure" correspond au signal transmis (avec la cale et l'échantillon accolés) à l'interface transducteur récepteur/échantillon.

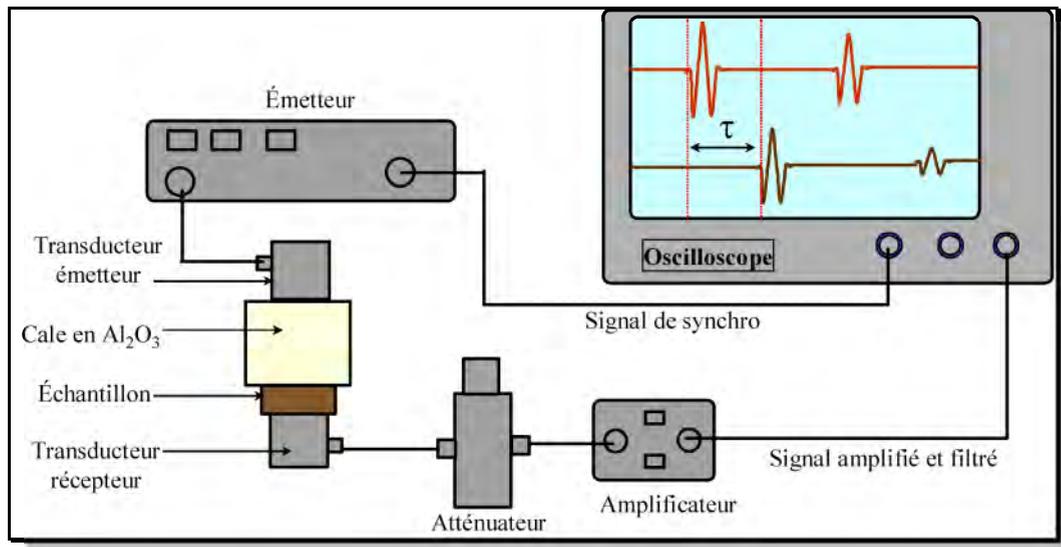


Figure II-11 : Représentation schématique de la ligne de mesure utilisée pour les caractérisations ultrasonores en transmission mode infini à température ambiante.

Une correction doit être apportée aux valeurs des temps bruts mesurés ($\Delta\tau$) afin de s'affranchir du temps de propagation des ondes dans le film d'agent couplant les différents éléments de la chaîne de mesure. Les relations permettant d'accéder au module d'Young (E) et au module de cisaillement (G) sont les suivantes :

$$E = \rho \cdot \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{(V_L^2/V_T^2) - 1} \quad (\text{II-7})$$

$$G = \rho \cdot V_T^2 \quad (\text{II-8})$$

Avec V_L et V_T , respectivement, vitesse longitudinale et vitesse transversale et ρ la masse volumique apparente de l'échantillon.

II.7.2.2 Mesures en température : mode barre longue

La détermination du module d'Young (E) au cours du traitement thermique d'un matériau par échographie ultrasonore en mode barre longue consiste à faire propager une onde ultrasonore dans l'échantillon placé dans un four et à en mesurer la vitesse de propagation.

Le transport de l'onde ultrasonore du transducteur qui la génère à l'échantillon est assuré par un guide d'onde en alumine sur lequel il est collé à l'aide d'une fine couche de colle réfractaire (**Figure II-12**).

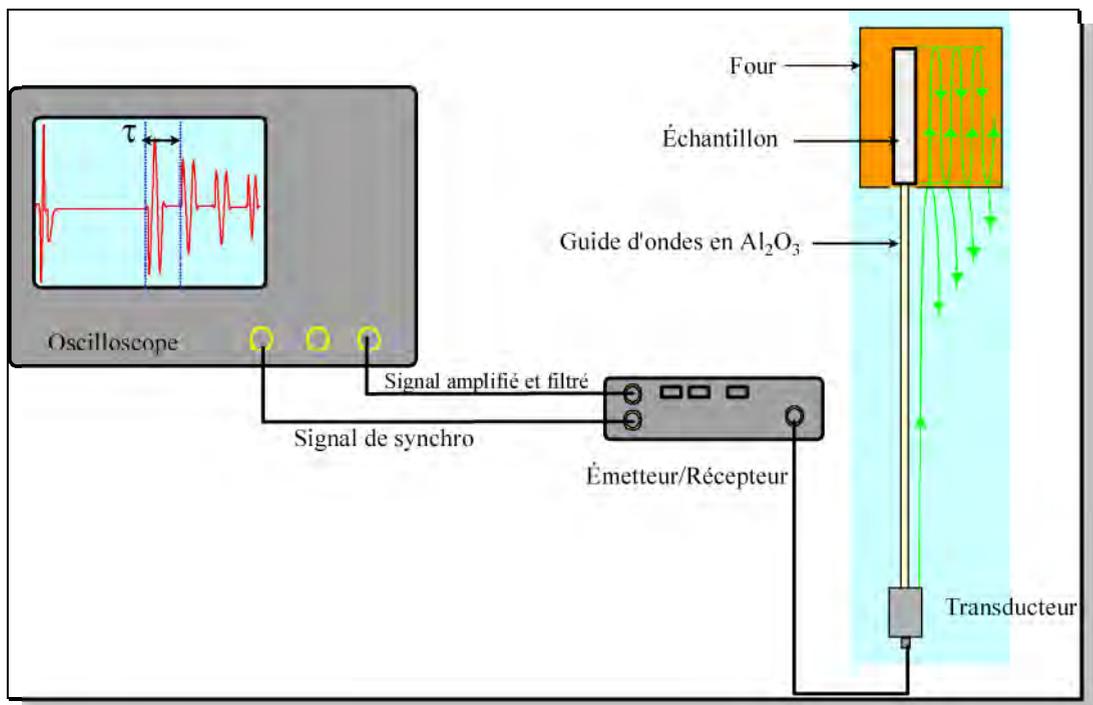


Figure III-12 : Représentation schématique de la ligne de mesure utilisée pour les caractérisations ultrasonores en transmission mode infini à température ambiante en mode barre longue en température.

Après un premier écho à l'interface alumine/échantillon, chaque aller-retour de l'onde dans l'échantillon se traduit par un écho de fond. La mesure du temps τ , séparant deux échos successifs, permet la détermination de la vitesse de propagation V_L de l'onde ultrasonore dans l'échantillon, selon la relation : $V_L = \frac{2l}{\tau}$, où l représente la longueur de l'échantillon. Le module d'Young du matériau constituant l'échantillon est alors obtenu en utilisant la relation :

$$E = \rho V_L^2 \quad \rightarrow \quad E = 4 \cdot \rho \cdot \frac{l^2}{\tau^2} \quad (\text{II-9})$$

où ρ est la masse volumique du matériau.

Dans le cas d'un matériau fortement hétérogène, l'évolution de E dépend de plusieurs facteurs :

- le changement de la force des liaisons interatomiques (influence de la température et évolution de la nature des phases) ;
- la formation ou la fermeture de fissures ;
- la modification de la porosité ;
- le développement d'un flux visqueux ou d'un liquide [109].

C'est donc une technique sensible au développement de phases cristallisées au sein d'une matrice amorphe [110]. La chaîne de mesure utilisée correspond à une configuration bien adaptée à l'étude des matériaux fortement hétérogènes car elle utilise une fréquence de propagation des ondes très faible (≈ 50 kHz) qui permet de minimiser la forte atténuation des ondes acoustiques due à la présence de multiples interfaces et hétérogénéités au sein de ces matériaux [110].

Le module d'Young a été déterminé par échographie ultrasonore en mode barre longue sur des échantillons de dimensions $1,5 \times 1,5 \times 60 \text{ mm}^3$.

Le mode barre longue consiste à faire propager l'onde ultrasonore dans la longueur de l'échantillon et à mesurer la vitesse de propagation dans cette direction. Ceci implique que les dimensions latérales, d , du milieu de propagation (l'échantillon) soient faibles devant la longueur d'onde ultrasonore λ tel que $\frac{d}{\lambda} \leq 0,2$ [108,109].

II.7.2.2.1 Préparation d'échantillons

Des carreaux de $120 \times 50 \text{ mm}^2$ ont été mis en forme par pressage uniaxial (15 MPa) et frittés à 1400°C pendant deux heures. Après le frittage, les échantillons ont été usinés de façon à obtenir avoir des petits barreaux de dimension $1,5 \times 1,5 \times 60 \text{ mm}^3$. Ces dimensions ont

été définies à partir des résultats des mesures de module d'Young (E) réalisées par échographie ultrasonore à température ambiante (mode infini) (II.7.2.1).

CHAPITRE III

III Matières premières, élaboration et frittage des matériaux

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des matières premières argiles et zircone utilisées et aux méthodes d'élaborations des matériaux.

Pour les matières premières, il s'agit de présenter leur origine et formation, leur composition chimique et minéralogique, leur granulométrie et leur cristallinité.

Pour la mise en forme des matériaux, on présentera les méthodes de préparation et le choix de meilleures conditions d'élaboration.

La dernière partie sera consacrée à l'étude de frittage.

III.1 Matières premières utilisées

III.1.1 Les argiles DD1, DD2 et DD3

III.1.1.1 Origine et formation des argiles

Les matières premières utilisées dans le cadre de cette étude sont des matières argileuses locales de type kaolinitique, référencées DD1, DD2 et DD3. Ces argiles sont extraites des carrières du Djebel Debbagh à l'ouest de Guelma dans un lieu de coordonnées géographiques (36°31'52 N et 7°16'03 E) situé à l'est de l'Algérie. Cette région est un ancien bassin d'effondrement, longtemps fermé, où s'est entassé un ensemble varié de sédiments allant du miocène au quaternaire (**Figure III-1**) [111,112].



Figure III-1 : Carte géologique générale avec l'emplacement des zones riches en argile kaolinitique du Djebel Debbagh.

Le choix de ces matériaux a été fait sur la base de l'importance de ce gisement, de sa facilité d'exploitation et de l'importance de ces matières premières dans l'industrie céramique et réfractaire.

Les trois argiles DD1, DD2 et DD3 se diffèrent par leurs couleurs, blanche grisâtes pour les argiles DD1 et DD2 et grise pour DD3.

III.1.1.2 Composition chimique et minéralogique

III.1.1.2.1 Composition chimique

Le **Tableau III-1** donne les teneurs des différents oxydes présents dans les trois argiles. Ces résultats déduits des mesures des analyses chimiques élémentaires par ICP montrent que les trois argiles ont une teneur en Al_2O_3 et SiO_2 à peu près identiques avec des rapports massiques Al_2O_3/SiO_2 de 0,863, 0,847 et 0,817 pour DD1, DD2 et DD3, respectivement. Ces rapports sont très proches de celui caractéristique de la kaolinite (0,85) [1]. Il est à noter que l'argile DD3 contient des teneurs non négligeables en Fe_2O_3 , K_2O , CaO

et MnO. Ces impuretés présentes à l'état de traces dans les deux autres argiles, sont un peu plus présentes dans DD2 que dans DD1. Ceci est cohérent avec la couleur blanche de l'argile DD1, la couleur blanche grisâtes de l'argile DD2, et la couleur grise de l'argile DD3.

Tableau III-1 : Composition chimique des trois types d'argile kaolinitique exprimée en % massique d'oxyde équivalent.

Kaolins	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	p. a. f à 1100°C
DD1	45,30	39,13	0,41	0,07	0,21	0,04	0,15	0,05	0,02	16,67
DD2	45,29	38,36	0,44	0,09	0,33	0,07	0,23	0,03	0,19	16,34
DD3	45,90	37,49	0,44	0,40	0,41	0,07	0,41	0,01	1,52	17,43

III.1.1.2.2 Analyse thermogravimétrique

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sous air, entre la température ambiante et 1400°C en utilisant des vitesses de montée et de descente de 5 °C/min. Les résultats obtenus pour les trois argiles DD1, DD2 et DD3 sont reportés sur la **Figure III-2**.

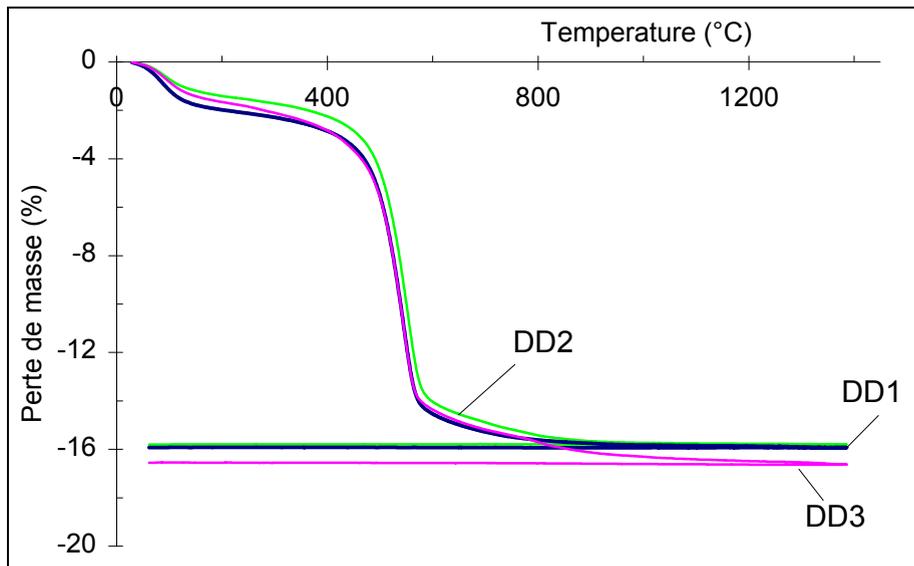


Figure III-2 : Courbes ATG comparées des argiles DD1, DD2 et DD3.

Les pertes de masse relatives observées entre la température ambiante et 1400°C sont 16,55 %, 16,00 % et 15,79 % pour DD3, DD1 et DD2. Ces pertes de masse sont toutes supérieures à celles associées à la déshydroxylation d'une kaolinite idéale (13,76 %)

[113,114]. En fait, elles sont plus proches de la valeur idéale de la déshydroxylation d'halloysite (16,85) [115].

La perte de masse entre 100°C et 400°C est de 2,8, 2,6 et 2,8 % pour la DD1, DD2 et DD3 respectivement. Cette perte de masse élevée peut-être liée à la présence d'eau capillaire ou faiblement liée à la présence de la matière organique et à la présence de la calcite dans les argiles DD2 et DD3. Une forte perte de masse est remarquée entre 450°C et 900°C, elle peut être expliquée par la déshydroxylation des argiles, généralement observée dans cette gamme de température. Cette déshydroxylation représente 13,54 %, 12,91 % et 13,19 % de la masse initiale pour la DD1, la DD2 et la DD3 respectivement.

III.1.1.2.3 Composition minéralogique

La nature des phases présentes à été déduite des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) obtenu pour un temps d'acquisition de 30 min. Les diagrammes DRX des différentes argiles sont présentés sur la **Figure III-3**.

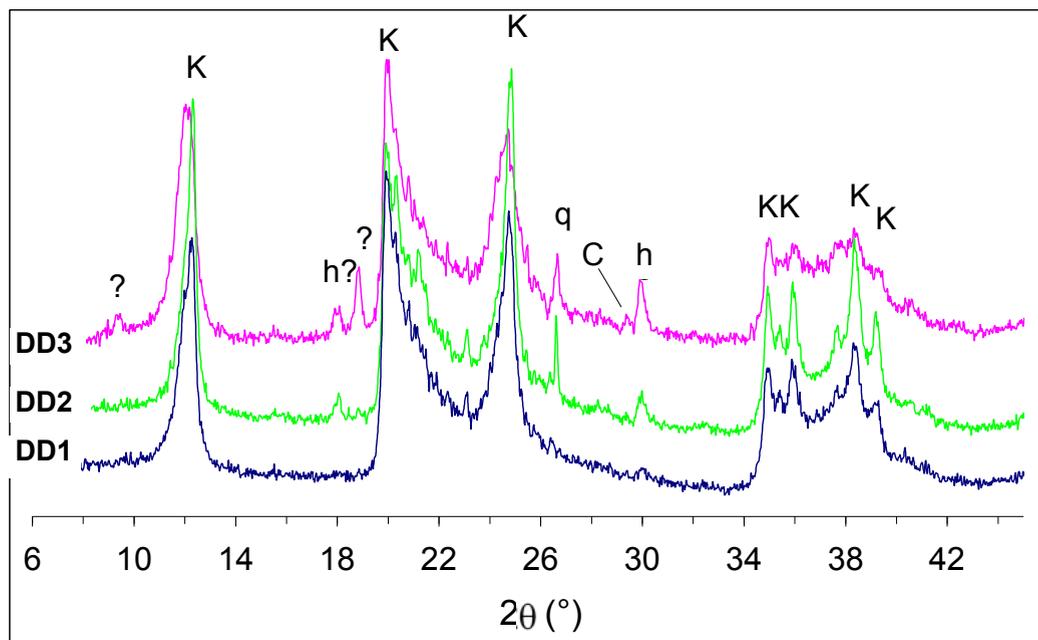


Figure III-3 : Diagrammes DRX des argiles DD1, DD2 et DD3- (K). kaolinite hydraté, (q). quartz, (c). calcite, (h). Henritermierite, (?). Non identifier.

Dans les trois cas, les raies les plus intenses ($2\theta = 12.30^\circ$, 19.85° et 24.85°), sont caractéristiques à la fois de la kaolinite et de l'halloysite confirmant ainsi que ces argiles sont

de type kaolinitique. Les argiles DD2 et DD3 présentent certaines raies attribuables au quartz, à l'henritermierite ($\text{Ca}_3(\text{Mn}, \text{Al})_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$), à la calcite et quelques raies non identifiées.

III.1.1.2.4 Cristallinité des argiles

L'étude de la cristallinité des argiles se fait à l'aide du calcul de l'indice de Hinckley (HI) qui est défini à partir des pics des bandes (021) (110), et (111) en utilisant la relation $HI = (A + B) / A_h$ [29] où A et B sont, respectivement, les hauteurs des raies (110) et (111) définies par rapport au bruit de fond local des bandes (021) et (111). A_h est la hauteur du pic (110) mesurée à partir du fond continu existant en dehors de ces bandes (§ I.1.2.1).

La **Figure III-4** représente la bande correspondant aux raies (020), (110) et (111) des diagrammes des DRX des trois argiles DD1, DD2 et DD3. Les calculs des valeurs des indices de Hinckley calculés à partir de ces bandes sont 0,207, 0,413 et 0,208 pour DD1, DD2 et DD3 respectivement (**Tableau III-2**). Ces valeurs sont très inférieures à 1, ce qui confirme qu'il s'agit de matériaux kaolinitiques mal cristallisés.

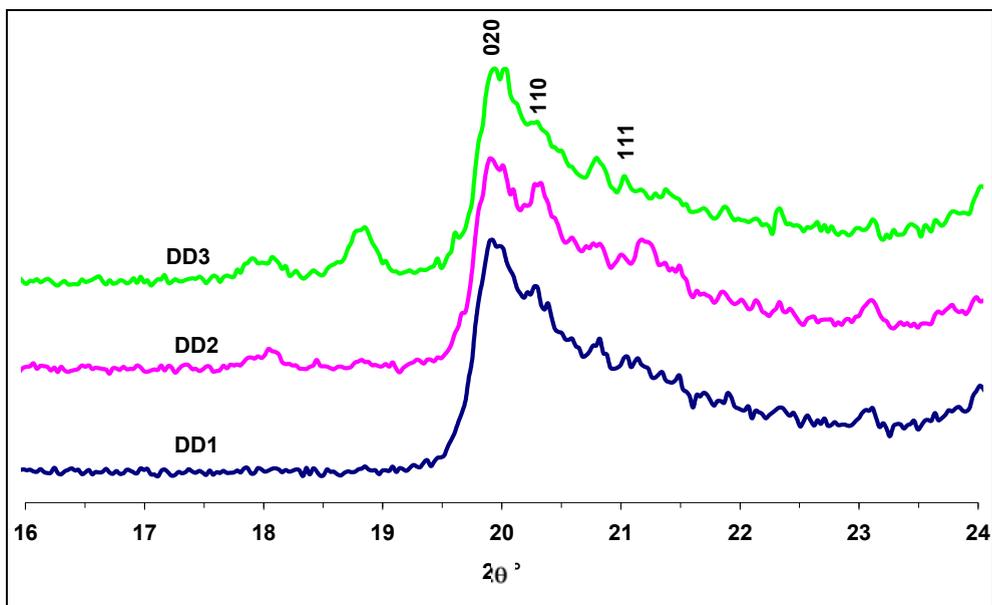


Figure III-4 : Bande correspondant aux raies 020, 110 et 111 des diagrammes DRX des trois argiles.

Les faibles indices de Hinckley calculés, peuvent expliquer le fait que le départ de l'eau de déshydroxylation commence à une température relativement faible (**Figure III-5**). En effet, il a été établi qu'une faible cristallinité entraîne un abaissement de la température de déshydroxylation de la kaolinite [47].

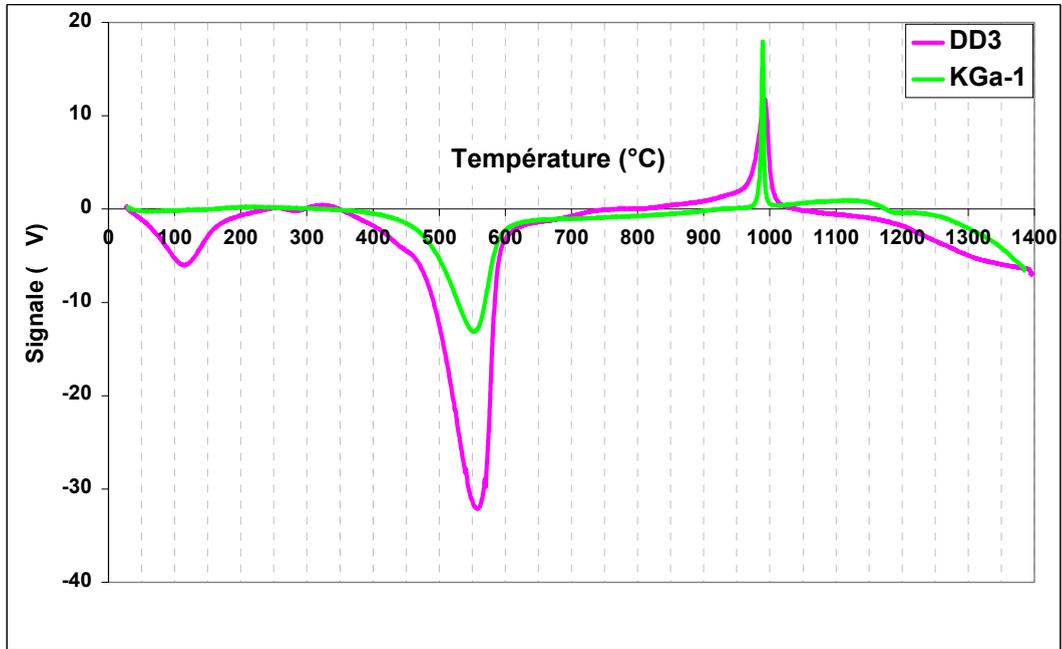


Figure III-5 : Courbes ATG comparées de l'argile DD3 et d'un kaolin de référence bien cristallisé KGa-1.

Les pics (001) des diagrammes DRX peuvent être utilisés pour estimer le nombre de défauts d'empilement selon l'axe c. Sur la **Figure III-3**, on observe une large bande pour $11 < 2\theta < 13^\circ$ qui correspondrait à une kaolinite présentant un important désordre dans le plan ((001)) [29,116]. La largeur à mi-hauteur des raies (001) est grande dans les trois cas : $0,47$, $0,66$ et $0,78^\circ$, respectivement, pour les argiles DD1, DD2 et DD3 (**Tableau III-2**). Le nombre L de feuillets par domaine cohérent peut être calculé à l'aide de la formule de Scherrer :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta d_{001} \cos \theta} \quad [32]$$

où β est la largeur à mi-hauteur du pic (001) après correction de la contribution de l'appareillage, θ l'angle de diffraction en radian, d_{001} la distance réticulaire caractéristique des plans (001), λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé et K une constante égale à 0,91.

Les valeurs de L (**Tableau III-2**) déduites de la largeur de la raie (001) de la kaolinite détectée dans les argiles DD2, DD1 et DD3 sont, respectivement, 24, 17 et 14. Ces très faibles

valeurs (< 75) correspondent bien à des argiles mal cristallisées. Si on compare ces argiles entre elles, on remarque que selon les deux critères l'argile DD2 est mieux cristallisée que l'argile DD1 et DD3.

Tableau III-2 : Paramètres de cristallinité des argiles DD1, DD2 et DD3 : indice de Hinkley (H_I); la largeur à mi-hauteur du plan (001) (FWHM) et nombre de feuillets par domaine cohérent (L).

	DD1	DD2	DD2
H_I	0.207	0.413	0.208
FWHM	0.47	0.66	0.78
L	17	24	14

III.1.1.2.5 Morphologie des argiles

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des particules des argiles. Les images obtenues en utilisant les électrons secondaires sont présentées sur la **Figure III-6**.

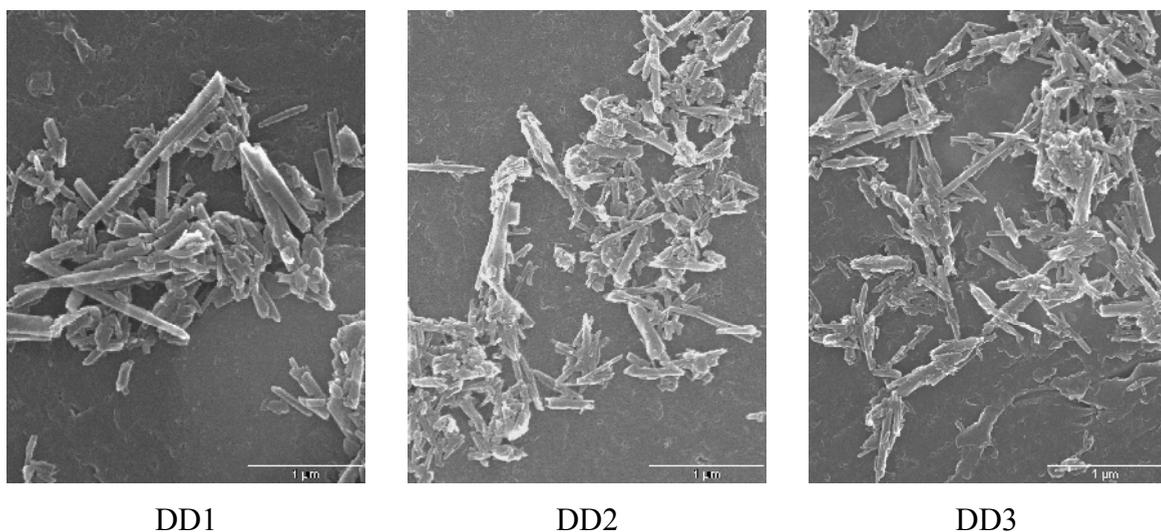


Figure III-6 : Morphologie des particules des argiles DD1, DD2 et DD3 (images en électrons secondaires).

Les particules constitutives des argiles se présentent sous forme de tubes irréguliers et allongés (feuilletés enroulés) et dans certain cas sous forme de plaquettes pour l'argile DD3. Le diamètre des tubules est de l'ordre 100 nanomètres. Cette morphologie permet de stocker une quantité importante d'eau à l'intérieure des tubules susceptible de conférer aux argiles un caractère très plastique.

Les surfaces spécifiques des argiles ont été mesurées à l'aide de la méthode BET. Les valeurs obtenues pour les trois produits sont 45,3 m²/g, 42,2 m²/g et 46,5 m²/g, respectivement, pour DD1, DD2 et DD3.

Ces valeurs élevées sont plus proches de la valeur de surface spécifique d'une halloysite, de l'ordre de 50 m²/g, que d'une kaolinite, de l'ordre de 20 à 25 m²/g[117]. Ces valeurs déterminées sont bien compatibles avec la morphologie tubulaire de ces argiles.

III.1.1.2.6 Comparaison des argiles DD1, DD2 et DD3 avec un kaolin de référence KGa-2

Nous avons comparés les argiles DD1, DD2 et DD3 avec un kaolin de référence, le kaolin KGa2, relativement pur, provenant de l'état de Géorgie (USA). Ce kaolin a déjà fait l'objet de nombreuses études [31,118,119]. Sa composition chimique a été déterminée par ICP [119] et les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau III-3**.

Tableau III-3 : Résultats de l'analyse par ICP du kaolin de référence KGa-2 (exprimés en % massique d'oxyde).

Nature du kaolin	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	p. à f. à 1000°C
KGa-2	43,9	38,5	2,08	1,13	0,065	<0,005	n. d.	0,03	13,72

Le **Tableau III-3** donne les teneurs en différents oxydes présents dans le kaolin KGa-2 [119]. Ces résultats montrent que le rapport Al₂O₃/SiO₂ est égale à 0,88, que les teneurs en TiO₂ et Fe₂O₃ sont relativement importantes et que les pertes au feu atteignent 13,72 % (**Figure III-7**). En comparant ces résultats avec les résultats obtenus pour les argiles DD1, DD2 et DD3, nous remarquons que les rapports Al₂O₃/SiO₂ sont proches, par contre les pertes de masse de l'ordre de 17 % sont supérieures à celles obtenues avec le kaolin KGa-2.

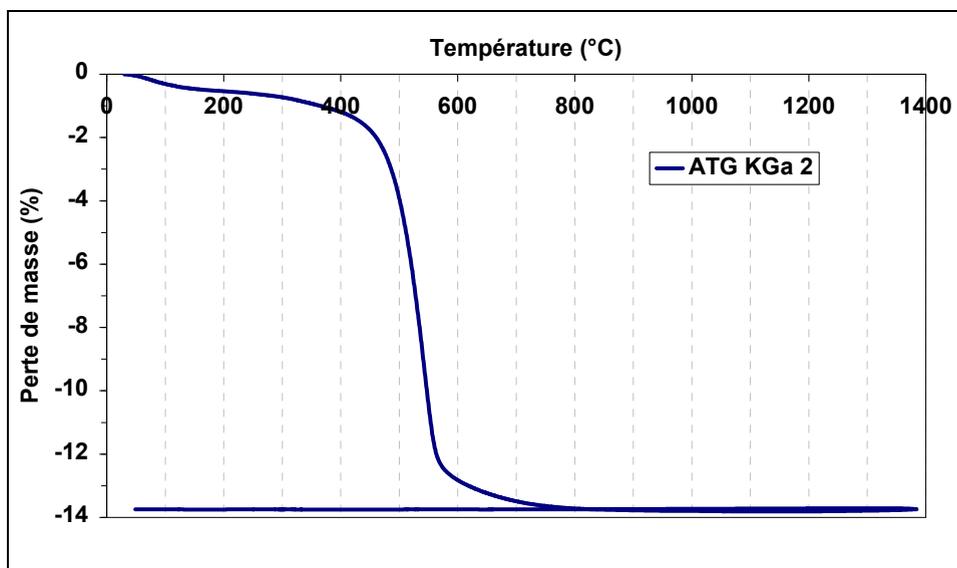


Figure III-7 : Courbe ATG du kaolin KGa 2.

La minéralogie du kaolin KGa-2 a été étudiée par la DRX (**Figure III-8**). Elle montre que ce kaolin est constitué essentiellement de la kaolinite (97 %).

La cristallinité du kaolin KGa-2 a été étudiée aussi caractérisée par le calcul de l'indice de Hinkley, en utilisant la bande $19^\circ < 2\theta < 22^\circ$. Il est égale à 0,37. Le nombre L de feuillets par domaine cohérent déduit de la largeur à mi-hauteur de la raie (001) il est égal à 53 [119].

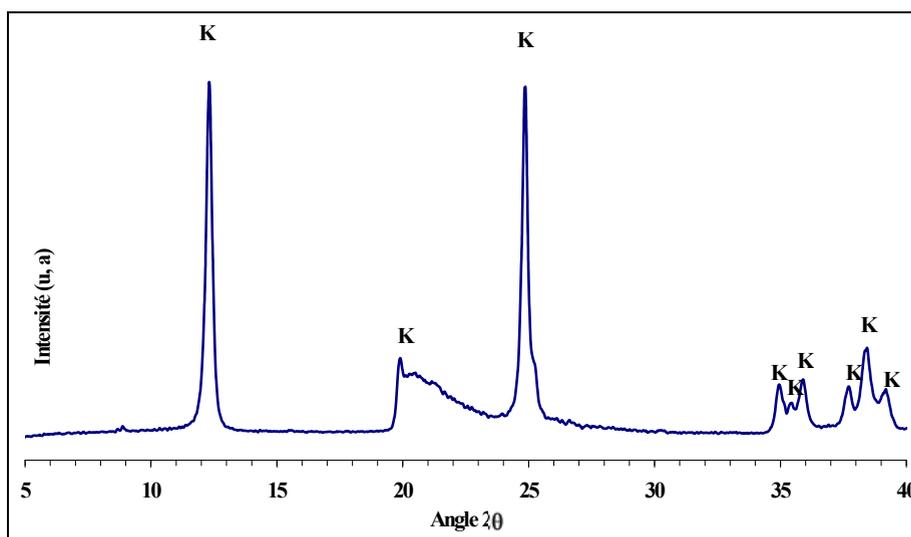


Figure III-8 : Diagramme DRX du kaolin KGa-2 (K : Kaolinite).

La morphologie des plaquettes de kaolin KGa-2 a été observée à l'aide du microscope électronique à balayage. Les images obtenues en électrons secondaires (**Figure III-9**) montre que la kaolinite contenue dans le kaolin KGa-2 est constituée de plaquettes de forme irrégulière. La surface spécifique du KGa-2 obtenue par BET est de $24 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur correspond est en adéquation avec la morphologie des particules observées.

En comparant l'ensemble des résultats obtenus pour KGa-2 avec ceux obtenus sur les argiles DD1, DD2 et DD3, nous remarquons que les rapports $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, l'indice de Hinkley et le nombre L de feuillets par domaine cohérent sont du même ordre de grandeur. Par contre la perte de masse, la surface spécifique et même la morphologie des grains sont différentes.

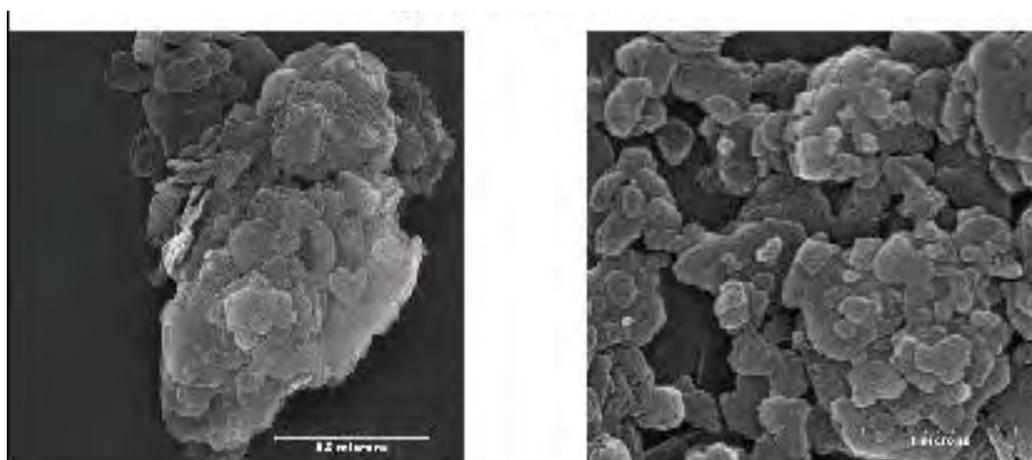


Figure III-9 : Morphologie des grains de kaolinite contenues dans le kaolin KGa-2.

III.1.2 La zircrone

Deux types de poudre de zircrone commerciale très pure ($> 99.99\%$), notée ZrO_2 (F) et ZrO_2 (A), ont été utilisés pour la fabrication des matériaux. Leurs surface spécifique et leurs densité sont $6.60\text{ m}^2/\text{g}$, $4.15\text{ m}^2/\text{g}$, $5.74\text{ g}/\text{cm}^3$ et $6.02\text{ g}/\text{cm}^3$ respectivement pour F et A

III.1.2.1 Distribution granulométrique

L'analyse granulométrique pour chaque zircrone a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser (paragraphe II 1.1.1). Leurs distributions granulométriques sont présentées sur la

Figure III-10. La plus fine, référencée F, correspond à une distribution tri-modale avec des familles de grains de taille moyenne centrées sur 0.15 , 0.5 et $3.5\text{ }\mu\text{m}$. La poudre référencée A, est constituée de grains dont la taille moyenne est de $15\text{ }\mu\text{m}$.

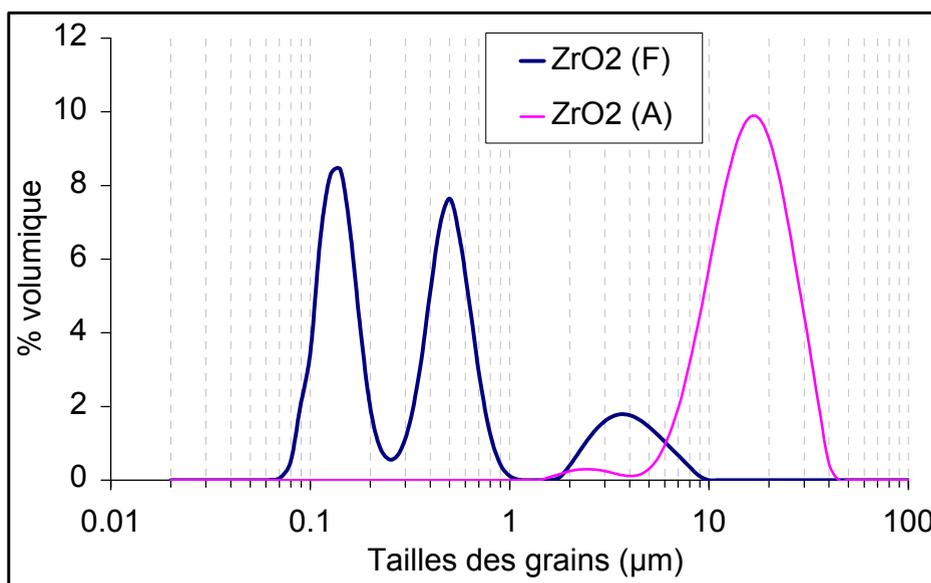
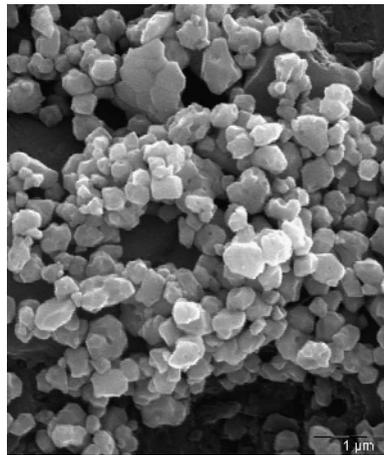
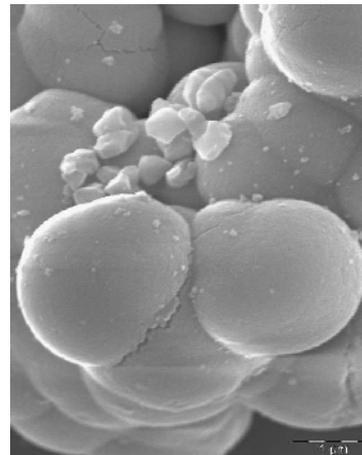


Figure III-10 : Distribution granulométrique des poudres (ZrO_2 (F) et ZrO_2 (A)).

Les résultats granulométriques sont confirmés par la morphologie des poudres observée sur les images MEB en électrons secondaires (**Figure III-11**). Les particules de ZrO_2 (A) se présentent sous forme de grosses sphères dont la taille varie entre 1 et quelques μm associées à une petite quantité de petits grains d'une taille inférieure à $0,5\text{ }\mu\text{m}$. 1 μm . En revanche, le ZrO_2 (F) se présente sous forme de petits grains homogènes hexagonaux inférieure ou égale à 1 μm .



ZrO₂ (F)



ZrO₂ (A)

Figure III-11 : Morphologie des poudres de zircone ZrO₂ (A) et ZrO₂ (F) (images en électrons secondaires).

III.1.2.2 Composition chimique et minéralogique

La minéralogie des poudres de zircons a été étudiée par DRX. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure III-12**. En comparant les diagrammes DRX des deux poudres avec les fiches ASTM (la fiche 37-1484), on remarque que tous les pics sont des caractéristiques de ZrO₂ de structure monoclinique de paramètre cristallin $a = 5,312 \text{ \AA}$, $b = 5,212 \text{ \AA}$ et $c = 5,147 \text{ \AA}$ et angle $\beta = 99,218^\circ$. L'analyse chimique confirme que les deux poudres ont une composition chimiques très pure (>99.99 %).

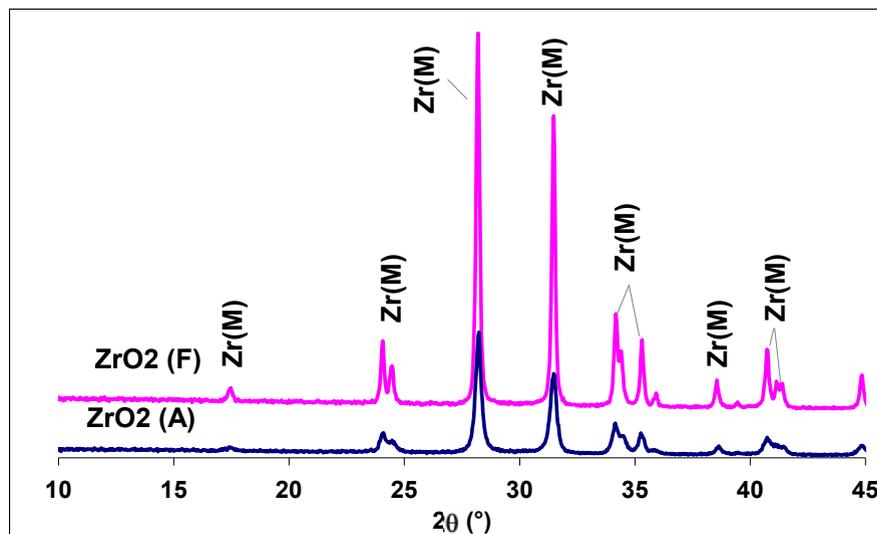


Figure III-12 : Diagrammes de diffraction des rayons X des deux poudres de zircon ZrO_2 (A) et ZrO_2 (F) (Zr (M) = zircon monoclinique).

Conclusion

Après comparaison avec le kaolin KGa-2, il apparaît que les argiles DD1, DD2 et DD3 ne sont pas des kaolinites ($2SiO_2, Al_2O_3, 2H_2O$) mais plutôt une forme hydratée de celle-ci qui s'approchant de l'halloysite ($2SiO_2, Al_2O_3, 4H_2O$). Les deux types de zircon utilisés sont des zircons monocliniques très purs, différant seulement par la taille de grains.

III.2 Elaboration des matériaux : protocole de mise en forme et de frittage

III.2.1 Protocole de mise en forme

III.2.1.1 Broyage et calcination des argiles

Les matières premières brutes provenant des gisements ont été broyées en voie humide (suspension dans l'eau) après concassage. Le broyage était fait dans des jarres en porcelaine à l'aide de billes en alumine de différentes tailles. Les jarres sont tournaient à vitesse moyenne pour éviter la contamination de la poudre par les billes. La barbotine obtenue après broyage était séchée dans une étuve à 100°C. Après séchage, le mélange était broyé pour une deuxième fois en voie sèche. La poudre obtenue après ce deuxième broyage était tamisée à travers un tamis de 250 µm d'ouverture.

Les granulés de tailles ≤ 250 µm ont été ensuite calcinées à 560°C pendant 6 heures afin d'éliminer l'eau d'humidité, l'eau d'hydratation de l'hallowysite et une partie de l'eau constitutive de la kaolinite et d'amorcer la transformation en métakaolin.

III.2.1.2 Préparation des mélanges argile - zircon

III.2.1.2.1 Teneur en argile et en zircon dans le mélange

Dans le but d'éliminer sous forme de zircon tout ou partie de la silice restant après la formation de la mullite à partir des argiles kaolinitiques, différentes teneurs en zircon (ZrO_2) ont été ajoutées aux argiles.

Dans un premier temps, différentes teneurs en ZrO_2 , 0 %, 5 %, 15 %, 20 %, et 25 % ont été ajoutées à la seule argile DD3 afin de suivre l'influence de cette teneur sur la formation de $ZrSiO_4$ et sur la disparition concomitante de la cristobalite. Dans un deuxième temps, la quantité théorique de zircon à ajouter à l'argile kaolinitique a été calculée en utilisant, d'une part les équations chimiques de formation de la mullite et de la cristobalite à partir du métakaolin et de formation du zircon à partir de la zircon et la silice, et d'autre part, les teneurs en Al_2O_3 et SiO_2 présentes dans les argiles.

Les calculs sont faits comme suit :

- Pour la formation d'une mole de la mullite ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) on a besoin de 67,13 g d' Al_2O_3 et de 32,77 g de SiO_2 ;

- Pour la formation d'une mole de zircon (ZrSiO_4) on a besoin de 67 g de ZrO_2 et 33 g de SiO_2 ;

- Dans l'argile DD3 on a 52,97 % Al_2O_3 et 43,26 % SiO_2 , on a donc 31,85 g de SiO_2 en excès après la formation de la mullite ;

- Pour consommer de la silice en excès et la transformer en ZrSiO_4 on a besoin de 38.56 % de ZrO_2 dans le mélange zircone-argile DD3 calcinée.

Le **Tableau III-4** regroupe les teneurs en argile et en zircone dans les mélanges réalisés.

Tableau III-4: Teneur en ZrO_2 et en argile dans les mélanges susceptibles de conduire théoriquement à la disparition totale de la silice (valeurs déterminées à partir des formules stœchiométriques).

	Teneur d'argile (% mass)	Teneur de zircone (% mas)
DD1	62.30	37.70
DD2	61.25	38.75
DD3	61.44	38.56

L'effet de la teneur en ZrO_2 sur la formation du zircon (ZrSiO_4) a été étudié en réalisant des mélanges avec les teneurs en ZrO_2 indiquées précédemment. Les échantillons à différentes teneurs en ZrO_2 , compactés sous forme de disque de 25 mm de diamètre à l'aide d'une pression uniaxiale de 40 MPa ont été traités à 1300°C. Les diagrammes DRX des échantillons frittés sont représentés sur la **Figure III-13**.

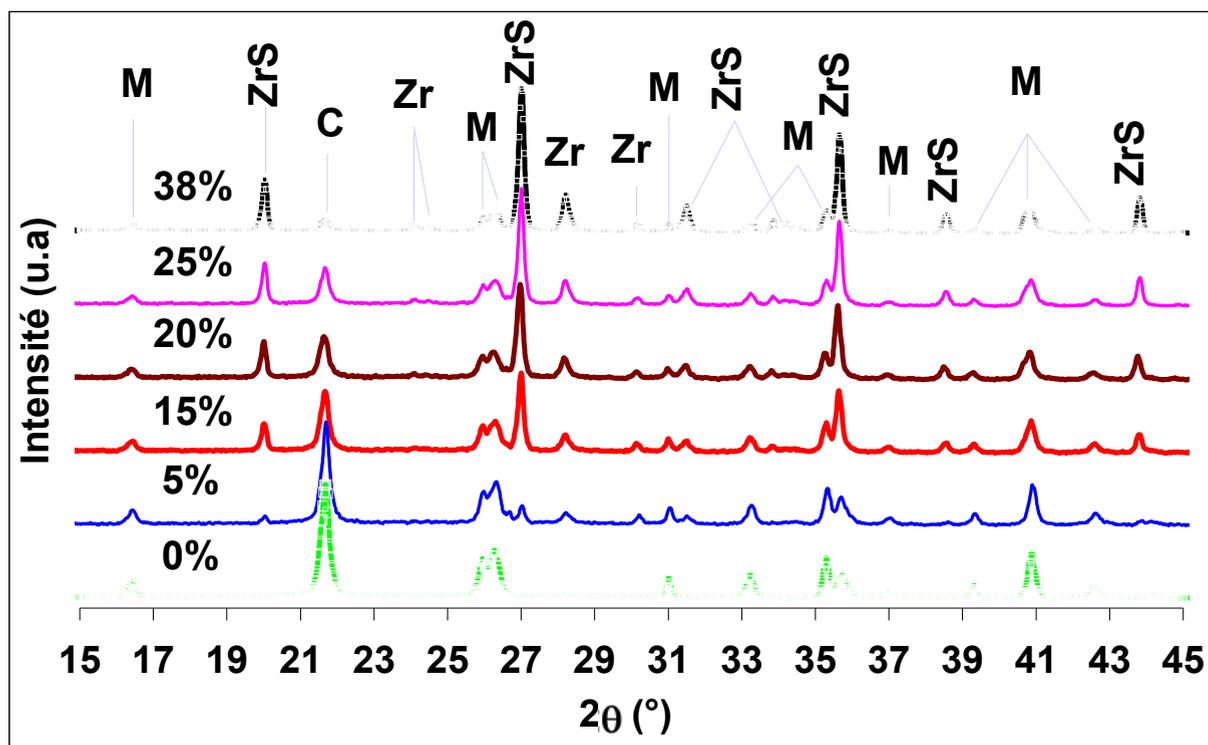


Figure III-13 : Diagrammes DRX des échantillons à base de DD3 préparés en présence de différentes teneurs en ZrO_2 frittées à $1300^\circ C$.

M = Mullite, C = Cristobalite ; Zr = ZrO_2 ; ZrSi = $ZrSiO_4$

A partir de la **Figure III-13**, il apparaît qu'après traitement à $1300^\circ C$, l'intensité des pics de la cristobalite diminue au fur et à mesure que l'ajout de ZrO_2 augmente. En contre partie, l'intensité des pics de la nouvelle phase, $ZrSiO_4$ (zircon), augmentent. Cet effet est trop important pour être dû à la seule diminution de la quantité d'argile induite par l'augmentation de la teneur en zircone. En effet quand on compare la teneur en ZrO_2 et le rapport d'intensité entre les pics les plus intenses de la cristobalite et du zircon (I_C/I_{ZrSiO_4}) (**Tableau III-5**), on remarque que la quantité de $ZrSiO_4$ augmente avec la teneur en ZrO_2 du mélange.

Tableau III-5 : rapport I_C/I_{ZrSiO_4} des échantillons frittés à $1300^\circ C$ en fonction de la teneur en ZrO_2

% ZrO_2	5	15	20	25	38
I_C/I_{ZrSiO_4}	2.047	0.907	0.817	0.760	0.679

Il est à noter que la disparition de la cristobalite n'est jamais totale après traitement à 1300°C, même pour la valeur théorique 38% préalablement déterminée. On note la persistance de ZrO₂ dans tous les matériaux frittés à 1300°C et cela même pour la plus faible teneur en ZrO₂.

III.2.1.2.2 Choix du protocole de mélange argile-zircone

III.2.1.2.2.1 Influence du temps de broyage

Pour choisir un temps de broyage convenable, des mélanges argile-zircone contenant 20 % de ZrO₂ (F) et 80 % d'argile DD3 ont été broyés pendant différentes durées (30, 60, 90 et 120 min) dans un broyeur planétaire. La répartition granulométrique des poudres broyées est représentée sur la **Figure III-14**.

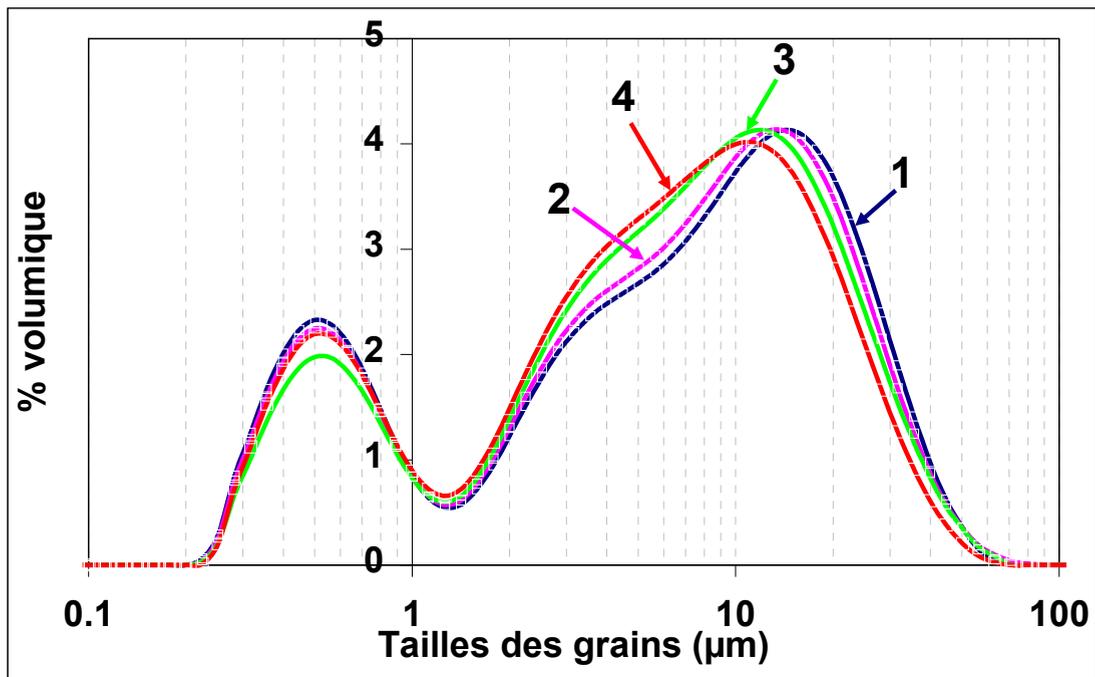


Figure III-14 : Courbes granulométriques des poudres de DD3 + 20% ZrO₂ (F) broyées pendant 1 (30 min), 2 (60 min), 3 (90 min), et 4 (120 min).

On remarque que la répartition granulométrique est bimodale et centrée sur 0.5 et 15 µm pour toutes les durées de broyage. La durée du broyage a donc très peu d'influence sur la répartition granulométrique des mélanges, même si on observe une très légère décroissance de la taille des grosses particules (15 µm).

III.2.1.2.2 Influence du type de broyeur

Dans le but de choisir un broyeur qui nous permet de préparer un mélange fin et homogène, nous avons testé deux types de broyeurs. Un broyeur à mortier mécanique de type Retsch fonctionnant à une vitesse constante et un broyeur planétaire de type Fritsch à vitesse variable. L'effet du type de broyeur sur la formation des phases (formation du zircon $ZrSiO_4$), est illustré par la **Figure III-15**.

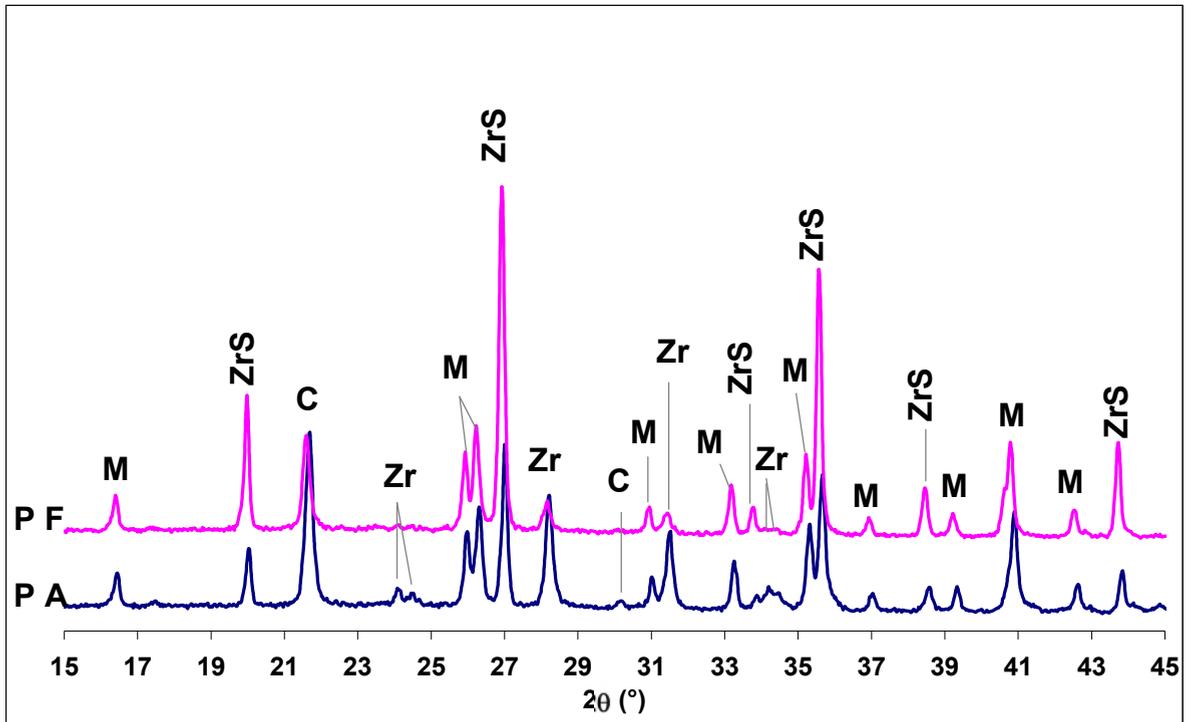


Figure III-15 : Diagrammes DRX de mélanges DD3 + 20 % ZrO_2 frittés à $1400^\circ C$. PA : préparé par broyeur mécanique et PF par broyeur planétaire. M = mullite, C = cristobalite ; Zr = ZrO_2 ; ZrSi = $ZrSiO_4$.

La **Figure III-15** représente les diagrammes DRX de mélanges préparés à l'aide de différents broyeurs et frittés à $1400^\circ C$. Le mélange réalisé avec le broyeur planétaire contient plus de zircon et moins de cristobalite que le mélange réalisé avec le broyeur mécanique. Ceci peut s'expliquer par le fait que le broyeur planétaire permet une meilleure répartition de la phase argileuse autour des grains de zircon. Ce qui favorise les réactions entre la silice et la zircon au cours du frittage. Nous avons donc choisi par la suite de préparer les mélanges avec le broyeur planétaire.

La **Figure III-16** illustre l'effet du temps de mélange sur la formation des phases et plus précisément la phase $ZrSiO_4$. En comparant les diagrammes DRX des échantillons du mélange DD3 + 20% ZrO_2 (F) broyés pendant différents temps et frittés à $1300^\circ C$, on constate que le temps de mélange a une incidence négligeable sur la formation des phases. Par conséquent, nous avons choisi un temps de mélange d'une heure pour cette étude.

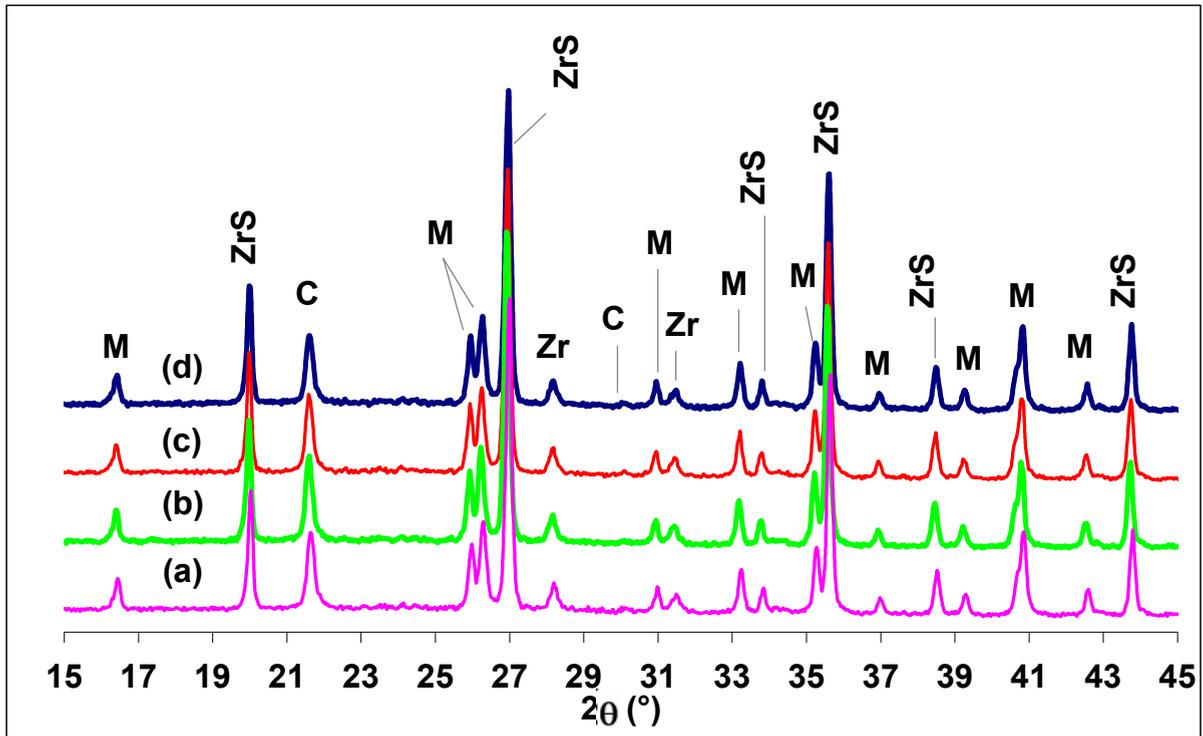


Figure III-16 : Diagrammes DRX de mélanges DD3 + 20 % ZrO_2 frittés à $1300^\circ C$: Effet de temps de broyage sur la formation des phases ((a) : 30 min ; (b) : 60 min ; (c) : 90 min ; (d) 120 min). M = mullite, C = Cristobalite ; Zr = ZrO_2 ; ZrSi = $ZrSiO_4$

III.2.1.2.2.3 Conclusion

Le protocole expérimental retenu est représenté sur l'organigramme ci-dessous.

III.2.2 Frittage des matériaux

III.2.2.1 Influence de la température

Pour suivre l'évolution et la formation des différentes phases au cours du frittage, des échantillons préparés à partir d'un mélange de 62 % d'argile DD3 et 38 % de ZrO_2 (F) ont été frittés à différentes températures pendant deux heures. Les diagrammes DRX obtenus pour ces échantillons sont représentés sur la **Figure III-17**.

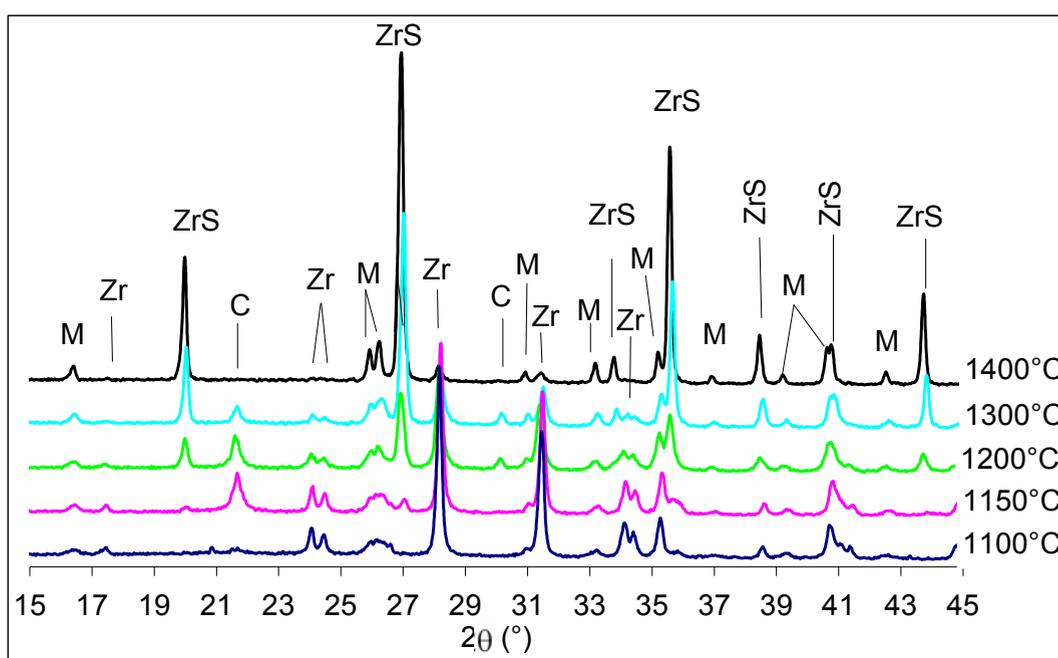


Figure III-17 : Effet de la température de frittage sur la formation des phases cristallisées $ZrSiO_4$ M = mullite, Zr = Zircon (ZrO_2), C = cristobalite et ZrS = zircon ($ZrSiO_4$).

La mullite est présente dès 1100°C. La diminution de la largeur des pics observée entre 1200 et 1300°C puis entre 1300 et 1400°C suggère un grossissement des grains de mullite et/ou une diminution du taux de défauts structuraux.

La cristobalite présente après 1150°C disparaît progressivement au-dessus de 1200°C, température à partir de laquelle se développe l'essentiel du zircon ($ZrSiO_4$). A 1400°C la zircon n'est plus détectée. Après 2h de traitement thermique à cette température, les seules phases bien cristallisées observées sont la mullite et $ZrSiO_4$. L'ensemble de ces

résultats suggère l'existence d'une concomitance entre la formation du zircon et la disparition de la cristobalite.

Les diagrammes DRX présentés sur la **Figure III-18** illustre l'évolution des phases cristallisées pendant un traitement thermique à 1200°C. Ils confirment que la formation de $ZrSiO_4$ intervient après la mullitisation et après le début de la cristallisation de la cristobalite. Au cours de ce traitement isotherme à 1200°C, la cristobalite continue à se développer pendant la formation de $ZrSiO_4$, alors que la quantité de mullite n'augmente pas de façon significative.

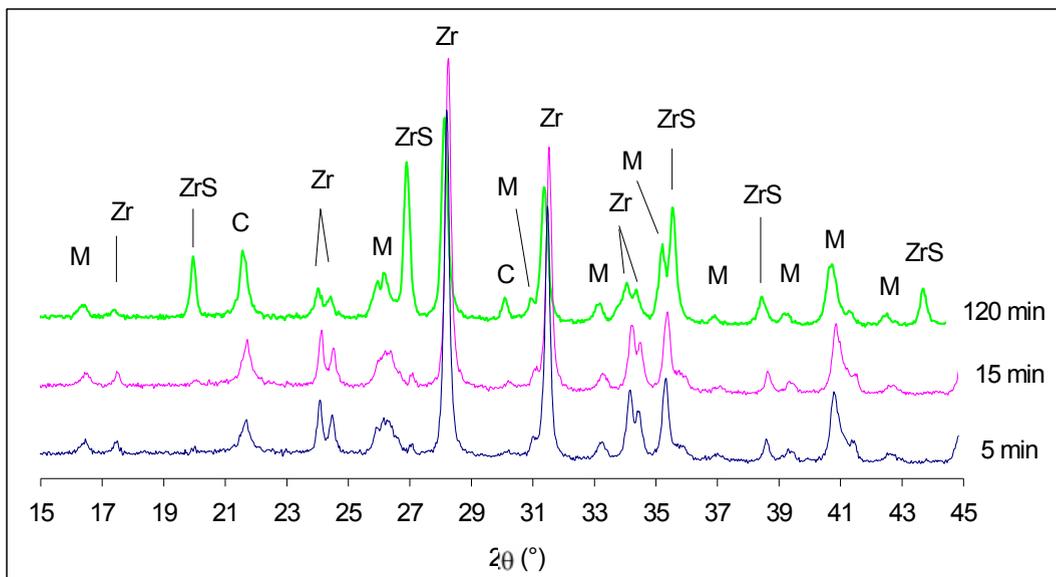


Figure III-18 : Effet du temps de frittage sur la formation des phases cristallisées

$ZrSiO_4$: M = mullite, Zr = zircone (ZrO_2), C = cristobalite et ZrS = zircon ($ZrSiO_4$)

III.2.2.2 Influence de la nature de l'argile

Les diagrammes des diffractions des rayons X reportés sur la **Figure III-19** montrent l'influence de la nature de l'argile sur la formation du zircon après 2h de traitement thermique à 1400°C.

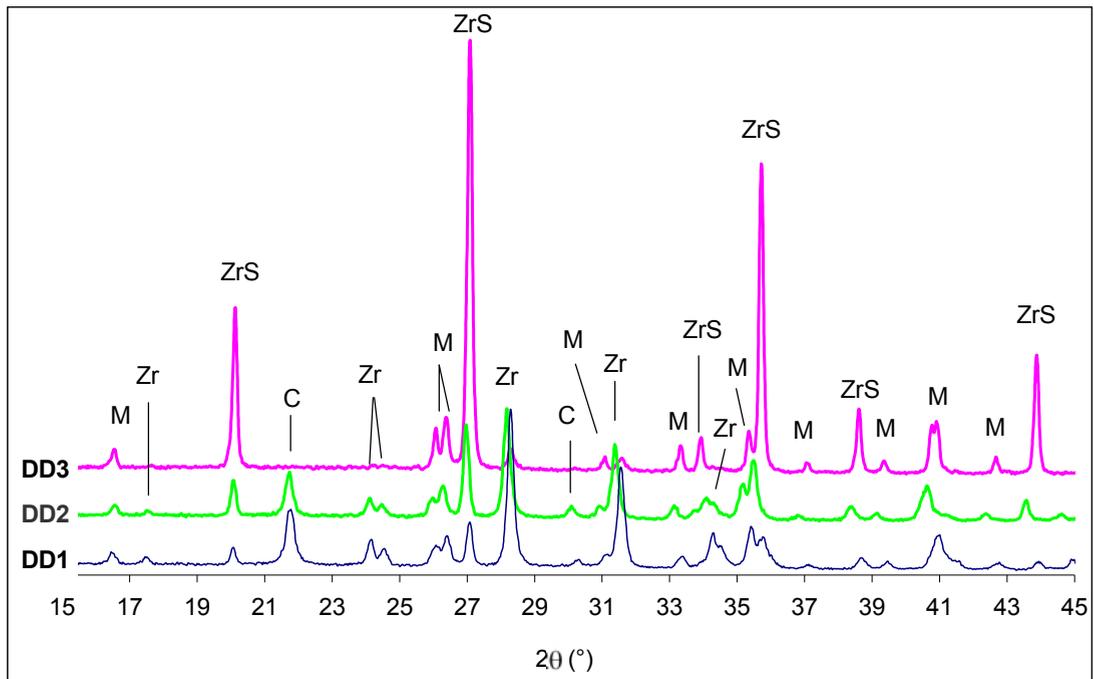


Figure III-19 : Diagrammes DRX des échantillons à base de différents type d'argile et contenant 38 % frittés à 1400°C pendant 2 h M = mullite, Zr = zircone (ZrO_2), C = cristobalite et ZrS = zircon ($ZrSiO_4$).

Bien qu'elles aient des compositions chimiques très proches, les argiles DD1, DD2 et DD3 conduisent à la formation de quantités de zircon très différentes après 2h de traitement thermique à 1400°C. Plus l'argile est riche en alcalin, alcalino-terreux et éléments de transition (**Tableau III-1**), plus la quantité de zircon formée est grande. Les impuretés minérales détectées par DRX (Figure 3) semblent avoir un effet important sur la cinétique de la formation du zircon.

III.2.2.3 Influence de la granulométrie de la zircone

Des échantillons contenant 62 % en masse d'argile DD3 et 38 % en masse de ZrO_2 (F) et (A) ont été frittés à différentes températures pendant 2 h. Les diagrammes DRX des produits obtenus après 2h de traitement thermique à 1400°C sont reportés sur la **Figure III-20**. L'influence de la granulométrie de la zircone sur le taux de transformation de ZrO_2 en $ZrSiO_4$ est évidente. Le rapport entre les intensités des pics observés à $2\theta = 26,96^\circ$ et $28,16^\circ$, caractéristiques, respectivement, de $ZrSiO_4$ et de ZrO_2 , passe de 6,23 pour le mélange réalisé à partir de zircone (F) fine ($D_{50} = 0,4 \mu m$) à 0,87 pour celui impliquant la

zircone (A) grossière ($D_{50} = 17 \mu\text{m}$). Par ailleurs, la comparaison entre ces deux diagrammes confirme que la formation de zircon se fait au détriment de la cristobalite.

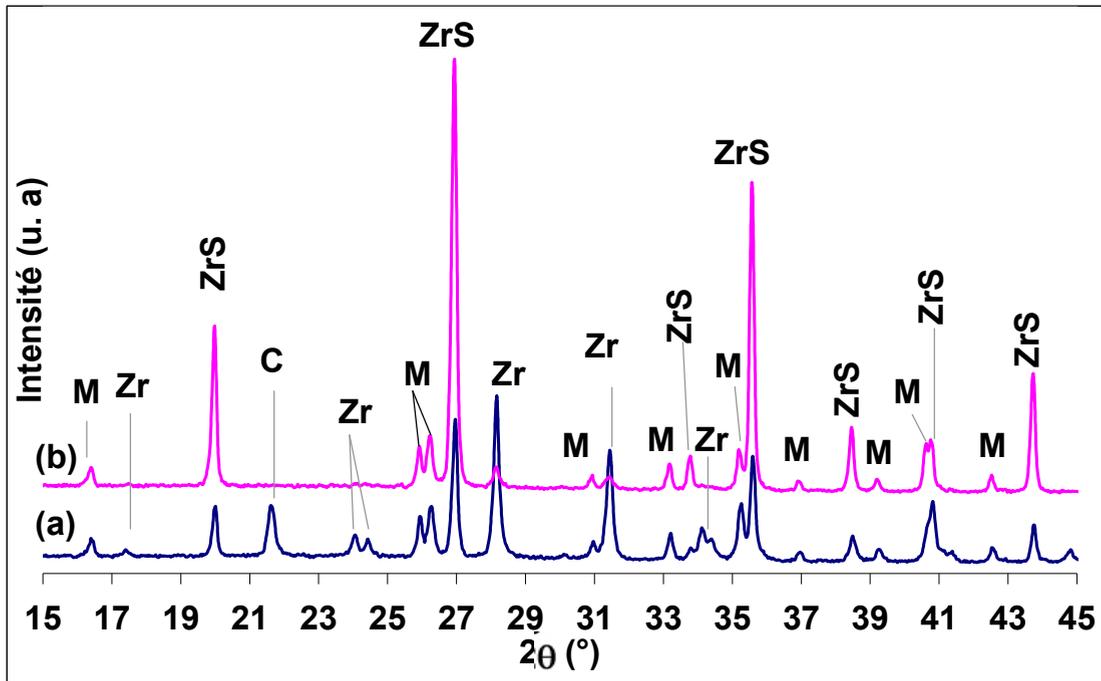


Figure III-20 : Diagrammes DRX des échantillons préparés avec différent ZrO_2 , frittés à 1400°C pendant 2 heure : (a)- DD3 + 38% ZrO_2 (A) ; (b)- DD3 + 38% ZrO_2 (F) :
M = mullite, Zr = zircon (ZrO_2), C = cristobalite et ZrS = zircon (ZrSiO_4).

La **Figure III-20** montre aussi que la zircon qui n'a pas réagi après frittage est toujours monoclinique. En effet les deux principaux pics caractéristiques de cette variété allotropique, dans la gamme $23.5^\circ < 2\theta < 24.5^\circ$ sont bien présent sur le diagramme du mélange à base de la zircon la plus grossière. Il a été observé que cette petite quantité de zircon existante en excès dans le produit final peut être évitée en diminuant la quantité de ZrO_2 (38 % en masse) de quelques pourcents.

III.2.2.4 Relation entre la densification et la formation du zircon

Les variations dimensionnelles d'un mélange contenant 62 % d'argile DD3 et 38% massique de ZrO_2 (F) ont été caractérisées par une étude dilatométrique. Les résultats obtenus sont reportés sur la **Figure III-21 a** et **Figure III-21 b**.

Les argiles ayant été préalablement calcinées 6h à 560°C, les effets de la déshydroxylation ne sont pas visibles. La densification intervient en 2 étapes : d'abord, vers 950°C pendant la réorganisation structurale de la métakaolinite, puis entre 1075 et 1200°C. La courbe dérivée (**Figure III-21b**) montre que la densification, d'abord partiellement inhibée vers 1100°C par la présence de zircone, ré-accélère vers 1150°C, température à partir de laquelle intervient la formation du zircon.

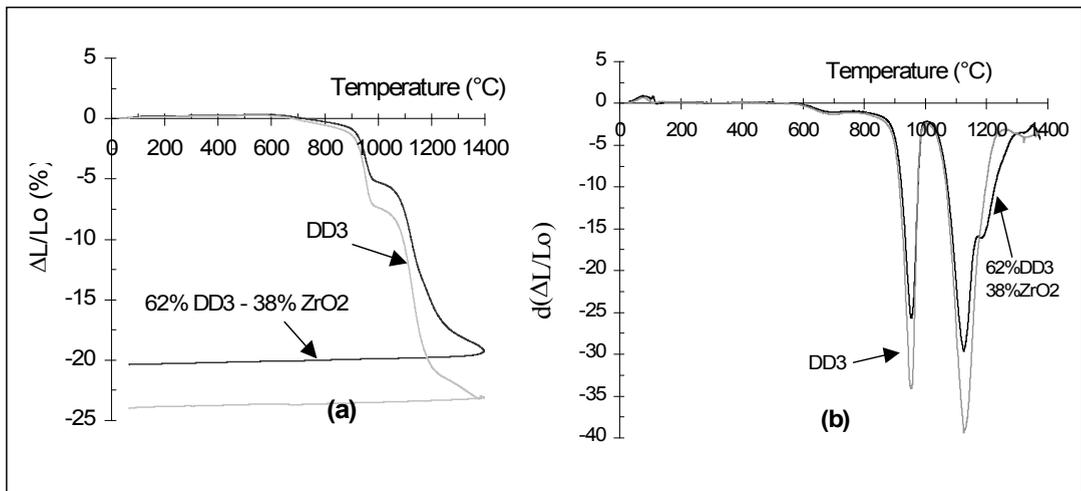


Figure III-21 : (a) Effet de l'addition de ZrO₂ (F) sur le comportement dilatométrique de l'argile DD3 calcinée préalablement à 560°C; (b) les courbes dérivées.

L'influence de la teneur en zircone sur la densification finale des mélanges frittés 2 heures à 1400°C est illustrée par la **Figure III-22**. Les valeurs de porosité ouverte reportées sur cette figure ont été obtenues en caractérisant par la méthode de la poussée d'Archimède des cylindres pressés de mélange frittés d'argile DD3 contenant différentes teneur en zircone (F). Tant que la teneur en zircone dans le mélange initial n'excède pas 20 % en masse, la porosité ouverte de la céramique frittée est pratiquement insensible à la présence de ZrO₂. Au-delà de cette valeur la zircone limite la densification en créant une porosité ouverte plus importante qui augmente avec la quantité de ZrO₂.

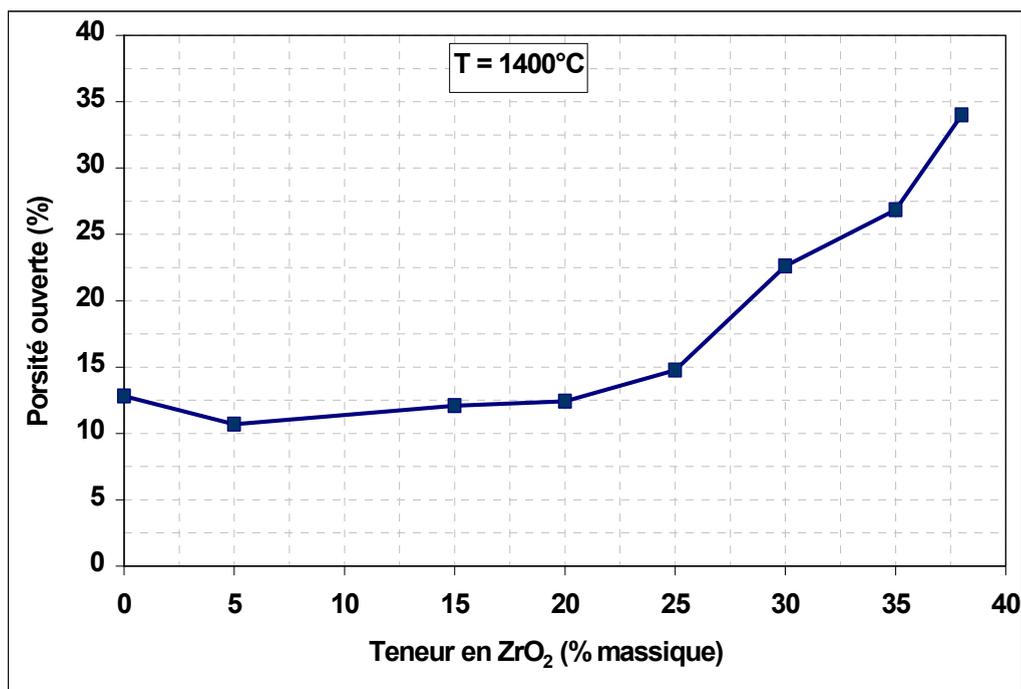


Figure III-22 : Effet de la teneur en ZrO₂ sur la formation de la porosité ouverte d'échantillons frittés 2 heures à 1400°C.

III.2.2.5 Mécanismes de la formation du zircon

L'argile la plus réactive (DD3) (**Figure III-19**), préalablement calcinée à 560°C commence à interagir avec la zircone à partir de 1150°C (**Figure III-17**). Au-dessous de cette température plusieurs transformations ont déjà affectées les phases contenues dans l'argile. Entre 560 et 800°C la déshydroxylation de la kaolinite (largement entamée pendant la calcination) s'achève. La calcite, présente en faible quantité dans l'argile DD3 (**Figure III-3** et **Tableau III-1**) se décompose au-dessous de 900°C environ [120].

Le retrait observé vers 950°C (**Figure III-21a**) est associé à la réorganisation structurale de la métakaolinite. Ce phénomène, qui conduit à la formation de zones nanométriques riches en silice ou en alumine, est souvent accompagné de la formation de nanocristaux d'une phase de structure spinelle et/ou de la nucléation de mullite [34,37,44-46,119,121]. Il se caractérise par une contraction du squelette solide (augmentation de densité du squelette) sans élimination de porosité [119].

La formation progressive de la mullite, qui intervient dès 1000°C à l'intérieur des plaquettes de métakaolinite, s'accélère au-dessus de 1100°C. En parallèle, un flux visqueux se

développe à partir de zones amorphes contenues dans les plaquettes. Ce flux doit conduire à une densification du matériau dès que sa viscosité est suffisamment faible pour en permettre le fluage (écoulement) sous l'effet des forces de tension superficielle. Il serait responsable de la densification observée au-dessus de 1075°C (**Figure III-21**). Il s'agit d'une température de début de densification anormalement basse pour un kaolin. Elle est reliée à la forte surface spécifique de l'argile utilisée ($> 40 \text{ m}^2/\text{g}$) (initialement constituée d'halloysite) et à la présence dans le produit DD3 de quantités non négligeables d'alcalins, d'alcalino-terreux et de métaux de transition (K, Fe, Ca et Mn) (**Tableau III-1**), éléments qui contribuent toujours à diminuer la viscosité d'un flux visqueux [122,123].

La cristobalite cristallise au sein du flux riche en silice entre 1150 et 1200°C (**Figure III-17**). Dans cet intervalle de température la microstructure de la céramique est donc constituée d'un flux visqueux, issu des plaquettes de phyllosilicates, contenant en inclusions des cristaux de cristobalite et de mullite, l'ensemble étant en contact avec des grains de zircon.

La **Figure III-23** représente une cartographie EDX d'une section transversale polie d'un échantillon 62 % DD3 – 38 % ZrO_2 (A) en masse fritté à 1400°C pendant 2 heures. Un examen attentif de la cartographie EDX montre que l'échantillon est constitué d'atomes de Si, Al, Zr et O associé soit en Zr-Si-O, Zr-O ou Al-Si-O.

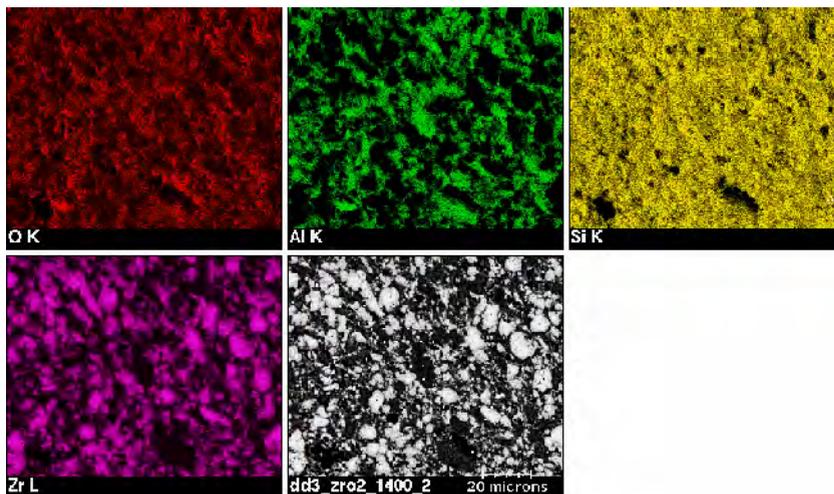


Figure III-23 : Cartographie EDX de l'oxygène, de l'aluminium, du silicium et de zirconium réalisées sur une section transversale polie d'un échantillon DD3 + 38% ZrO_2 fritté à 1400°C pendant 2h.

La **Figure III-24** montre les images MEB obtenues en électrons rétrodiffusés d'une section polie d'échantillons de mélange 62% DD3 – 38 % ZrO₂ (A) en masse, fritté pendant 2 heures à 1100 et 1400°C. À la température la plus élevée, les grains blanc et noirs apparaissent entourés d'une matrice grise.

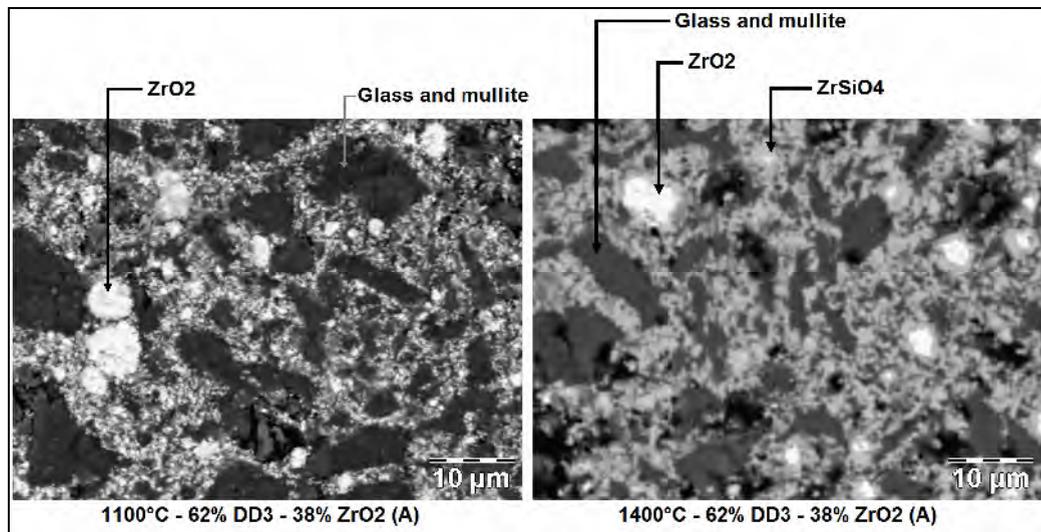


Figure III-24 : Microscopie électronique à balayage d'une section polie de deux échantillons de 62% DD3 et 38% ZrO₂ (A) frittés 2 heures à 1100°C (image de gauche) et à 1400°C (image de droite) pendant 2 heures (images en électrons rétrodiffusés).

Pour déterminer la composition élémentaire des phases observées au MEB, des analyses ponctuelles par EDX ont été effectuées. Les résultats obtenus sont représentés par la **Figure III-25**.

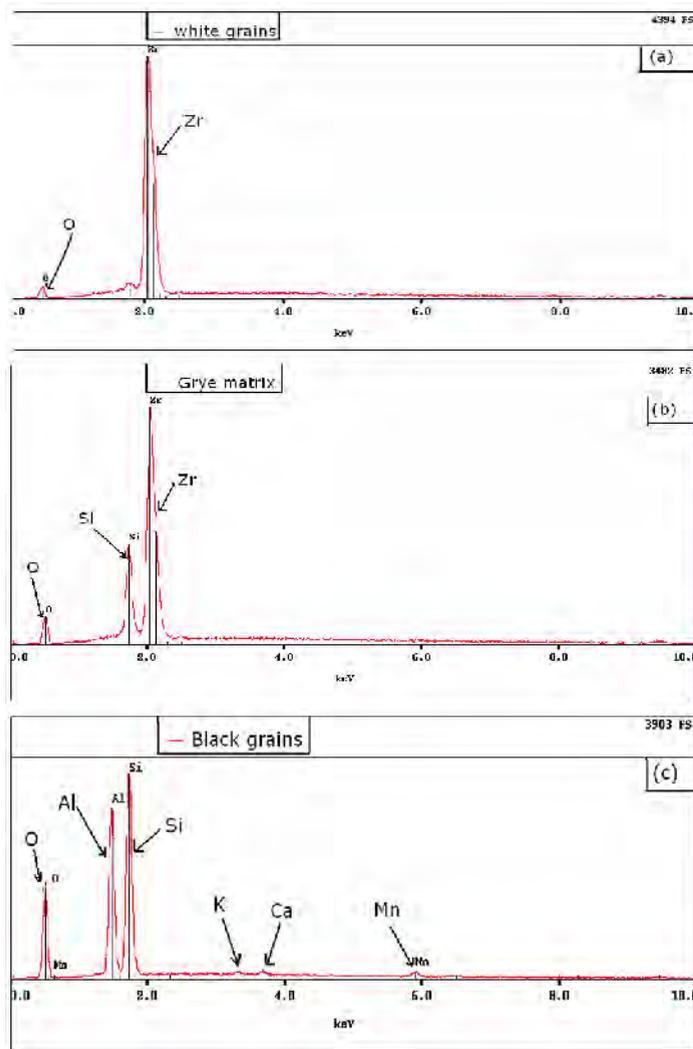


Figure III-25 : Echantillon DD3 + 38 % ZrO_2 (A) fritté à 1400°C pendant 2 h. Spectres EDX des différentes phases observées au MEB : (a) grain blanc, (b) matrice grise et (c) grain noir.

Les grains noirs (**Figure III-25 c**) contiennent de l'oxygène (O), de l'aluminium (Al) et du silicium (Si), associés à de petites quantités de manganèse (Mn), calcium (Ca) et de potassium (K). Ils devraient correspondre à des grains de mullite et de cristobalite entourés par une phase vitreuse riche en silice amorphe. L'absence de zirconium suggère que sa solubilité dans le flux est très faible. Dans les grains blancs, les éléments détectés sont seulement du zirconium (Zr) et de l'oxygène (O) (**Figure III-25 a**). Les grains gris, qui constituent la seule phase continue (matrice) et qui séparent les grains de zircon de la phase silico-alumineuse (**Figure III-25 b**) ne contiennent que du zirconium, du silicium et de l'oxygène. Cette matrice grise correspondrait donc au zircon.

En se basant sur cette distribution de phases, on peut émettre l'hypothèse selon laquelle que la formation du zircon ne se fait pas par une dissolution (dans le flux) puis précipitation. Elle serait le résultat de la diffusion de la silice et / ou de la zircone à travers la couche de zircon déjà formée. L'extraction progressive de la silice présente dans le flux serait compensée par une dissolution de la cristobalite. Selon cette hypothèse, la cinétique de la formation du zircon dépendrait de la température et de la surface des contacts, d'une part, entre les grains dérivés de la kaolinite et le zircon et d'autre part, entre les grains de zircon et de zircone.

Un tel mécanisme de formation du zircon est cohérent avec les observations suivantes:

1 – la quantité de zircon formé après 2 heures de frittage à 1400 °C est plus élevée lorsque l'argile contient une quantité d'éléments fondants importante (cas de l'argile DD3) capables de diminuer la viscosité du flux et donc de favoriser la propagation de ce flux autour des grains de zircone (**Figure III-19**) ;

2 – la quantité de zircon formé après 2 heures de frittage à 1400 °C diminue d'une manière significative lorsque la taille moyenne des particules de poudre de ZrO_2 augmente (**Figure III-20**) ;

3 – la disparition de la cristobalite se produit pendant la formation du zircon (**Figure III-17**) ;

4 – après frittage, le zircon est observé à la périphérie des grains silico-alumineux et au contact des agglomérats de zircone résiduelle (**Figure III-24**). Cette localisation exclut l'intervention d'une éventuelle dissolution de la zircone dans le flux ou la réaction directe de la cristobalite avec la zircone.

L'effet des différents paramètres sur le frittage de ces matériaux peut être expliqué en considérant, premièrement, que le volume des pores éliminé par le flux ne peut pas être supérieur au volume du flux concerné [122] et, deuxièmement, que la diminution de la viscosité du flux doit favoriser la densification. Par conséquent, l'augmentation du taux de porosité avec la quantité de zircone observée pour les teneurs en zircone supérieur à 20 % en masse (**Figure III-22**) serait principalement liée à la diminution de la quantité de flux imposée par la diminution de la teneur de l'argile. L'accélération de la densification observée au-dessus de 1175 °C pourrait résulter d'une diminution de viscosité du flux due à l'extraction

progressive de la silice qu'il contient au début de la formation de zircon (**Figure III-17 et III-21**). Cette diminution de teneur en silice du flux serait ensuite partiellement compensée par la dissolution de la cristobalite.

III.2.2.6 Domaine de stabilité du zircon formé au cours du frittage

Pour déterminer le domaine de température dans lequel le zircon formé est stable, différents échantillons contenant 62 % d'argile DD3 et 38 % de ZrO_2 ont été frittés entre 1400°C et 1650°C et analysés par DRX. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure III-26**.

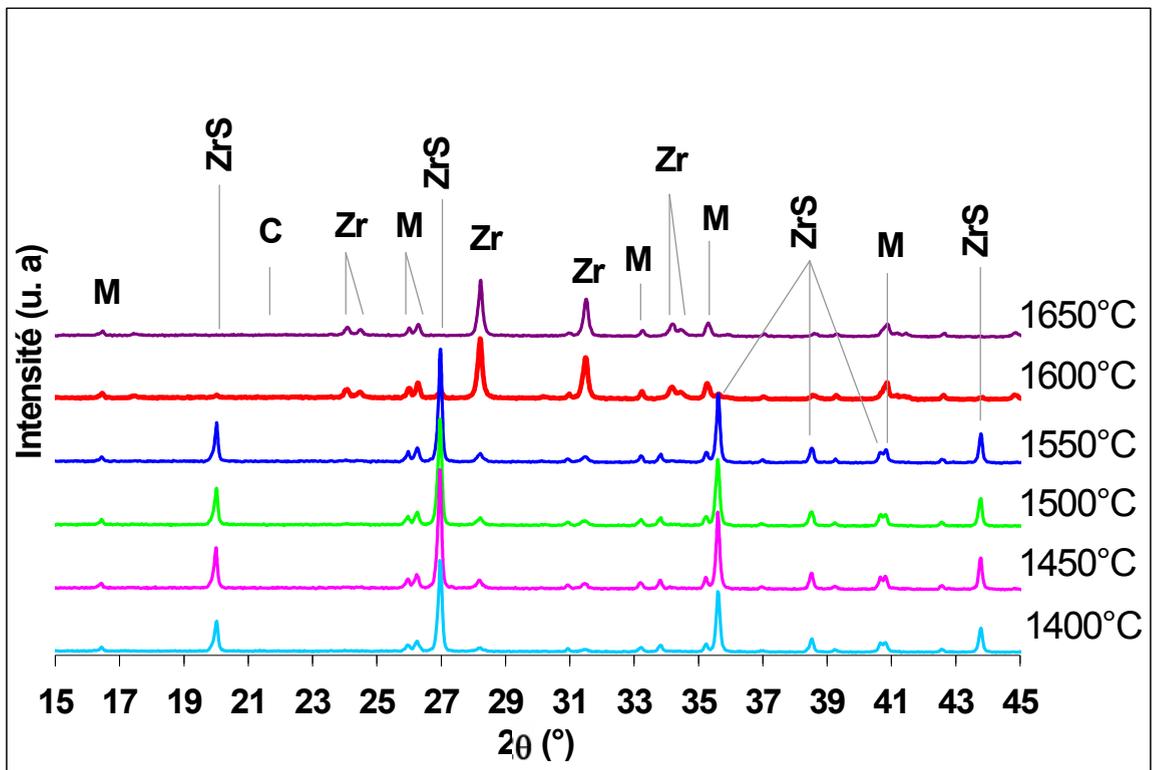


Figure III-26 : Diagrammes DRX d'échantillons de 62 % DD3-38 % ZrO_2 frittés à différentes températures pendant 2 heures M = mullite, Zr = zircon (ZrO_2), C = cristobalite et ZrS = zircon ($ZrSiO_4$).

On observe la disparition des pics du zircon et l'apparition des pics de la zirconie entre 1550°C et 1600°C. Seule, la mullite demeure stable dans tout le domaine de températures

considéré. Cette décomposition ne se manifeste pas par l'apparition d'une forme cristallisée de la silice (**Figure III-27**).

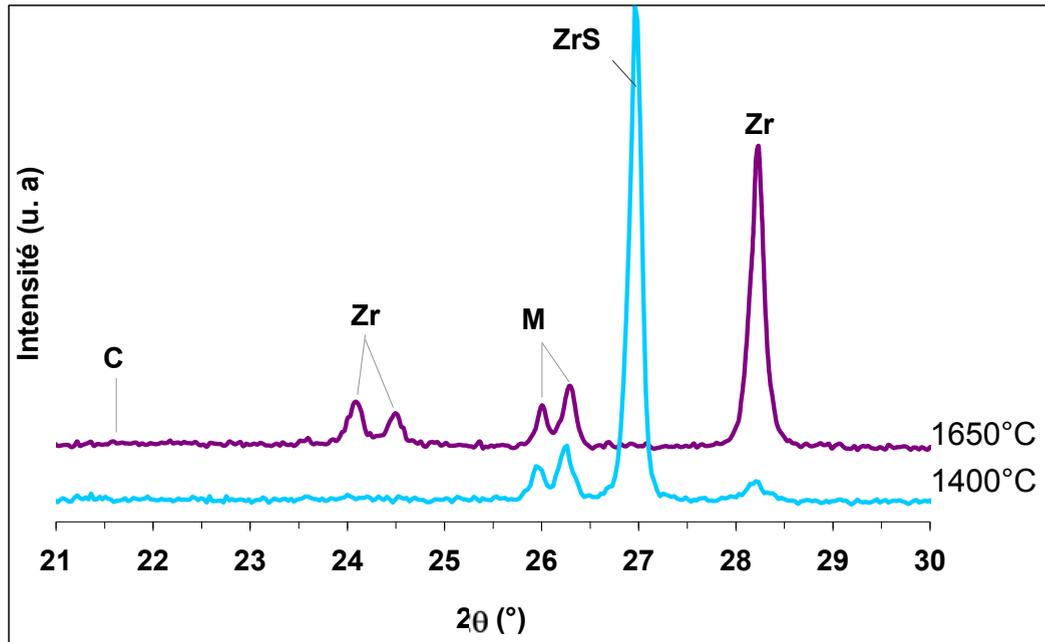


Figure 27 : Diagrammes DRX ($21^\circ < 2\theta < 30^\circ$) d'échantillons de 62 % DD3-38 % ZrO_2 frittés à différentes températures pendant 2 heures ; M = mullite, Zr = zircon (ZrO_2), C = cristobalite et ZrS = zircon ($ZrSiO_4$).

III.2.2.7 Frittage avec ajout de feldspath potassique

La formation du zircon se fait au cours du frittage au dépend de la silice présente sous forme donc de la cristobalite et dans le flux. Ce dernier, au cours du refroidissement devient une phase vitreuse (amorphe) qui, d'une part, joue le rôle de matrice et, d'autre part comble la porosité. La diminution de la quantité de flux conduit à un matériau constitué d'une faible quantité de phase amorphe, d'aiguilles de mullite et de grains de zircon. Il s'agit d'un matériau réfractaire et résistant aux agressions chimiques dont les propriétés mécaniques restent faibles du fait d'une trop forte porosité. A fin d'en renforcer les propriétés mécaniques nous avons entrepris d'ajouter aux matières, un composé capable d'augmenter la quantité et la fluidité du flux visqueux et donc de favoriser la densification. Ce composé est le feldspath potassique, on a utilisé un feldspath potassique riche en orthose avec un léger déficit en K_2O . Sa composition chimique est $6SiO_2Al_2O_3K_2O$.

Ainsi différentes teneurs en feldspath potassique ont été ajoutées au mélange de 62 % d'argile DD3 et de 38 % de ZrO_2 . Après mélange dans un broyeur planétaire des pastilles ont été pressées sous 40 MPa et frittées à 1400°C pendant deux heures. Après refroidissement, les échantillons ont été analysés par diffraction de rayons X. Les réalisées, les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure III-27**.

En dessous de 10 % l'addition de le feldspath potassique n'a pas d'incidence sur la nature des phases cristallisées formées : les échantillons contiennent toujours de la mullite et du zircon comme le cas des échantillons préparés sans feldspath potassique.

Au-delà de 5 % de feldspath potassique dans le mélange, la cristobalite et la zircone persistent dans le matériau après traitement à 1400°C et refroidissement. Ainsi, l'excès du flux visqueux apporté par le feldspath potassique a une influence sur la formation des phases mullite et zircon.

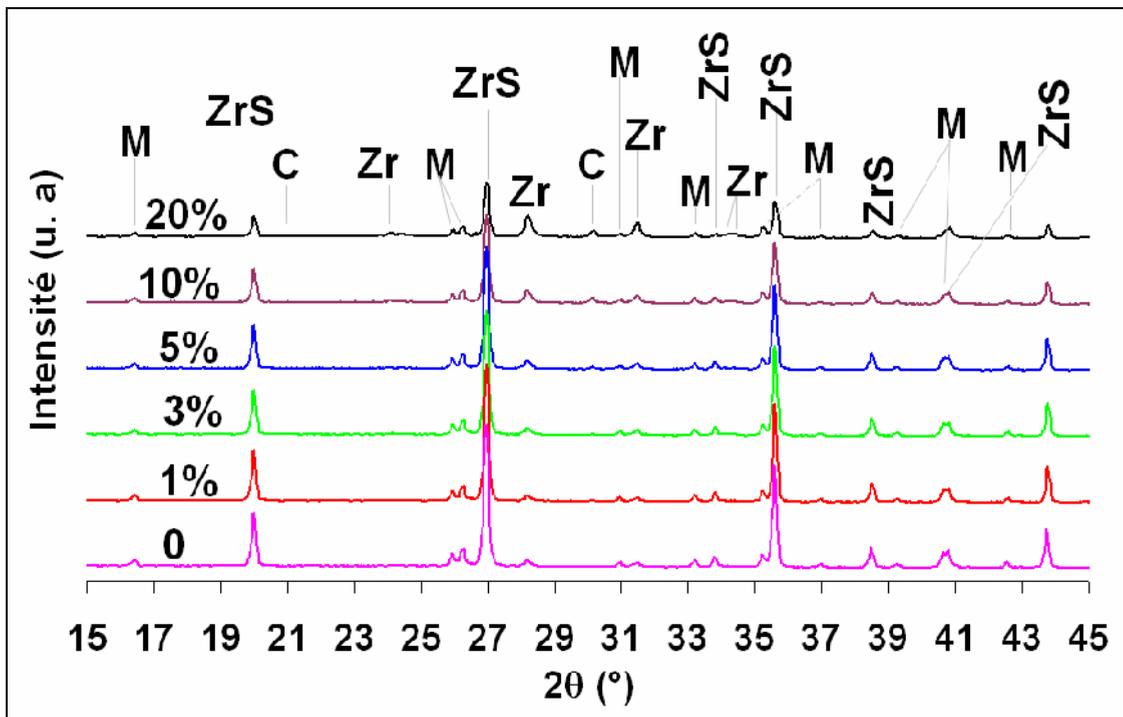


Figure III-27 : Diagrammes DRX d'échantillons 62 % DD3 - 38 % ZrO_2 (F) frittés à 1400°C en présence de différentes teneurs en feldspath potassique. M = mullite, C = cristobalite ; Zr = ZrO_2 ; ZrS = $ZrSiO_4$.

Le diagramme DRX d'un échantillon de 62% DD3 – 38 % ZrO₂ fritté à 1200°C en présence de 20 % de feldspath potassique (20 %) est présenté sur la figure (**Figure III-28**). Aucun pics caractéristiques du zircon et de la cristobalite n'est observé. Tout se passe comme l'importante quantité de flux visqueux formée par le feldspath potassique à base température repoussait la formation de la cristobalite à plus haute température en empêchant le contact direct entre la phase issue des plaquettes argileuses la zircone.

Ainsi pour des teneurs supérieures à 10 % de feldspath potassique, l'apparition précoce de flux visqueux limiterait le contact entre la silice et la zircone ce qui aurait pour conséquences la persistance de la cristobalite et de la zircone et la formation d'une très faible quantité de zircon dans le matériau fritté (**Figure III-27**).

Il est à noter qu'une très faible quantité de feldspath potassique suffit pour à baisser la porosité des matériaux frittés 2 h à 1400°C (**Figure III-29**). Ainsi, la porosité ouverte d'un échantillon 62 % DD3 - 38% ZrO₂ fritté 2 heures à 1400°C passe de 34 % en l'absence de feldspath à 16% pour un ajout de 1% massique. Elle devient nulle lorsque l'ajout est de 20 %.

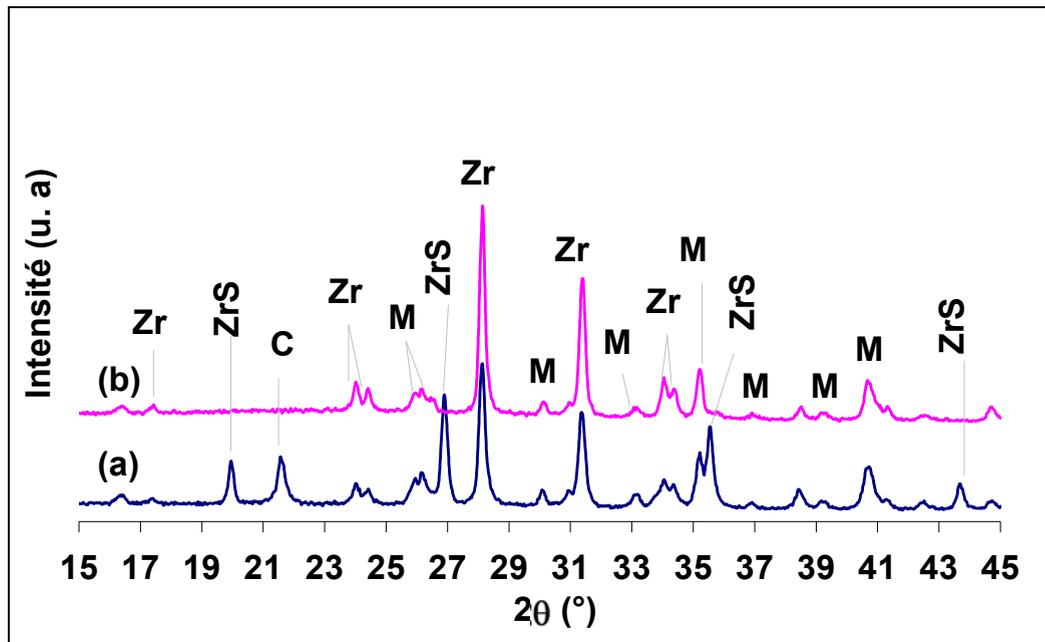


Figure III-28 : Diagrammes DRX d'échantillons de 62 % DD3 - 38 % ZrO₂ (a), et 62 % DD3-38 % ZrO₂ + 20 % feldspath potassique (b).

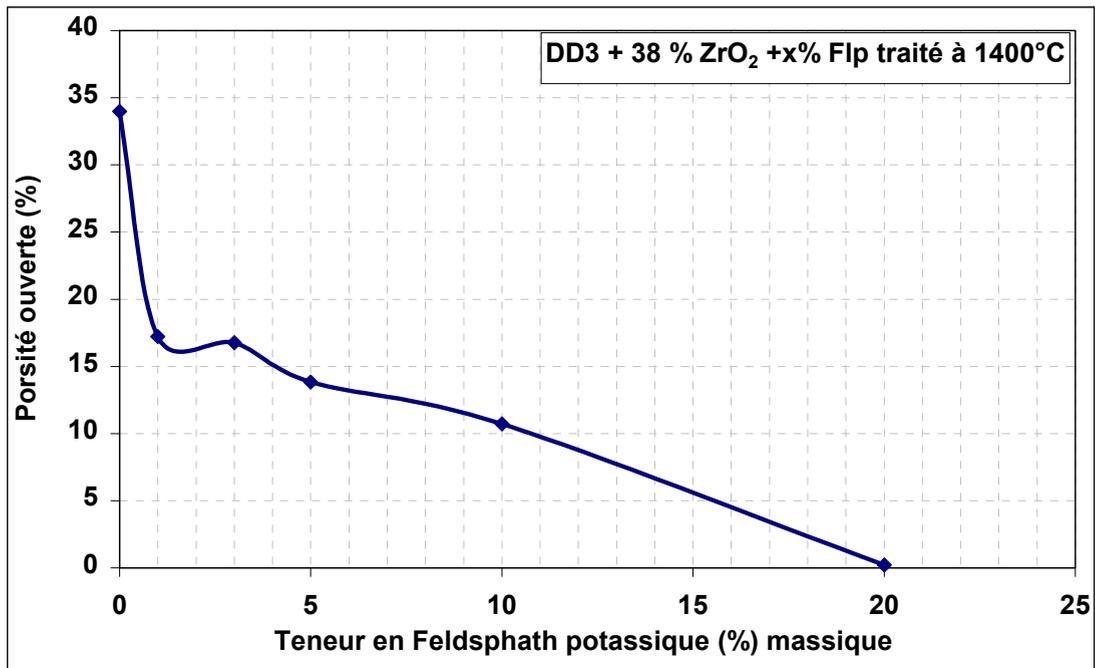


Figure III-29 : Influence de la quantité de feldspath potassique ajouté sur la porosité ouverte d'échantillons 62 % DD3 – 38 % ZrO₂ frittés 2 heures à 1400°C.

Conclusion

L'ajout de zircone aux trois argiles kaolinitiques, particulièrement riches en halloysite, a conduit à la formation de zircon (ZrSiO₄) au-dessus de 1150°C. Celle-ci est facilitée par la présence de traces d'impuretés riches en éléments alcalins et alcalino-terreux et par la finesse de la poudre de zircone utilisée. Les résultats obtenus sont en accord avec un mécanisme de formation impliquant une réaction entre le flux visqueux responsable de la densification et la zircone. La consommation partielle de la silice contenue dans ce flux entraîne la dissolution progressive de la cristobalite préalablement formée. Pour les fortes teneurs en zircone (>20% massique), la diminution de la quantité de flux inhérente à la formation de ZrSiO₄ limite la densification du mélange à haute température.

Après traitement à 1400°C d'un mélange stœchiométrique (38 % en masse de poudre fine de zircone et de 62% en masse d'argile la plus réactive DD3) la cristobalite a totalement disparu et la céramique est constituée exclusivement de zircon, d'une phase vitreuse issue du flux et de mullite. L'ajout du feldspath potassique permet de créer un flux visqueux qui comble la porosité et d'améliorer les propriétés mécaniques des céramiques obtenues.

CHAPITRE IV

IV Propriétés physiques, mécaniques et thermomécaniques des matériaux élaborés

Ce chapitre est consacré aux caractérisations microstructurales, physiques, mécaniques et thermomécaniques des matériaux élaborés. Ainsi, la porosité ouverte, la densité apparente et la densité du squelette seront décrites en fonction des teneurs en zircone et en feldspath potassique et de la température de frittage. L'effet de ces paramètres sur les propriétés mécaniques et thermomécaniques des matériaux élaborés sera également abordé.

IV.1 Propriétés microstructurales et physiques

IV.1.1 Densité

La densité apparente, la densité du squelette et de la porosité ouverte des échantillons ont été déterminées par pesée hydrostatique. Les échantillons caractérisée, avec et sans ajout de ZrO_2 , ont été traités à différentes températures de frittage.

IV.1.1.1 Densité apparente

L'influence de la température de traitement sur la densité apparente (ρ_a) des différentes compositions étudiées est présentée sur la **Figure IV-1**. Dans tous les cas la densité apparente augmente avec la teneur en ZrO_2 et avec la température de frittage.

Ainsi, pour une même teneur en zircone de 5%, la densité apparente passe de 1,95 à 1100°C à 2,85 à 1400°C et pour une teneur de 38 % de zircone, elle évolue dans la même gamme de température de 2.27 à 3.32.

L'augmentation de la densité apparente est due aux effets combinés de la densification et de la densité de la zircone ajoutée (4.65) et/ou du zircon formé. En effet, dans le domaine de température étudié (1100°C à 1400°C), la densification est d'autant plus forte que la température de frittage est élevée.

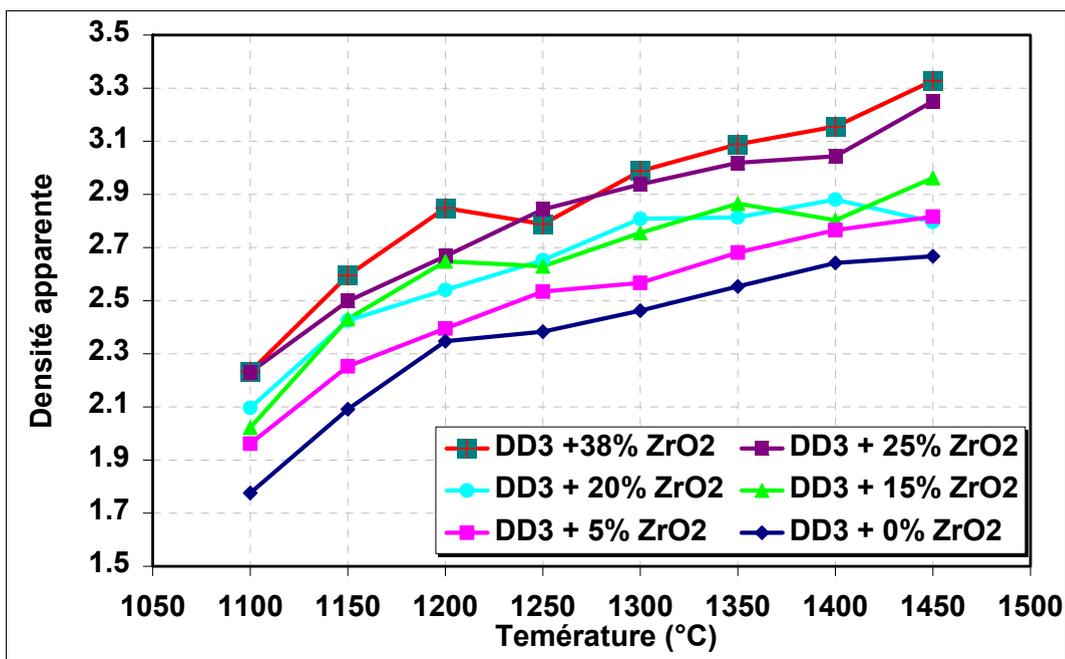


Figure IV-1 : Variation de la densité apparente de l'échantillon DD3 en fonction de la température de traitement et de la teneur en ZrO_2 .

IV.1.1.2 Densité du squelette solide

L'influence de la composition et de la température de traitement sur la densité du squelette solide (ρ_s) est présentée sur la **Figure IV-2**. Cette densité ne prend pas en compte que le volume du solide et des pores fermés. Elle est donc très sensible à la teneur en ZrO_2 pour une même température de frittage et varie très peu avec la température pour des teneurs identiques en ZrO_2 entre 1100°C et 1450°C.

Ainsi à 1350°C ρ_s passe de 3 pour une teneur de 5 % en ZrO_2 à 3.9 pour une teneur de 38 %. Au-dessus de 1400°C, tous les échantillons subissent une diminution de la densité de leur squelette qui pourrait correspondre à une augmentation de la porosité fermée. Cette diminution est d'autant moins marquée que la teneur en ZrO_2 est élevée. La très faible sensibilité à la température de ρ_s pour une teneur donnée en ZrO_2 serait lié au fait que les phases formées sont stables dans le domaine 1200°C – 1400°C et que la formation du zircon ne crée pas de porosité fermée.

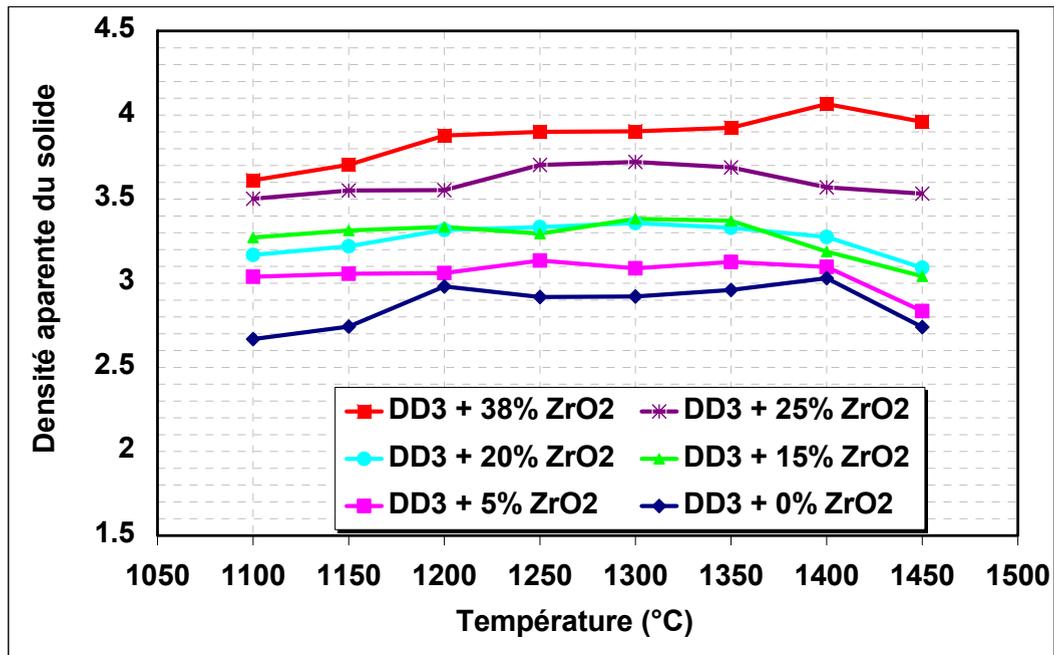


Figure IV-2 : Variation de la densité du squelette solide avec la température et la teneur en ZrO_2 .

IV.1.2 Porosité ouverte

L'influence de la composition et de la température de traitement sur la porosité ouverte (P) de l'échantillon, exprimée en pourcentage volumique, est présentée sur la **Figure IV-3**. On remarque que la porosité ouverte augmente avec la teneur en ZrO_2 par contre, elle diminue quand la température croît.

L'influence de la température s'explique par la densification des échantillons. L'augmentation de la porosité ouverte avec la teneur en ZrO_2 peut s'expliquer par l'intervention de deux phénomènes :

- d'une part, la formation de $ZrSiO_4$ à partir de ZrO_2 et SiO_2 conduit à une contraction du volume de solide qui peut être compensée par l'augmentation du volume poreux (ou par un retrait de la céramique). En effet, les volumes molaires de SiO_2 et ZrO_2 sont respectivement $26,82 \text{ cm}^3/\text{mol}$ et $39,42 \text{ cm}^3/\text{mol}$ alors que celui de $ZrSiO_4$ n'est que de $39,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ceci génère du vide supplémentaire.

- d'autre part, plus la quantité de zircone ajoutée est grande, moins le mélange contient d'argile, source du flux qui comble les pores. Cet effet est amplifié par la formation de $ZrSiO_4$ qui se fait au dépend du flux visqueux.

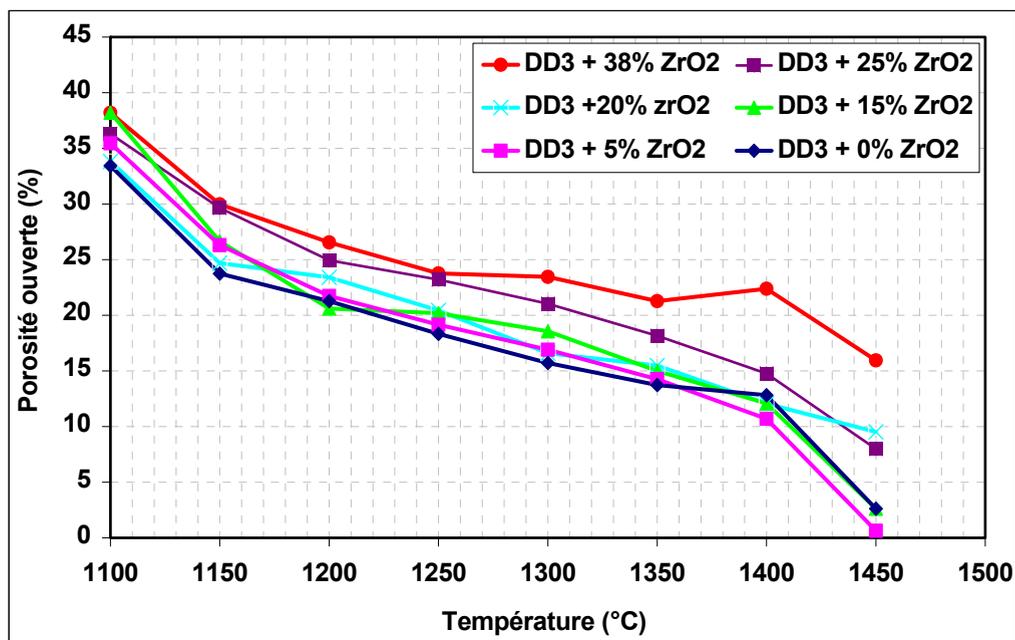


Figure IV-3 : Influence de la teneur en zircone et de la température de traitement sur la porosité ouverte d'échantillons à base de DD3.

IV.2 Propriétés mécaniques

Nous allons nous intéresser à l'influence de paramètres tels que la teneur en ZrO_2 et la température de frittage sur les propriétés mécaniques de certains des matériaux élaborés.

IV.2.1 Résistance mécanique

Pour des raisons pratiques deux méthodes de caractérisation ont été utilisées pour la détermination la contrainte à la rupture. La flexion trois points sur des échantillons en forme de barreaux $50 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$ (**Figure II-6**) et la compression dite "essai brésilien" sur la surface latérale de pastilles cylindrique de 25 mm de diamètre et de 6 mm de hauteur (**Figure II-7**).

IV.2.1.1 Influence de la teneur en ZrO_2 et de la température de frittage

Les **Figures IV-4 et IV-5** regroupent les résultats des essais mécaniques réalisés sur des échantillons à base d'argile DD3 contenant différentes teneurs en ZrO_2 (0 %, 5 % et 38 %) et frittés à différentes températures.

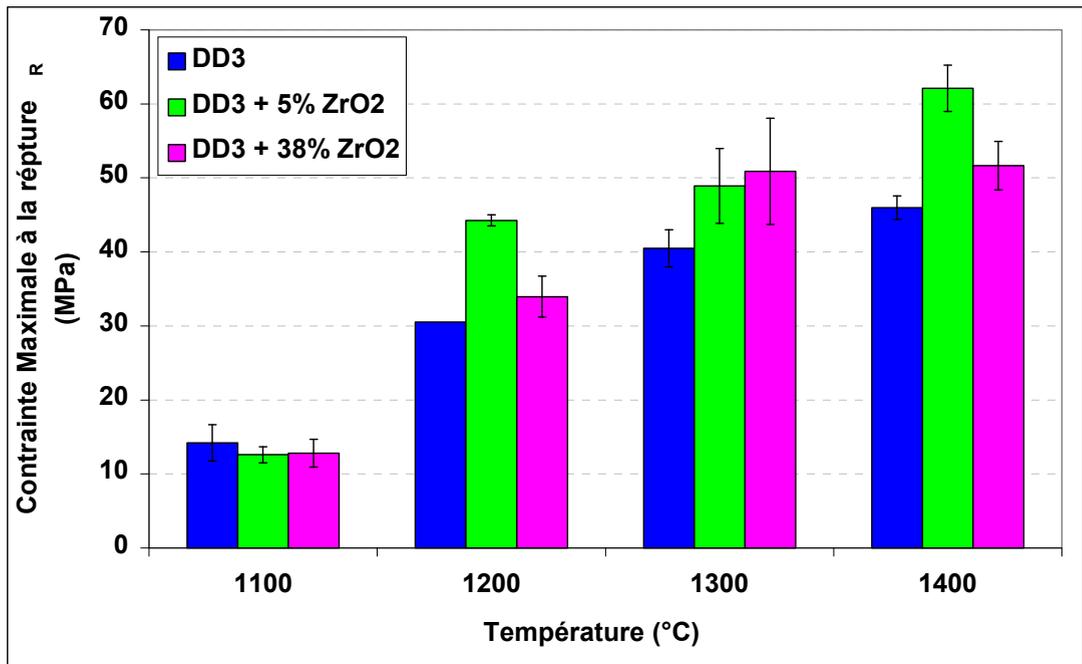


Figure IV-4 : Contraite à la rupture en flexion trois points d'échantillons à base d'argile DD3 pour différentes températures de frittage et teneur en ZrO₂.

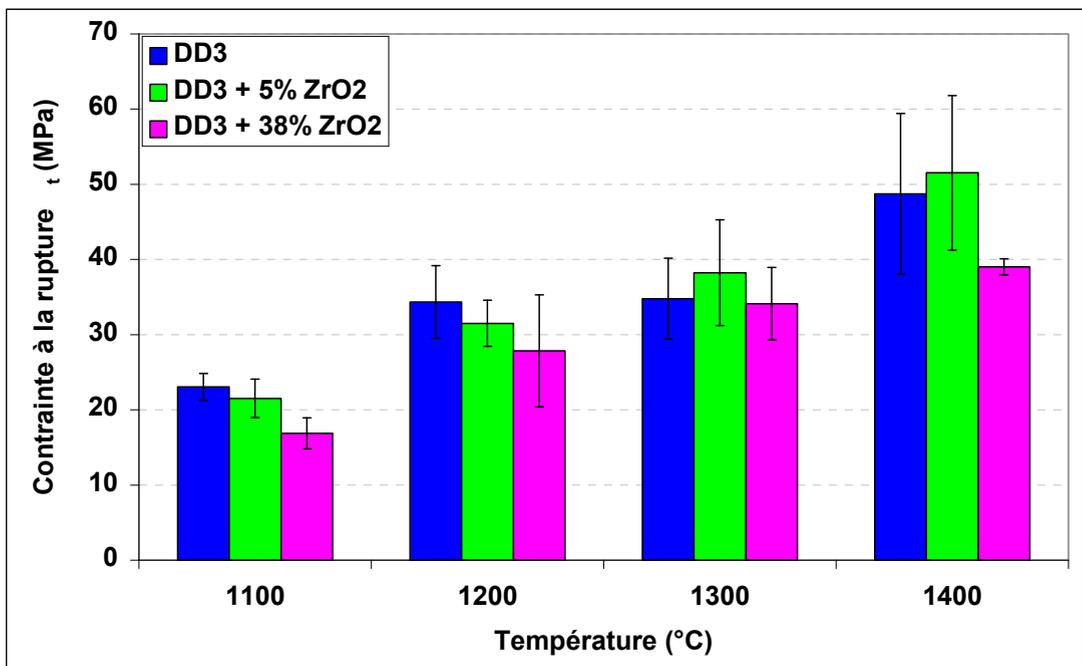


Figure IV-5 : Contraite à la rupture en compression (essais brésilien) d'échantillons à base d'argile DD3 pour différentes températures et teneur en zircone.

Quelle que soit la méthode de caractérisation on remarque que la contrainte maximale dépend de la température et de la teneur en ZrO_2 . Ainsi, pour un frittage à basse température ($1100^\circ C$), la teneur en ZrO_2 a peu d'influence sur la contrainte maximale à la rupture. Pour les températures de frittage plus élevées, on note que pour une même teneur en ZrO_2 , les propriétés mécaniques s'améliorent quand la température augmente, la présence de zircon semble avoir un effet significatif sur la contrainte maximale à la rupture pour une même température de frittage. L'amélioration progressive des propriétés mécaniques observée quand la température croît de $1100^\circ C$ à $1400^\circ C$ est à relier à la densification et à la formation de mullite et/ou du zircon, phases connues pour leurs bonnes propriétés mécaniques [124]. La diminution des propriétés mécaniques avec la teneur en zircon observée pour des températures supérieures à $1300^\circ C$, est à corrélérer au fait que la formation du zircon, qui augmente avec la teneur en zircon, crée, d'une part, de la porosité et, d'autre part, consomme le flux visqueux qui sert de ciment entre les différentes phases cristallisées (mullite et zircon). Il est connu qu'une augmentation de la porosité conduit généralement à une diminution de la résistance à la rupture [125,126].

L'effet de cette porosité est toutefois partiellement compensé par le développement plus important du zircon qui conduit à augmenter la densité du squelette (**Figure IV-7**) et à éviter un effondrement de propriétés mécaniques.

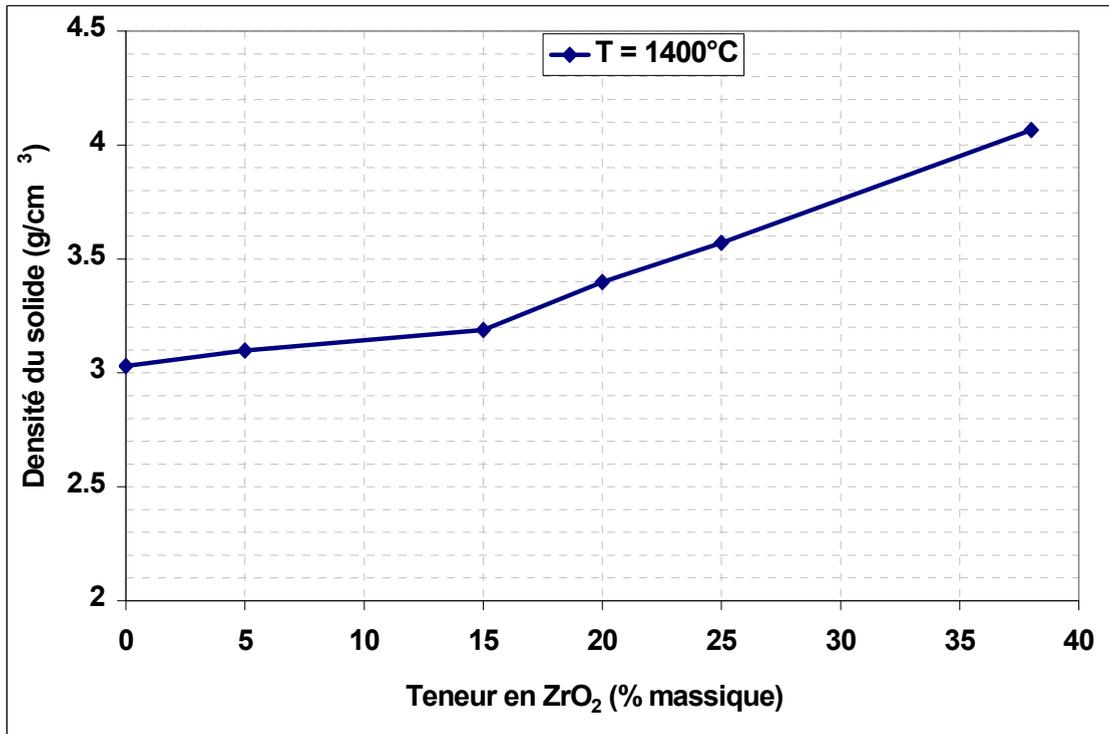


Figure IV-7 : Influence de la teneur en zircon sur la densité du squelette (du solide) d'échantillons à base de DD3 frittés à 1400°C.

IV.2.1.2 Influence de la teneur en feldspath potassique

La **Figure IV-8** présente les résultats des essais mécaniques réalisés sur des échantillons contenant 62 % d'argile DD3 et 38 % de ZrO₂ auxquels ont été ajoutés différentes teneurs en feldspath potassique. A forte teneur (20 %) et à haute température de frittage (1400°C), l'addition de feldspath potassique améliore considérablement les propriétés mécaniques du matériau. Ce pendant, son influence est négligeable pour les températures de frittage et les teneurs plus faibles.

L'amélioration de la contrainte maximale à la rupture observée à haute température de frittage et pour les ajouts importants de feldspath potassique peut être expliquée par la présence d'une abondante phase vitreuse qui permet, sous forme de flux visqueux, à combler à haute température la porosité du matériau.

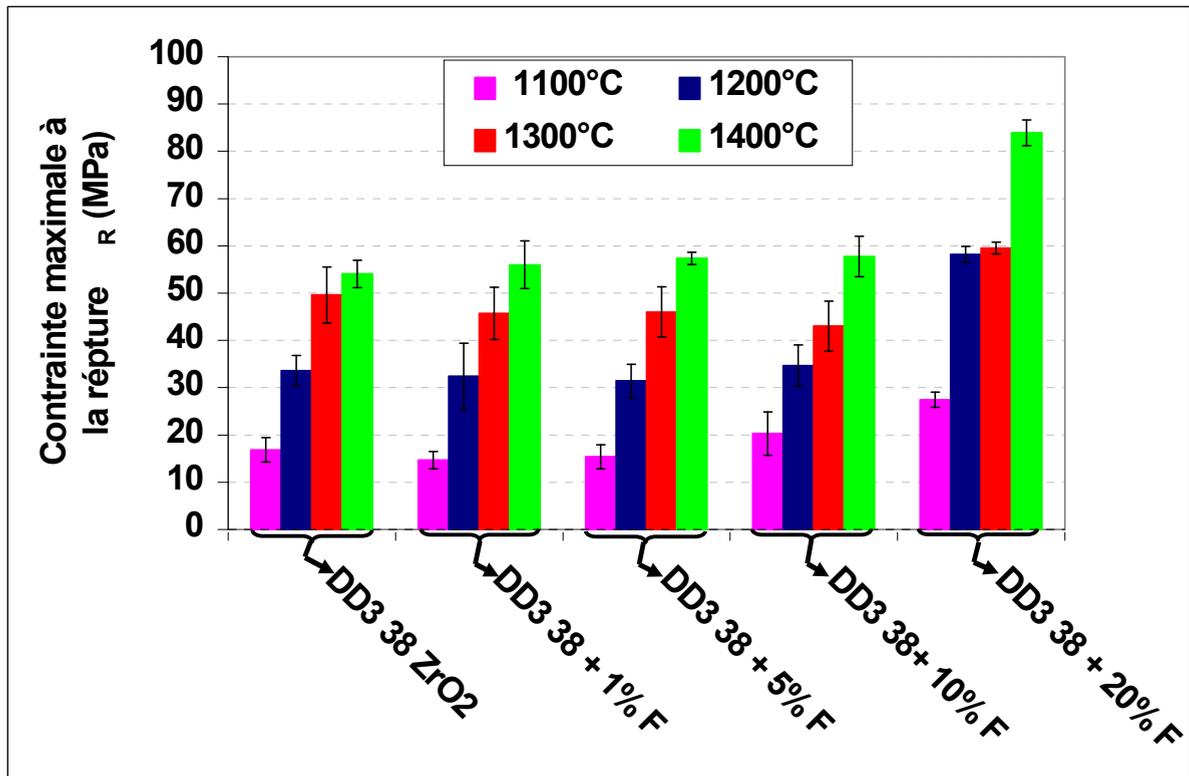


Figure IV-8 : Contrainte maximale à la rupture en flexion 3 points d'échantillons de type 62% DD3 – 38 % ZrO₂ pour différent température de frittage et teneur en feldspath potassique.

IV.3 Propriétés thermomécaniques

IV.3.1 Fatigue thermique par trempage (chocs thermiques)

Soumettre un solide à un choc thermique consiste à le faire passer brutalement de la température initiale T_i à la température finale T_f . Si $T_i > T_f$, le choc est dit descendant. Dans ce cas, le corps se refroidit en évacuant de la chaleur en surface. Ainsi, avant d'atteindre l'équilibre thermique à la température T_f , le corps passe par une période transitoire au cours de laquelle il s'établit un gradient de température entre la surface et le cœur du matériau. La dilatation thermique du matériau fait que la surface de la pièce est alors mise en tension tandis que le cœur est en compression. Dans le cas où $T_i < T_f$ le choc thermique est dit ascendant et c'est le scénario inverse qui se produit.

L'étude réalisée a consisté à soumettre à des chocs thermiques descendants des échantillons frittés à 1400°C en leur subissant des trempes dans l'air ou dans l'eau à partir d'une température comprise entre 100°C et 1350°C. Les échantillons trempés sont ensuite soumis à un test mécanique de compression (essai brésilien) afin de caractériser l'effet du trempage (température et milieu) sur la contrainte à la rupture (σ_t).

IV.3.1.1 Trempe dans l'air

Au cours de leur utilisation les matériaux réfractaires subissent des chocs thermiques plus ou moins sévères et successifs. La **Figure IV-9** regroupe les résultats des essais mécaniques de compression brésilien réalisés sur des échantillons frittés à 1400°C et trempés dans l'air après un recuit à une température comprise entre 1000°C à 1350°C. La valeur de la contrainte à la rupture n'est pratiquement pas affectée par la trempe quelque soit la température de recuit pour les trois compositions.

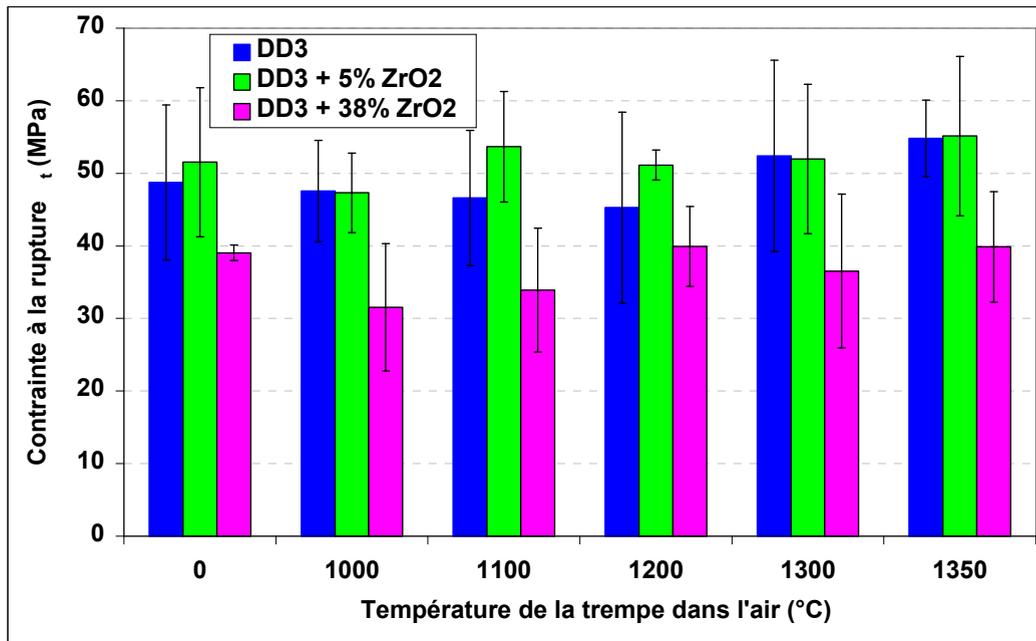


Figure IV-9 : Contrainte à la rupture en compression (essai brésilien) pour des échantillons à base de DD3 frittés à 1400°C ayant subi une trempe dans l'air à partir de différente température de recuit (les échantillons correspondant à une température de 0°C n'ont pas subi de trempe).

La **Figure IV-10** regroupe les résultats des essais mécaniques de compression brésilien réalisés sur des échantillons frittés à 1400°C ayant subit des tests de fatigue thermique sous forme d'une répétition de trempe dans l'air à partir de 1200°C. Il apparait que la répétition des chocs thermiques descendants dans l'air n'affecte pas les propriétés mécaniques des matériaux.

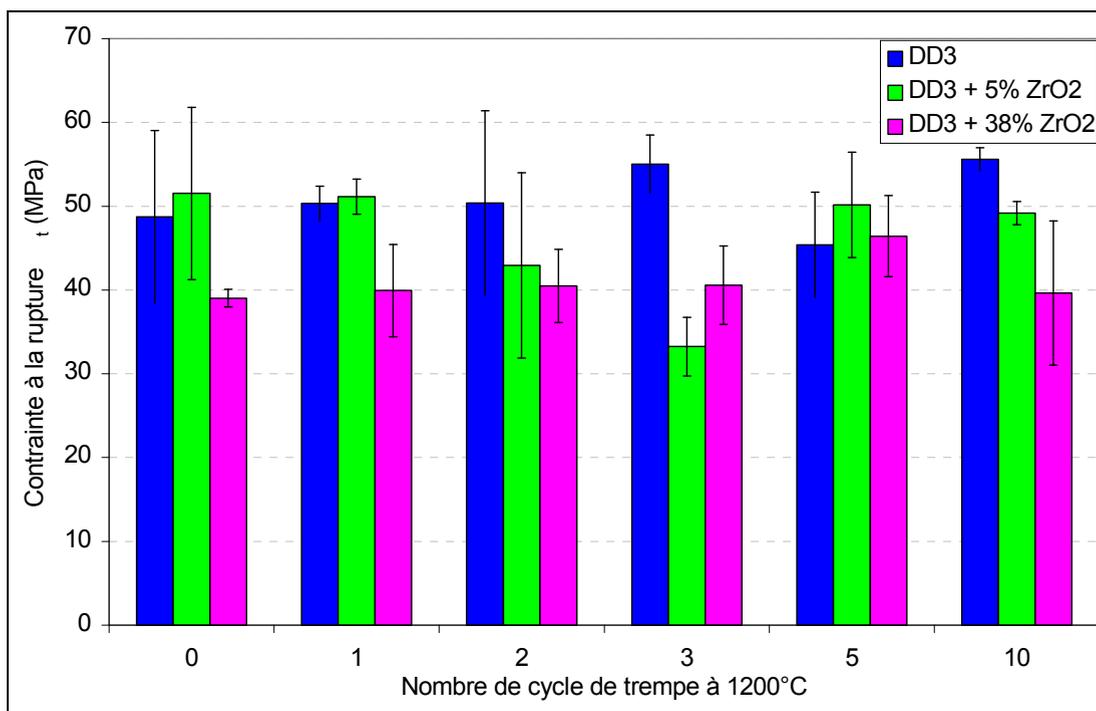


Figure IV-10 : Influence du nombre de trempe à l'air depuis 1200°C sur la contrainte à la rupture en compression (essai brésilien) d'échantillons à base de DD3 frittés à 1400°C .

Tous les matériaux élaborés résistent aux tests de fatigue thermique à l'air. Aucune influence significative de la nature des phases formées lors du frittage n'a pu être mise en évidence par ce type de test.

IV.3.1.2 Trempe dans l'eau

Des tests plus sévères de trempe dans l'eau ont été réalisés. La **Figure IV-11** regroupe les résultats des essais mécaniques de compression brésilien réalisés sur des échantillons sans et avec ZrO₂ (0 %, 5 % et 38 %), frittés à 1400°C et trempés dans l'eau à partir d'une température comprise entre 100°C et 1000°C.

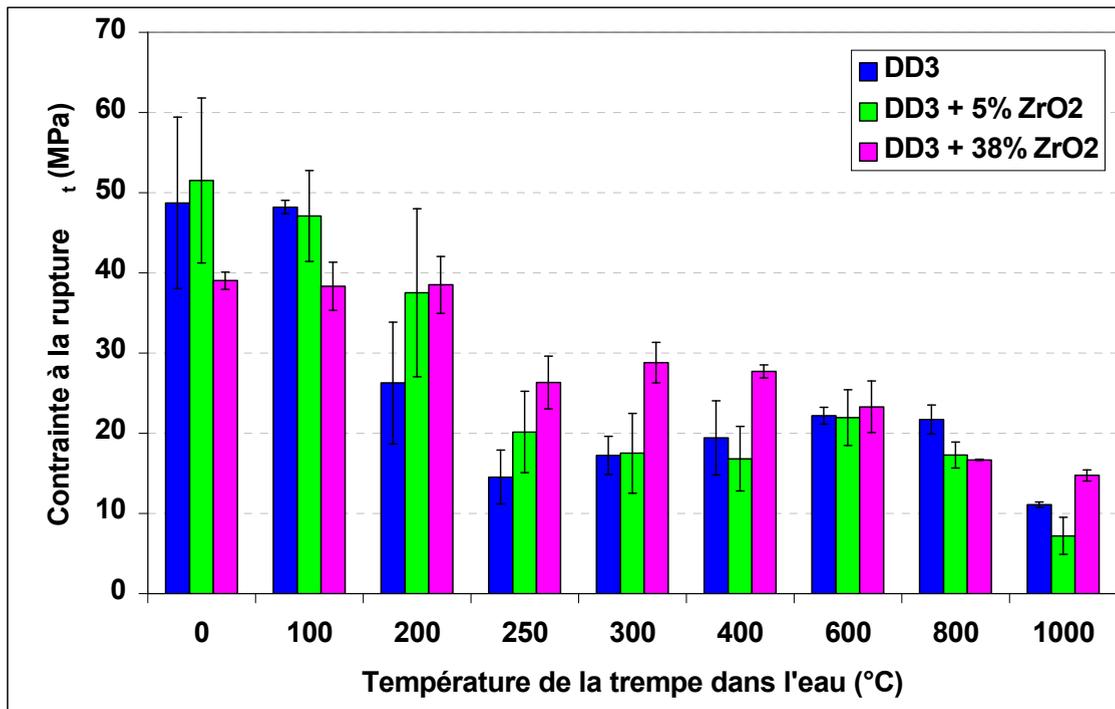


Figure IV-11 : Contrainte à la rupture en compression (essai brésilien) d'échantillons à base de DD3 frittés à 1400°C trempés à partir de différente température.

Sans chocs thermiques, la valeur de la contrainte à la rupture en compression est comprise entre 40 et 50 MPa pour les trois teneurs en zircone étudiées. Pour les échantillons contenant 38 % massique de ZrO_2 , cette contrainte n'est pas modifiée par une trempé dans l'eau tant que la température initiale ne dépasse pas 200°C. Après une trempé à partir de 250°C, la contrainte à la rupture diminue pour atteindre 26 MPa, soit une diminution d'environ 35% par rapport à la valeur initiale. La contrainte à la rupture en compression après trempé dans l'eau est pratiquement la même quelle que soit la température de départ entre 250°C et 600°C. Au dessus de cette température, on note une légère diminution de σ_t qui n'est plus que de 15 MPa à 1000°C.

Pour les échantillons de type 95 % massique DD3 - 5 % massique ZrO_2 , la valeur de la contrainte à la rupture en compression est presque stable indépendante de la température à partir de la quelle la trempé a été réalisée quand celle-ci n'excède pas 200°C et à 250°C, σ_t subit une chute brutale de 51 MPa à 20 MPa, soit une diminution de 60% de la valeur initiale. Au-delà de 250°C, la contrainte varie légèrement avec la température de trempé.

Les échantillons constitués uniquement de l'argile DD3 ont le même comportement que ceux de type 95 % DD3 + 5 % ZrO₂. Là encore la contrainte à la rupture chute brutalement quand la température à partir de laquelle la trempe est réalisée passe de 200°C à 250°C ; elle passe de 48 MPa à 16 MPa, soit une diminution de 66 %.

Ces résultats montrent que l'échantillon contenant 38 % de ZrO₂ a une bonne résistance aux chocs thermiques. Ceci est probablement lié à leur faible quantité de phase vitreuse et à leur porosité importante. La porosité qui limite la résistance à la rupture intrinsèque de ces céramiques à température ambiante, permet en contre partie de bloquer la propagation des fissures générées par les différentiels de dilatation induits par les chocs thermiques (**Figure IV-12**). Ces résultats sont en accord avec la théorie de Hasselman [127,128].

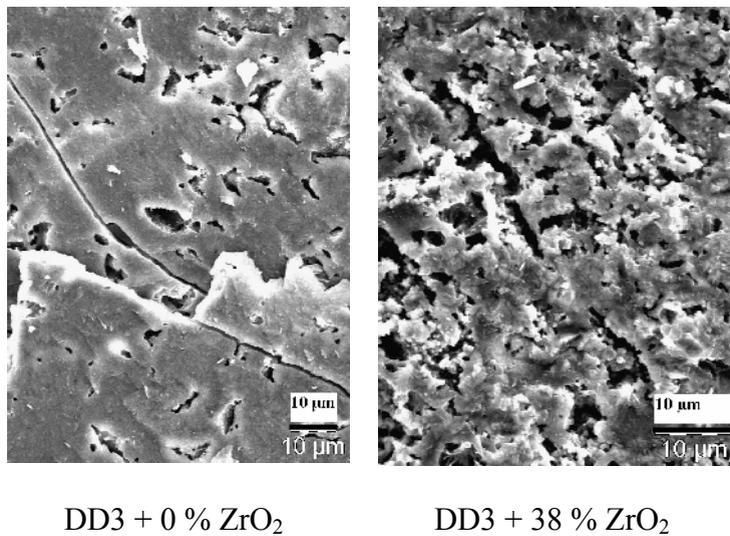


Figure IV-12 : Microstructure des surfaces de rupture d'échantillons frittés à 1400°C et trempés dans l'eau à partir d'une température de recuit de 200°C.

IV.3.2 Module d'Young (E)

IV.3.2.1 Effet de la teneur en ZrO_2 sur la variation en température du module d'Young

La **Figure IV-13** présente l'évolution de, du module d'Young de la température ambiante jusqu'à $1350^\circ C$, déduit des analyses par échographie ultrasonores réalisée sur des échantillons frittés à $1400^\circ C$ et contenant différentes teneurs en ZrO_2 .

Quelle que soit la teneur en zircone, les échantillons présentent une évolution du module d'Young en plusieurs étapes. La première est caractérisée par une valeur presque constante et d'autant plus élevée que le matériau est riche en zircone. La deuxième étape correspond à diminution progressive du module d'Young apparent du matériau liée au ramollissement de la phase vitreuse elle débute à une température d'autant plus élevée que la teneur en ZrO_2 de l'échantillon est faible. La troisième étape, observée seulement pour les deux échantillons les plus pauvres en zircone, correspond à une chute brutale de E. Elle intervient à plus haute température pour l'échantillon contenant de la zircone (Cette décroissance est une propriété intrinsèque de tous les matériaux élastiques).

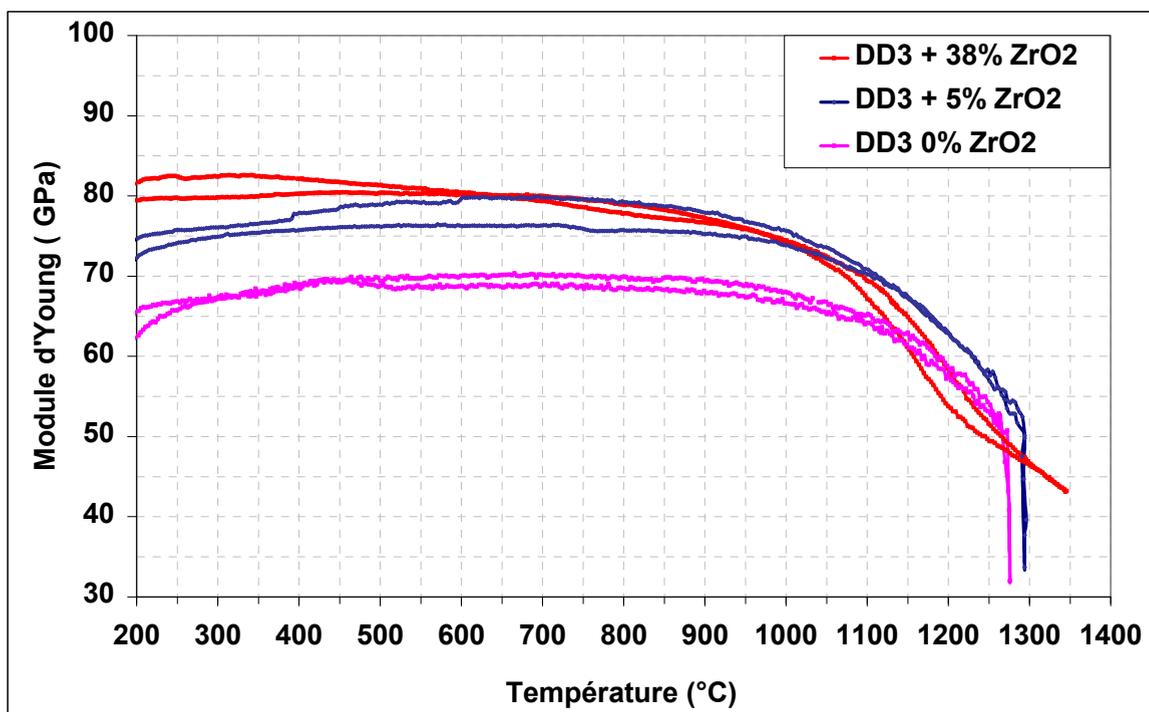


Figure IV-13 : Variation du module d'Young en fonction de la température d'échantillons contenant différentes teneurs en ZrO_2 , frittés à $1400^\circ C$ pendant 2 heures.

L'absence de la chute brutale de E à haute température dans le cas de l'échantillon contenant 38 % de ZrO_2 est à relier à la faible quantité de flux présent dans cet échantillon, elle suggère qu'il existe un chemin ou l'onde acoustique peut se propager sans traverser le flux devenu liquide à haute température ; c'est à dire que le flux n'est plus en quantité suffisante pour entourer tous les grains cristallisés.

La **Figure IV-14** représente l'évolution du module d'Young E de deux échantillons de type 62 % DD3 + 38 % ZrO_2 frittés, l'un à 1400°C pendant deux heures et l'autre fritté à 1250°C pendant 5 min. On remarque qu'il y a une différence significative entre les deux échantillons. Cette différence est due, d'une part, à la densification plus marquée de l'échantillon fritté à 1400°C et, d'autre part, à la quantité plus importante des phases cristallisées formées (mullite et zircon). Ainsi, l'échantillon le plus densifié et contenant la plus grande quantité de mullite et de zircon a le module d'Young le plus élevé [124,129,130].

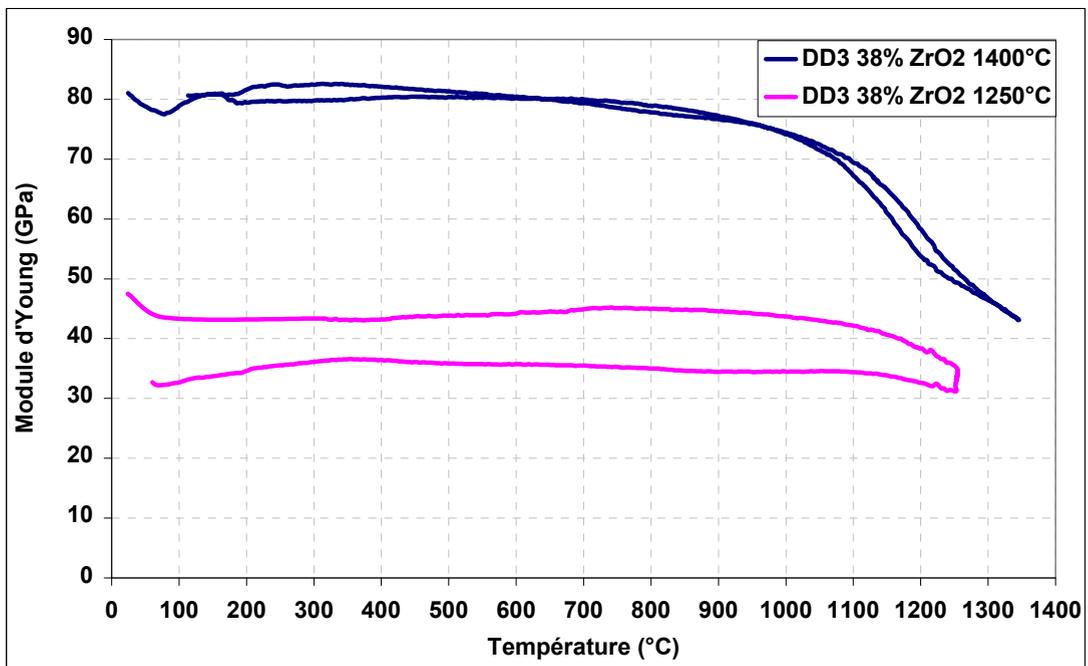


Figure IV-14 : Effet de la densification et de la formation du zircon sur l'évolution du module d'Young pendant un cycle thermique.

IV.3.2.2 Effet de la teneur en feldspath potassique sur le module d'Young

La **Figure IV-15** représente la variation de E en fonction de la température pour des échantillons contenant teneurs différentes en feldspath potassique.

Les variations du module d'Young sont similaires pour les trois échantillons étudiés ; elles se caractérisent par une valeur presque constante allant de la température ambiante à 1150°C suivie d'une chute brutale. Il est à noter que E est d'autant plus grand que la teneur en feldspath potassique est élevée : 76 GPa pour 5 % de feldspath potassique et 103 GPa pour 20%.

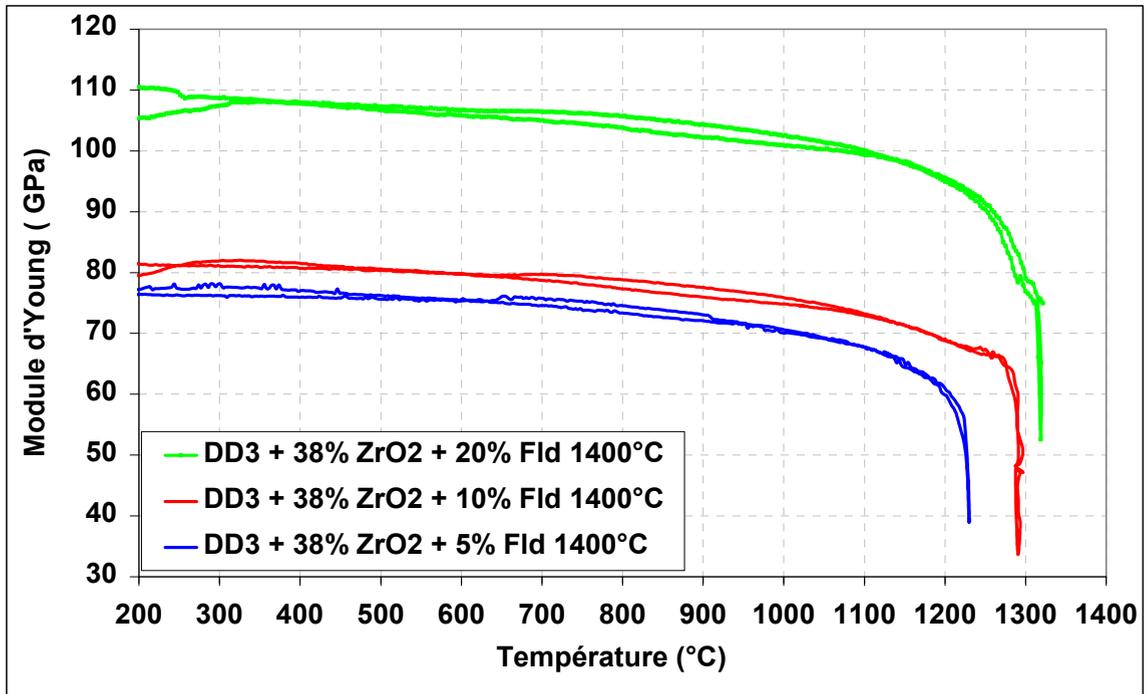


Figure IV-15 : Variation avec la température du module d'Young d'échantillons de type 62 % DD3 – 38 % ZrO₂ frittés à 1400°C pendant 2 h en présence de différentes teneurs en feldspath potassique.

La chute brutale de E caractérise l'apparition d'un flux à faible viscosité en quantité abondante. Le comportement particulier de l'échantillon contenant un ajout de 20 % feldspath

potassique pourrait être dû au fait que cette phase constitue un réseau percolant au sein du matériau.

Le flux visqueux issu du feldspath potassique en favorisant la densification (diminution de la porosité ouverte) améliore considérablement la résistance mécanique à l'ambiante des produits (**Figure IV-16**).

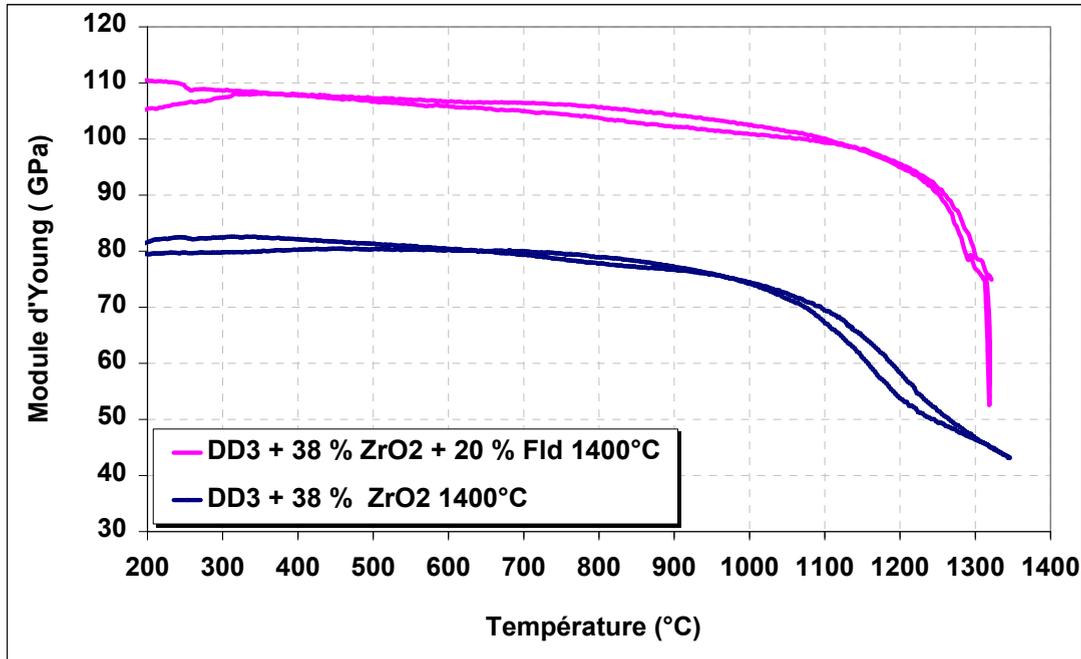


Figure IV-16 : Influence de l'ajout de feldspath potassique sur l'évolution du module d'Young d'échantillons du type 62 % DD3 –38 % ZrO2 pendant un cycle thermique.

Les lois proposées dans la littérature pour relier le module d'Young d'un matériau céramique à l'évolution de sa porosité sont très nombreuses [131]. Tous ces modèles permettent de décrire la diminution de ce module lorsque le taux de porosité n'excède pas 15%. Pour des valeurs de porosité supérieure, des lois de type puissances, paraboliques ou exponentielles sont généralement employées. Ainsi, la loi exponentielle modifiée proposée par Pabst et al [132] a été validée comme étant le modèle le plus représentatif de la décroissance du module d'Young de matériaux céramiques (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC et Si_3N_4) présentant des taux de porosité compris entre 0 et 50 % [133].

La Figure IV-17 montre la variation de E avec le taux de la porosité ouverte pour des échantillons de type 62 % DD3 - 38 % de ZrO_2 +X % de feldspath potassique (X=5, 10 et 20 %) frittés à 1400°C pendant 2 h.

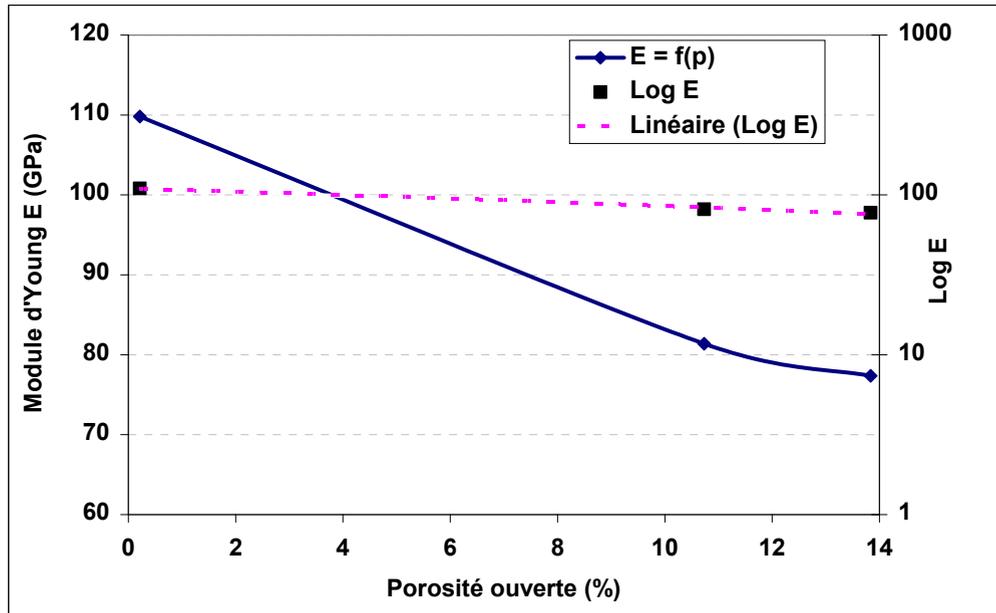


Figure IV-17 : Variation avec la porosité ouverte du module d'Young à 20°C d'échantillons de type 62 % DD3 - 38 % de ZrO_2 +X % de feldspath potassique frittés à 1400°C

Conclusion

A partir des résultats des caractérisations microstructurales physiques, mécaniques et thermomécaniques des matériaux céramiques préparés on peut conclure que :

- la porosité ouverte, la densité apparente des céramiques et la densité des squelettes augmentent avec l'ajout de ZrO_2 pour une température de traitement thermique donnée. De même il apparaît que pour une teneur donnée en ZrO_2 la densité apparente et la densité des squelettes augmentent avec la température de traitement alors que la porosité ouverte diminue ;

- l'ajout de feldspath potassique permet de réduire la porosité ouverte ;

- les contraintes à la rupture en flexion et en compression augmentent avec l'ajout de ZrO_2 et avec la température de frittage ;

- l'ajout de feldspath potassique a peu d'effet sur les contraintes à la rupture à température ambiante tant que la quantité ajoutée ne dépasse pas 10 %. En revanche, le module d'Young à température ambiante augmente avec la teneur en feldspath potassique ;

- le taux élevé de rigidité des matériaux augmente avec la teneur en feldspath potassique ;

- le taux élevé de la porosité ouverte, présent dans les matériaux où la phase vitreuse a fortement réagi avec ZrO_2 pour former du zircon, conduit à une bonne résistance aux chocs thermiques des matériaux ;

- le module d'Young E à basse température augmente avec la teneur en ZrO_2 . L'augmentation de cette teneur en conduisant à la formation d'une phase de grande stabilité à haute température, $ZrSiO_4$, et à la diminution de la quantité de flux visqueux permet d'obtenir des matériaux dont les propriétés élastiques ne sont pas totalement dégradées à $1300^\circ C$.

Conclusion générale

Les besoins en matériaux pour des applications à hautes températures présentant une certaine résistance aux agressions chimiques et à faible coût de revient ont conduit à étudier la possibilité de développer des matériaux à partir des matières premières locales kaolinitiques et de zircone commerciale.

C'est dans ce cadre que les travaux décrits dans cette thèse ont été consacrés à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux obtenus par addition de zircone à trois argiles kaolinitiques algériennes, provenant des gisements de Djebel Debbagh et référencées DD1, DD2 et DD3, en vue de l'obtention d'une céramique constituée de mullite et de zircon après frittage.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les matières premières utilisées ; à savoir les argiles et les zircons . Ainsi, à partir des différentes analyses et de la comparaison de leurs résultats avec ceux obtenus pour un kaolin de référence (KGa-2), il est apparu que les argiles DD1, DD2 et DD3 sont plus proches de l'halloysite (2SiO_2 , Al_2O_3 , $4\text{H}_2\text{O}$) que d'une kaolinite mal-cristallisée (2SiO_2 , Al_2O_3 , $2\text{H}_2\text{O}$) et que l'argile DD3 est plus riche en alcalins, alcalino-terreux et métaux de transition (K, Ca, Fe, Mn) que les argiles DD1 et DD2. Les zircons utilisés ZrO_2 (F) et ZrO_2 (A) sont très pure ($> 99.99\%$) et ont une taille moyenne des particules différente : la poudre F est plus fine ($D_{50} = 0.5 \mu\text{m}$) que celle référencée A ($D_{50} = 15 \mu\text{m}$).

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'étude du frittage réaction des différents mélanges argile/zircone. Ainsi, il a été montré que l'addition de zircone aux trois argiles conduit à la formation du zircon (ZrSiO_4) au-dessus de 1150°C . Celui-ci reste thermiquement stable jusqu'à 1550°C . La quantité de zircon formé augmente avec la teneur en ZrO_2 . Cette formation est favorisée par la présence des impuretés (K, Ca, Fe, Mn) dans l'argile et par la finesse de la zircone. La disparition complète de la cristobalite est obtenue pour un mélange contenant 62 % en masse d'argile kaolinitique la plus réactive (DD3) et 38% en masse de zircone la plus fine après un frittage à 1400°C pendant 2 heures.

La formation du zircon est accompagnée par le développement d'une porosité ouverte qui augmente avec la teneur en ZrO_2 . Cette porosité atteint 33 % pour un ajout de

38% en masse de ZrO_2 . Après 2h de frittage à 1400°C d'un mélange de 38 % en poids de poudre de zircon fine et 62 % en poids d'argile DD3, la céramique obtenue est constituée de zircon, de mullite, de petites quantités de phase vitreuse et de zircon résiduelle avec un taux de porosité ouverte élevé. L'ajout de 20 % de feldspath potassique (fondant) permet d'obtenir des céramiques exemptes de porosité ouverte et denses..

Les essais mécaniques ont révélés que la contrainte à la rupture en flexion ou en compression, à température ambiante, augmente avec la teneur en zircon dans la céramique. Les échantillons les plus poreux ont une bonne résistance aux chocs thermiques aussi bien dans l'air que dans l'eau.

L'ensemble des observations réalisées est compatible avec un mécanisme de formation du zircon impliquant une réaction à haute température entre le flux riche en silice, par ailleurs responsable de la densification, et les particules de zircon. La consommation progressive de la silice contenue dans ce flux est compensée par une dissolution progressive de la cristobalite formée pendant le traitement thermique. Pour des teneurs en zircon supérieures à 20 % en masse, la diminution de la quantité du flux, due à la plus faible quantité de l'argile présente dans le mélange, conduit à une limitation de la densification compensée par un accroissement de la porosité.

En l'état des résultats obtenus, c'est surtout les produits les plus poreux qui sont susceptibles d'applications à court terme. Leur stabilité chimique suggère de les utiliser comme un support pour les membranes de filtration en milieu agressif (acide ou basique). Par ailleurs leur stabilité thermique élevée et à leur grande résistance aux chocs thermiques permettent d'envisager des applications dans le domaine des revêtements des fours de cuisson fonctionnant au-dessous de 1250°C.

Références

- [1] G. Aliprandi, "Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques", Ed. SEPTIMA, Paris, P. 238 (1979).
- [2] Association Internationale Pour l'Étude des Argiles, Newsletter n°32, February (1996).
- [3] M. W. Barsoum, "Fundamentals of Ceramics", First published in 1997 by Mc Graw-Hill, p. 1–576 (2003).
- [4] J. L. Chermant, "les Céramiques thermomécaniques", Pres. De CNRS, p. 20-40 (1989).
- [5] M. Chaupi, "Technique de l'ingénieur", A. 20 10, p. 1-9 (1996).
- [6] D. W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering", Ed by Marcel Dekker, Inc. New York, (1992).
- [7] A. Bouchet, A. Meunier et P. Sardini, "Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X", Bulletin Elf Exploration Production, Mémoire 23, p. 136, Pau, (2000).
- [8] S. Caillere, S. Henin et M.Rautureau, "Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques (Tome 1)", Ed. Masson, p. 184, Paris, (1982).
- [9] A. Baron, A. Bernard, F.X. Deloye, J. Louvrier, J. Millet, R. Sierra et I. Voinvith, "L'analyse minéralogique des sols argileux". Ed Eyrolles, Paris (1971).
- [10] D.L. Bish and R. Von Dreele, Clays Clay Miner., vol. 37, p. 289-296, (1989).
- [11] L. Pauling, "Nature de la liaison chimique". Paris : Presses Universitaires de France, (1949).
- [12] T. Wieckowski and A. Wiewova, Clays Clay Miner., vol. 24, p. 219-223, (1976).
- [13] M. Zamma, Thèse de doctorat de l'Université de Nancy, (1984).
- [14] W.M. Carty, Am. Ceram. Soc. Bull., vol. 78, n°8, p. 72-76, (1999).
- [15] E. Michael, CRC Press p 62-67 (29octobre 2003).
- [16] V.A. Drists et C. Tchoubar, Springer-Verlag, pp. 371, Berlin, (1990).
- [17] J. Konta, Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics, Handbook of Ceramics, Monograph 1.1.3, Freiburg : Verlag SchmidGmbH, Interceram, vol. 28, n°1, p. 1-6, (1979).
- [18] Y. Lvov, R. price, B. Gaber and I. Ichinose, Colloids and surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects.,. 198-200, p 375-382, (2002)
- [19] T. Bates, F. Hildebrand and A. Swineford, Am. Mineral. Vol 35, p 463, (1950).

- [20] B. Singh and R. Gilkes, *Clays Clay Miner.* Vol 40, p 212, (1992).
- [21] S. Baral, S. Brandow and B. Gaber, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 116, p 29, (1994).
- [22] G. Tari, I. Bobos, C. Gomes and J. Ferreira, *J. Colloid Interfaces Sci.*, Vol 210, p 360, (1999).
- [23] B. Marjorie, D. Patrick and D. Norberto, *C. R. Geoscience* 336, 789–798, (2004).
- [24] Didier Bernache-Assollant, “Chimie-Physique du Frittage”, Ed HERMES, P 165, (1993).
- [25] Gabril Varga, *Epitôanyag* 59, szám 1, p 6-9, (2007)
- [26] E. Joussein, S. Petit and B. Delvaux, *Applied Clay Science* xx, xxx-xxx, p 1-8 (2006).
- [27] G.W. Brindley and G. Brown, *Mineralogical Society, Monograph n°5*, 323 (1980)
- [28] G. Artioli, M. Bellotto and A. Gualtieri, A. Pavesse, *Clays. Clay. Miner.*, Vol 43, No, 4, P 438-445, (1995).
- [29] D. N. Hinckley, *Proc. 11th Nat. Conf. on clays and clay miner.*, Ottawa, P 229-235, (1962).
- [30] M. Chmielova and Z. Weiss, *Appl. Clay Sci.*, Vol, 22 p 65– 74, (2002).
- [31] B. Tchoubar, A. Plançon, J. B. Brahim, C. Clinard and C. Sow, *Bull Mineral.*, 105, 477-491 (1982).
- [32] J. M. Amigo, J. Bastida, A. Sanz, M. Signes and J. Serrano, *Appl. Clay Sci.*, Vol 9, P 51-69, (1994).
- [33] M. Slaughter and W.D. Keller, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 38, p. 703-707, (1959).
- [34] B. Sonuparlak and M. Sarikaya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 837-42 (1987).
- [35] R. Roy, M. Droy and E.E. Francis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[6] 198-205 (1955).
- [36] R. Pampuch, IXTH CONFERENCE ON THE SILICATE INDUSTRY (143; 1968; Budapest). *Proceedings*, (1968).
- [37] F. Toussaint, J.J. Fripiat and M.C. Gastuche, *J. Phys. Chem.*, vol. 67, p. 26-30, (1963).
- [38] S. Lee, Y.J. Kim and H.S. Moon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2841-48 (1999).
- [39] J. J. Comer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 [11] 561-63 (1961).
- [40] J. H. Chesters, *Published by the Iron and steel Institute, London*, p. 262 (1973).
- [41] D.X. Li. And W. J. Thomoson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [10] 2328-87 (1991).
- [42] M. Lemaître, Bulens and B. Delman "International Clay Conference" (1975; Wilmette, IL), *proceedings by J./ ed. by S. W. BAILEY. Wilmette, IL: Applied Publishing*, p. 539-544, (1976).
- [43] B. Sonuparlak, M. Sarikaya and I. Askay, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, p. 837-842, (1987).

- [44] K. Srikrishna, G. Thomas, R. Martinez, M.P. Corral, S. De Aza and J.S. Moya, *J. Mater. Sci.*, vol. 25, p. 607-612, (1990).
- [45] I.W.M. Brown, K.J.D. Mackenzie, M.E. Bowden and R.H. Meinhold, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68, p. 298-301, (1985).
- [46] K. Okada, N. Otsuka and J. Osaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, p. 251-253, (1986).
- [47] A. Gualtieri, M. Belloto, G. Artioli and S.M. Clark, *Phys. Chem. Miner.*, vol. 22, p. 215-222, (1995).
- [48] J. Sanz, A. Madani, J.M. Serratos, J.S. Moya and S. Aza, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, p. 418-421, (1988)
- [49] J.A. Pask and A.P. Tomsia, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, p. 2367-2373, (1991).
- [50] S. Lee, Y.J. Kim and H.S. Moon, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, p. 2841-2848, (1999).
- [51] K. Okada and N. Otsuka, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, p. 652-656, (1986).
- [52] J. Lemaitre, A.J. Léonard and B. Delmon, *Bull. Mineral.*, vol. 105, p. 501-507, (1982).
- [53] G.W. Brindley and M. Nakahira, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, p. 311-314, 319 -324, (1959).
- [54] H. Yamada and S. Kimura, *Yogyo Kyokaishi*, vol. 70, p. 87-93, (1962).
- [55] A. Weiss, J. Range and J. Russow. "International Clay Conference" (1969 ; Tokyo), proceedings by J./ ed. by L. HELLER. Jerusalem : Applied Publishing vol. II, p. 34-37, (1970).
- [56] A.K. Chakravorty and D.K. Ghosh, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 61, p. 170-173 (1978).
- [57] A.K. Chakravorty and D.K. Ghosh, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, p. 1401-1406, (1991).
- [58] A.J. Leonard, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 60, p. 37-43, (1976).
- [59] H.J. Percival, J.F. Duncan and P.K. Foster, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, p. 57-61, (1974).
- [60] S. Mazumar and B. Mukherjee, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, p. 610-612, (1983).
- [61] C. Liuk, G. Thomas, A. Caballero, J.S. Moya and S. DE Aza, *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 42, p. 489-495, (1994).
- [62] F.J. Klug, S. Prochazka and R.H. Doremus, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, p. 750-759, (1987).
- [63] F.J. Klug, S. Prochazka and R.H. Doremus, *Al₂O₃-SiO₂ phase diagram in the mullite region, Ceram. Tr., 6 ; Mullite and mullite matrix composites* / ed. par R. F. Davis, J.A. Pask and S. Somiya, *Am. Ceram. Soc.*, OH, p. 15-43, (1990).
- [64] S.T. Lundin, Stockholm : Almquist and Wiksell, (1959).

- [65] Joint Meeting Of The British Ceramic Society And The Society Of Glass Technology (1963; Cambridge) Reaction between mullite and glassy phase in porcelains / ed. par K. H. Schuller, (1963).
- [66] C.Y. Chen, G.S. Lan and W.H. Tuan, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 20, 2519-25 (2000)
- [67] F. Thevenot, "Céramiques Composites A Particules, Cas Du Frittage-Réaction " Ed. SEPTIMA, Paris, P. 42 (1992)
- [68] Y. Jorand, Thèse d'état, INSA, Lyon, France (1991).
- [69] P.P. Budnikov, A.A. Litvakovskii, and D. A. Nauk, *Soc Scic Stud Rel.*, Vol. 106, p 267-70 (1956).
- [70] Hancher and Hoskin, *Minéral. Geochem.*, 53, 500 (2003).
- [71] Jean-Marie Hausonne., James L.Barton., Paul. Bowen and Claude Paul Carry "Traité Des Matériaux -16 - Céramiques et Verres" p 23, (2005).
- [72] A. Harabi, PhD thesis, Manchester (1990).
- [73] N.L. Bowen and J. W. Grrig, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 7, [4] P 238-254, (1924).
- [74] N.L. Bowen, J. W. Greig, E. G. Zieg and J. Wach, *C. R. Acad. Sci.*, -14, P 183-186 (1924).
- [75] N.A. Toropov, F. Ya. Galakhov and *Uch. Zap. Kazan. Gos. Univ*, No 1, 8-11, (1958).
- [76] S. Aramak abd R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 45, P 229-242, (1962)].
- [77] T. Horibe and S. Kuwabara, *Bull. Chem Soc. Jpn.*, Vol 40, P 972-975, (1967).
- [78] I.A. Aksay and J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 58, P 507-512, (1975).
- [79] M.D. Sacks and J. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 65, P 60-64, (1982).
- [80] P.C. Dokko, K.S. Mazdiyasnî and J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 60, P 150-156, (1977).
- [81] R.F. Davis, I.A. Aksay and J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 55, P 525-531, (1972).
- [82] W.M. Kriven and J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 66 [6], P 649-655, (1983).
- [83] B.L. Metacalfe and J.H. Sant, *J. Br. Ceram. Soc.*, Vol 74, P 193-196, (1975).
- [84] K. S. Mazdiyasnî and L. B. Bowm, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 55, P 548-552, (1972).
- [85] S. Kanzaki and H. Tabata, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 68 C6-C7, (1985).
- [86] P.L. Studt and R. M. Fulrath, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 45, P 182-186, (1962).
- [87] F.J. Klug, S. Prochazka and R. H. Doremus, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 70, P 750-759, (1987).
- [88] W. C. Butterman and W. R. Foster, *Am. Miner.*, Vol 52, P 880-885, (1967).
- [89] A. A. Litvakovskii, P. P. Bundnik and D. A. Nauk, *Society For The Scientific Study of Religion* , Vol 106, P 267-270, (1956).

- [90] G. Cizeron, "Le Frittage Sous Son Aspect Physico-Chimique" Extrait de l'industrie Céramique, France (1968-1971-1972-1973)
- [91] J. Surugue, 'Techniques Générales du Laboratoire de Physique', Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris France, (1976).
- [92] H. Schneider and A. Majdic, *Ceramurgia. International*, Vol 5, P 31-36, (1979).
- [93] J. Frenkel, *J. Phys. (USSR)*, vol. 9, p. 385-391, (1945).
- [94] M.O. Prado and E.D. Zanotto, *C. R. Acad. Sci, Chimie*, vol. 5, n°11, p. 773-786, (2002).
- [95] W.D. Kingery and H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, 'Introduction to ceramics', London: John Wiley & Sons Inc, P, 1032, (1976).
- [96] G.W. Scherer and D.L. Bachman, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 60, n°5-6, P 239-243. (1977).
- [97] N. DOLET, Thèse de doctorat, l'Université de Bordeaux 1, France (1992).
- [98] S. Prochazka and J. S. Wallace, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 66, C125-C127, (1983).
- [99] M. Mizano and M. Shiraishi, In abstracts of Annual meeting of the, Cer. Soc. Jpn., Tokyo, (1988).
- [100] C.K. Yoom and I.W. Chen, *Ceram. Trans*, Vol 6, P 567-577, (1990).
- [101] J.S. Moya and M.L. Osendi, *J. Mater. Sci.*, Let 2, (1986).
- [102] H. Shiga and K. Katayama, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 99, P 798-802, (1990).
- [103] P. Boch and T. Chartier, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 74 [10], P 2448-52, (1991).
- [104] N. Claussen and J. W. Jahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 63, P 228-229, (1980).
- [105] P. Descamps and S. Sakagushi, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 74, P 2476-2481, (1991).
- [106] R. Bouaziz and A.P. Rollet, "L'analyse thermique : l'examen des processus chimiques (tome 2) ", Ed. Gauthier-Villars, Paris, p.227, (1972).
- [107] W. Smykatz-Kloss, "Differential thermal analysis". New York : Springer-Verlag, p. 185, (1974).
- [108] D. Bernache-Assolant, "Chimie-physique du frittage". Paris : Hermes, p.348, (1993).
- [109] H. Baudson, F. Debucquoy, M. Huger, C. Gault and M. Rigaud, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, p. 1895-1901, (1999).
- [110] N. Soro, P. Blanchart, J. P. Bonnet, J. M. Gaillard, M. Huger and A. Toure, *J. Phys. IV.*, vol. 123, p. 131-135 (2005).
- [111] M. Durand-Delga, *Bulletin du Service. Carte Géologique. Algér. (Nouvelle série) 39*, 89–131, (1969).
- [112] C. Renac and F. Assassi, *Sedimentary Geology* 217, P 140–153, (2009).
- [113] A. Shvarzman et al, *Cement and Concrete Research* 33 405–416 (2003).

- [114] H. Rahier, B. Wullaert and B. Van Mele, *J. Therm. Anal. Calor.*, 62 417– 427, (2000).
- [115] A. A. Sharif and M. L. Mecartne, *Acta Mater.*, 51 [6] 1633–39 (2003).
- [116] B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, and Y. Sakka, *Nature*, 413, 288–91 (2001).
- [117] W. Chen and L. A. Xue, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [9] 2585–609 (1990).
- [118] Jean-Paul Legros, “Les grands soles des monde”, première edition ISBN-Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, P. 372 (2007).
- [119] N. S. Soro, Ph.D. Thesis, Université de Limoges, France, (2003).
AF 6 621 1-12 (2005).
- [120] S.Maitra, A. Choudhury, H. Das and Ms. Pramanik, *J. Mater. Sci.*, Vol 40, n 18, , pp. 4749-4751(3) September (2005).
- [121] M. Slaughter and W. D. Keller, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 38, 703–7 (1959).
- [122] T. Lakatos, L. G. Johansson, and B. Simmingskořld, *Glass Technol.*, 13, 88–95 (1972).
- [123] Didier Bernache-Assollant et Jean-Pierre Bonnet, ©Techniques de l’Ingénieur.
- [124] N.M. Rendtroff, L.B. Garrido and E.F. Aglietti, , Vol.35, P.2907-2913 (2009).
- [125] J.C. Glandus, P. Boch, *Rev. Int. Hautes Temp. & Réfractaires*, vol.19, p.257-265 1982).
- [126] R. D. Smith, H. U. Harlan, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.55, [11], P 979-982 (1976).
- [127] D. P. H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.49 [12], p.1033-37, (1970).
- [128] D. P. H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.52, [11], p.600-604, (1969)
- [129] M. Hamidouche, N. Bouaouadja, R. Torrecillas and G. Fantozzi, *Ceram Int*, Vol.33, [4] P.655-662 (2007).
- [130] N.M. Rendtroff, L.B. Garrido and E.F. Aglietti, , *Ceram Intl*, Vol.34, P.2017-2024 (2008).
- [131] N.Tessier-Doye, Thèse de doctorat de l’Université de Limoges, n°66, p 141., (2003).
- [132] W.Pabst, E.Gregorova and G.Ticha, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, p. 1085-1097, (2006).
- [133] N.Tessier-Doyen, J.-C.Glandus and M. Huger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, p. 289-295, (2006).

تحضير و دراسة الحرارية المتشكلة أساسا من الميليت و الزركون

ملخص

يهتم هذا العمل بدراسة إضافة مسحوق أكسيد الزركونيوم إلى ثلاث أنواع من المواد الخزفية الأولية المحلية ذات الطابع الكاوليني الممي (الهالوزيت) عند درجات حرارة عالية. تحليل المواد الخزفية المحضرة بواسطة إنعراج الأشعة السينية سمح لنا بمتابعة تشكل و تطور مختلف الأطوار الناتجة خلال المعالجات الحرارية و تعيين العوامل المسؤولة عن تحول أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) إلى الزركون ($ZrSiO_4$). لقد تبين أن تشكل الزركون يكون عند درجات حرارة أعلى من $1150^{\circ}C$. كما تبين أيضا أن وجود العناصر القلوية (الشوائب) مثل K, Fe, Ca, et Mn و كذلك صغر حجم حبيبات أكسيد الزركونيوم يساعد على تشكل الأطوار (الميليت و الزركون). الآلية المقترحة في هذا التحول هي آلية التفاعل بين الكريستوباليت، أكسيد الزركونيوم و التدفق الزجاجي. يهتم هذا العمل أيضا بدراسة تأثير إضافة أكسيد الزركونيوم على التليد. لقد تم ملاحظة أن ارتفاع نسبة الفراغات المفتوحة المتشكلة في المواد الخزفية المحضرة، تتزايد مع نسبة الزركونيوم المضافة و ذلك بالنسبة للإضافات الأعلى من 20% وزنا. يمكن إرجاع ارتفاع نسبة الفراغات المفتوحة إلى انخفاض كمية التدفق الزجاجي الذي يرجع بدوره إلى انخفاض نسبة مادة الكاولان المضافة. في الختام تم تبيان أن المواد الخزفية المتحصل عليها إنطلاقا من تليد الخليط المكون من 38% وزنا من أكسيد الزركونيوم ذو الجزيئات الرفيعة و 62% وزنا من الخزف الكاوليني (DD3) الغني بالمواد القلوية عند $1400^{\circ}C$ لمدة ساعتين، تكون متشكلة من الميليت، الزركون مع نسبة عالية من الفراغات المفتوحة تساوي 33%.

الكلمات المفتاحية: الكاولان، التليد، الميليت، سيليكات أكسيد الزركونيم ، الزركونيا، التدفق الزجاجي، الفراغات المفتوحة.

Preparation and study of Mullite and Zircon - based refractories

Abstract

The interactions between zirconia (ZrO_2) powder and three Algerian hydrated kaolinitic clays were studied at high temperatures. The analysis by X-ray diffraction of the prepared products allowed to follow the different phase developments during heat treatment and to identify the parameters controlling the zirconia conversion into zircon ($ZrSiO_4$). It was found that $ZrSiO_4$ formation, occurring at temperatures above $1150^\circ C$, is enhanced by the presence, in the clays, of fusing impurities such as K, Fe, Ca, and Mn, and by a decrease in zirconia particle size. A reactional mechanism, involving zirconia, a flux, and cristobalite is proposed. Moreover, the effect of zirconia additions on sintering was studied. It was also found that the increase in the porosity ratio of the final products for zirconia levels above 20 wt% was governed by a decrease in the flux amount, due to its lower clay content. Finally, it was shown that ceramics obtained by sintering at $1400^\circ C$ for 2 h of a mixture of 38 wt% of fine zirconia powder and 62 wt% of the more reactive clay were mainly constituted of zircon and mullite with a rate of porosity equal to 33%.

Keywords: Kaolinite, Mullite, Sintering, Zirconia, Zircon, viscous flow, open porosity.

Résumé

Les interactions entre la poudre de zircon (ZrO_2) et trois argiles algériennes de types kaoliniques hydratés ont été étudiées à des températures élevées. L'analyse par diffraction des rayons X des céramiques élaborer nous a permis de suivre les développements et la formation des différentes phases au cours du traitement thermique, et d'identifier les paramètres responsable de la conversion de la zircon (ZrO_2) en zircon ($ZrSiO_4$). Il a été constaté que la formation du zircon ($ZrSiO_4$) s'effectue à des températures supérieures à $1150^\circ C$. Cette formation est renforcée par la présence des impuretés fondant dans les argiles, telles que K, Fe, Ca, et Mn, et par la diminution de la taille des particules de zircon. Un mécanisme réactionnel impliquant la zircon, le flux visqueux, et la cristobalite est proposé. En outre, l'effet des additions de la zircon sur le frittage a été étudié. Il a également été constaté que l'augmentation des taux des porosités ouvertes des céramiques obtenues pour des additions de zircon au dessus de 20% en poids est régie par une diminution de la quantité du flux à cause de la diminution de la quantité de l'argile. Enfin, il a été montré que les céramiques obtenues par le frittage du mélange de 38% en poids de la poudre de zircon le plus fin et 62% en poids de l'argile le plus réactive (DD3) à $1400^\circ C$ pendant 2 h étaient principalement constituées de zircon et de mullite avec un taux de porosité ouverte égale à 33%.

Mots clés: Kaolinite, Mullite, Frittage, Zircon, Zircon, Flux visqueux, Porosité ouverte.