

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF 1

UFAS1 (ALGERIE)

THESE

Présentée à l'institut d'optique et de mécanique de précision

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Optique et mécanique de précision

Présentée par : **CHARGUI FOUZIA**

***SYNTHESE ET CARACTERISATION
D'UNE MULLITE A BASE DE MATIERES
LOCALES POUR SUBSTRATS DE
SILICIUM PHOTOVOLTAÏQUE***

Soutenue le :

Devant Le jury :

N. BOUAOUADJA

Pr. U.F.A. SETIF

Président

M. HAMIDOUCHE

Pr. U.F.A. SETIF

Rapporteur

L. AIT BRAHAM

Pr. U. BEDJAIA

Examineur

M. KOLLI

Pr. U.F.A. SETIF

Examineur

N. BOUZIDI

M.C.A.U. BEDJAIA

Examineur

Y. JORAND

M.C (HDR) INSA DE LYON

Co-rapporteur

Remerciements

La réalisation de cette thèse a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrai témoigner toute ma reconnaissance.

Je souhaite avant tout, exprimer mes profonds remerciements à mon Directeur de thèse, Monsieur **HAMIDOUCHE Mohamed**, professeur à l'université Ferhat Abbas pour le temps qu'il a consacré à m'apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche. Son exigence m'a grandement stimulée. J'associe aussi toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur émérite **FANTOZZI Gilbert** du laboratoire Matériaux ingénierie & sciences MATEIS de l'INSA de Lyon, pour sa patience, sa disponibilité, les facilités qu'il m'a réservées, sa qualité humaine et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Mes remerciements vont également à monsieur **JORAND Yves** du laboratoire Matériaux ingénierie & sciences MATEIS de l'INSA de Lyon, pour ces conseils et l'aide qu'il m'a apportée, et pour les discussions scientifiques qui m'ont été d'un grand apport pour l'analyse des résultats.

Je remercie très chaleureusement **DOUFNOUNE Rachida** professeur à l'université Ferhat Abbas qui était comme une sœur, pour sa gentillesse, la qualité de ses conseils et l'aide précieuse qu'elle m'a apportée tout au long de ce travail. Un grand merci également à Monsieur **BELHOUCHE Hocine** professeur à l'université de M'SILA pour l'aide qu'il a fournie et aux connaissances qu'il a su me transmettre. Je le remercie également pour sa disponibilité. Je remercie l'ensemble des personnes de l'unité de recherche matériaux émergents et du laboratoire matériaux non métalliques pour leurs aides, leurs conseils tout au long de ce travail, en particulier le professeur **KOLLI Mostafa** et docteur **BENALI Farouk**. Bien sûr, je n'oublie pas de remercier toute l'équipe du laboratoire Matériaux ingénierie & sciences MATEIS de l'INSA de Lyon avec qui j'ai travaillé durant mon séjour en France et pour l'excellent accueil, les conseils avisés et les bons moments partagés.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **BOUAOUADJA Nouredine**, professeur à l'université de Sétif pour avoir accepté de présider mon Jury de thèse.

Mes profonds remerciements vont également à madame **BOUZIDI Nedjima**, Maître de conférences à l'université de Bejaia, et madame **AIT BRAHAM Leila**, professeur à l'université de Bejaia pour avoir accepté de juger ce travail et pour les discussions constructives dont ils ont bien voulu me faire profiter.

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours encouragée au cours de la réalisation de cette thèse.

Enfin, je tiens à témoigner toute ma gratitude à **ma FAMILLE**, en particulier **ma très chère Mère** pour son amour, un grand merci à **mes sœurs** et **mes frères** pour leurs conseils et leur amour ainsi que leur soutien inconditionnel. Je remercie aussi **mes nièces et neveux**.

Fouzia

SOMMAIRE

<u>Introduction générale</u>	1
<u>Chapitre I : matériaux pour la fabrication des céramiques</u>	3
1-Introduction	4
2-Les argiles	4
2.1- Définition	4
2.2 - Classification	5
2.2.1- Les Phyllosilicates ou minéraux phylliteux	5
2.2.2 - Les minéraux à pseudo-feuillet	7
2.2.3 - Les minéraux à structure complexe interstratifiée	8
3-Le kaolin	8
3.1 - Structures de la kaolinite	9
3.2 - Transformation thermique de la kaolinite	11
3.2.1 - Le métakaolin	12
3.2.2 - La phase spinelle	12
3.2.3 - La mullite	13
3.2.3.1- Morphologie de la mullite	14
3.2.3.1.1- Mullite primaira	14
3.2.3.1-2-Mullite secondaire	14
3.2.3.2- Les différents procédés d'élaboration de la mullite	15
3.2.3.2.1- Élaboration de mullite à partir de l'alumine et d'argile	16
3.2.3.2.2- Élaboration de mullite à partir de l'alumine et de la silice	16
3.2.3.2.3- Élaboration de mullite à partir d'aluminium métallique colloïdal	17
3.2.3.2.4 - Élaboration de mullite à partir de déchets	17
4-Les scories d'aluminium	17
4.1- Les techniques de traitement des crasses et des laitiers D'aluminium	18
5-Les alumines	19
5.1-Les différentes variétés d'alumine	20
5.2- Les différentes applications de l'alumine	21

<u>Chapitre II : les céramiques et Le comportement rhéologique des suspensions</u>	23
1-Généralité sur les céramiques	24
2- Classification des céramiques	25
2.1- Les céramiques traditionnelles	25
2.2- Les céramiques techniques	25
3-Façonnage des céramiques	27
3.1-Méthode par voie sèche ou pressage à sec	27
3.1.1- Pressage uniaxial	27
3.1.2-Pressage isostatique	28
3.2-Coulage par voie humide	29
3.2.1- Coulage en barbotine	29
3.2.2- Coulage en bande	30
3.2.3- Enduction par trempage	31
3.2.4- Enduction centrifuge	31
4 - Suspension de coulage	32
4.1- Les constituants de la suspension de coulage	32
4.1.1- La poudre	32
4.1.3- Dispersant ou défloculant	33
4.1.3.1- Les dispersants ioniques_	33
4.1.3.2- Les dispersants stériques	34
4.2 -Homogénéisation de la barbotine	35
4.3- Mise en suspension des poudres	36
5-Notion de la rhéologie	36
5.1 -Viscosité	36
5.2 -Contrainte de cisaillement	37
5.3 -Taux de cisaillement ou gradient de vitesse	37
5.3.1- Fluide "Newtonien	38
5.3.2- Fluide "rhéo-fluidifiant" ou pseudo-plastiques	38
5.3.3-Fluide "rhéo-épaississant"	39
5.3.4- Fluide à seuil ou plastique	39

5.3.4.1- Liquide plastique idéale ou liquide de Bingham	39
5.3.4.2- Liquides de Casson	39
5.3-5- Un fluide thixotrope	40
6 -Traitement thermique des céramiques	41
6.1- Le séchage	41
6.2 - Frittage des céramiques	41
6 .3 - Modifications physico-chimiques lors de la cuisson	42
<u>Chapitre III : Techniques expérimentales</u>	43
1-Caractérisation des matières premières et de synthèse	44
1.1- Mélangeur des poudres	44
1.2- Spectroscopie de fluorescence des rayons X	44
1.3- Détermination de la distribution granulométrique	44
1.4- Pycnomètre à hélium	45
1.5- Diffraction des rayons X(DRX)	46
1.6- La spectroscopie infrarouge	48
1.8- Analyses Thermiques Différentielles et Thermogravimétriques (ATD/ATG)	49
1.7- Microscope électronique à balayage (MEB)	50
2- Préparation et rhéologie des barbotines	51
2.1- Rhéomètre	51
2.2- Frettage	52
3- Caractérisation mécaniques	53
3.1- Dureté Vickers	53
3.2- Mesure de la densité par la méthode d'Archimède	55
3.3- Mesure du module élastique par échographie ultrasonore_	55
3 .4- Détermination de la résistance mécanique (σ_r) par la méthode de flexion biaxiale	57
<u>Chapitre IV : caractérisations de matières premières et synthèse de la mullite</u>	59
1- Caractérisations des matières premières	60
1.1-Introduction	60
1.2- Caractérisation des kaolins	60

1.2-1- Analyse chimique	60
1.2.2- Analyse granulométrique	61
1.2.3- Observation par MEB	63
1.2 .4- Analyse thermogravimétrique ATG et différentielle ATD	64
1.2.5- Composition minéralogique	66
1.2.5.1- Analyse par diffractomètre à rayon X	66
1.2.5.2- Analyse par spectroscopie infra rouge à transformer de Fourier	70
1.3 - Caractérisations des scories d'aluminium	75
1.3.1- Analyse chimique	75
1.3.2 -Morphologie des scories d'aluminium	75
1-3-3 -Analyse granulométrique	76
1.3.4- Analyse thermique différentielle et thermogravimétriques	76
1.3.5- Caractérisation cristallographique	78
1.3.6- Analyse par spectroscopie infrarouge	79
2- Synthèse et caractérisation des mélanges	81
2.1- Analyse thermique	82
2.2- Analyse par DRX	84
3.3- Analyse par FTIR	86
2.4 - Mesure de la densité absolue des mélanges	89
2.5-Taux de cristallisation de la mullite	91
2.6-Observation par MEB	92
<u>Chapitre V : Rhéologie, coulage des suspensions et caractérisations mécanique</u>	99
1-Mesure et comportement rhéologique	100
1.1-Effet du dispersant	101
1.1.1-Effet du dispersant sur le comportement rhéologique du kaolin	101
1.1.2- Effet du dispersant sur le comportement rhéologique du métakaolin	103
1.2- Effet du taux de matière sèche	106
1.2.1- Effet du taux de matière sèche sur le comportement rhéologique du kaolin	106
1.2.2- Effet du taux de matière sèche sur le comportement rhéologique du métakaolin	109
1.3- Le comportement rhéologique du mélange MDD1	111

1.3.1- Effet du dispersant	111
1.3.2- Influence du temps de vieillissement de la suspension	113
2-Coulage en barbotine	114
3- Caractérisation des échantillons obtenus par coulage en barbotine	115
3.1- Module d' Young	115
3.2- Densité apparente et porosité	116
3.3-Dureté Vickers	119
3.4-Ténacité	121
3.5- Contrainte à la rupture	123
Conclusion générale	126
Bibliographie	128

Introduction générale

Le développement industriel rapide est constamment à la recherche de nouveaux matériaux en général et des céramiques en particulier, possédant des caractéristiques importantes et qui répondent aux besoins économiques. Les produits céramiques prennent une part importante dans plusieurs domaines, elles rencontrent un succès croissant, en particulier lorsqu'il s'agit d'un produit qui résiste à des températures très élevées, là où la plupart des métaux perdent leur résistance, enfin elles ont des propriétés optiques, chimiques, électriques, thermiques, magnétiques, etc qui les rendent irremplaçables dans de multiples industries. La fabrication des céramiques repose essentiellement sur une matière naturelle abondante.

La mullite, dont la composition chimique est située entre $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ et $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, est l'une des céramiques les plus étudiées et les plus utilisées. Ses applications sont très diverses et vont des réfractaires aux applications technologiques. Sous air et sous une pression atmosphérique, elle est stable thermiquement et chimiquement de l'ambiante jusqu'à sa température de fusion. Elle possède de très bonnes propriétés thermomécaniques, lui permettant d'être utilisée comme pièces de structure. En effet, sa sensibilité au fluage est très limitée, son coefficient de dilatation thermique est relativement bas lui conférant ainsi une bonne résistance aux chocs thermiques. Ces caractéristiques intéressantes de la mullite, font d'elle un matériau de choix. La mullite peut être synthétisée à partir d'un mélange des matières premières telles que l'argile, la sillimanite, la cyanite et le kaolin avec de l'alumine, mais généralement la méthode la plus fréquemment employée consiste à mélanger de l'alumine et de la silice en quantités stœchiométriques.

L'Algérie est un pays riche de minéraux naturels à bon marché et qui ne sont pas utilisés jusqu'à maintenant à leur juste valeur, surtout dans le domaine de la céramique. L'abondance des kaolins en Algérie a retenu notre attention. L'objectif de ce travail est de valoriser des matières premières locales par la synthèse d'une mullite à base d'un kaolin issu du Djebel Debbagh (Guelma) est d'une alumine recyclée à partir d'un déchet industriel inerte. Pour ce fait, nous avons choisi trois nuances de kaolins algériens nommés DD1, DD2 et DD3. Au cours du traitement thermique à haute température, ces kaolins subissent des transformations structurales et microstructurales conduisant à la formation de la mullite (mullite primaire) et la cristobalite. Pour former de la mullite secondaire et obtenir une quantité plus importante de matériau, nous avons enrichi ces kaolins par l'alumine provenant des scories d'aluminium (déchets d'aluminium fournis par l'entreprise Algal de M'sila).

Premièrement, nous avons fait une synthèse bibliographique, dans laquelle des notions générales relatives à la structure des minéraux argileux, en particulier du kaolin, sont présentées. De même, la mullite et sa cristallisation au cours du traitement thermique ainsi que les différentes variétés d'alumine et leurs applications ont été décrites.

Le deuxième chapitre comprend deux parties ; dans la première, nous avons présenté les céramiques et leurs classifications ainsi que les différentes méthodes de façonnage alors que dans la deuxième, nous avons décrit les constituants d'une suspension destinée au coulage, fait une synthèse sur les comportements rhéologiques des barbotines et enfin, nous avons discuté le frittage des céramiques.

Le contenu du troisième chapitre décrit les différentes méthodes d'investigation utilisées pour caractériser les kaolins, les scories et les mélanges de départ et la mullite synthétisée. Les méthodes de suivi du comportement rhéologique des barbotines ont été présentées. Les techniques expérimentales de caractérisation et d'analyse du produit fritté ont été décrites.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des différentes transformations de phase des kaolins et des mélanges synthétisés. Leur comportement au frittage ainsi que la formation de la mullite ont été étudiées. La quantité de mullite formée (primaire et secondaire) a été déterminée.

Le cinquième chapitre est réservé à l'étude du comportement rhéologique des kaolins, des métakaolins ainsi que les mélanges (kaolin + scories d'aluminium), en fonction des différents paramètres technologiques. À partir de cette étude, nous avons choisi le kaolin approprié pour le coulage en barbotine. A partir de cette optimisation, nous avons élaboré des échantillons par voie humide (le coulage). Après leur frittage, les caractéristiques mécaniques ont été mesurées et discutées.

Chapitre I

Matériaux pour la fabrication des céramiques

Dans ce chapitre nous allons présenter les matières utilisées pour la fabrication des céramiques telles que les argiles et les alumines. Nous mettrons l'accent sur la mullite et les différentes techniques utilisées pour synthétiser ce matériau.

I-Introduction

Les produits céramiques sont capables de résister à des températures supérieures à 1500 °C. De nombreux produits céramiques se présentent sous des formes et des aspects extrêmement variés. Ils sont utilisés dans un grand nombre d'applications industrielles. Ils sont indispensables aux procédés à haute température et résistent à tous les types de contraintes (mécaniques, thermiques, chimiques) tels que l'érosion, la déformation par fluage, la corrosion et la température.

L'industrie des céramiques techniques produisent une gamme extrêmement variée de produits qui sont au moins en partie à base d'argiles, mais également à base d'autres matières premières synthétiques tels que la mullite, carbure de silicium ect. L'argile est utilisée dans de nombreux produits comme matière première de base, donc il se révèle être un minéral très utile.

II- Les argiles

II.1- Définition

Le terme ARGILE vient du grec ARGILOS dérivé d'ARGOS qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : ARGILLA. Cette nomination par les anciens est semble-t-il due à la couleur du matériau utilisé en céramique.

Actuellement, la définition du terme ARGILE s'est étendue à une variété de définitions. Le sens du mot argile est lié à la taille des grains ($< 2\mu\text{m}$) [Berg.06] ainsi que la minéralogie. La définition dépend aussi de l'étude concernée. Pour la science des céramiques, l'argile désigne tout matériau naturel, composé de grains fins, qui passe à l'état plastique en présence de teneurs en eau appropriées et durcit par séchage ou par chauffage [Asso.96].

Dans un sens large, il s'agit d'une matière rocheuse naturelle à base de silicates et /ou d'aluminosilicates hydratés de structure lamellaire, dérivant en général de l'altération de silicates à charpente tridimensionnelle, tels que les feldspaths.

Au cours d'un traitement thermique, ces matières subissent des transformations physicochimiques qui entraînent une modification des différentes phases de la structure cristalline (déshydroxylation, amorphisation, cristallisation, transformation allotropique...ect).

La classification et la nomenclature des minéraux argileux reste délicates à cause de la difficulté de séparer des cristallites des corps étrangers associés aux argiles à l'état naturel, ainsi que l'ordre structural et le mode d'association des feuillets d'argile. Donc la classification des minéraux argileux restent délicats car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de compositions dues aux nombreuses possibilités de substitution [Cail.82].

II.2- Classification

Selon l'épaisseur des feuillets, qui correspondent à un nombre de couches d'oxydes tétraédriques (Si) et octaédriques (Al, Ni, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn, Na, K, ... etc.), les argiles sont classées en trois grandes familles : - Les phyllosilicates, définis par leurs distances basales, - Les minéraux interstratifiés, - Les minéraux à pseudo feuillets et faciès fibreux.

II.2.1- Les Phyllosilicates ou minéraux phylliteux

Ce sont des silicates à structures en feuillets dans lesquelles les couches tétraédriques (T) sont liées aux couches octaédriques (O) par des atomes d'oxygène ou des groupements d'hydroxyles communs. Ces minéraux possèdent une propriété plastique particulière.

D'après l'épaisseur de l'unité structurale et la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales, les minéraux phylliteux peuvent être classés en trois sous-groupes.

On distingue ainsi les sous-groupes du type 1:1 (kaolin), du type 2:1 (mica) et du type 2:1:1 (chlorite) figure (I.1), figure (I.2), figure(I.3). À titre d'exemple, nous citons la kaolinite dont les feuillets sont liés entre eux par des ponts hydrogène et des forces d'attraction de Van der Waals [5]. En l'absence de défauts, sa maille cristalline élémentaire, contenant 2 motifs, appartient au système triclinique. Le motif fondamental est formé par un empilement de 3 plans anioniques (X, Y et Z) et de 2 plans cationiques selon la séquence suivante :

- ✓ un plan non compact X d'atomes d'oxygène, qui forment la base des tétraèdres (SiO₄)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 ;
- ✓ un plan compact Z de groupements hydroxyle (hydroxyles externes).



Figure I.1 : Structure d'un minéral (1/1) exemple de la kaolinite

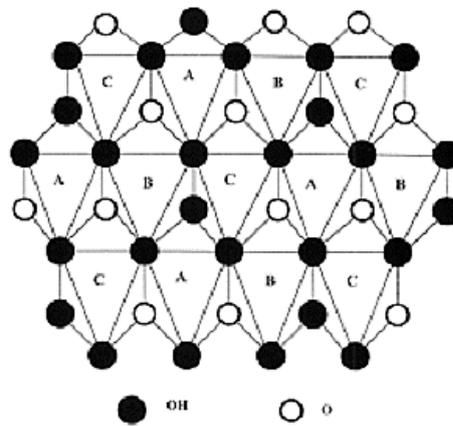


Figure I.2 : Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral 1/1 indiquant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyle des différents sites octaédriques [Paul. 49]

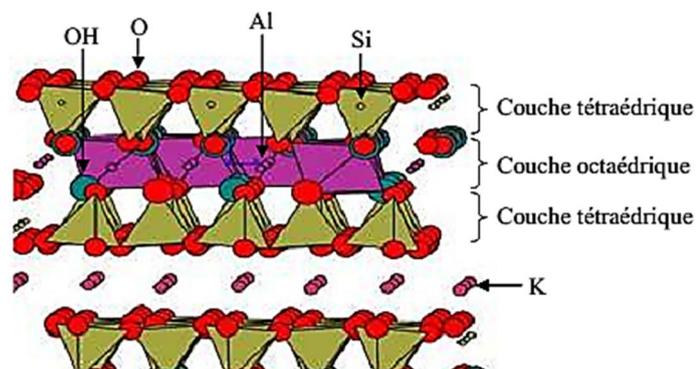


Figure I.3 : Structure idéale d'un minéral type 2/1 [Paul. 49]

II.2.2- Les minéraux à pseudo-feuillet

Ce type se caractérise par des feuillets argileux discontinus (figure I.4). Ces dernières sont constituées de plans continus d'atomes d'oxygène (plans X) séparés entre eux par 2 plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle (plans Y).

L'ensemble de ces plans forme une longue chaîne d'octaèdres. Il existe un large espace entre les chaînes remplies de cations échangeables et d'eau, ce dernier est appelé eau zéolitique.

Suivant la longueur du ruban, on distingue deux familles parmi ces minéraux fibreux :

- Les palygorskites, qui correspondent à un ruban à 5 octaèdres. Leur maille cristalline monoclinique renferme 2 motifs de composition : $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dans cette formule, OH_2 et H_2O représentent respectivement les eaux de cristallisation et zéolitique.
- Les sépiolites, constituées d'un ruban à 8 octaèdres et qui comporte le Mg comme cation échangeable, rarement le Na. Ces minéraux présentent une maille cristalline orthorhombique comprenant 2 motifs

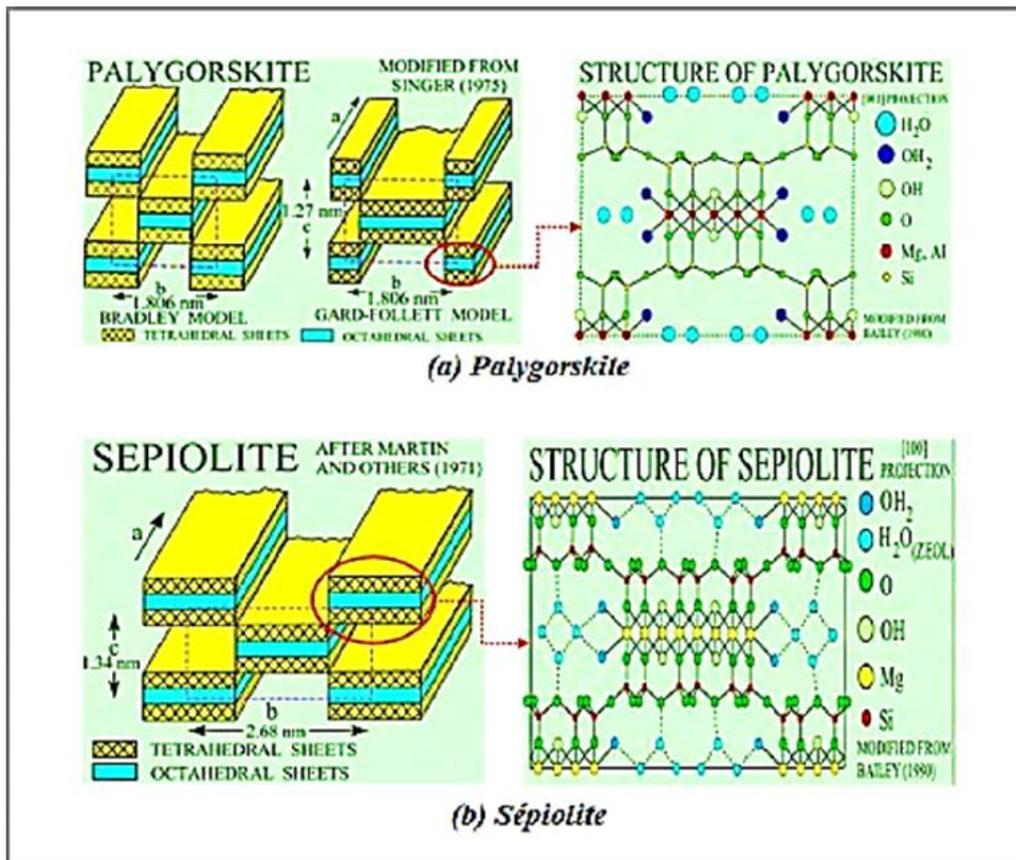


Figure I.4 : Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux :

(a) Palygorskite ou attapulgite ; (b) Sépiolite

II.2 .3- Les minéraux à structure complexe interstratifiée

Ces minéraux sont composés d'une alternance de différents types de feuillets.

3- Le kaolin

Le nom kaolin est dérivé du mot chinois Koi-ling, c'est le nom d'une ville chinoise située à proximité de Yachao-Fu où le premier gisement de cette argile a été découvert. Le kaolin est la matière première utilisée dans la fabrication de la porcelaine, découverte et invention chinoise qui a eu lieu à Jingdezhen. La technique de fabrication de la porcelaine n'a été introduite en occident qu'au XVIIIe siècle par un jésuite français, le père d'entrecolles.

Le kaolin trouve des utilisations étendues dans le papier, la peinture la céramique, les plastiques, les catalyseurs, la fibre de verre.....etc .

Le minérale principale du kaolin est la kaolinite, phyllosilicate dioctaédrique a une couche octaédrique silicatée et une couche tétraédrique alumineuse de formule structurale schématique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Dans l'industrie, les argiles constituées en majorité de kaolinite sont appelées argiles kaoliniques, la classification de ces argiles se fait selon la teneur en Al_2O_3 du matériau calciné. Les argiles à faible teneur en alumine ($Al_2O_3 < 30\%$ en masse) sont utilisées dans les terres cuites tandis que les argiles riches en alumine ($Al_2O_3 > 30\%$ en masse) sont réservées aux céramiques réfractaires.

La formule structurale de la kaolinite peut être exprimée sous la forme $2SiO_2, Al_2O_3, 2H_2O$. Elle correspond à la composition chimique pondérale : $SiO_2 \approx 46\%$; $Al_2O_3 \approx 40\%$, $H_2O \approx 14\%$. Ces argiles présentent une perte au feu élevée, due d'une part à l'élimination de l'eau de constitution, mais aussi à la décomposition de matières associées et à la combustion de matières organiques.

La plupart des minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques.

Le kaolin est un minéral qui peut être considéré comme réfractaire, sa température de fusion étant d'environ $1800^\circ C$, mais les minéraux associés abaissent cette température de fusion. Ils permettent son utilisation dans de nombreuses céramiques après des traitements thermiques à plus faibles températures ($\approx 1200^\circ C$). Sa couleur naturelle est blanche mais les impuretés contenues (oxyde de fer et de titane) peuvent donner aux produits céramiques obtenus après cuisson une couleur allant du jaune au rouge orangé.

III.1- Structures de la kaolinite

Dans le système cristallin, la kaolinite est triclinique avec une équidistance d'environ 7\AA . Elle présente une structure en feuillets (constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique). La kaolinite est de type octaédrique, les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium est le troisième site est lacunaire (figure I.5).

Les paramètres cristallographiques de la maille d'après l'affinement structural de Bish et Von Deele [Bish. 89] sont les suivantes :

$$\begin{array}{lll} a \approx 5,16\text{\AA} & b \approx 8,95\text{\AA} & c \approx 7,41\text{\AA} \\ \alpha \approx 91,7^\circ & \beta \approx 104,9^\circ & \gamma \approx 89,9^\circ \end{array}$$

Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium. Les faces basales sont constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact.

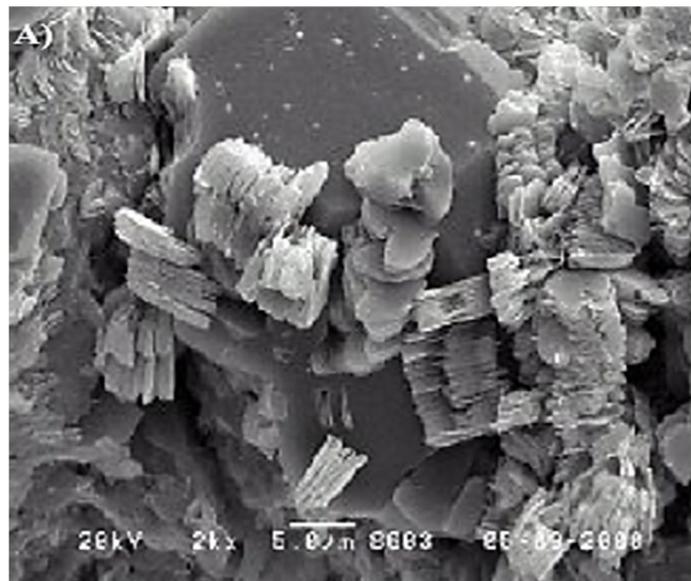


Figure I.5 : Image par microscopie électronique à balayage de la kaolinite [Bish. 89]

En projetant une maille de kaolinite sur un plan hexagonal [Wils.04, Bish.93], on obtient une structure simplifiée localisant aisément les différents hydroxyles de la molécule et respectant l'organisation pseudo hexagonale des tétraèdres SiO_4 (figure I. 6). On note différents types de liaisons :

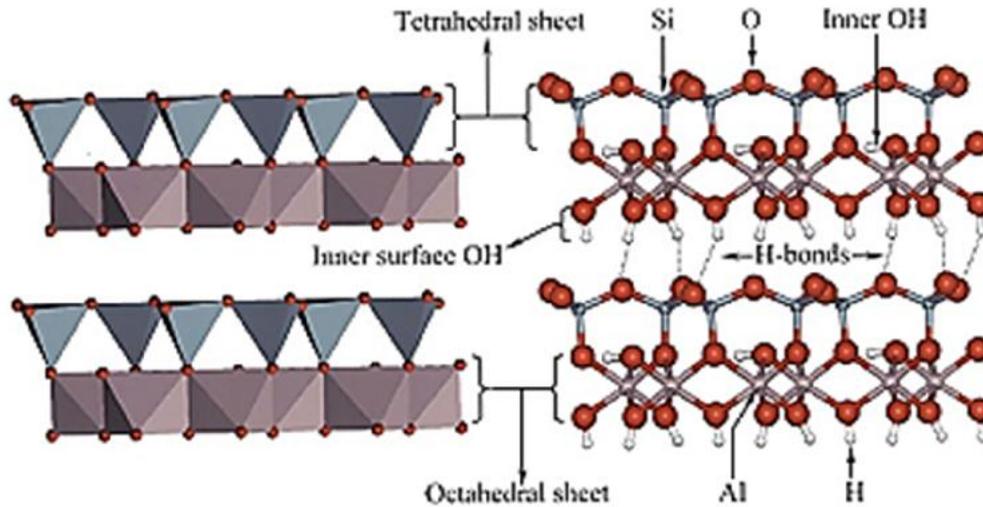


Figure I.6 : Structure de la kaolinite [Bish .93]

Des liaisons **Si-O** et **Si-OH**

Des liaisons **Al-O** et **Al-OH**

- ✓ La liaison **Al-O** présente un caractère ionique de 63%.
- ✓ La liaison **Si-O** présente un caractère ionique de 51%.

Les liaisons Si-O ont un caractère covalent beaucoup plus marqué que les liaisons Al-O qui sont légèrement ioniques ce qui explique en partie qu'il soit possible de superposer une couche hexagonale et une couche compacte. Les liaisons covalentes sont des liaisons fortes, résistantes et stables ; elles ne sont pas faciles à écraser. La liaison Al-O se casse plus facilement que la liaison Si-O. Les liaisons interfoliaires, dont dépend directement la stabilité de l'édifice, font intervenir les atomes d'hydrogène. En effet, le proton (hydroxyles externes) qui est à la surface du feuillet, se trouve à proximité des atomes d'oxygène de la couche tétraédrique SiO₄ du feuillet suivant. Il subit alors l'attraction des atomes d'oxygène des deux couches (liaison de Van der Waals) et il est à l'origine de la liaison entre les feuillets.

Les kaolinites naturelles présentent souvent des défauts de cristallinité, en effet les kaolinites ordonnées se distinguent des kaolinites désorganisées par leur état de cristallinité. Les kaolinites ordonnées présentent une excellente régularité minéralogique dans le réseau cristallin donc des zones homogènes plus importantes que les kaolinites désordonnées.

Le kaolin entre en jeu dans de nombreuses applications. C'est un minéral qui reste chimiquement inerte sur une plage de pH relativement large (de pH 4 à pH 9) [Yuan. 98].

III.2- Transformation thermique de la kaolinitique

La kaolinite subit une déshydroxylation entre 460 et 600°C, lors de son chauffage (figure I.7). Ce phénomène conduit au départ de l'eau de structure par un mécanisme diffusionnel, et à la réorganisation de la métakaolinite. Cette dernière subit une réorganisation structurale entre 950° et 980°C justifiée par un pic exothermique, pour former enfin une phase cristalline qui est la mullite et /ou phase de structure spinelle. À une température plus élevée, vers 1200°C à 1250°C, intervient une deuxième forme de mullite dite mullite secondaire associée généralement à un pic de faible intensité.

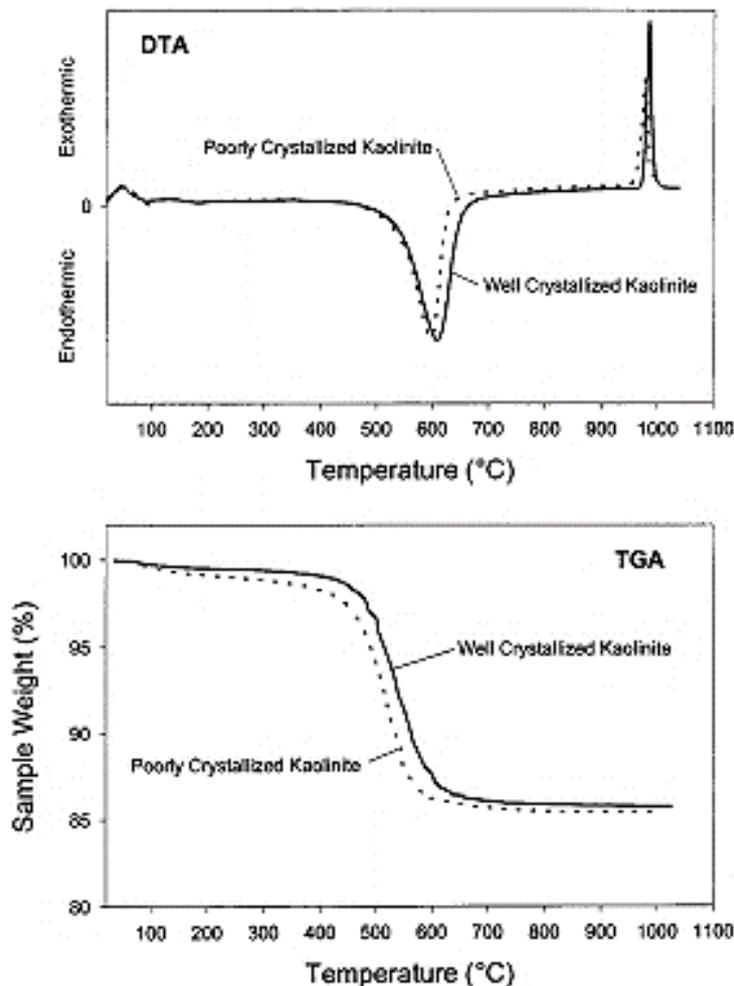
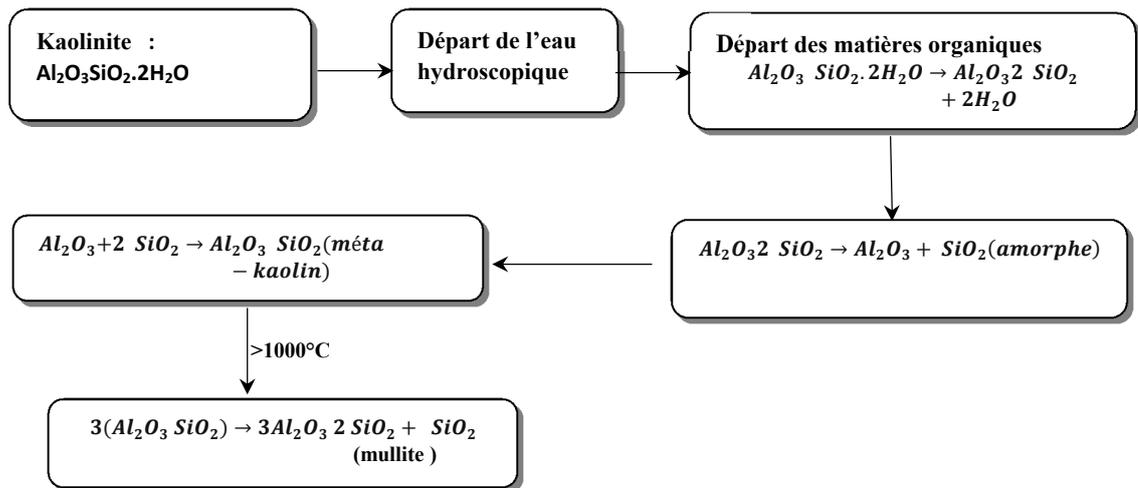


Figure I.7: ATD/ATG d'un kaolin [Will.81]

Donc d'après la courbe ATD/ATG, le kaolin subit plusieurs transformations au cours du traitement thermique, ces différentes transformations en fonction de la température peuvent être représentées par l'organigramme suivant :



III.2.1- Le métakaolin

Le métakaolin est une phase cristalline différente de celle du kaolin. Elle est obtenue après la conversion de celui-ci vers 460 et 600°C; c'est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite. Par analyse par diffraction des rayons X (DRX), le métakaolin montre une structure amorphe. La déshydroxylation perturbe le feuillet Al (O, OH) octaédrique mais elle n'a pas d'effet sur les feuillets SiO₄ tétraédrique, pratiquement 10% des hydroxyles persistent même à 920°C dans la métakaolinite [Roch.90]. Il est supposé que les hydroxyles externes sont plus exposés à l'environnement actif que les hydroxyles internes. Pour cette raison, les hydroxyles externes des couches octaédriques seront plus facilement éliminés par chauffage.

III.2.2- La phase spinelle

La phase de type spinelle [Okad.86] apparaît à 920 °C et persiste jusqu'à 1150 °C. Cette phase prend naissance avant le pic exothermique de la formation de la mullite à 980°C. Du fait de la petite taille et de la faible cristallinité, la nature de la phase spinelle γ -Al₂O₃ [Brin.59] était très difficile à déterminer. La composition de la phase de structure spinelle est variable :

- 3SiO₂.2Al₂O₃, correspondant à un réseau cationique constitué d'Al et de Si [Srik.90, Brin.59, Yama.62]
- 2SiO₂.3Al₂O₃ [Chak.78, Chak.91]
- γ -Al₂O₃ [Brow.85, Mazu.83]

- γ -Al₂O₃ ayant dissous un faible taux de silice [Sonu.87, Okad.86] (<10 % pour [Sonu.87], de l'ordre de 8% pour [Okad.86])

III .2.3- La mullite

Le mot mullite vient du nom de l'île de Mull au nord de l'Ecosse où il est aisé de trouver des dépôts naturels du minéral, formé par le contact d'argiles avec un magma volcanique à haute température [Wils.80].

La mullite (2SiO₂.3Al₂O₃) est l'unique composé stable dans le diagramme de phase Al₂O₃/SiO₂ sous pression atmosphérique normale. Elle est bien connue pour son importance dans les matériaux réfractaires et les matériaux composites dès lors qu'elle possède de bonnes propriétés thermomécaniques. La découverte tardive de ce minéral a été faite par Bowen en 1924 [Bowe.24]. Cela est dû d'une part à sa rareté dans la nature et d'autre part à la similarité structurale de la mullite avec la silimanite [Shep.09].

Depuis la première reconnaissance de la mullite, un très grand nombre de recherches ont été menées aussi bien pour les applications dans les matériaux réfractaires et les céramiques techniques. Ces utilisations ont été rendues possibles à cause des caractéristiques très spécifiques telle que : une bonne résistance aux chocs thermiques due à un faible coefficient de dilatation, très bonnes propriétés thermiques [Shep.09, Bech.91, Somi.91], une grande réfractivité, un fluage assez bas, une faible conductivité thermique et une bonne stabilité chimique .

Ces caractéristiques intéressantes laissent la place à de nombreux développements possibles. Elle est utilisée comme substrat dans les circuits hybrides multicouches [Nixo.90] et possède des propriétés optiques intéressantes dans l'infrarouge [Shep.09].

La structure de la mullite est orthorhombique (figure I. 8) et la stœchiométrie évolue largement dans l'intervalle 3Al₂O₃.2SiO₂ à 3Al₂O₃.SiO₂ (rapport (3/2) à 3/1). Le changement de stœchiométrie est obtenu par le départ d'un atome d'oxygène de la position O(3), qui lie deux unités tétraédriques. Les unités structurales (AlO)₆ sont alignées en colonnes le long de l'axe \vec{c} de la structure. Ces colonnes partagent les sommets et occupent les centres des unités orthorhombiques. La forme la plus stable est la mullite 3/2, qui est obtenue à l'interface de la silice et de l'alumine. Cette forme de mullite est relativement ordonnée et ne présente pas de macle.

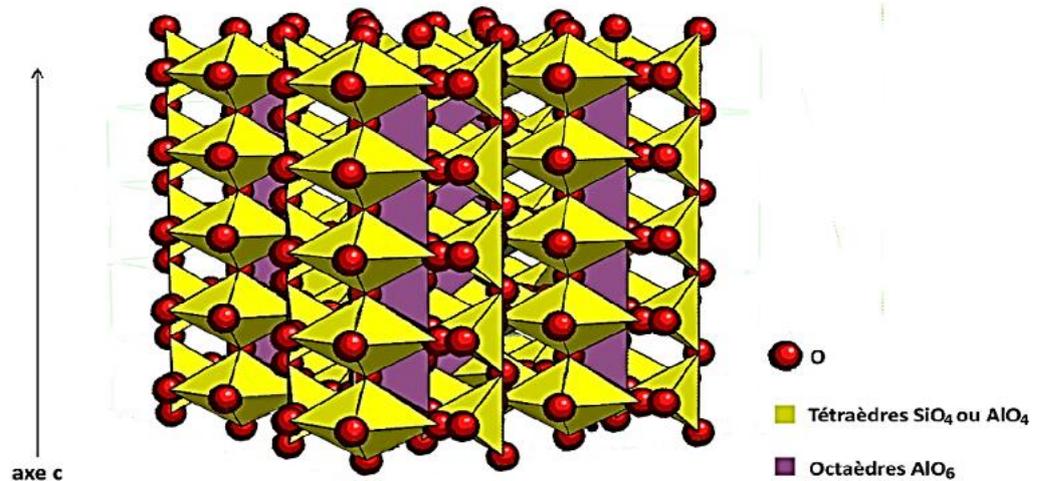


Figure I.8 : Structure de la mullite

III.2.3.1-1 Morphologie de la mullite

La morphologie de la mullite est variable. Deux types de mullite dérivent des céramiques à base d'argiles et sont distinctes [Proch.83] :

- mullite type MI ;mullite primaire,grain (cuboïde ou aciculaire).
- mullite type MII, mullite secondaire en argilles

III.2.3.1-1 Mullite primaire

La mullite primaire est sous forme de petits cristaux aciculaires de taille de l'ordre de 20-30 nm [Liu .94]; elle peut être observée à des températures allant de 940 à 1150°C [Liu.94].

La mullite primaire est formée à l'intérieur des feuillets provenant des argiles [Liu.94]. Cette formation serait influencée par la présence des ions OH résiduels au sein de la métakaolinite [Lee.01]. La figure (I.9) représente les différents types de la mullite .

III.2.3.1.2- La mullite secondaire

L'apparition de la mullite secondaire est observée à plus haute température, reste que la différence entre cette mullite et la mullite primaire réside dans la morphologie et la taille des grains.

Les grains de la mullite primaire grossissent au cours de l'élévation de la température, tandis que ceux de la mullite secondaire tendent à se dissoudre dans la phase vitreuse [Lund.59] en présence d'une quantité abondante de cette phase. Il a été signalé [Lund.59] que les grains de la mullite primaire intacts à haute température, pourraient servir de centres de nucléation pour la mullite secondaire qui entrerait ensuite en croissance par diffusion (à partir d'un nombre constant de nucléis). Ces auteurs ont montré aussi qu'à partir d'un mélange de kaolinite et d'alumine, que la formation de la mullite secondaire est accompagnée d'une diminution de la quantité de la phase visqueuse, cette transformation a été expliquée par les mécanismes suivants:

- Interdiffusion à l'état solide entre l'alumine et la silice [Lee.01];
- Dissolution des phases riches en Al_2O_3 par un liquide eutectique métastable, suivie d'une précipitation de la mullite [Liu.94, Lee.01] ;
- Réaction entre les phases riches en Al_2O_3 et les impuretés présentes dans la phase visqueuse riche en SiO_2 conduisant à la formation d'un liquide transitoire, à partir duquel précipiterait la mullite [Lee.01]. Le premier liquide riche en impuretés peut dans ce cas apparaître à partir de 985 °C en présence de K_2O .

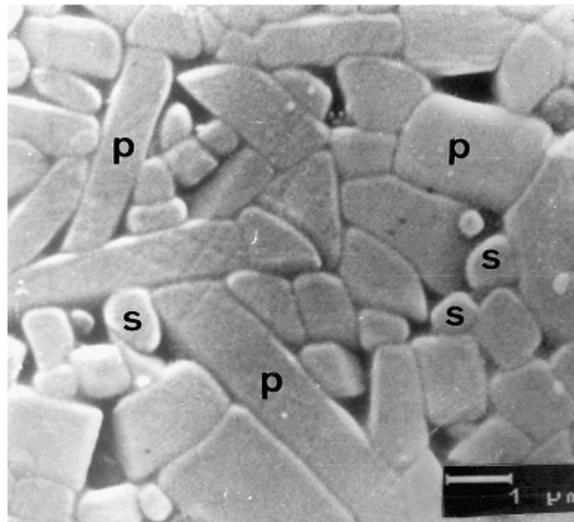


Figure I.9 : SEM micrographie du simple cuit à 1600°C ,obtention du bimodale morphology (p :mullite primaire, s :mullite secondaire) [Join.63]

III.2.3.2- Les différents procédés d'élaboration de la mullite

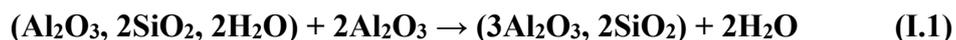
La mullite peut être élaborée à partir de multiples matières premières et par différents procédés.

III.2.3.2.1- Élaboration de la mullite à partir de l'alumine et d'argile

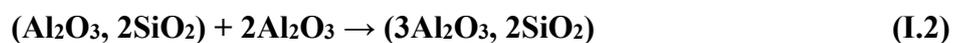
Il est bien connu que l'évolution thermique des argiles, en particulier de la kaolinite, intervenant dans la fabrication de la porcelaine. Ces argiles et notamment celles contenant majoritairement de la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) lorsqu'elles sont chauffées à haute température, se transforment partiellement en mullite [Sain.00, Klee.01].

Au cours de son chauffage ($500\text{-}600^\circ\text{C}$), la kaolinite subit une première étape endothermique de déhydroxylation, et elle se transforme en métakaolin. Cette phase amorphe se cristallise de façon exothermique au sein d'une matrice, de l'alumine- γ de structure spinelle ou de la mullite primaire [Klee.01] sous-stœchiométrique aux environs 970°C [Sain.00, Klee.01]. Le deuxième phénomène exothermique, qui donne naissance à la mullite secondaire, est observé aux environs de 1250°C .

La kaolinite qui se présente sous la formule composition chimique suivante : ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) est déficitaire en aluminium par rapport à la mullite stœchiométrique. Il est donc nécessaire d'ajouter de l'alumine pour obtenir la mullite 3:2. Suivant la réaction :



Pour augmenter la réactivité du mélange, l'adjonction d'alumine au kaolin peut également s'effectuer après calcination de ce dernier à 600°C [Ebad.03] afin de le transformer en métakaolin:



Il est bien prouvé que la mullite peut être synthétisée à partir de l'alumine- α , mais certains auteurs ont effectué des synthèses à partir d'hydrates d'alumine tels que la Boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$) [Sahn.08, Beln.04] ou la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [Beln.04].

III.2.3.2.2- Élaboration de mullite à partir de l'alumine et de la silice

A l'état naturel, la Kaolinite se présente sous forme de masses argileuses, plus ou moins friables, contenant des impuretés telles que le quartz, les hydroxydes de fer, du rutile et des

alcalins. Pour obtenir de la mullite pure, la méthode la plus fréquemment employée consiste à mélanger de l'alumine et de la silice en quantités stœchiométriques. La pureté de la mullite obtenue dépend de celle des matières premières :



Kleebe [Klee.01] a utilisé cette réaction pour étudier le mécanisme de la formation de la microstructure de la mullite. De même, Ebadzadeh [Ebad.03] a étudié les transformations intervenant lors de la mullitisation à partir d'un mélange de Boehmite et de silice.

III.2.3.2.3- Élaboration de la mullite à partir d'aluminium métallique colloïdal

Peu d'études ont été faites pour obtenir de la mullite pure à partir de l'aluminium métallique. On peut cependant citer Maitra [Mait.04] qui a montré qu'un mélange d'aluminium, d'alumine calcinée et de poudre de silice, permettait l'obtention d'échantillons composés en majorité de mullite et de corindon. Dans le même contexte, Khabas [Khab.05] a montré qu'une augmentation du rendement en mullite peut être obtenue par l'addition de l'aluminium, de taille nanométrique, à un mélange d'alumine et de silice ou de kaolinite et d'alumine.

III.2.3.2.4- Élaboration de la mullite à partir de déchets

Le recyclage et la valorisation de déchets industriels semblent aujourd'hui incontournables. Plusieurs études ont été récemment menées sur la récupération des déchets alumineux. Les plus anciennes concernent la récupération de l'aluminium dont la valeur marchande est en progression constante. Dès l'année 2000, Pascual [Pasc.00] a préconisé la récupération de déchets d'aluminium sous forme d'hydroxyde pour, par réaction avec de la kaolinite, former de la mullite poreuse et des composites à base de mullite. Dans le même but, d'autres chercheurs ont proposé d'utiliser les scories de rebut d'une usine de profilés d'aluminium et de la poudre fine de silicium issue d'une usine de ferro-alliage pour synthétiser une solution solide de mullite. Pour des températures comprises entre 1425 et 1450°C, Costa Oliveira [Cost.08] est arrivé à produire des pièces à forte teneur en mullite 2:1 à partir de résidus contenant de l'aluminium et de boues issues du découpage d'ardoises dans les carrières. Serry a signalé qu'à partir de précipités d'hydroxydes chimiquement recyclés, la cordiérite et la mullite peuvent être élaborées dans le système MgO-Al₂O₃-SiO₂ [Serr.07]

IV- Les scories d'aluminium

Quand l'aluminium est oxydé, il est exclu de réduire l'oxyde dans un four de fusion ou de traitement. La matière ainsi extraite est appelée crasse ou écumage. Si les quantités d'oxyde

(Alumine) sont importante (6 à 50% en masse par exemple), on utilise un flux (mélange de chlorure de sodium et de potassium) qui, à la température du four, en devenant pâteux ou liquide agit comme un collecteur d'oxydes et permet de limiter considérablement les pertes en métal lors de l'opération de décrassage. Les matières ainsi extraites sont appelées [Visw.03] :

- **Crasses noires salées** : lorsqu'elles sont produites dans un four réverbère.
- **Scories salées** : lorsqu'elles sont produites dans un four tournant à bain de sel.

Les crasses d'aluminium proviennent des deux voies d'élaboration de ce métal : la voie primaire, par électrolyse d'alumine fondu et la voie secondaire ou affinage qui recycle les déchets d'aluminium. Ces filières génèrent deux types de crasses (blanches et noires) qui se forment à la surface de l'aluminium liquide par oxydation et nitruration de ce dernier.

Les crasses blanches, provenant de l'élaboration de l'aluminium primaire, représentent environ 2 à 3 % de la production de métal et contiennent de 50 à 80 % d'aluminium

Les crasses noires, provenant de l'affinage de l'aluminium, contiennent de 20 à 60 % d'aluminium. Elles emprisonnent, de plus, une grande proportion de sels ajoutés à la charge (déchets d'aluminium, crasses blanches, crasses noires). Ces sels, constitués généralement de chlorures de sodium et de potassium, sont destinés, d'une part, à protéger l'aluminium de l'oxydation et de la nitruration par l'air et, d'autre part, à modifier les tensions superficielles des composés liquides de façon à améliorer le rendement de récupération de l'aluminium.

L'ajout de sels dans la charge est en fonction des teneurs initiales en aluminium et les procédés techniques utilisés, cet ajout varié de 1.2 à 1.5 fois le poids d'impuretés contenues.

IV.1- Les techniques de traitement des crasses et des laitiers d'aluminium

Le traitement des crasses, effectué principalement par des procédés thermiques, peut se faire avec ou sans ajout de sels. Les fours rotatifs à plasma ou arc transféré font partie des procédés étudiés pour réduire les apports de sels.

Ces techniques électriques engendrent moins de déchets que les procédés traditionnels, elles permettent de mieux récupérer l'aluminium piégé, Ces déchets sont en outre valorisables à l'échelle industrielle. Les faibles volumes de gaz introduits et l'absence de sels simplifient fortement le système de contrôle anti-pollution. Enfin, les techniques électriques sont moins énergivores que les procédés traditionnels.

Par exemple le traitement de laitier d'aluminium (ou scorie saline), à l'échelle industrielle, s'effectue par voie humide. Ces procédés permettent de récupérer 80 % de l'aluminium métallique contenu dans le laitier et la totalité du sel de fonte. Ces deux produits retournent directement aux industries d'aluminium secondaire. Un produit à haute teneur en alumine est de plus récupéré, dont une partie peut être commercialisée. La technique de traitement s'exécute en deux étapes : un broyage combiné à un tamisage qui permet de séparer l'aluminium des autres matériaux. La deuxième étape, humide, consiste en un lavage des sels pour obtenir une saumure (solution aqueuse d'un sel) qui sera concentrée. Ce dernier est ensuite traité dans une installation d'évaporation-cristallisation puis centrifugée pour obtenir le sel fin de recyclage. Le lavage du sel s'accompagne d'un dégagement gazeux (H_2 , CH_4 , NH_3 , ainsi que de l'hydrogène phosphoré et sulfuré). Ces gaz sont inflammables. Un traitement proportionnellement complexe de ces gaz se révèle donc nécessaire.

Tandis que ces scories sont valorisables à l'échelle industrielle, la mise en décharge de ces scories saline n'est actuellement plus autorisée. Nous avons valorisé ces scories dans la synthèse d'une mullite destinée pour différentes applications. Puisque ces scories contiennent jusqu'à 80% d'alumine. Au cours du traitement thermique, elles subissent les mêmes transformations structurales d'une alumine pure ou mélangé avec des impuretés. À $1200^\circ C$, elles se transforment en alumine alpha (phase stable thermiquement). Nous allons donner un aperçu sur les alumines ainsi que les transformations structurales de ces dernières au cours du traitement thermique.

IV- Les alumines

L'alumine est l'oxyde d'aluminium qui répond à la formule Al_2O_3 , mais aussi les hydroxydes d'aluminium. L'alumine est un matériau très dur, sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et sa bonne inertie chimique font de l'alumine un matériau très utilisé dans des domaines très variés.

La déshydratation des hydroxydes d'aluminium par chauffage modéré conduit aux alumines de transition, dont la nature dépend des conditions d'obtention et de préparation, comme la nature du matériau de départ, la dimension des particules, la température et l'atmosphère de calcination, la présence de dopants ou d'impuretés.

Il a été constaté qu'une alumine amorphe commence à se transformer en corindon vers $900^\circ C$ alors qu'une phase plus cristallisée n'évolue vers la phase α que vers $1100^\circ C$ à $1200^\circ C$.

D'autre

part, la cinétique de transformation des alumines de transition dépend des conditions de traitement (temps et température) [Nixo.90].

L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , variété stable thermiquement, qui est appelé alumine alpha ou corindon est le résultat de la calcination au-dessus de 1200°C de toutes les autres espèces d'alumine

Quand l'alumine contient des impuretés, ces dernières affectent les propriétés du cristal d'alumine (propriétés optiques, conductivité électrique, luminescence, exo-émission).

V.1- Les différents types d'alumine

Les séquences de transition entre les différentes phases d'alumine en fonction de la température sont les suivantes :

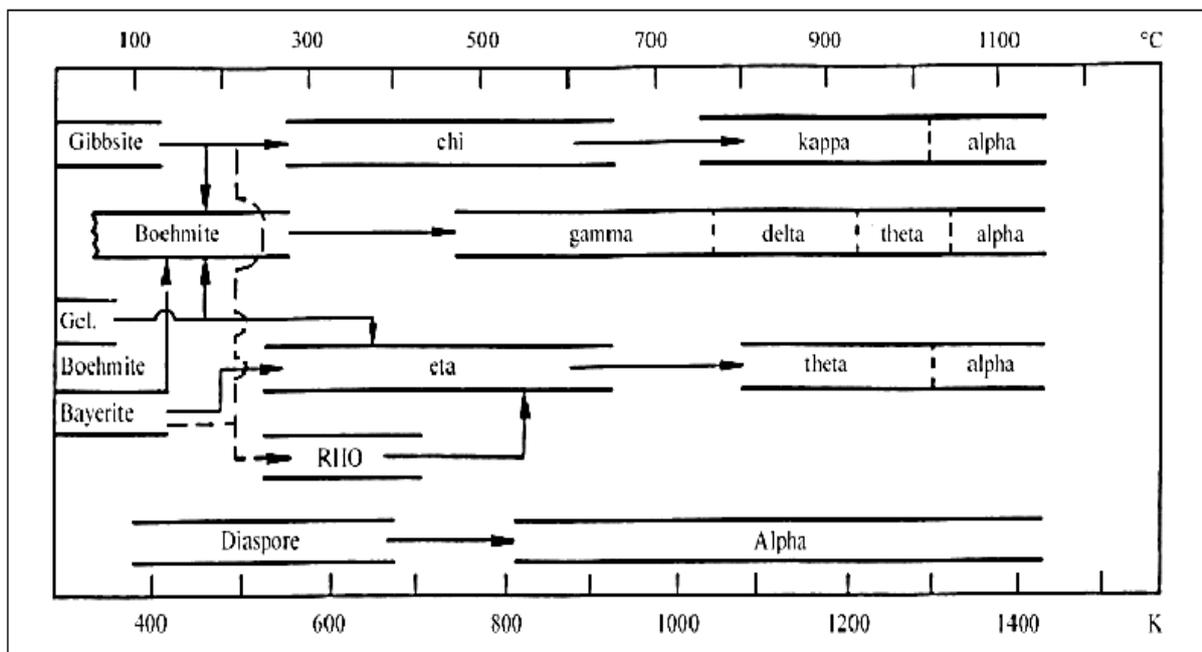


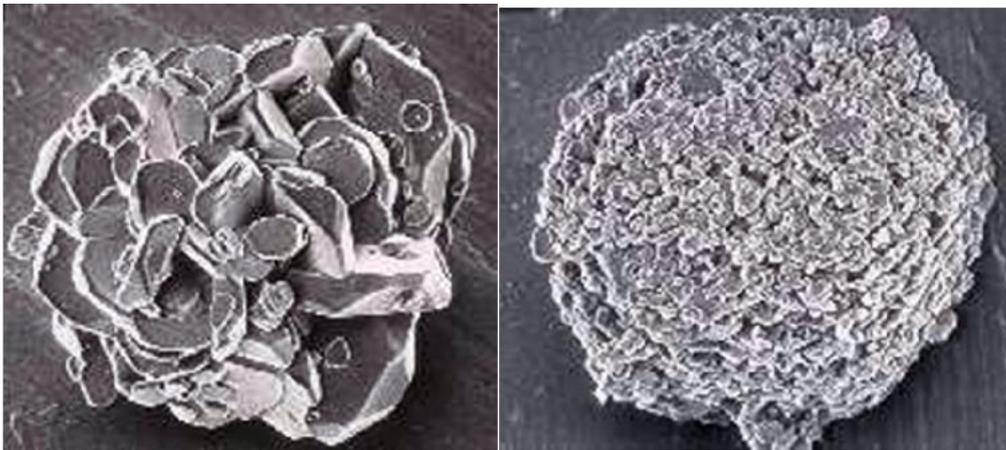
Figure I.10 : Séquences de déshydratation sous air des oxydes d'aluminium hydratés [Sant. 00]

- **La phase alpha** a une structure rhomboédrique. Les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact. Les cations Al^{3+} occupent $2/3$ des sites octaédriques. Cette phase est stable au-delà de 1150°C . La transformation qui aboutit à sa formation est exothermique et irréversible.
- **La phase gamma** est de type spinelle AB_2O_4 lacunaire.
- **Les phases eta, delta et theta** sont aussi composées d'un sous réseau d'oxygène en empilement cubique compact, avec des distributions différentes d'une phase à l'autre des

- ions Al^{3+} dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer vers la phase alpha.
- **La phase kappa** a une structure orthorhombique, les ions Al^{3+} occupant des sites tétraédriques et octaédriques, avec des plans compacts d'ions O^{2-} .

Après calcination, les particules d'alumines apparaissent comme des agglomérats des cristallites d'autant plus gros que le degré de calcination est élevé. Les principales caractéristiques des alumines calcinées sont :

- La taille des cristallites qui peut varier dans une large plage (entre 0,5 et 10 μm).
- La morphologie de ces cristallites (anguleuses, arrondies...) (Figure I.11).
- Le contenu en soude ainsi que d'autres composés chimiques (dérivant de la bauxite).



Alumine à gros cristaux (>5 μm)

Alumine à petits cristaux (<1 μm)

Figure (I.11) : La morphologie des cristaux d'alumine.

V.2- Les différentes applications de l'alumine

La production d'alumine dans le monde représente le $\frac{1}{4}$ des applications des alumines calcinées.

Les principales applications des alumines calcinées sont : les réfractaires, les verres et émaux, les carrelages et porcelaines, les céramiques mécaniques, électriques et électroniques, les tubes de lampes à vapeur de sodium haute pression et les électrolytes solides pour accumulateurs sodium-soufre etc... La figure (I.12) résume les différentes applications de l'alumine.

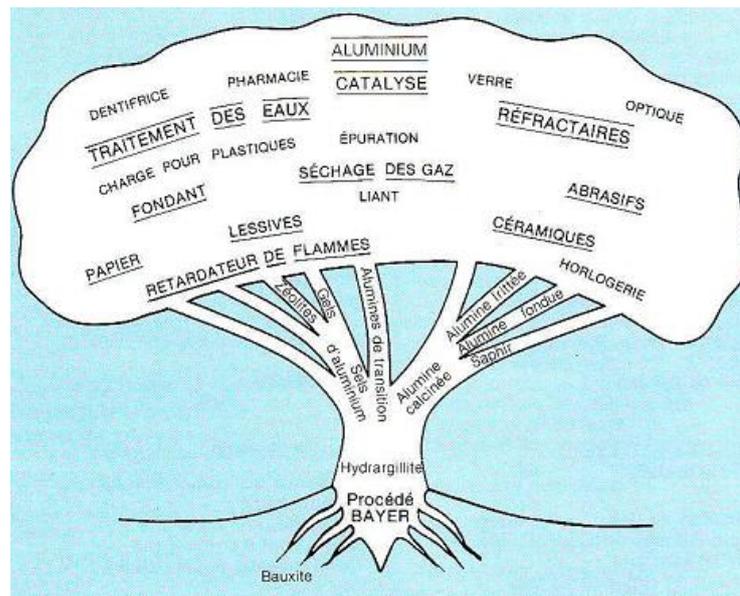


Figure I.12 : Arbre des applications des alumines [Nath.90]

Chapitre II

Les céramiques et le comportement rhéologique des suspensions

Dans ce deuxième chapitre, nous présenterons les différentes classes des céramiques et les méthodes de leur façonnage. Nous mettrons l'accent sur l'étude rhéologique et l'optimisation des barbotines afin de minimiser la présence de défauts après le coulage.

1-Généralité sur les céramiques

Le terme céramique a pour origine le mot grec *keramikos*, qui fait référence à la poterie et à la « terre brûlée ». En fait, le mot serait d'origine grecque et signifierait « à brûler ». La notion de céramiques est associée à une technologie très ancienne qui est apparue au néolithique. Ainsi, le terme céramique après avoir signifié les poteries s'est étendu à toute une gamme de produits comme la porcelaine, les briques, la faïenceetc. Pour une définition plus précise, on peut définir la céramique comme étant le domaine scientifique, technique et industriel qui s'occupe de la fabrication et des propriétés des solides inorganiques non métalliques [Fant.09, Fant.13].

Les céramiques traditionnelles sont fabriquées à base des matières premières argileuses qui ont des propriétés plastiques en se mélangeant avec l'eau. Le kaolin est l'un des constituants majeurs de l'argile et possède une propriété plastique avec de l'eau, c'est un matériau qui est largement utilisé dans la fabrication des céramiques.

Progressivement, d'autres matériaux ont été inclus dans les céramiques. De ce fait, les céramiques regroupent une famille d'éléments solides non organiques et non métalliques, composés d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures. La structure moléculaire des céramiques est parmi les structures les plus compliquées de toutes celles du monde minéral, cette dernière présente des liaisons chimiques fortes de nature ionique ou covalente.

Les céramiques ont trois avantages importants par rapport aux autres matériaux :

- Les matières premières utilisées pour leur fabrication sont proportionnellement disponibles et peu coûteuses.
- Elles sont peu denses et résistent à des températures très élevées, là où la plupart des autres matériaux perdent leur résistance.
- Elles ont des propriétés optiques, électriques, chimiques, magnétiques, thermiques... etc, qui les rendent irremplaçables, en particulier pour la fabrication de matériels électroniques et informatiques.

Les céramiques sont mises en forme à partir d'une poudre de granulométrie adaptée. Dans une deuxième étape, la densification et la consolidation de cet agglomérat sont obtenues par le frittage. A la différence des verres, les céramiques traditionnelles sont constituées de 2 phases distinctes : une phase vitreuse (amorphe) et une phase cristalline dispersée. La production des céramiques à partir d'argiles se distingue des autres matériaux par leur méthodes de préparation qui passe par les quatre étapes suivantes [Alip.79, Cher.89] :

1- Broyage

- 2- Homogénéisation et malaxage des matières premières.
- 3- Façonnage des pièces (coulage, extrusion, pressage).
- 4- Traitement thermique.

2- Classification des céramiques

Les céramiques sont divisées en deux familles selon leurs utilisations et selon leurs fabrications.

2.1-Les céramiques traditionnelles

Elles sont toutes à base d'argile humide, mise en forme par sculpture, moulage ou tournage (ou par une combinaison de ces trois techniques). Elles diffèrent entre elles par la qualité des argiles utilisées, la nature des autres matériaux ajoutés à la pâte, le type de traitement de surface appliqué et le processus de cuisson.

2.2- Les céramiques techniques

Les techniques (céramiques de hautes performances) doivent répondre à des exigences très élevées en termes de propriétés. Les propriétés vont de la résistance à l'usure, la résistance à la température et à la corrosion en passant par la biocompatibilité et la compatibilité alimentaire.

Ces diverses propriétés admettent d'utiliser les céramiques techniques dans une variété d'applications en industrie.

Les céramiques techniques peuvent être fractionnées en trois groupes majeurs ; elles peuvent être classées selon leurs mode d'élaboration, leurs utilisation et leurs compositions chimiques (tableau 2).

- La famille des céramiques, classées selon leurs compositions chimiques, renferme deux groupes essentiels : les céramiques oxydes et les céramiques non oxydées.
- Le groupe des céramiques oxydes comporte des matériaux qui se composent essentiellement d'oxyde de métal tels que l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium, de titane, ...
- Les céramiques non oxydes comprennent les céramiques basés sur des composés carbures, nitrures, tels que le carbure de silicium, le nitrure de silicium et le nitrure d'aluminium.

- La famille des céramiques classées selon leurs applications, on cite par exemple les céramiques piézo-électriques (connues comme céramiques fonctionnelles), représentent un groupe de céramiques utilisé pour convertir les paramètres mécaniques en paramètres électriques ou inversement pour convertir les signaux électriques en mouvement mécanique ou vibration.
- La famille des céramiques classées selon leur mode de fabrication est divisée à son tours en deux sous-groupes ; produits façonnés et produits non façonnés.
 - Les produits façonnés présentent des pièces livrées sous leurs formes définitives. Ces dernières sont fabriquées par divers procédés, suivant des formes normalisées, avec des caractéristiques bien connues.
 - Les produits non façonnés sont les matériaux monolithiques. Ce terme contient tous les matériaux qui ne sont pas mis en forme avant leur application.

Économiquement ces produits sont plus économiques que les précédents, car leur processus de fabrication est très bref et il évite le façonnage et la cuisson primitifs.

Tableau 2 : classification des céramiques traditionnelles selon Alexandre Brongniart [Marc].

Classes	Noms et caractères	ordres	Noms et caractères
I	Poteries à pâtes tendres (rayables par l'acier, argilo-sableuses, la plupart fusibles au feu)	1 ^{er}	Terre cuite (pâte argilo-sableuse, surface mate sans aucune glaçure)
		2 ^{em}	Poterie lustrée (glaçure mince silico-alcaline)
		3 ^{eme}	Poterie vernissée (glaçure plombifère ; faïences communes)
		4 ^{em}	Poterie émaillée (glaçure stannifères)
II	Poteries à pâte dure (non rayables par l'acier, opaques, argilo-sableuses)	5 ^{em}	Faïence fine (pâte incolore, glaçure vitro-plombique)
		6 ^{em}	Grès cérame (pâte colorée, sans glaçure ou glaçure silico-alcaline)
III	Poteries à pâte dure translucide (argilo-siliceuses, alcalines ramollissables)	7 ^{em}	Porcelaine dure (pâte de kaolin glaçure feldspathique) Porcelaine tendre naturelle (pâte argilo-saline phosphatique kaolinique glaçure vitro-plombique boracique)
		8 ^{em}	Porcelaine tendre artificielle (pâte marno-saline frittée, glaçure vitro-plombique)

3- Façonnage des céramiques

Il s'agit de la mise en forme de la matière première de départ en pièces de formes appropriées ayant une certaine consolidation. Différentes méthodes existent, suivant les conditions expérimentales, la mise en forme souhaitée et le milieu « sec » ou « humide ». Le choix du procédé dépend de plusieurs paramètres tels que : la taille et la forme du produit à réaliser, l'état de surface, les caractéristiques microstructurales, la complexité de la forme de la pièce, la productivité désirée, le coût des équipements et les aspects sécuritaires et environnementaux [Boch.01, Reed.95].

3.1- Méthode par voie sèche ou pressage à sec

Le pressage à sec des céramiques est une méthode principale pour produire des composants de haute qualité [Lewi.96]. Le but est d'obtenir à partir d'un mélange de composés solides en poudre, en proportion stœchiométriques, un nouveau produit par un traitement thermique approprié. Ainsi, l'objectif est d'obtenir un produit cru qui peut être utilisé sans risque de cassure ni de déformation après le pressage uniaxial ou pressage isostatique [Kalp.84]. Le pressage à sec est largement utilisé dans la production des céramiques [Blas.02, King.75], du fait de son économie [Blas.02, Awsu.03, Viet.15] et de sa capacité à fournir de meilleurs produits avec une fabrication en grande série [Alip, 79].

3.1-1 Pressage uniaxial

Ce processus est une méthode de mise en forme classique dans le domaine des céramiques. Le but est l'obtention d'un produit plus dense et cohésif. La cohésion est rarement assurée par les seules forces de surfaces entre les grains céramiques.

Le principe de cette méthode consiste à compacter la poudre par matrice rigide à l'aide d'un poinçon. Le moule de pressage est métallique et les parties en contact avec la poudre peuvent être traitées pour résister à l'abrasion et la corrosion.

La densité des pièces est assurée par la pression de mise en forme, mais en production industrielle cette pression reste limitée et des gradients de densités peuvent être causés, ce qui peut s'expliquer par une déformation de la pièce céramique lors de la cuisson. Donc, des forces de frottement poudre : poudre et poudre : matrice conduisent à des gradients de pression et donc de densité au sein de la pièce crue [Awsu.03, Jian.00, özkan.97, Viet.15]. Cela engendre, lors de la cuisson, un gradient de retrait et donc un gradient de contraintes. Ces contraintes peuvent mener à la fissuration des pièces cuites [Garc.02, Scho.06].

La Compression Grande Vitesse (CGV) consiste à accélérer un béliet qui va taper le poinçon supérieur de la matrice et engendrer une augmentation spontanée de la pression. L'avantage de cette technique est d'avoir des pièces plus homogènes avec l'application des pressions élevées supérieure à 1GPa [Davi.06]

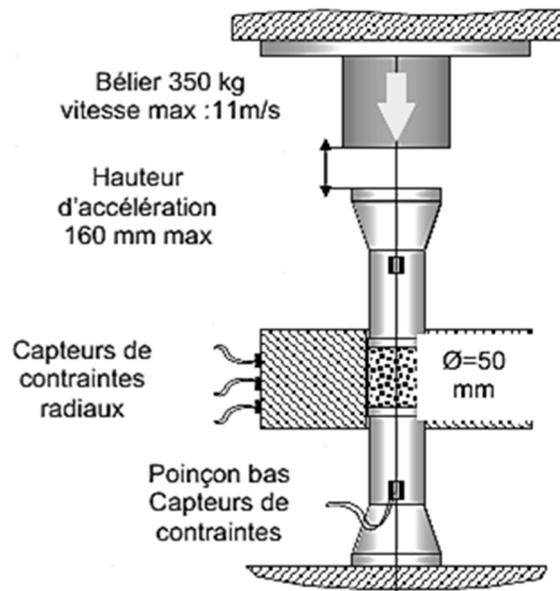


Figure II.1 : Schéma de principe du pressage uniaxial [Davi.06]

3.1-2. Pressage isostatique

Le pressage isostatique est une technique de fabrication bien connue dans le domaine des céramiques, ce procédé consiste à façonner des pièces de forme simple par compression de poudre de manière isostatique. L'opération consiste à faire verser la poudre dans un moule en polymère déformable (silicone, polyuréthane) à la forme de la pièce. Ce dernier avant de le faire plonger dans un liquide (huile, eau huile) doit être fermé de manière étanche. Par conséquent, le moule mis sous pression (150 à 500 MPa) au cœur de l'enceinte et du liquide, le moule va subir la même pression isostatique en tout point de sa surface grâce au fluide. Une fois le cycle terminé, le moule est extrait du liquide et la pièce est démoulée. L'étape de mise en forme est toujours une étape critique dans la fabrication des céramiques car elle conditionne les propriétés mécaniques et physiques de la céramique après son frittage. Au cours de cette étape, il peut se créer des défauts internes (pores, fissures, ...) qui ne disparaîtront pas à la cuisson, ainsi que des déformations dans le cas d'hétérogénéités de

densité dans le matériau. Le pressage isostatique, garantit la mise en forme d'une pièce homogène en terme de densité et de performance.

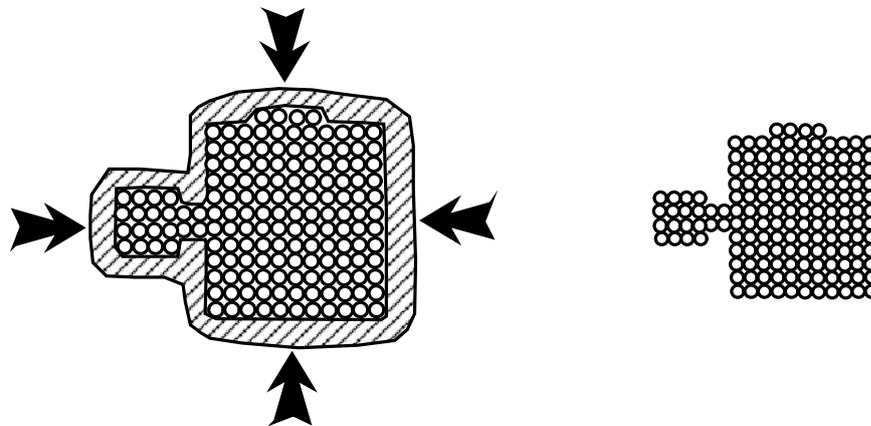


Figure II.2 : Principe du pressage isostatique

3.2- Coulage par voie humide

3.2.1- Coulage en barbotine

Ce procédé est beaucoup utilisé dans la fabrication des céramiques techniques, et des produits réfractaires complexes et spéciaux. Le coulage en barbotine est un procédé fiable et économique. Il est basé sur le mélange d'une poudre minérale finement broyée avec de l'eau ou un autre liquide ainsi que l'addition de quelques ajouts chimiques telle que les dispersants. Cette barbotine est versée dans un moule poreux en plâtre. La capillarité du moule absorbe le liquide de la suspension pour former une coulée extrêmement solide sur la surface interne du moule. Après le séchage, on obtient un corps solide avant son démoulage.

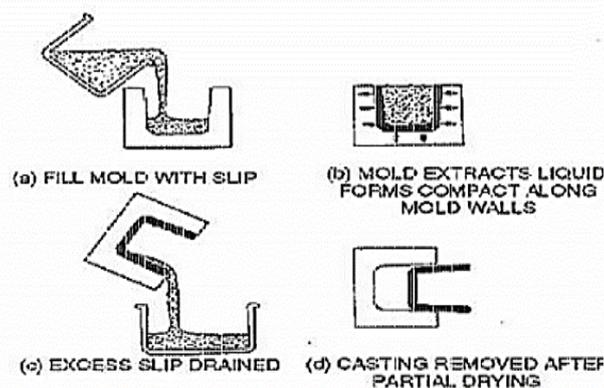


Figure II.3 : Schéma représentant le procédé de coulage en barbotine [Paut.93]

3.2.2- Coulage en bande

La technique de coulage en bande permet de réaliser des feuilles en céramique de faible épaisseur avec un état de surface contrôlé. Les pièces sont de forme et de caractéristiques reproductibles pour un faible coût de fabrication. Cette technique est souvent utilisée dans le domaine de la microélectronique. Elle permet de réaliser des bandes céramiques d'épaisseur comprise entre 25 μm et 1500 μm .

Le procédé consiste à étaler sur un support plan, à l'aide d'une trémie mobile (Doctor Blade Process), une barbotine composée de poudres céramiques, d'un liquide, d'un dispersant, d'un liant et d'un plastifiant. La préparation de la suspension de coulage se fait en deux étapes [Char.94]. La première étape (broyage) consiste à désagglomérer la poudre dans le liquide en présence du dispersant. La seconde permet le mélange des ajouts et l'homogénéisation de la barbotine.

Le liquide en s'évaporant conduit à la formation d'une bande céramique de plasticité élevée. L'addition d'un dispersant assure la dispersion et la stabilité de la suspension. La stabilité des barbotines peut être améliorée en optimisant les paramètres de la barbotine [Soro.10]. Généralement, le liant est un polymère qui est dilué dans le solvant. Après évaporation de ce dernier, il forme un réseau tridimensionnel conférant à la bande céramique crue la résistance mécanique recherchée. Le dispersant introduit dans la barbotine assure la stabilité.

Deux types de configurations existent dans le coulage en bande [Gros.04] :

- Le coulage continu, dans ce dernier le support est mobile et le sabot est fixe, ce type est généralement utilisé en fabrication industrielle.
- Le coulage discontinu, dans ce type de configuration le sabot se déplace sur le support fixe. Ce type de banc est adapté à l'étude des paramètres de coulage (vitesse de déplacement, hauteur du couteau, atmosphère de séchage, débit, ... (figure4).

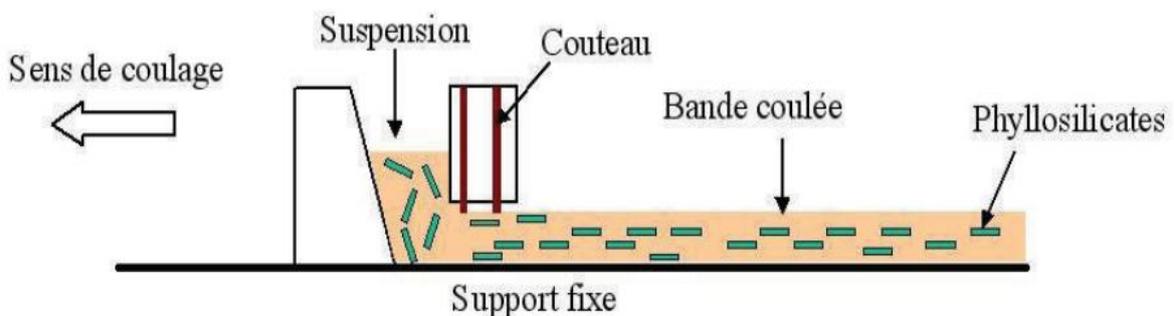


Figure II.4 : Schéma de principe du montage du le coulage en bande [Deni.10]

3.2.3- Enduction par trempage

Cette technique est utilisée généralement pour la mise en forme des couches minces. Elle consiste à plonger un substrat dans la barbotine puis le retirer à une vitesse constante et préférentiellement sans secousses. Le substrat est laissé complètement immergé et immobile pour permettre à la suspension de bien s'y appliquer et l'enrober. Par la suite, le substrat est extrait, de nouveau à vitesse constante et sans secousses. La vitesse d'extraction influe sur l'épaisseur de la couche (l'épaisseur de la couche est d'autant plus fine que la vitesse d'extraction du substrat est grande), la couche obtenue dépend aussi de la concentration de la barbotine (Figure II.5).

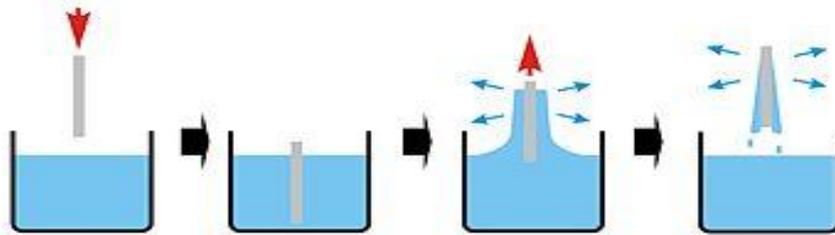


Figure II.5 : Schéma de principe d'une enduction par trempage (dip-coating).

3.2.4- Enduction centrifuge

C'est une technique de mise en forme de couches minces. Elle consiste à poser un excès de barbotine à mettre en forme sur un substrat tournant. Ensuite, la barbotine est étalée sur toute la surface par centrifugation en faisant tourner le tout à grande vitesse. Par conséquent, l'épaisseur de la couche est plus fine que la vitesse de rotation est grande figure (II.6).

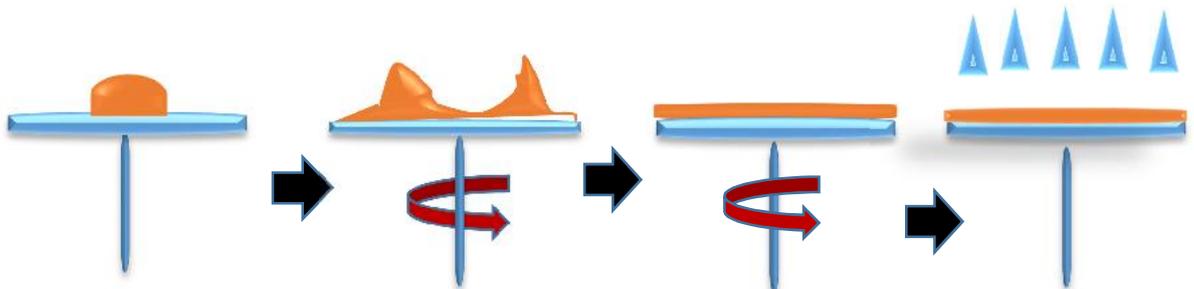


Figure II.6 : Schéma de principe de la méthode enduction centrifuge.

4 – Suspension de coulage

La suspension de coulage ou barbotine contient plusieurs constituants selon la méthode de coulage : poudre, solvants, liants, plastifiants et additifs, tels que les homogénéisateurs ou agents de décollement. Les constituants, fréquemment utilisés quel que soit la nature du coulage, sont la poudre, le liquide et le dispersant. La nature de la poudre, d'une part, et celle des auxiliaires organiques, d'autre part, conditionnent les caractéristiques rhéologiques de la suspension et donc la microstructure de la pièce à crue ainsi que les propriétés finales du matériau fritté [Lost.97, Chart.94].

4.1- Les constituants de la suspension de coulage

4.1.1- La poudre

La poudre qui est un paramètre important dans la préparation des barbotines. Elle doit présenter des caractéristiques adaptées au procédé de fabrication, telles que la faible taille des particules et l'absence d'agglomérats. La surface spécifique ne doit pas être trop élevée pour limiter la quantité de défloculant à ajouter. Une répartition multimodale est préférée à une répartition monomodale car elle conduit à un comportement pseudo-plastique et nécessite une teneur plus faible en ajouts organiques.

4.1.2- Le liquide

Le liquide est l'élément majeur dans la barbotine, il assure la solubilité des différents constituants et participe à la dispersion de la poudre afin d'obtenir une suspension homogène. Il doit être inerte vis à vis de la poudre.

Pour le coulage en barbotine, le solvant présentant une faible constante diélectrique est préférable car celui-ci favorisera le développement d'une double couche autour des particules par ionisation d'espèces en solution, condition nécessaire à la stabilisation électrostatique de la suspension. Pour des raisons de cout et d'environnement, le solvant généralement choisi, est l'eau qui se caractérise par une tension de surface bien supérieure à celle des solvants organiques. Cette tension de surface est un avantage pour la stabilisation de la barbotine. Le tableau (3) regroupe quelques caractéristiques des solvants.

Tableau 3 : Propriétés physiques de quelques solvants [Lost.97]

Solvant	Tensions superficielle ($10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	Constante diélectrique	Viscosité (mPa.s) à 20°C	Point d'ébullition (°C)
Ethanol (EtOH)	22,75	24	1,2	78,4
Butanone-2 (MEK)	24,6	18	0,4	80
Trichloréthylène (TCE)		3	3	87
Toluène	28,5	2,4	0,6	110,6
Eau	72,75	78,5	1	100

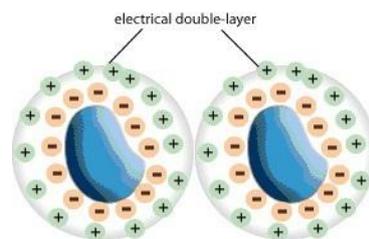
4.1.3- Dispersant ou défloculant

Pour le coulage ces céramiques, quel qu'il soit en barbotine ou en bande, la défloculation des poudres est essentielle pour assurer la dispersion ainsi que la stabilité des poudres dans une suspension à forte teneur en poudre. Cela est assuré par un agent appelé dispersant. Les dispersants sont des molécules qui vont modifier les interactions physico-chimiques entre les particules en s'absorbant à la surface de celles-ci. Deux familles de dispersants existent : les dispersants ioniques, et les dispersants stériques.

4.1.3.1- Les dispersants ioniques

Selon la polarité de la surface de la particule, les dispersants ioniques qui se présentent sous la forme de sels précipitent à la surface des particules en suspensions, ce qui fait former à la surface de la particule une couronne électrolytique non-neutre, à l'origine d'interaction électrique avec d'autres particules chargées.

Cette couronne formée est la conséquence de la fixation des cations (cas d'une particule chargée négativement) ou des anions (cas d'une particule chargée positivement) à la surface de la particule figure (II.7).

**Figure II.7 : Dispersion ionique.**

En termes de répulsion, plus la viscosité est faible, plus le dispersant est efficace. Egalement, plus la dose est faible, plus le dispersant est efficace pour garantir la couverture de la surface des particules. Alors, il est primordiale d'ajuster la quantité de défloculant (ou surfactant) de façons à obtenir la viscosité minimale correspondante à la meilleure dispersion possible et ainsi la plus dense compaction de la poudre [More.92].

4.1.3.2- Les dispersants stériques

La stabilisation résulte d'une adsorption de macromolécule sur la surface des particules céramiques ce qui engendre une réduction minimal des interactions physico-chimique par des dispersants stériques qui ont également un rôle d'ajustement de pH [Fant.09].

Dans ce cas, le terme de dispersant stérique est lié à leur composition chimique qui impose de fortes contraintes stériques qui limitent les conformations possibles des polymères. Comme ces conformations sont limitées, on comprend aisément que les enchevêtrés entre polymères sont impossibles.

Dans ce cas, les polymères à la surface des particules ne peuvent interférer même à courte distance. Les particules en suspensions ont alors un comportement de sphères dures (Figure II.8).

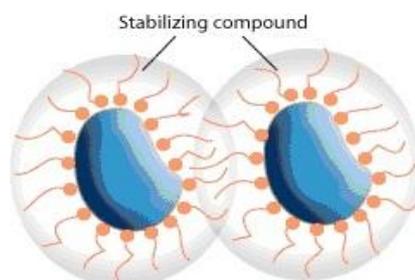


Figure II.8 : Principe de la dispersion stérique [Fant.09]

Une combinaison, entre la dispersion stérique et des phénomènes électrostatiques, peut être due à la polarité du solvant organique et la longueur des chaînes de l'absorbât. Cette combinaison des deux mécanismes semble être le meilleur type de dispersion, où l'effet stérique prévient le contact entre les particules et l'effet électrostatique repousse ces derniers par la présence d'une double couche électrique.

Les dispersants stériques sont des polymères synthétisés spécialement pour l'industrie des bétons, ces polymères sont divisés en trois familles principale :

- Les poly électrolytes, mis-en en œuvre dans les milieux aqueux ou polaires.

- Les polymères non ioniques, utilisés pour les milieux peu polaires.
- Les copolymères qui ont des entités absorbantes et des entités qui ne sont pas adsorbées et tendent vers la solution.

À titre d'exemple, nous citons l'ester phosphorique qui dispersera une poudre d'alumine par stabilisation électrostatique dans le MEK, mais seulement par stabilisation stérique dans un solvant moins polaire tel que le TCE [Pluc]. Dans le même contexte, N. Fourati et D. Léger [Four.98] ont étudié la nature de la dispersion d'une suspension aqueuse concentrée en kaolin par deux dispersants de natures différentes. Le premier est le polyacrylate de sodium (un polymère à faible masse moléculaire) et le deuxième est un sel de type silicate de sodium. Les résultats indiquent que la dispersion provoquée par le polyacrylate de sodium est de type électro-stérique, ce qui confère une bonne stabilité à la suspension de kaolin. Ce polymère s'adsorbe en plusieurs points de la surface ce qui fait augmenter la charge des particules et possiblement inversé leurs polarités. À l'inverse, le comportement des suspensions dispersées par le silicate de sodium est singulier elle présente un seuil d'écoulement élevé et une énorme boucle de thixotropie.

4.2- Homogénéisation de la barbotine

La constitution de la barbotine doit être impérativement effectuée en deux étapes, afin d'éviter l'adsorption compétitive de plusieurs constituants sur les particules de céramique, [Barb.09, Tsen.02, Bhat.93] :

- La première étape consiste à disperser la poudre dans un solvant avec l'aide du dispersant. Ce dernier s'adsorbe à la surface des particules de céramique, assurant ainsi la distribution homogène des particules de céramique dans le solvant. Cette étape a une forte influence sur les caractéristiques du produit cru [Char.93].
- La deuxième étape est l'homogénéisation et la stabilisation de la barbotine qui est réalisée après l'incorporation du dispersant. Cette étape influence d'une manière significative la densité et la microstructure ainsi que le produit fritté [Char.93].

Le bon dosage de ces agents conditionne les propriétés rhéologiques importantes de la barbotine. Dans les conditions optimales réunies, il sera possible d'obtenir des produits céramiques uniformes et homogènes par la méthode de « Coulage en barbotine ou en bande ».

4.3- Mise en suspension des poudres

La plupart des poudres sèches ou en suspension s'agglomèrent pour former des agglomérats plus gros ou des floccs. Ce phénomène physico-chimique est appelé floculation. En particulier en suspension, les argiles portent des charges négatives. Les cations en suspension vont donc s'attacher aux argiles. Un cation bivalent va pouvoir se fixer à deux argiles et ainsi les lier entre elles. Les ions portant certaines charges vont donc favoriser la floculation.

Le coulage en barbotine nécessite l'élimination du phénomène de floculation, par l'empêchement de l'assemblage des particules mouillées et réparties au sein du milieu ambiant. Ce qui conduit à une stabilisation des barbotines. Cependant, la stabilité et la bonne dispersion des particules peuvent être assurées par l'ajout ou l'addition d'un agent uniformément homogène qui est le dispersant. L'étape de l'optimisation du procédé de coulage doit impérativement passer par la désagglomération de la poudre, la dispersion et la stabilisation des suspensions.

5- Notions de rhéologie

Le mot rhéologie vient du grec « Rhéin » signifiant « s'écouler », « fluer » et « logo » qui peut être traduit par « discours ». Il s'agit de la science qui traite de l'écoulement, de la déformation des matériaux et plus généralement de la viscosité des matériaux sous l'effet des forces appliquées (contraintes). De ce fait, elle détermine la relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de déformation. Cette relation peut être linéaire ou non-linéaire dans le cas d'un fluide complexe comme une suspension de kaolinite ou de bentonite. Ces matériaux ont des propriétés rhéologiques complexes, dits « non-newtoniens », dont la viscosité et la viscoélasticité peuvent varier en fonction des conditions externes, telles que la contrainte, la déformation, la durée et la température. Les variations internes de l'échantillon telles que la concentration et la stabilité des suspensions, sont également des facteurs clés qui déterminent les propriétés rhéologiques.

5.1- Viscosité

La viscosité est une propriété similaire aux frottements des solides lors de leurs déplacements [Cour.80], en d'autres termes, elle représente la résistance à l'écoulement d'un fluide. Également, elle est définie par le rapport de la contrainte de cisaillement (τ) sur le gradient de

vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$). La viscosité étudie les propriétés visqueuses et élastiques des matériaux.

La force de frottement d'un plan sur un autre est représentée par le coefficient η , dit viscosité apparente. Son unité est le Pascal seconde (Pa.s) dans le système de mesure MKSA, ou le poise (P) dans le système CGS, sachant que (1 Pa.s=10 P). La relation qui détermine la viscosité est la suivante

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{II. 1})$$

τ : Force (contrainte) de cisaillement exprimé en (Pa)

$\dot{\gamma}$: Gradient de vitesse (s^{-1})

5.2- Contrainte de cisaillement

Les contraintes de cisaillements sont la résultante de déplacement de deux couches successives en contact l'une par rapport à l'autre, au cours d'un mouvement laminaire de cisaillement.

Ce glissement des couches l'une par rapport à l'autre fait apparaître deux forces de frottement qui s'exercent tangentiellement à la surface de la couche. Ces forces tangentielles sont appelées les forces de cisaillements. Dans le cadre de la mécanique des milieux continus, la distribution des contraintes et des déformations est représentée sous forme tensorielle.

5.3. Taux de cisaillement ou gradient de vitesse

Si on suppose maintenant que la couche du matériau immédiatement en contact avec le plan fixe est immobile ($V=0$), et la couche en contact avec le plan mobile à une vitesse V : c'est la condition de non-glissement à la paroi. À un instant (t), chaque particule de la matière enfermée entre les deux plans aura parcouru une distance $u(x, t)$ ou x est la distance entre le plan fixe et la particule (figure I.15). On définit le taux de cisaillement par la relation II.2:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_y}{\partial x} \quad [S^{-1}] \quad (\text{II. 2})$$

Où la vitesse est en [m/s] et la viscosité apparente en [Pa.s] s'écrivent comme suit :

$$v_y = \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \quad (\text{II.3})$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{II.4})$$

Alors, pour déterminer toutes les propriétés rhéologiques du matériau, il faut connaître la relation entre le gradient de la vitesse et la contrainte de cisaillement. C'est l'équation rhéologique d'état de la suspension et qui dépend de la nature et des propriétés du matériau.

Cette relation s'écrit comme suit :

$$\dot{\gamma} = f(\tau) \quad (\text{II.5})$$

De nombreux modèles ont été développés, reliant la contrainte de cisaillement τ au gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$, afin de décrire les comportements rhéologiques les plus habituellement rencontrés. Le cas le plus simple correspond à celui des fluides newtoniens.

$$\tau = \dot{\gamma}\eta \quad (\text{II.6})$$

Les différents cas selon la nature des fluides sont les suivants :

5.3.1- Fluide « newtonien »

Il est dit newtonien si sa viscosité est constante en fonction du taux de cisaillement (Figure II.9.a). C'est le cas de plusieurs liquides simples, tels que l'eau.

5.3.2- Fluide «rhéofluidifiant» ou pseudo- plastique

Un fluide est dit rhéofluidifiant si sa viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente (Figure II.9.b). Ce type de comportement est plus répandu. C'est le cas par exemple des bonnes peintures qui sont fluides à l'étalement mais plus visqueuses sur le mur, évitant ainsi les "coulures". Ce phénomène peut être dû par exemple à un alignement de molécules anisotropes dans le sens de l'écoulement ou à une modification de la structure du matériau sous l'effet du gradient de vitesse (désorganisation par rupture de liaison de type Van der Waals, défloculation des particules...) [Barn.89].

5.3.3- Fluide «rhéoépaississant»

Il est dit rhéoépaississant si sa viscosité augmente lorsque le taux de cisaillement augmente (Figure II.9.c). C'est le cas par exemple d'une suspension concentrée de maïzena. C'est une caractéristique non-newtonienne plus rare que le caractère rhéofluidifiant. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation du volume libre entre les particules. Au repos, il serait minimal, sous un accroissement de gradient de vitesse en, il y a gonflement du liquide (les particules sont moins imbriquées). La phase continue n'est plus capable de combler les vides interparticulaires ni de garantir une bonne lubrification. Le plus habituellement, pour décrire ces deux types de fluide, d'un point de vue phénoménologique, on utilise une loi de puissance, proposée par Ostwald-de Waele [Ostw.87]. Elle a pour expression :

$$\tau = k\dot{\gamma} \quad (\text{II.7})$$

La viscosité s'écrit alors : $\tau = k\dot{\gamma}^{-(1-n)}$ k est une constante, « n » un exposant qui traduit l'écart au comportement newtonien pour lequel $1=n$. Si $1 < n$, le fluide est rhéofluidifiant et si $n > 1$, le fluide est rhéoépaississant.

5.3.4- Fluide à seuil ou plastique

Le terme fluide plastique indique qu'il s'écoule à partir d'une certaine valeur de contrainte. C'est le cas par exemple du fluide injecté au niveau du train de tige dans un forage pétrolier. Ce liquide possède au repos, une structure tridimensionnelle rigide (particules emboîtées) ou floculées. Le seuil d'écoulement correspond à l'énergie essentielle pour séparer ces particules. Au-delà, l'écoulement s'effectue sous l'effet de la contrainte effective $(\tau - \tau_c)$.

5.3.4.1- Liquide plastique idéale ou liquide de Bingham

Il a un comportement newtonien au-delà de seuil $\tau = \tau_c + \alpha\dot{\epsilon}$, (Figure II.9. d1)

5.3.4.2- Liquides de Casson

Ce sont des liquides plastiques non idéaux qui possèdent un comportement plastique fluidifiant, (Figure II.9 .d2).

5.3.5- Un fluide thixotrope

Il existe évidemment des fluides présentant des mélanges de ces différents comportements, ainsi que des fluides dont le comportement en écoulement dépend de leur histoire. Cela se manifeste par exemple par une hystérésis dans le rhéogramme. Les courbes correspondant à une montée et à une descente en taux de cisaillement ne se superposent pas, (Figure II.9.e).

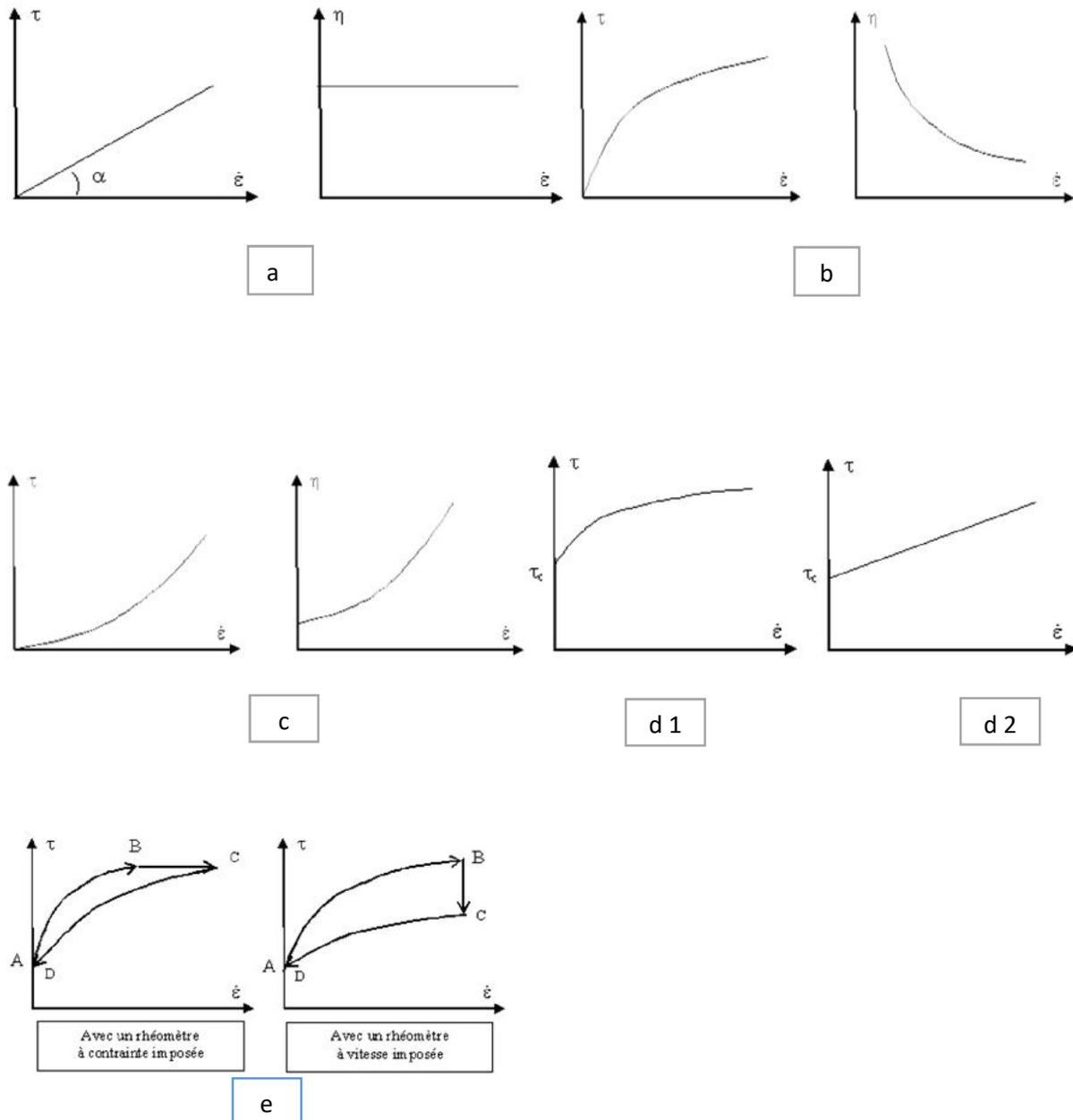


Figure II.9 : Les différents cas du comportement rhéologique des systèmes céramiques [Barn.89]

6 – Traitement thermique des céramiques

Le traitement thermique d'un matériau est un procédé industriel utilisé pour modifier ces propriétés physiques et occasionnellement chimiques. C'est un processus clé dans la fabrication des produits céramiques, car c'est de lui que vont dépendre un certain nombre de propriétés importantes du produit fini.

6.1- Le séchage

Au fur et à mesure que la matière comprimée est humectée par de l'eau, il faut faire sécher la pièce brute. Le but est de dégager le liquide contenu dans les produits façonnés par transport à travers le matériau et évaporation libre à partir de sa surface. Les produits sont séchés dans des chambres et des séchoirs sous vide à des températures comprises entre 50 et 150°C.

Pour un séchage sans fissures, il faut de longues durées de séchage, pouvant atteindre 45 heures, et on peut également climatiser les séchoirs (les séchoirs sous vide sont notamment équipés d'un dispositif de contrôle de l'humidité) pour obtenir un séchage sans fissures.

6.2- Frittage des céramiques

Le frittage c'est le traitement thermique qui permet de passer d'un système de particules individuelles vers un état solide de compacité plus ou moins aboutie[Fant.09]. Il consiste à faire subir au produits des transformations de structure grâce à des cycles prédéterminés de chauffage et de refroidissement afin d'en améliorer les caractéristiques mécaniques .

Deux phénomènes sont en compétition au cours du frittage ,qui sont la croissance des grains et la densification . Au cours de l'opération du frittage en distingue trois cycles :

- **Stade initiale** : Il y a formation de ponts entre les particules
- **Stade intermédiaire** : Les grains s'approchent et se collent les uns aux autres, et une porosité ouverte sous forme de canaux cylindriques s'organise.
- **Stade finale** : Il y a un grossissement des grains qui se produit combiné avec la fermeture de la porosité.

6.3- Modifications physico-chimiques lors de la cuisson

Les matières premières, utilisées dans les pâtes et les barbotines céramiques, sont généralement des mélanges complexes de minéraux argileux avec d'autres matières minérales comme le quartz, les feldspaths, les carbonates, le gypse, les oxydes et parfois des matières organiques.

Lorsque des produits céramiques à base d'argiles cuisent dans un four, l'humidité résiduelle éventuelle est évacuée à des températures comprises entre 100 et 200°C. Si des matières organiques et des pyrites de fer sont présentes, une oxydation se produit à des températures comprises entre environ 300 et 500°C. L'eau de structure d'un minéral argileux «eau cristalline» se libère généralement à des températures comprises entre 500 et 650 °C, tandis que les carbonates comme la calcite et la dolomite se dissocient lors de la libération du dioxyde de carbone dans une plage de températures de 750 à 950 °C.

En ce qui concerne le développement des propriétés céramiques, les principales modifications sont la décomposition de la structure réticulée des minéraux argileux d'origine, suivie de la formation de nouveaux composés cristallins et de phases vitreuses. La température à laquelle se produit la vitrification (formation de verre) varie selon la structure minéralogique de l'argile. Cette vitrification commence généralement à environ 900 °C et se termine à environ 1050 °C (pour de nombreuses argiles de briqueterie) ou à environ 1100 °C dans le cas des argiles plus réfractaires. La densification se fait sans présence de phase liquide, par réarrangement des particules causé par l'écoulement visqueux de la phase vitreuse.

Chapitre III

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons les matières de départ, nous décrivons les différentes méthodes de caractérisation des poudres initiales ainsi que celles utilisées pour la caractérisation mécaniques des produits frittés.

1-Caractérisation des matières premières et de synthèse

1.2-Mélange des poudres

Pour la préparation des mélanges (kaolin + scories d'aluminium), nous avons mis dans le bol de broyage la quantité voulue de chaque poudre (préparation des mélanges en quantités stœchiométriques). A ceci, nous avons ajouté des billes en alumine de 3 mm de diamètre (la masse des billes ajoutées équivaut approximativement à la masse de la poudre préparée). Le récipient est ensuite introduit dans un mélangeur de type «Turbula» (Figure III.1) pour une durée d'une heure. Les billes d'alumine, ainsi mises en mouvement, vont permettre d'homogénéiser le mélange des poudres. Une fois le cycle du mélangeur effectué, les billes sont retirées du récipient par tamisage.



Figure III. 1 : Mélangeur Turbula

1.2- Spectroscopie de fluorescence des rayons X

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique d'analyse qui sert à quantifier la composition élémentaire des échantillons solides. Les atomes de l'échantillon sont excités par les rayons X, la matière émet de l'énergie sous forme de rayons X (la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X) à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont alors mesurées.

1.3- Détermination de la distribution granulométrique

La distribution des tailles des grains ainsi que leurs dimensions moyennes ont été effectués par granulométrie. L'appareil est de type Malvern Mastersizer 2000 (Figure III.2).

Ce granulomètre permet d'exécuter des mesures de taille de particules des poudres par voie sèche ou par suspensions (voie liquide). La première méthode consiste à disperser les grains par de l'air comprimé dans un système ventilé. Nos analyses ont été exécutées par voie sèche. Les poudres étudiées ont été broyées préalablement à moins 63 μ m.

Le principe de cette technique est basé sur la diffraction de la lumière d'après la théorie de Fraunhofer. L'interaction entre un faisceau laser et un ensemble de particules supposées sphériques produit des franges de diffraction. Ces particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leurs tailles. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la taille des particules est petite, plus l'angle de diffraction est grand et vice versa. L'acquisition des résultats de la distribution des grains est faite par un système de détection qui combine deux longueurs d'ondes (rouge et bleue) qui admettent une large gamme d'analyse de 0,02 micron à 2000 microns, ainsi qu'une très bonne résolution sur les échantillons, exposant un mélange de populations.



Figure III. 2 : Granulométrie laser de type Malvern Mastersizer 2000

1.4- Pycnomètre à hélium

La pycnométrie des gaz est reconnue comme l'une des techniques les plus fiables pour obtenir la densité et le volume vrais, absolus et apparents. Cette technique est non destructive, elle utilise la méthode de déplacement des gaz pour mesurer le volume.

Le pycnomètre à hélium (Figure III.3) est un dispositif qui permet de mesurer la masse volumique d'un échantillon. L'appareil contient deux chambres dont les volumes sont connus.

L'échantillon, placé dans la première chambre, est mis en contact avec l'hélium, à pression et température ambiante connues. La seconde (chambre d'expansion) est aussi sous atmosphère hélium, à pression et température ambiante connues. Après ouverture de la vanne reliant les deux chambres, l'hélium renfermé dans la première chambre se détend afin d'occuper la totalité du volume disponible.

La poudre dont on veut mesurer sa masse volumique doit être déposée dans une étuve à (100°C) pendant 24h afin d'éliminer l'humidité qui perturbe les mesures.



Figure III.3 : Pycnomètre à hélium de type AccuPyc II 1340

A l'aide de ce pycnomètre, nous avons mesuré la densité absolue des kaolins et les scories d'aluminium traités à différentes températures ainsi que les mélanges des deux poudres.

1.5- Diffraction des rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, la méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation des phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans les conditions

d'utilisation. Le diffractomètre compte parmi les appareils les plus utilisés actuellement dans le monde industriel et de la recherche, à cause de sa simplicité et de sa facilité d'emploi.



Figure III.4 : Vue sur le diffractomètre de type Bruker AXS

L'analyse des cinétiques des transformations de phases lors des traitements thermiques des différents produits, utilisés dans notre étude, a été réalisée au laboratoire MATEIS de L'INSA de Lyon (France). L'équipement utilisé est un diffractomètre Bruker AXS (rayonnement λ Cu $K\alpha$, monochromateur arrière en graphite), piloté par un ordinateur et couplé à un système informatique qui permet l'exploitation automatique des résultats (Figure III.4).

Le logiciel employé pour l'identification des phases cristallines est le DIFFRAC Plus release 2001 –EVA v7. Le principe de fonctionnement de ce diffractomètre est basé sur la condition de Bragg où l'incidence de deux ondes sur deux plans réticulaires sous un angle θ et diffusées sous le même angle. La condition de diffraction, dite de Bragg est alors :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} = n_{(hkl)} \lambda \quad \text{(III-1)}$$

λ : Longueur d'onde, θ : angle d'incidence, (hkl) : Plans cristallins, d : distance inter-réticulaire

Cette équation représente la relation fondamentale qui régit la diffraction. Les diagrammes en réflexion asymétrique qui sont alors obtenus présentent, après calibration, une précision angulaire suffisante pour effectuer des affinements structuraux [Mass.96].

1.6- La spectroscopie infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, ce rayon infrarouge passe au travers d'un interféromètre. Ensuite, il traverse l'échantillon, ainsi le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal ait subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle. Cette méthode permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La spectroscopie infrarouge est un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [Dean.95]. C'est une méthode physique rapide, économique et non destructive, couramment utilisée en analyse structurale.

La molécule absorbe le rayonnement lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de cette dernière, ce qui conduit à l'enregistrement d'une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. L'absorption des rayonnements dépend de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Grâce à la théorie des groupes, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge pour une géométrie donnée ; donc cette technique permet d'identifier un matériau de structure et de composition chimique donnée grâce à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques.

Les analyses de nos matériaux ont été effectuées dans le laboratoire de Génie des Procédés (UFA Sétif 1), à l'aide d'un appareil de type Perkin-Elmes700 (Figure III.5) qui travaille dans un domaine de vibrations compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .



Figure III.5 : Spectromètre FTIR de type Perkin-Elmes700

Une quantité bien déterminée (0,9%) des échantillons a été broyée finement avec 0,1% d'un sel purifié spécial (le bromure de potassium : Kbr)) afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau infrarouge du spectromètre peut passer, finalement l'acquisition des spectres est faite par un ordinateur.

1.8 – Analyses Thermiques Différentielles et Thermogravimétriques (ATD/ATG)

Le comportement thermique des différents matériaux (kaolins, scories d'aluminium et les mélanges synthétisés) en fonction de la température, est effectué au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. Nous avons utilisé un appareil de type LabsysTM (Figure III.6), avec une vitesse de montée en température de 5°C/min. Les mesures ont été effectuées sous air. L'ATG de cet appareil est couplée avec L'ATD ce qui nous a permis de faire les deux analyses simultanément, l'avantages du couplage de l'ATD/ ATG est la simultanéité des mesures sur le même échantillon, avec un contrôle effectif du temps et de la température. Cet instrument est équipé d'un four constitué par un tube réfractaire chauffé par une résistance électrique et piloté par un logiciel multitâche permettant une élévation de température à vitesse constante. Le logiciel de pilotage permet également l'acquisition des mesures et le suivi de la manipulation en temps réel.

L'analyse thermique différentielle(ATD) est la méthode d'analyse thermique la plus courante en raison des nombreux renseignements qu'elle fournit. Son principe consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un matériau de référence thermiquement inerte, dans le domaine de températures étudié.

Tout changement de phase est associé à une consommation ou libération de chaleur au sein de l'échantillon ce qui fait engendrer une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. 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 ce dernier et son environnement, le ΔT obtenu son maximum, puis il se diminue doucement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint [Boua .72]. Cet échange de chaleur provoque un retrait ou une perte de masse de l'échantillon, la variation de masse en fonction de la température est le principe de l'analyse thermogravimétrique. De ce fait, chaque phénomène endothermique ou exothermique est suivi par un enregistrement de la variation de masse par l'ATG, alors les valeurs de températures correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

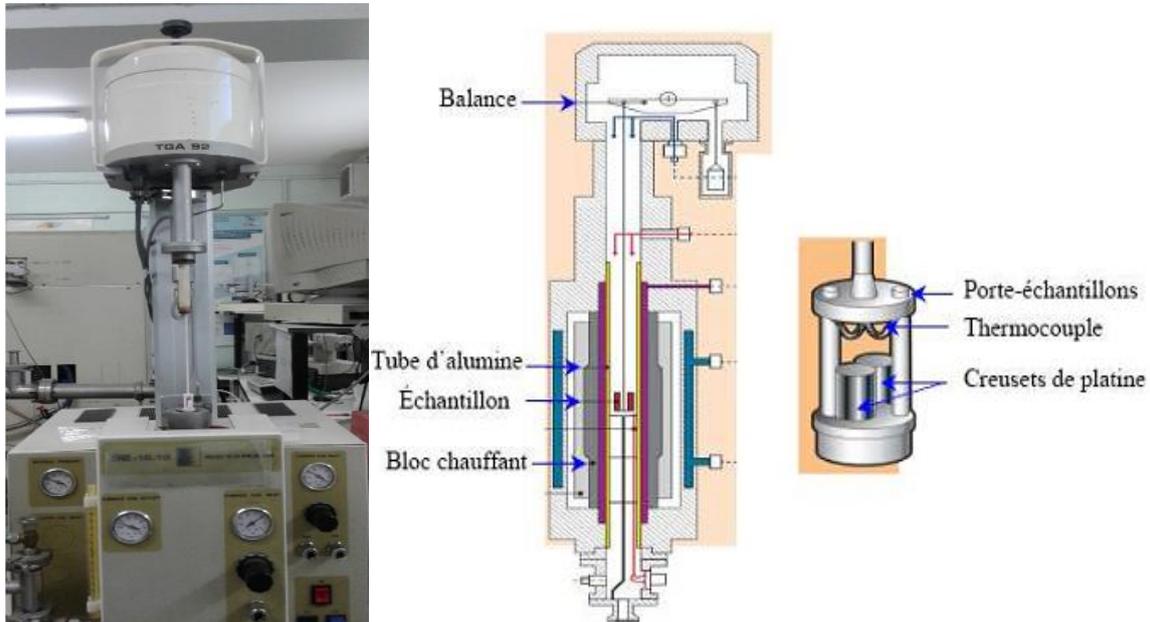


Figure III.6 : Dispositifs ATD-ATG couplés

1.7- Microscope électronique à balayage (MEB)

Les examens de la morphologie des échantillons (poudres et compacts) sont effectués à l'aide d'un microscope électronique à balayage modèle Supra 55VP (Figure III ,7). C'est un appareil qui travaille avec une tension d'accélération de 200 V à 30 Kv, ajustable par pas de 10V avec une distance de travail allant de 1 mm jusqu'à 50 mm. C'est un instrument qui a la possibilité d'observation sous vide ou en pression variable (jusqu'à 40 Pa) avec un grossissement de 20 X, donc ces caractéristiques donnent l'avantage d'examiner l'échantillon sans lui faire une métallisation. L'observation des céramiques nécessite un polissage préalable, un recuit et une métallisation. Lors des traitements thermiques classiques, ce dernier est suivi d'un recuit à une température inférieure de 100°C à la température de synthèse afin de révéler les joints de grains.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage repose sur l'interaction entre les électrons et l'échantillon ce qui déclenche la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ces derniers sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ensuite, une image du relief est fournie après la reconstruction de la topographie de l'échantillon en cumulant l'ensemble des signaux.



Figure III.7 : Vue sur le microscope électronique à balayage SUPRA 55VP

2- Préparation et rhéologie des barbotines

2.1- Rhéomètre

Le comportement rhéologique des barbotines (kaolin et mélange : kaolin + scories d'aluminium) a été étudié à l'aide d'un rhéomètre de type Haake VT 501 (Figure III.8). Il est constitué de deux cylindres coaxiaux en rotation l'un par rapport à l'autre. Ce type de rhéomètre est particulièrement approprié pour des mesures rapides et comparatives des liquides et barbotines.

L'étude rhéologique a été faite sur des barbotines de différentes concentrations de matières sèches (20%, 30%, et 40% en masse de matière sèche) avec et sans ajouts de dispersants KD1 (Hypermer). Ces suspensions ont été soumises à agitation pendant 5 heures afin d'avoir une suspension bien stabilisée.

Le comportement rhéologique est déterminé en mesurant l'évolution de la viscosité apparente η (en Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement (en s^{-1}) de la suspension.



Figure III.8 : Vue sur le rhéomètre Haake VT 501

2.2- Frittage

Le frittage engendre la consolidation de la céramique, par conséquent la baisse voire l'élimination de la porosité. Les cycles des traitements thermiques ont été choisis à partir des résultats obtenus par les analyses dilatométriques, thermique-différentielles et thermogravimétriques. L'analyse thermodilatométrique procure des informations relatives au retrait ou à l'expansion du matériau sous l'effet de la température. Les analyses thermique-différentielles et thermogravimétriques fournissent des informations relatives aux pertes de masse associées aux réactions endo/exothermiques se produisant dans le matériau. Plus la perte de masse de l'échantillon est importante, plus la vitesse de montée en température lors du traitement thermique doit être faible afin d'éviter la fissuration éventuelle des échantillons. Le frittage a été effectué sous air dans un four à moufle de type Nabertherm 1600°C (Figure III.9).



Figure III.9: Vue du four à mouffles Nabertherm 1600°C / air

3- Caractérisation mécanique

3.1- Dureté Vickers

L'indentation Vickers présente de nombreux avantages, pour la détermination de la ténacité et la dureté, tels que sa simplicité de mise en œuvre, son faible coût, sa facilité d'utilisation surtout qu'elle nécessite des échantillons polis de faible dimension.

Son principe consiste à produire des déformations, plastiques et élastiques sur la zone de contact de la surface polie du matériau à tester, par un indenteur de forme pyramide à base carrée. Lors du retrait de la pointe, une empreinte résiduelle persiste (Figure III.11). Cette empreinte est nécessaire pour la mesure de la dureté. Aussi, les indentations engendrent des fissures reproductibles dans les matériaux fragiles. Leur reproductibilité et leur ressemblance avec des défauts naturels font des indentations un choix idéal pour l'étude de la propagation des fissures. De nombreux chercheurs ont permis de déterminer les caractéristiques de ces défauts [Chev.96, Basu.96, Guo.02], ce qui font des indentations un moyen très utilisé pour la détermination de la ténacité des céramiques.

La ténacité caractérise la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure. Lorsque le facteur d'intensité de contrainte atteint la valeur de la ténacité K_{IC} , il y a rupture du matériau. L'appareil utilisé pour nos expériences est un appareil de type TESTWELL (Figure III.10).



Figure III.10 : Vue sur l'indenteur Vickers, type TESTWELL

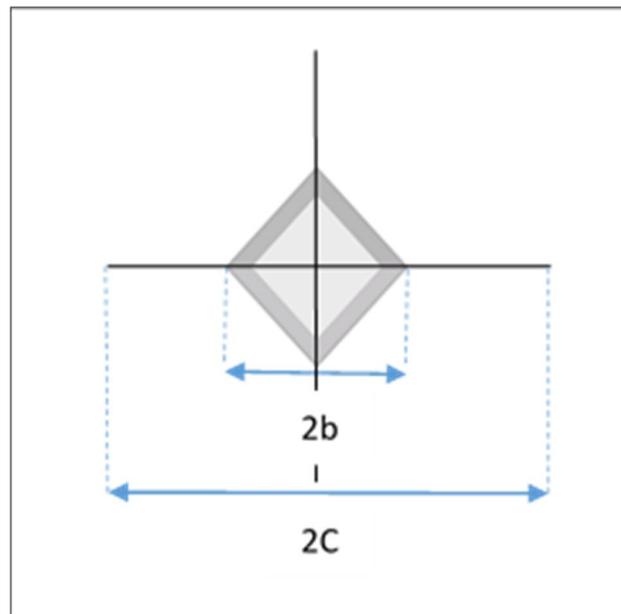


Figure III.11 : Schéma d'une empreinte d'indentation de type Vickers avec les fissures radiales

3.2- Mesure de la densité par la méthode d'Archimède

Cette méthode est la plus simple pour mesurer la densité d'un échantillon. Son principe consiste à mesurer la masse de l'échantillon dans l'air (m_{ai1}) à l'aide d'une balance de précision de quatre chiffres après la virgule (type Mettler AE100). Ensuite, mesurer la masse de cet échantillon dans l'eau (m_e) figure (III.12), après avoir ressortit l'échantillon de l'eau, on l'essuie à l'aide d'un papier absorbant et on mesure une autre fois sa masse dans l'air libre (m_{ai2}). La densité de l'échantillon (ρ) est calculée par la relation suivante ; avec ρ_{eau} (la densité d'eau) :

$$\rho = \frac{m_{ai1} \cdot \rho_{eau}}{m_{ai2} - m_e} \quad (III - 2)$$



Figure III.12 : Vue sur montage de mesure de la densité

3.3- Mesure du module élastique par échographie ultrasonore

La technique d'échographie ultrasonore en milieu infini (longueur d'onde faible par rapport aux dimensions de l'échantillon) est une technique adaptée à une très large gamme de matériaux. Elle permet l'évaluation des propriétés mécaniques du milieu homogénéisé à l'échelle de la longueur d'onde.

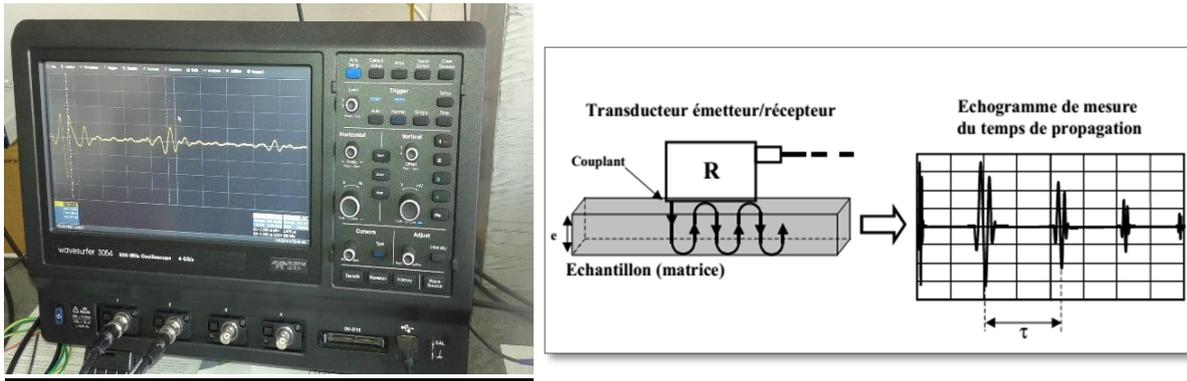


Figure III.13 : Dispositif à ultrasons haute fréquence pour la mesure du module d'Young.

La technique à contact (Figure III.13) consiste à déterminer à l'aide de deux transducteurs les vitesses de propagation des ondes longitudinales V_L et transversales V_T à partir de mesures du temps entre les échos (τ sur la Figure III.13), et à calculer ensuite les propriétés d'élasticité du milieu considéré sur la base de ces deux vitesses de propagation. Un agent de couplage a été ajouté entre le transducteur et l'échantillon pour assurer un bon contact entre les deux.

L'onde ultrasonore incidente pénètre dans l'échantillon, et est simultanément réfléchi sur le matériau. L'onde réfléchi est ensuite détectée par le transducteur qui sert à la fois d'émetteur et de récepteur. Le signal est alors visualisé sur un oscilloscope ; il est possible de calculer le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν en fonction des vitesses longitudinales V_L et transversales V_T en appliquant les relations suivantes :

$$V = \frac{2e}{\tau} \quad (\text{III} - 3)$$

De 3 et 4 on peut déduire σ et E

$$\begin{cases} \sigma = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2V_L^2 - 2V_T^2} \\ E = 2\rho V_T^2 (1 + \sigma) \end{cases} \quad (\text{III} - 4)$$

Avec :

τ : Temps entre deux échos successifs sur l'oscilloscope (s)

e : l'épaisseur de l'échantillon

V : Vitesse (m.s^{-1})

ρ : Masse volumique (g/cm^3)

E : Module d'Young (GPa)

3.5- Détermination de la résistance mécanique (σ_r) par la méthode de flexion biaxiale

La contrainte à la rupture à la température ambiante a été déterminée par des essais de flexion biaxiale qui présentent l'avantage d'être adaptés aux matériaux céramiques en forme de disque. Elle donne des résultats plus fiables que ceux obtenus par flexion uniaxiale, étant donné que les contraintes maximales de traction se produisent dans la zone de chargement central et que les risques de rupture initiée aux bords sont éliminés. Les essais ont été menés sur un appareil hydraulique Instron 8502, muni d'une cellule de mesure de la charge appliquée d'une capacité de 5 KN (Figure III.14).

Pour mesurer la contrainte à la rupture, des éprouvettes ont été préparées sous forme de disques de diamètre 15 mm, ces derniers sont préalablement polis afin d'assurer leur bonne planéité et une épaisseur régulière. Dans cette caractérisation, nous avons utilisé une configuration piston-anneau, la face inférieure des échantillons repose sur un anneau. La charge P , appliquée avec un piston sur la face supérieure de l'éprouvette reposant sur l'anneau, est supposée uniformément répartie. Une fois la fracture de l'échantillon amorcée, les fissures peuvent se propager dans toutes les directions.

L'expression de la contrainte à la rupture (σ_r) [Kirs.67, Glan.86] de la face inférieure de l'échantillon est donnée par l'équation (Eq. III-5).

Cette méthode a été adoptée par la Société Américaine des tests et des matériaux comme un test standard (ASTM Standard F394). Les paramètres sont comme suit : P est la force à la rupture, ν : le coefficient de Poisson, e : l'épaisseur de l'échantillon, A : le diamètre de l'anneau, B : le diamètre du piston supérieur et C : le diamètre de l'échantillon. P_r et ν désignent respectivement la charge maximale appliquée avant la rupture de l'échantillon et le coefficient de Poisson.

$$\frac{3Pr(1+\nu)}{2\pi e^2} \left(2X1Xlin \frac{A}{B} + \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) X \left(\frac{A^2}{B^2} \right) X \left(1 - \frac{B^2}{2A^2} \right) \right) = \sigma_r \quad (III-5)$$

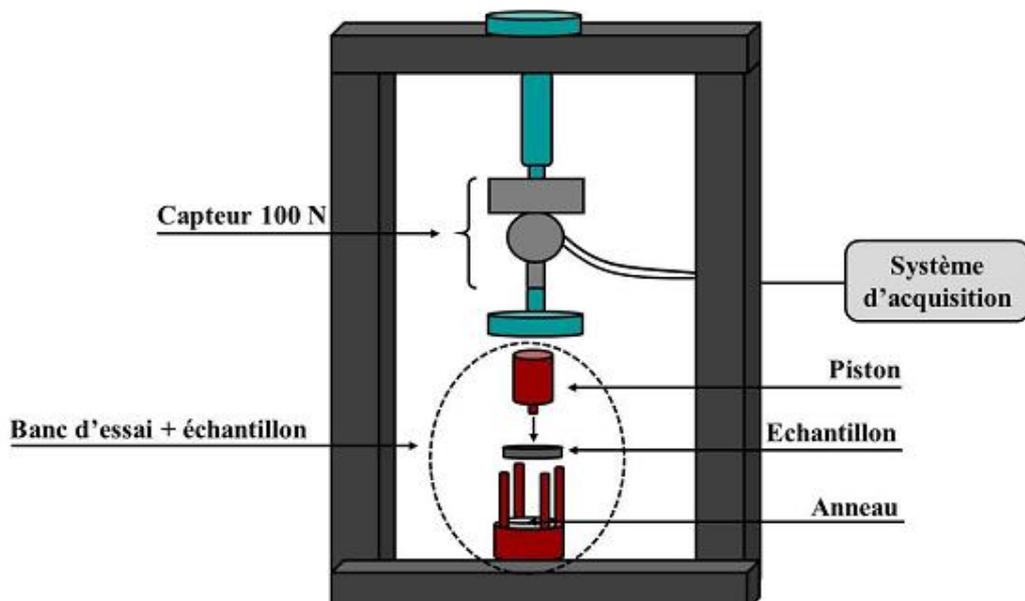


Figure III.14 : Montage de flexion biaxiale [Deni 10]

Chapitre IV

Caractérisations de matières premières et synthèse de la mullite

Dans notre projet de thèse, nous avons synthétisé une mullite à base de matières premières locales qui sont le kaolin naturel et les scories d'aluminium (résidus industriels). Cette méthode de synthèse permet de réduire au minimum les incidences sur l'environnement. Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques principales des poudres utilisées (trois nuances de kaolin et les scories d'aluminium). Plus spécifiquement, nous nous intéressons aux phénomènes de transformations de phase de ces derniers au cours des traitements thermiques. Ensuite, nous abordons les différentes étapes de la formation de la phase mullite synthétisée à partir du kaolin et des scories d'aluminium.

I. Caractérisations des matières premières

I.1- Introduction

Les matières premières utilisées dans nos travaux de thèse sont les kaolins et les scories d'aluminium. Les trois kaolins utilisés sont extraits des trois sites de Djebel Debbagh (Est algérien) et sont référencés DD1, DD2 et DD3 (Figure IV.1). Ces nuances se distinguent essentiellement par leurs taux d'alumine et leurs couleurs. Elles sont constituées de kaolinite désordonnée en présence d'impuretés.

Les scories d'aluminium utilisées sont fournies par la société ALGAI (M'sila). Elles sont de couleur blanche et contiennent une importante quantité d'oxyde d'aluminium égale à 87,25%.

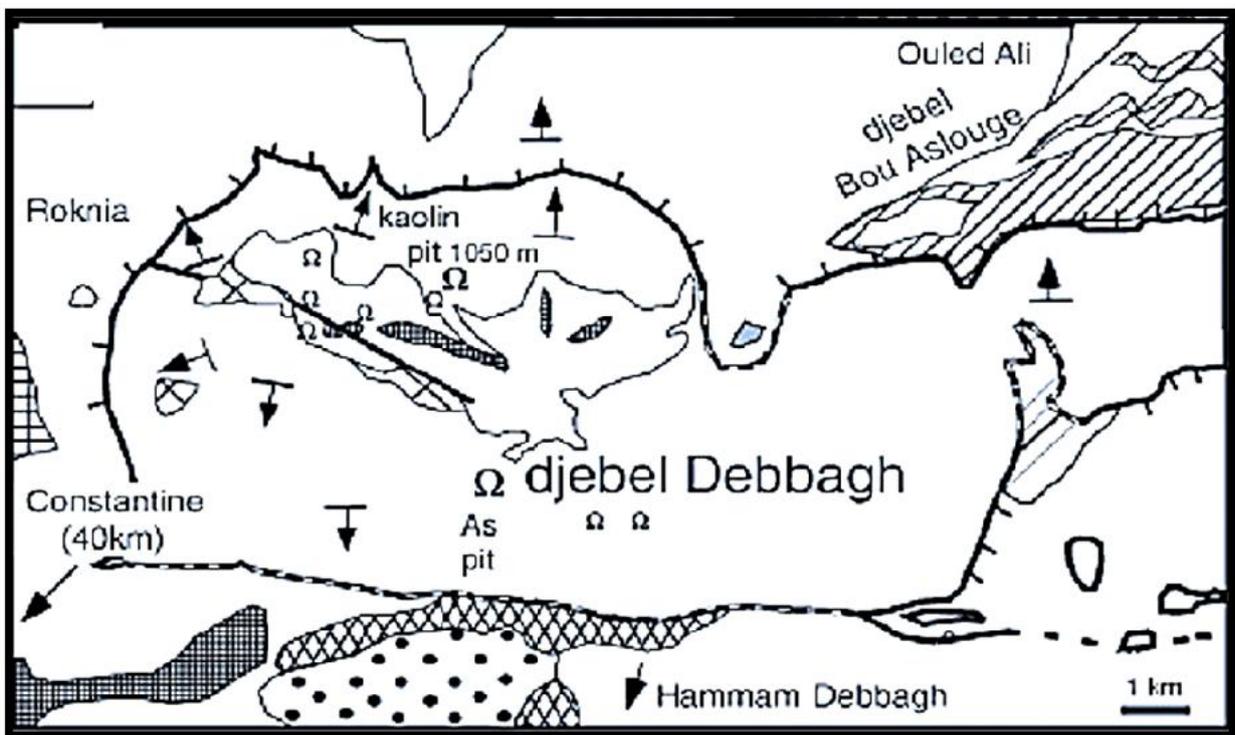


Figure IV.1 : Position géographique de Djebel Debbagh

1.2- Caractérisation des kaolins

1.2.1- Analyse chimique

Cette analyse a été effectuée par spectroscopie à fluorescence de rayon X. Les résultats de l'analyse chimique des trois kaolins sont représentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Compositions chimiques des kaolins DD1, DD2 et DD3 (% de masse)

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Pertes Au feu	Couleur	Densité absolue
Kaolin DD1	44,9	37,49	0,06	0,15	0,05	0,21	0,1	0,02	17 %	blanchâtre	2 ,63g/cm ³
Kaolin DD2	44	38,36	0,22	0,23	0,13	0,33	0,44	0,19	16,1 %	blanchâtre	2 ,62g/cm ³
Kaolin DD3	43	39,9	0,4	0,41	0,01	0,41	-	0,88	15 %	Grisâtre	2 ,61g/cm ³

Nous remarquons que les impuretés sont minimales, cependant une légère présence de l'oxyde de manganèse dans le DD3 qui lui donne une couleur grise.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires des trois matières.

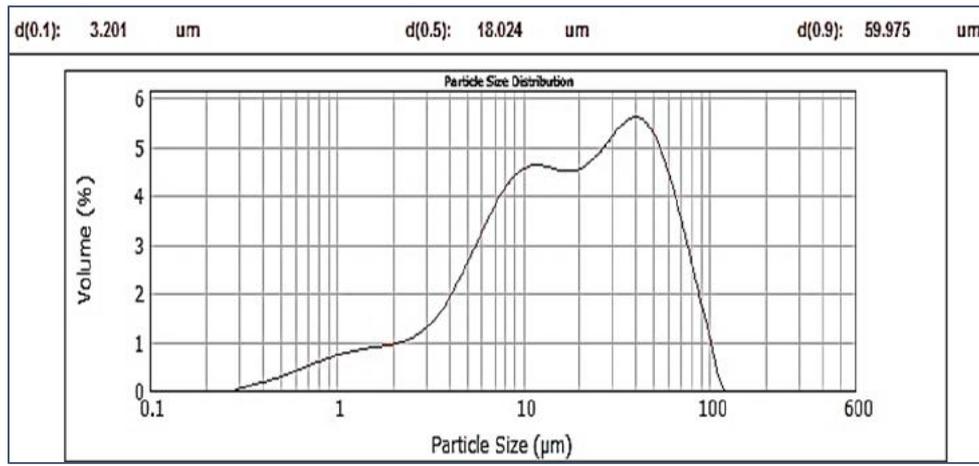
1.2.2- Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique permet d'accéder à la dimension moyenne des grains ainsi qu'à leur distribution en taille.

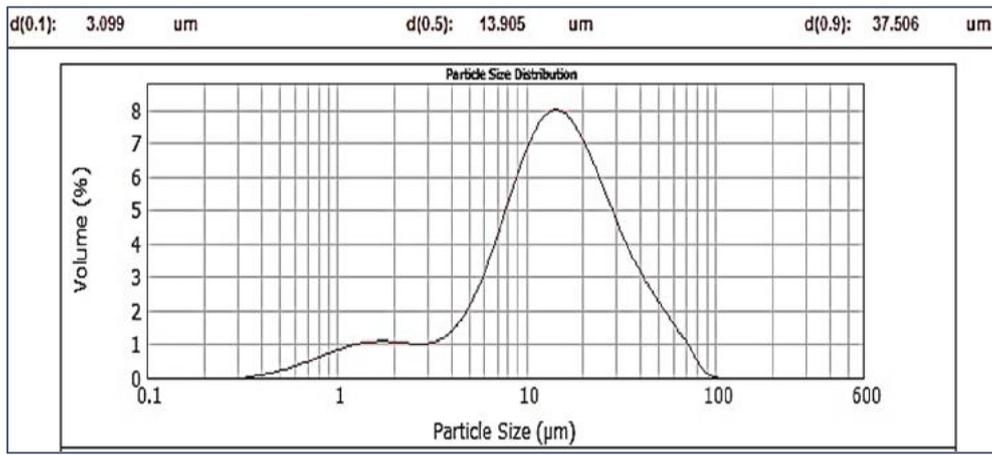
L'opération de désagrégation de la poudre à partir des blocs de kaolin a été effectuée à l'aide d'un broyeur à billes d'alumine. La désagrégation a été réalisée en utilisant un broyage à sec pendant 5 heures, les poudres sont ensuite tamisées, et une fraction inférieure à 63 µm a été sélectionnée. L'analyse de la distribution granulométrique de cette fraction a été effectuée à l'aide d'un granulomètre laser de type Mastersizer 2000 (Malvern Instruments).

Les courbes granulométriques des trois kaolins sont représentées dans la figure (IV.2). Le kaolin DD1 est un matériau qui présente une distribution tri-modale car on distingue trois types de populations. Dans ce cas, le diamètre médian (D50) est égal à (18,024 µm). D(50) désigne le diamètre des particules au-dessous desquels se trouve respectivement 50% en masse de la population. Néanmoins les deux autres kaolins DD2 et DD3 sont des minéraux qui présentent une distribution bimodale, on particularise deux types de populations. Les résultats de la granulométrie montrent que le diamètre médian (D50) égale à 13,90 et 24,91 µm pour DD2 et DD3 respectivement. D90 (v ; 0,9) représente la taille des particules pour laquelle 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension, elle est égale à 59,97, 37,50 et 63,88 µm pour DD1, DD2 et DD3 respectivement.

-DD1-



-DD2-



-DD3-

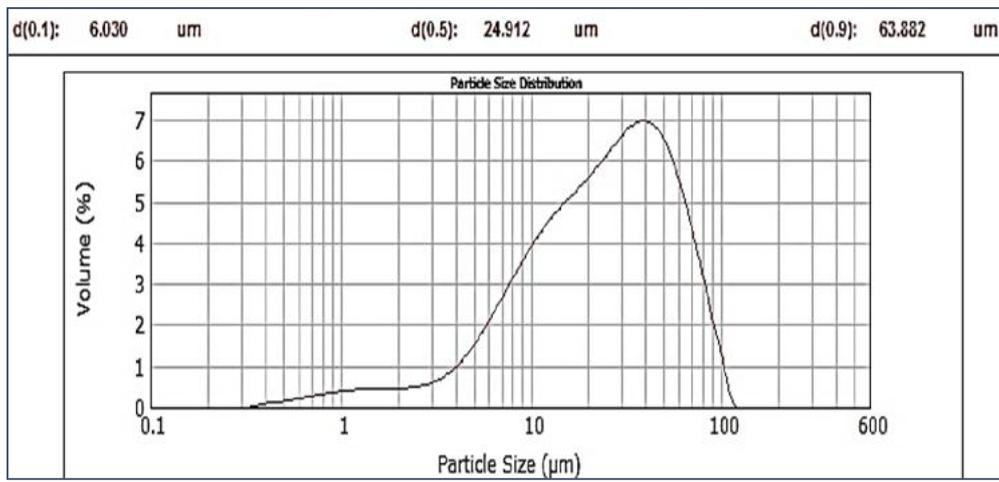


Figure IV.2 : La distribution granulométrique des kaolins DD1, DD2 et DD3

1.2.3- Observation par MEB

La morphologie de la poudre des scories d'aluminium ainsi que les trois nuances de kaolins sont observée par microscopie électronique à balayage (MEB) modèle Supra 55VP.

Ce dernier offre une résolution latérale sous vide de 100 nm et une profondeur d'étude de 100 nm à 1500 nm. Les échantillons sont été observés à basse tension, sans aucune métallisation préalable. Nous notons que le reste des échantillons ont été observés de la même façon. L'observation des poudres de kaolin par MEB (Figure IV.3) a révélé une structure composée d'agglomérats (sous forme de baguette)[Bouz.12] enchevêtrées orientées aléatoirement. Ces bâtonnets, enchevêtrés aléatoirement, ont favorisé une importante porosité sont sous forme de.

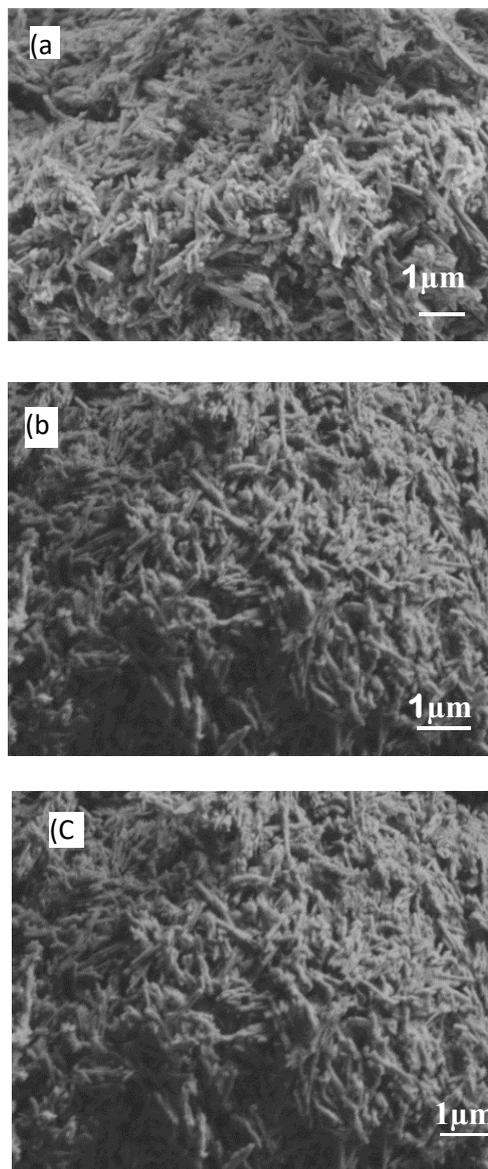


Figure IV.3 : Micrographie des grains des trois nuances de kaolin [(a) :DD1, (b) :DD2, (c) :DD3]

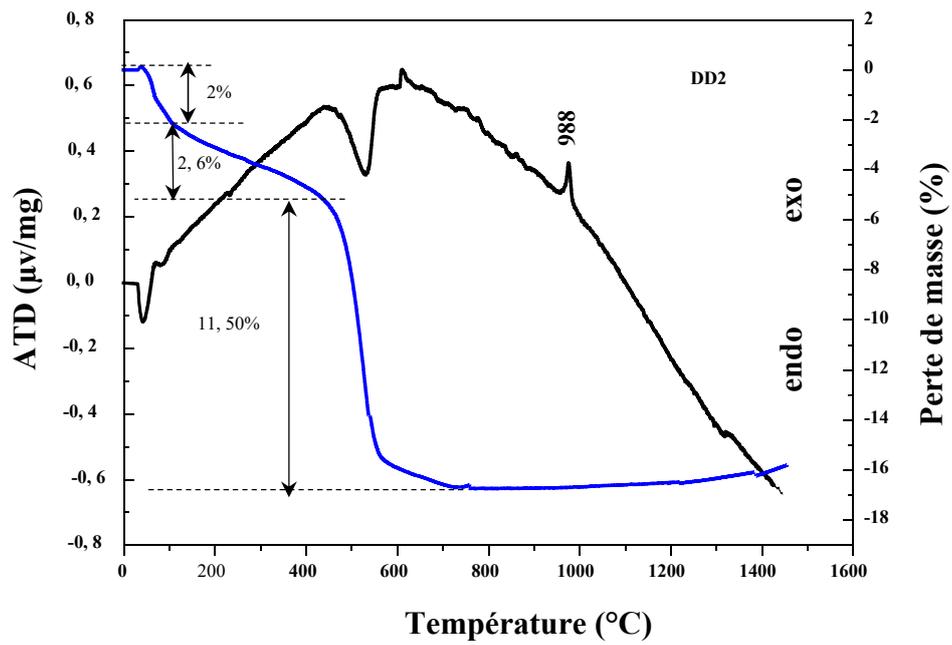
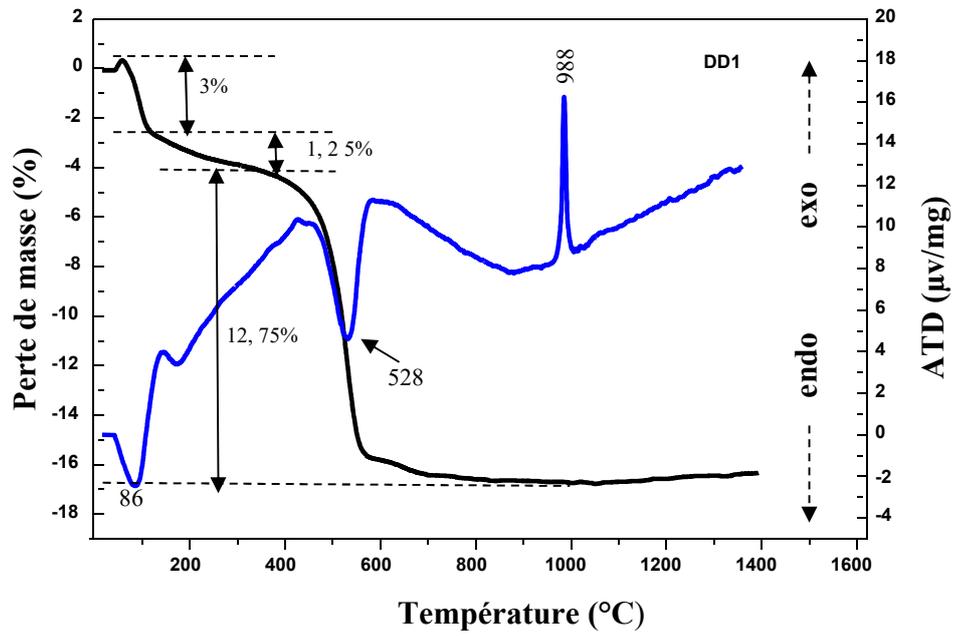
1.2.4-Analyse thermogravimétrique ATG et différentielle ATD

Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques des trois kaolins ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé, l'un des avantages du couplage de l'ATD/ATG est la simultanéité des mesures sur les mêmes échantillons, avec un contrôle effectif du temps et de la température, l'analyseur est couplé avec un système d'acquisition informatique et les conditions de manipulation sont les suivantes :

- ✓ domaine balayé de température : 20 – 1600°C,
- ✓ vitesse de montée en température : 5°/min

Atmosphère de chauffage : air.

La figure (IV.4) représente les transformations des kaolins DD1, DD2, et DD3 au cours du traitement thermique. Nous observons un seul pic exothermique et deux pics endothermiques ce comportement est identique pour les trois nuances de kaolin. Pour le kaolin DD1, le premier pic endothermique de la déshydratation, est étalé sur l'intervalle de température 20 et 120°C, cette constatation est la même pour les deux autres nuances, ce dernier est dû au départ de l'eau adsorbée (l'eau résiduelle de surface). Cette réaction est associée à une perte de masse très faible, observée par analyse thermogravimétrique. Le deuxième pic endothermique est bien centré sur la valeur 525°C pour le DD1, DD2 et le DD3. Il est causé par la déshydroxylation du kaolin ou le dégagement de l'eau de structure suivant un mécanisme de diffusion. A cette température, nous remarquons une perte de masse totale de 17% pour le DD1, de 15% pour le DD3 et 16,1 % pour le DD2. Cette perte de masse est causée par l'accumulation de la disparition des carbonates et des matières organiques contenues dans la poudre et la déshydratation de la kaolinite. Comme résultat de cette transformation, nous notons la formation du métakaolin. La réorganisation de ce dernier n'a lieu qu'à plus haute température. Le pic exothermique est centré à 998°C pour le DD2 et le DD1 et à 988°C pour le DD3. Il est dû à la réorganisation structurale de la métakaolinite pour engendrer des composés cristallisés plus stables (spinelle et mullite). Ce phénomène exothermique n'est associé à aucune perte de masse.



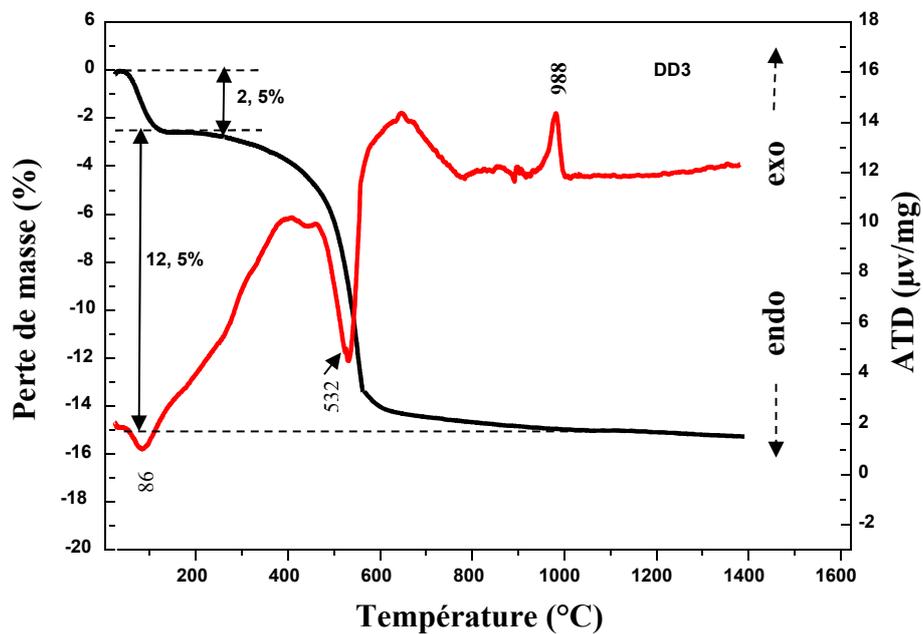


Figure IV.4 : Analyse ATD/ATG des kaolins DD1, DD2 et DD3

1.2.5- Composition minéralogique

1.2.5.1- Analyse par diffractomètre à rayon X

Du point de vue minéralogique, l'analyse par diffraction des rayons X (Figure IV.5) a révélé que les trois kaolins contiennent essentiellement de la kaolinite (Fiche JCPDS 80-0886) et très peu de l'halloysite (JCPDS 29-1489).

L'observation des spectres montre bien que les raies représentant la kaolinite sont très intenses pour le DD1 et le DD2 par rapport au DD3. Cela signifie que la quantité de la kaolinite dans les nuances DD1 et DD2 est plus importante. La raie caractérisant l'halloysite n'est pas très nette pour le DD1. D'après ces observations, nous concluons que la phase majoritaire dans les trois nuances de kaolin est la kaolinite.

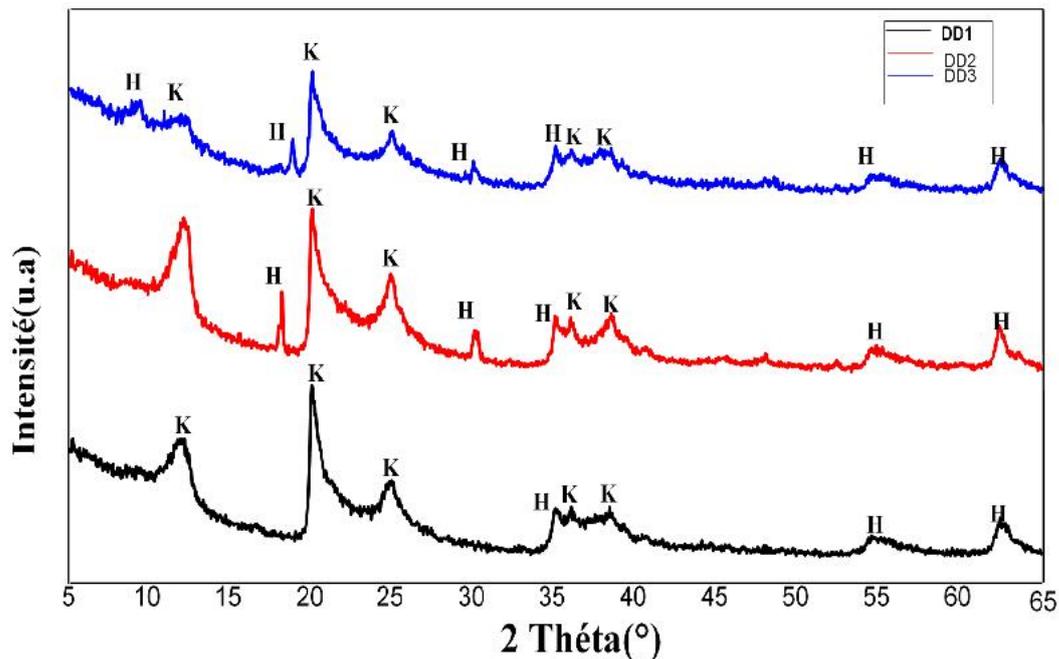


Figure IV.5 : Spectre de diffraction des rayons X des kaolins bruts DD1, DD2 et DD3 avec k : kaolinite, H : halloysite.

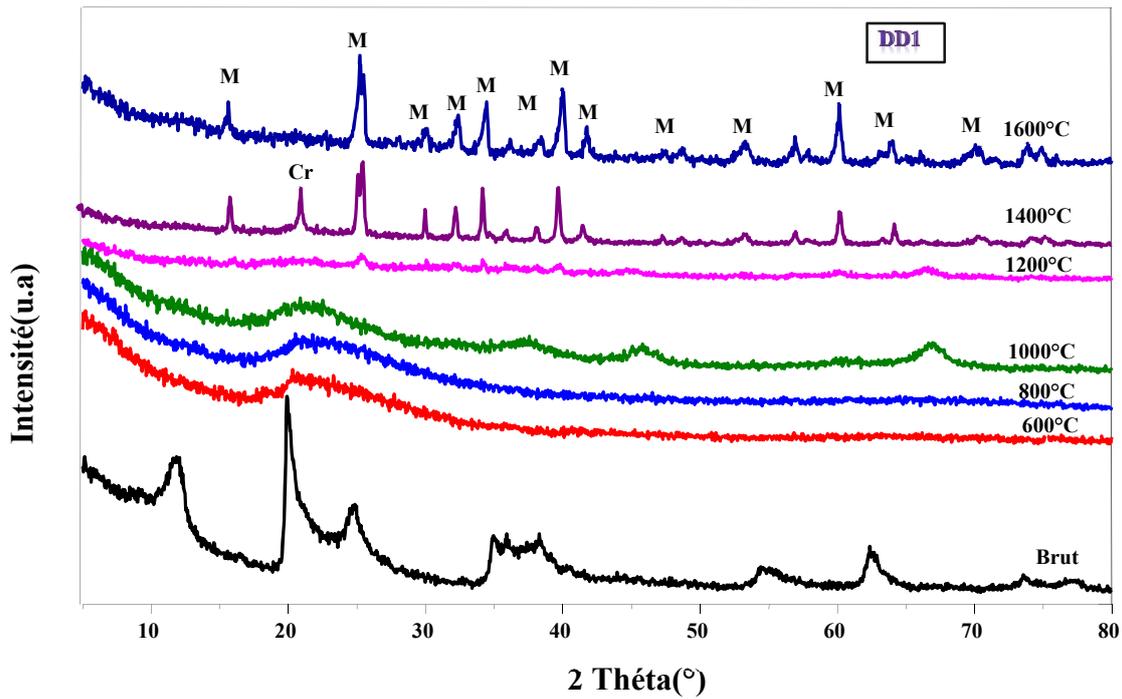
L'évolution de la cinétique des transformations de phases des trois kaolins lors du traitement thermique a été effectuée par diffraction des rayons X. La figure (IV.6) représente l'ensemble des transformations structurales des kaolins traités à différentes températures. Les températures de traitements sont successivement 600, 800, 1000, 1200, 1400 et 1600 °C pour un temps de maintien de deux heures.

Le traitement thermique réalisé à 600°C conduit au dégagement total de l'eau de structure et à la transformation de la kaolinite en métakaolin. L'augmentation du traitement à 800°C ne conduit à aucune transformation structurale, la structure est amorphe pour les trois nuances de kaolin. Le début de la cristallisation apparaît à 1000°C avec l'apparition des pics de mullite de faibles intensités pour DD1 et DD2 alors que pour le DD3, nous notons l'apparition d'un nouveau pic à (26°2 θ). La phase mullitique devient importante à la température 1200°C pour les trois kaolins. Nous remarquons pour le spectre caractérisant la structure cristalline du kaolin DD3 traité à 1200°C l'apparition d'un pic d'intensité importante caractérisant la silice cristalline (cristobalite). Cette phase cristalline est très nette à (22°2 θ). Cette observation demeure pratiquement la même pour cette nuance pour un traitement thermique à 1400°C.

Pour les deux autres nuances DD1 et DD2, l'augmentation de la température jusqu'à 1400°C permet d'augmenter le taux de mullitisation avec l'apparition d'une nouvelle phase qui est la cristobalite, bien notée par un pic situé vers (22°2 θ). Du point de vue intensité, nous notons

que pour le kaolin DD2, le pic caractérisant la cristobalite est plus intense que celui du kaolin DD1.

A une température de traitement thermique plus élevée, nous signalons une augmentation notable du taux de mullitisation et la disparition des pics de la silice cristalline en formant une phase vitreuse. Cette observation demeure la même pour les trois nuances de kaolins.



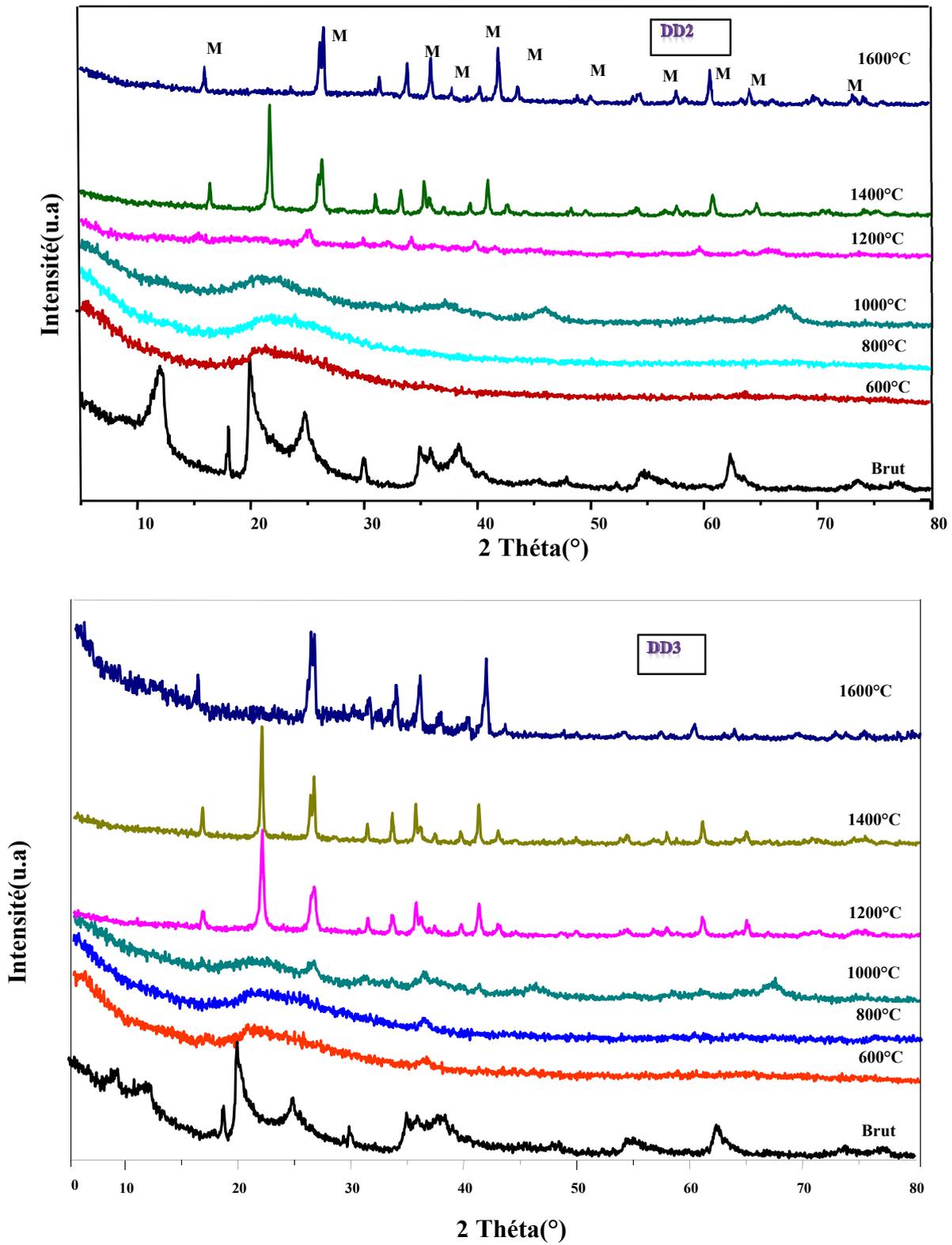


Figure IV.6 : Spectres de diffraction des rayons X des kaolins DD1, DD2 et DD3 à différents stades des traitements thermiques (M : Mullite, Cr : cristobalite)

1.2.5.2- Analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier

Les résultats des analyses des trois nuances de kaolin, traités à différentes températures, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sont représentés dans les figures (IV.7, IV.8, IV.9). L'analyse en spectrométrie infra-rouge permet d'identifier les liaisons suivantes :

Liaison Al-OH :	hydroxyles OH	l'eau libre H ₂ O
Liaison Si-O :	liaison Si-O-Al ^{IV}	liaison Si-O-Al ^{VI}

A l'état brut (figure IV.7), dans le domaine 3000 - 4000 cm⁻¹, les spectres sont caractérisés par deux bandes bien visibles situées à 3703 cm⁻¹ et 3625 cm⁻¹, et une bande large centrée à 3556 cm⁻¹ pour le kaolin DD1. Pour la nuance DD2, les bandes sont situées respectivement à 3698 cm⁻¹, 3625 cm⁻¹ et 3594 cm⁻¹ tandis que pour le DD3 les bandes bien visibles sont situées respectivement à 3704 cm⁻¹ et 3615 cm⁻¹ et la bande large centrée à 3459 cm⁻¹. Ces bandes sont dues aux vibrations d'élongations des hydroxyles.

La présence des vibrations d'élongations des liaisons Si-O-Si [Alla.11, Tacha.12] est montrée par les bandes positionnées respectivement à 1050 cm⁻¹ pour le DD1, à 1066 cm⁻¹ pour DD2 et pour DD3, ces bandes sont décalées respectivement vers 1107 et 1031cm⁻¹. Les bandes positionnées à 903 et 917 cm⁻¹ pour le DD1 et à 910 et 917 cm⁻¹ pour le DD2 sont attribuées aux vibrations des liaisons Al-OH [Andr.16].

Les bandes positionnées respectivement à 756 cm⁻¹ pour le DD1 et DD3 et à 796,758 cm⁻¹ pour le DD2 sont attribuées aux vibrations d'élongation Si-OH

Les vibrations d'élongations des liaisons Si-O-Al^{IV} sont caractérisées respectivement par les bandes 636 cm⁻¹ pour DD1, 693 cm⁻¹ pour DD2 et 689-461 cm⁻¹ pour le DD3 [Sain.00] tandis que les vibrations d'élongations des liaisons Si-O-Al^{VI} [Sain.00] sont caractérisées respectivement par les bandes 564 cm⁻¹ pour le DD1, 525 cm⁻¹ pour le DD2 et 539 cm⁻¹ pour le DD3. D'autre part, la déformation des liaisons Si-O [Sain.00] est caractérisée par la présence des bandes 464 cm⁻¹ pour DD1, 473 cm⁻¹ pour DD2 et 439 cm⁻¹ pour le DD3.

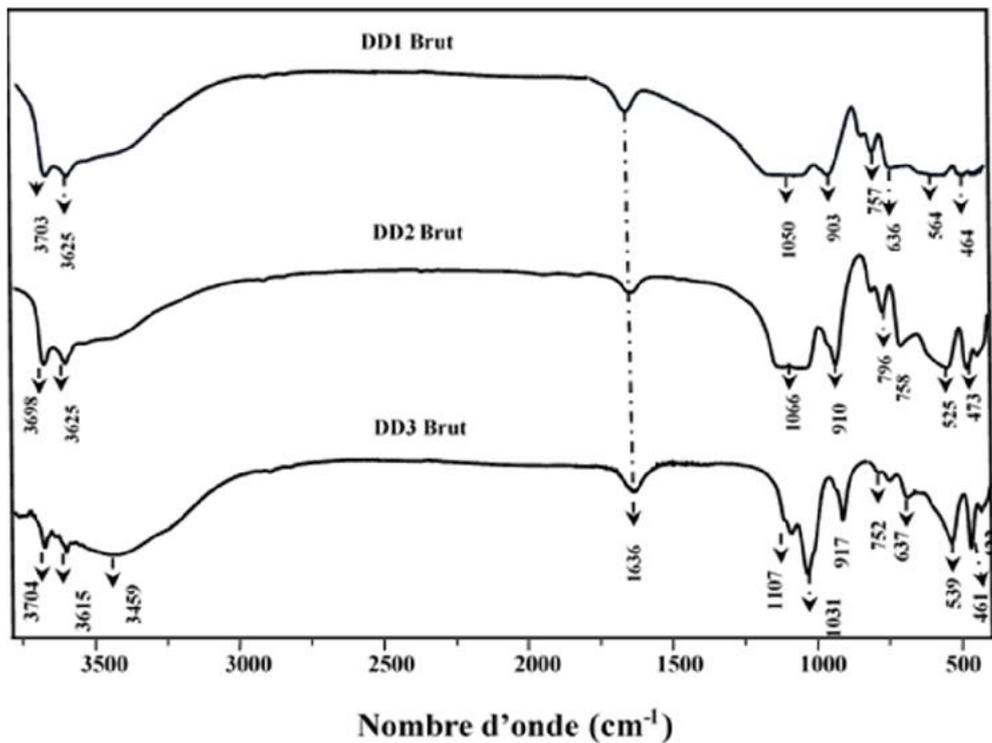


Figure IV.7 : Spectre infra rouge à transformée de Fourier des trois nuances de kaolin (DD1, DD2, DD3) à l'état brut

Pour un traitement thermique de DD1 à 1000°C (Figure IV.8), les bandes localisées respectivement vers 1050 cm⁻¹ et 903 cm⁻¹ semblent se transformer en une seule bande centrée à 1080 cm⁻¹. Cette transformation marque la formation d'un seul matériau qui est la mullite. Les bandes localisées vers 757 cm⁻¹ et 636 cm⁻¹ se transforment en une seule bande large, indiquant la formation de spinelle Si-Al. Egalement, nous notons la transformation des deux bandes liées aux vibrations des liaisons Si-O [Sain.11] en une seule bande de faible intensité centrée à 456 cm⁻¹ expliquant ainsi la diminution de la quantité de SiO₂. Ces observations demeurent les mêmes quand nous augmentons la température du traitement jusqu'à 1200°C. Pour un traitement à 1300°C, nous remarquons que la bande centrée à 1080 cm⁻¹ est devenue plus large, centrée à 1142 cm⁻¹; cette observation peut être expliquée par la formation de liaisons supplémentaires de Si-O-Al [Andr.16] dans les cristaux mullite. La bande localisée vers 460 cm⁻¹ est remplacée par une bande large de faible intensité. L'examen du spectre traité à 1400°C montre un épaulement large remplaçant la bande large centrée à 566 cm⁻¹. L'observation du spectre du kaolin traité à 1600°C ne montre aucun changement par rapport au spectre obtenu pour le kaolin traité à 1400°C.

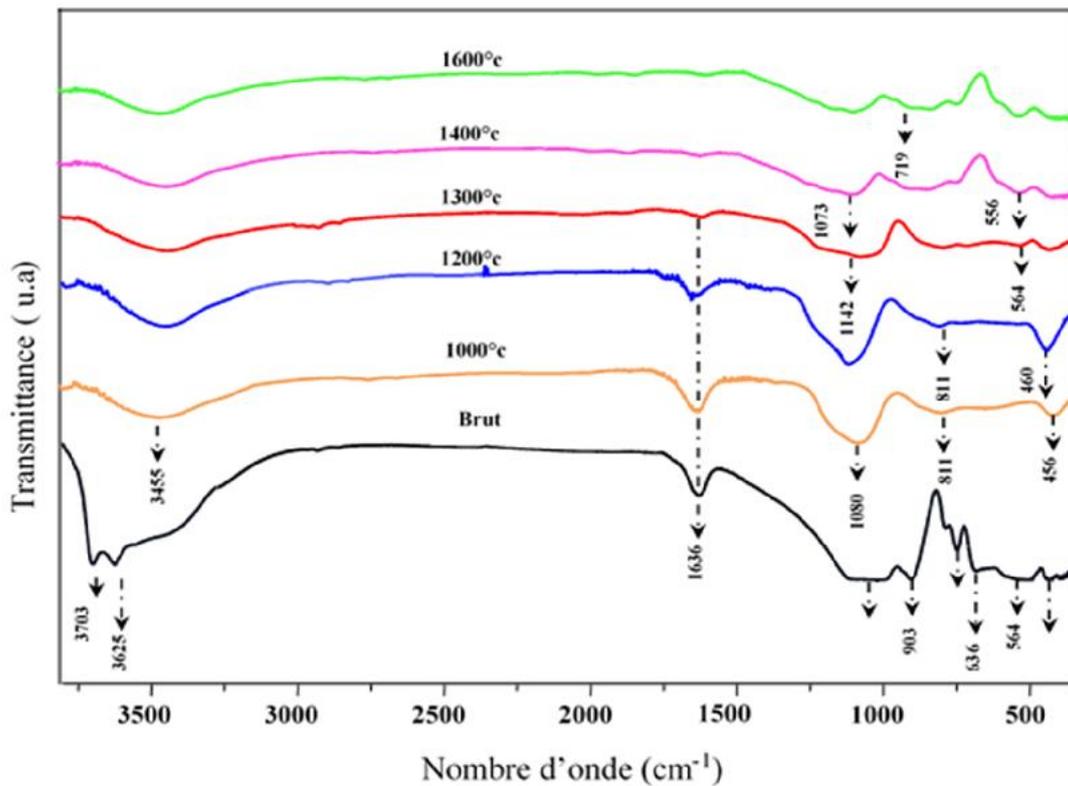


Figure IV.8 : Spectres FTIR de la nuance DD1 traitée à différentes températures

Quand nous examinons le spectre caractérisant la nuance DD2, traité à 1000°C (Figure IV.9), nous remarquons que les bandes localisées respectivement vers 1066 cm^{-1} et 910 cm^{-1} semblent se transformer en une seule bande large centrée à 1099 cm^{-1} . Cela est causé par le début de la cristallisation de la mullite. La formation du spinelle Si-Al est montrée par la transformation des bandes localisées vers 796, 758 et 693 cm^{-1} en une seule bande, assez large et centrée à 682 cm^{-1} . Egalement, nous notons la diminution de la quantité de SiO_2 qui est due à la transformation des deux bandes liées aux vibrations des liaisons Si-O [Sain.00] en une seule bande de faible intensité centrée à 456 cm^{-1} . Cette constatation persiste pour le kaolin traité à 1200°C. Quand on augmente le traitement thermique jusqu'à 1300°C, nous remarquons que la bande centrée à 1099 cm^{-1} est devenue plus large, centrée à 1102 cm^{-1} . De même, à cette température de traitement thermique, nous constatons un épaulement large qui remplace la bande large centrée à 737 cm^{-1} . Pour un traitement thermique à 1400°C ; on remarque une augmentation de l'intensité de l'épaulement. La bande localisée vers 816 cm^{-1} est remplacée par une bande plus large centrée à 863 cm^{-1} . Quand nous observons le spectre traité à 1600°C, nous notons que la bande large

à 1400°C, nous remarquons que l'intensité de l'épaule est augmentée. Quand nous observons le spectre au traitement thermique à 1600°C on remarque que l'épaule et les deux pics localisés respectivement vers 557 et 461 cm^{-1} sont remplacés par une seule bande large centrée à 617 cm^{-1} .

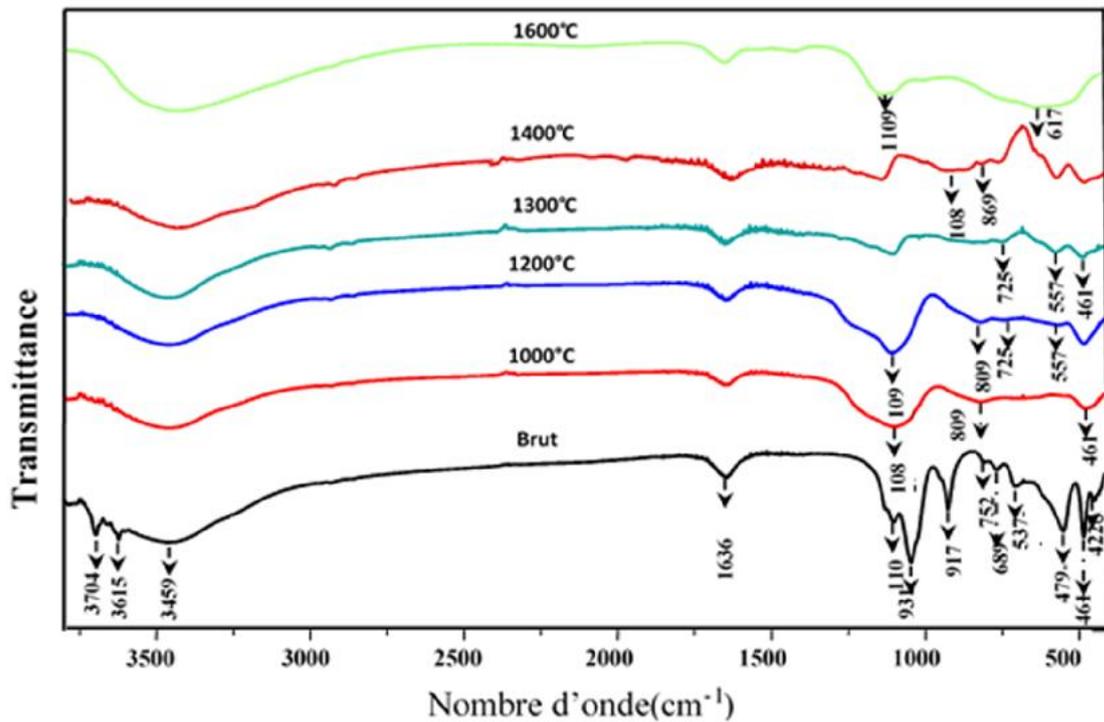


Figure IV.10 : Spectres FTIR du kaolin DD 3 traité à différentes températures

Finalement, nous récapitulons dans le tableau (2), les résultats des liaisons observées par l'analyse FTIR.

Tableau 2 : Synthèse des liaisons identifiées par FTIR pour les kaolins traités

Liaison	Bande observée Pour DD1	Bande observée Pour DD2	Bande observée Pour DD3
OH	3703,3625, 3556	3698, 3625,3459	3704,3615, 3459
Si-OH	756 cm^{-1}	796 cm^{-1}	756 cm^{-1}
Al-OH	903 ,917 cm^{-1}	910 cm^{-1}	917 cm^{-1}
Si-O-Al ^{IV}	636 cm^{-1}	693 cm^{-1}	649 cm^{-1}
Si-O-Al ^{VI}	564 cm^{-1}	525 cm^{-1}	539 cm^{-1}
Si-O	464 cm^{-1}	473 cm^{-1}	439 cm^{-1}

1.3- Caractérisations des scories d'aluminium

1.3.1- Analyse chimique

La composition chimique a été effectuée par fluorescence X. Les résultats de l'analyse des scories d'aluminium sont reportés dans le tableau (3). On remarque que la quantité d'oxyde d'aluminium dans ces scories est très importante ce qui nous amène à valoriser cette matière on synthétisant une mullite.

Tableau 3 : Composition chimique des scories d'Aluminium (% en masse)

Oxydes	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PF (%)	Densité absolue
Scories Al	87	0,21	2,5	0,12	0,2	0,15	0,2	0,1	9,52%	4,03g/cm ³

1.3.2 – Morphologie des scories d'aluminium

La morphologie de cette poudre est représentée dans la figure (IV.11). Cette poudre est constituée de particules presque sphériques.

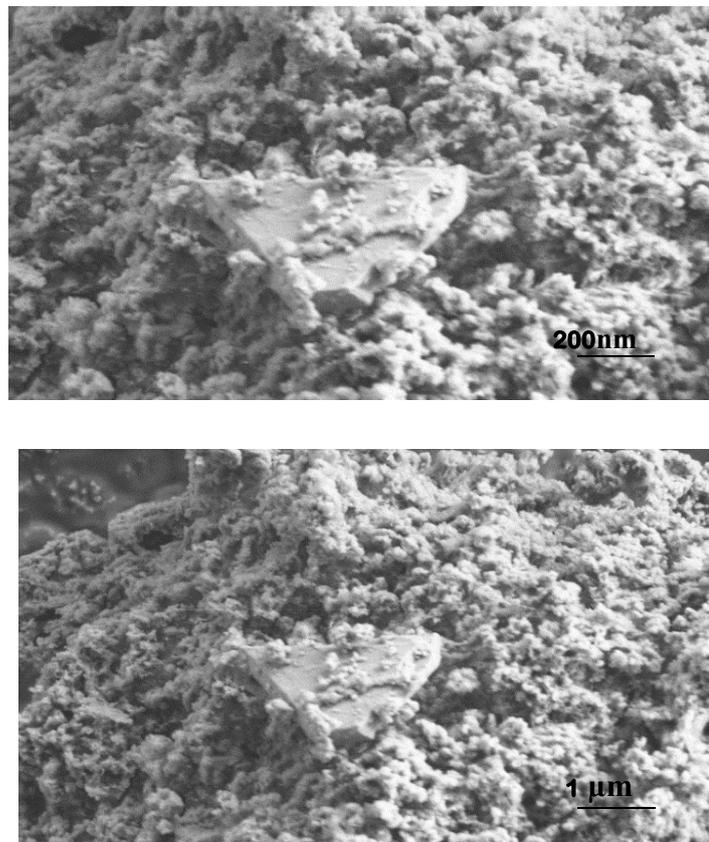


Figure IV.11 : Observation par MEB des grains des scories d'aluminium

1.3.3- Analyse granulométrique

La mesure de la taille des particules des scories d'aluminium est effectuée par granulométrie laser, les résultats sont rassemblés sur la figure (IV.12). Cette poudre présente trois populations de taille de particules. La largeur de la distribution ($spam$) est de 4,47 où $spam = \frac{D_{90}-D_{10}}{D_{50}}$.

Une largeur faible signifie que la population est enfermée autour du D_{50} (50% du volume des particules se trouve en dessous de cette taille).

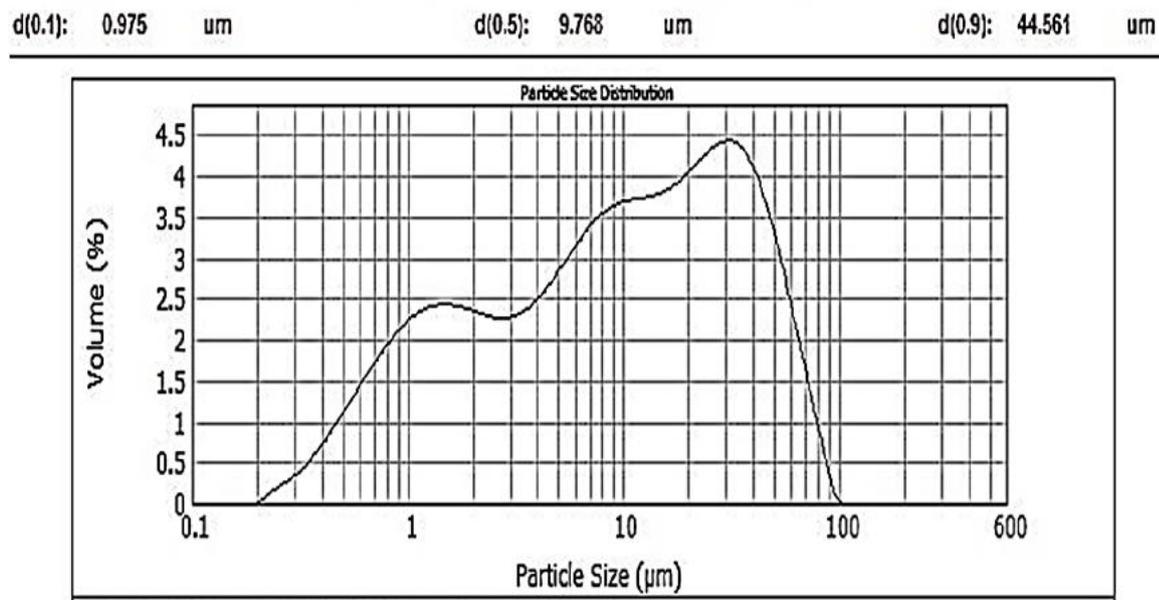


Figure IV.12 : Distribution granulométrique des particules (scories d'aluminium)

Une largeur de distribution élevée signifie que la population est étalée au tour de D_{50} ou qu'il y'a plusieurs populations. Le D_{50} de cette poudre est de 9,768 μm , son mode (taille des particules correspond au pic le plus intense. La deuxième population est moins dominante dont les particules ont un diamètre de 0,97 μm , le D_{10} correspond à la taille de particules pour laquelle 10% de la population se situe en dessous de cette valeur et le D_{90} correspond à la taille de particules pour laquelle 90% de la population se situe en dessous de cette valeur ($D_{90} = 44,56 \mu\text{m}$).

1.3.4 – Analyse thermique différentielle et thermogravimétriques

Ces expériences sont effectuées dans le but de mettre en évidence les effets thermiques qui accompagnent les éventuelles transformations des scories d'aluminium. Pour chacune des deux méthodes, nous avons utilisé comme échantillon de référence l'alumine-alpha qui ne subit aucune transformation pendant le traitement thermique.

L'analyse thermique différentielle, effectuée avec une vitesse de chauffage de 5°C/minute, montre un pic endothermique d'intensité très marquée vers 115°C, l'étendue de ce pic, sur l'échelle des températures est comprise entre 20 et 248°C (Figure IV.13). La courbe ATD des scories d'aluminium (Figure IV.13) montre un pic endothermique d'intensité très marquée vers 119°C, lié au départ de l'eau d'humidité. Un faible pic endothermique au voisinage de 270°C qui marque la transformation de la phase de gibbsite – boehmite). Ces transformations sont accompagnées par une perte de masse de 6,5%, observée par analyse thermogravimétrique entre 20 et 400°C. Outre ces pics endothermiques, la courbe ATD présente d'autres effets exothermiques. Le premier pic exothermique, visible entre 400 et 500 °C et centré à 449°C, est attribué à une réaction de transition et des changements dans la structure cristalline. Elle est accompagnée par une perte de masse de 2%. C'est-à-dire qu'entre 400 °C et 550 °C, la boehmite est transformée en alumine gamma. Le second pic exothermique, de faible intensité dont le maxima est située à 890°C, représente la formation de l'alumine γ . Un autre pic exothermique, de faible intensité, est observé au voisinage de 1210°C. Il est dû à la transformation des alumines de transitions en l'alumine α .

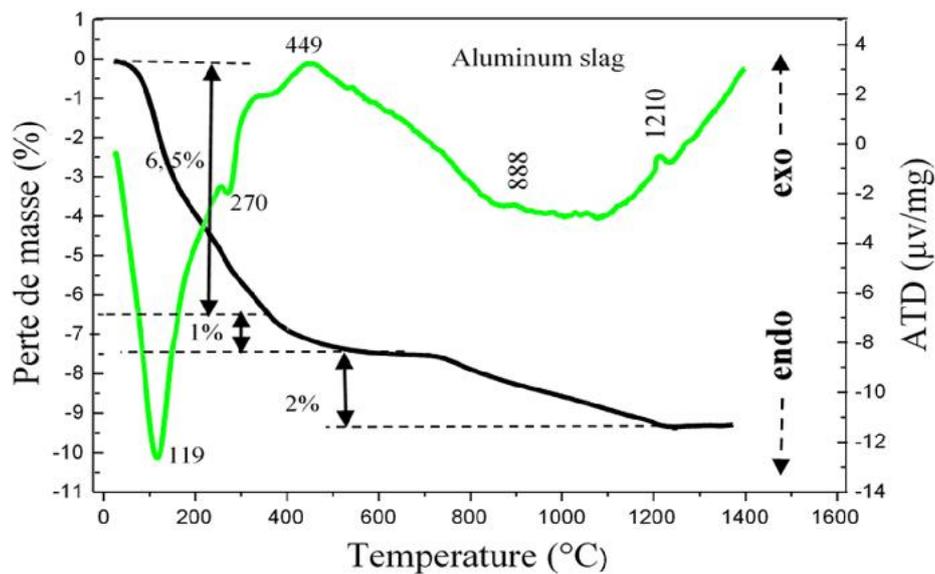


Figure IV.13 : Analyse thermique différentielle des scories d'aluminium

1.3.5- Caractérisation cristallographique

Les diagrammes de diffraction ont été réalisés dans la gamme 2θ de 5 à 100° avec une vitesse de balayage de $5^\circ/\text{mn}$. Les scories d'aluminium ont été broyées et tamisées jusqu'à une fraction de grains inférieure à $63 \mu\text{m}$. Afin de connaître l'évolution des transformations cristallographiques de cette poudre sélectionnée, elle a subi une série de traitements thermiques allant de 600°C jusqu'à 1400°C . Cependant, la caractérisation des différentes phases est difficile, car il s'agit des scories d'aluminium, qui ne présente pas une catégorie bien définie d'alumine, en plus de la présence de beaucoup d'impuretés. Seule la forme α de l'alumine a été facilement déterminée, vu qu'elle présente des raies spécifiques très bien définies. Le diffractogramme des rayons X (Figure IV.14) montre que les phases cristallines de la poudre initiale (non calcinée) ainsi que celle traitée thermiquement jusqu'à 600°C présente la phase δ .

Le spectre caractérisant la poudre des scories d'aluminium calcinée à 800°C présente un mélange des phases (δ et γ).

L'augmentation de la température de traitement thermique jusqu'à 1000°C permet d'augmenter l'intensité de ces phases avec l'apparition d'autres pics caractérisant la phase γ . Nous remarquons que l'augmentation de la température de calcination donne lieu à la formation de la phase cristalline α , cette observation explique bien le pic exothermique observé à 1200°C par analyse thermogravimétrique. Ces transformations des phases d'alumine hydratée en alumines de transition puis en alumine- α ont été détaillées dans des travaux précédents [Belh 13, Lamo 17]. Lorsque la température de traitement thermique est augmentée à 1400°C , les spectres DRX montrent une transformation des scories en alumine alpha. Cette constatation est affirmée par M. Redon [Redo], la transformation thermique des hydroxydes quels qu'ils soient conduisent toutes à la formation de l'alumine alpha. Le temps de la transformation dépend du temps de maintien.

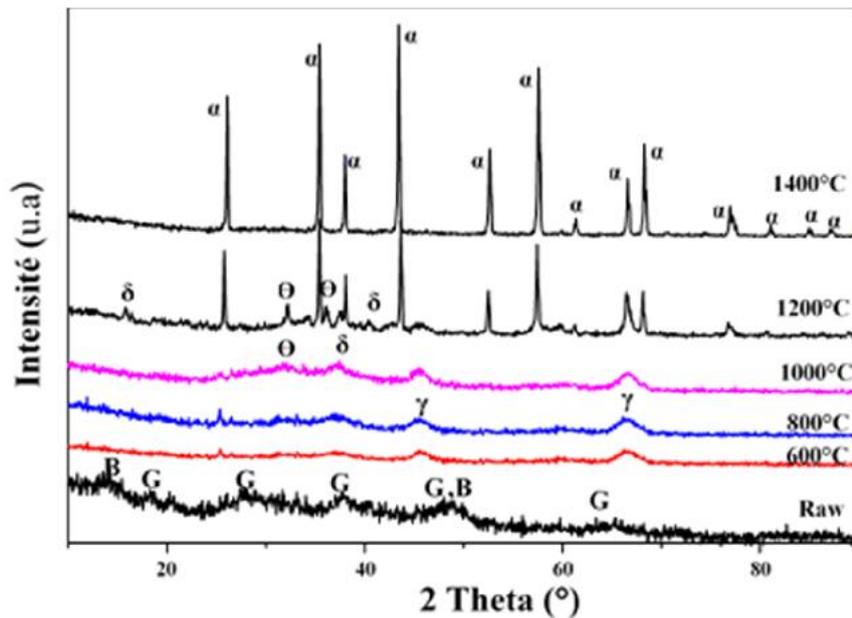


Figure IV.15 : Phases cristallographiques des scories d'aluminium à différentes températures de traitement thermique

1.3.6- Analyse par spectroscopie infrarouge

L'étude en infra-rouge est effectuée en mélangeant l'échantillon avec du bromure de potassium (Kbr). Une pastille est ensuite confectionnée par compression du mélange sous une pression de 6 tonnes/cm² pendant une minute, de façon à obtenir une pastille homogène et transparente contenant environ 1 mg du produit à étudier. Les spectres infrarouge à transformée de Fourier des scories d'aluminium sont représentés dans la figure (IV.16). Le spectre des scories d'aluminium brutes montre une bande large centrée à 3456 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de la liaison O-H de la molécule d'eau [Alla .11, Tcha.12]. Aussi, en balayant le spectre vers la droite ; nous remarquons un deuxième domaine qui présente une bande située autour de 1652 cm⁻¹; attribuée aux vibrations de la déformation des liaisons de valences H-O-H des molécules d'eau [Tcha.12]. Le troisième domaine présente une large bande d'absorption formée de deux pics situés respectivement à 1110 et 1026 cm⁻¹ qui exprime la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al [Alla,11]. Les bandes situées à 740 et 828 cm⁻¹ attribuées aux vibrations Al-O ou Al-OH caractéristiques du squelette d'alumine où Al est en coordination VI [Yuns. 10, Steg .73, Russ .78, Kiss.80, Mill.56]. Enfin, les bandes d'absorptions à 560 et 450 cm⁻¹ indiquent respectivement la vibration de déformation dans le plan des liaisons de valences Si-O-Si et O-Si-O du tétraèdre SiO₄ [Alla.11 , Tcha.12]. Pour un traitement thermique de 800 °C, nous remarquons que les bandes situées à 1110 et 1026 cm⁻¹ forment une seule bande

large d'intensité centrée vers 1128 cm^{-1} . Egalement, toutes les bandes situées dans l'intervalle de vibrations entre 800 et 400 cm^{-1} sont transformées en une seule bande large centrée vers 700 cm^{-1} , cette observation est due à la formation d'un composé amorphe. Cette constatation demeure la même quand on augmente la température de traitement thermique à 1000°C sauf que l'intensité de la bande située à 1128 cm^{-1} est diminuée avec l'apparition d'un nouveau pic de faible intensité vers 1206 cm^{-1} . L'augmentation de la température de traitement thermique jusqu'à 1200°C conduit à la disparition du pic situé vers 1206 cm^{-1} et le décalage de la bande centrée à 1128 cm^{-1} vers 1046 cm^{-1} avec une intensité très faible ; cette température de traitement amène aussi à l'apparition de nouveaux pic dans le domaine de vibration entre 800 et 700 cm^{-1} et un épaulement large entre 646 et 449 cm^{-1} .

Les phénomènes observés pour un traitement thermique à 1200°C sont les mêmes aussi à 1400°C . Cela explique la formation du composé final, l'alumine alpha. Ceci confirme les résultats de la DRX et des analyses thermiques.

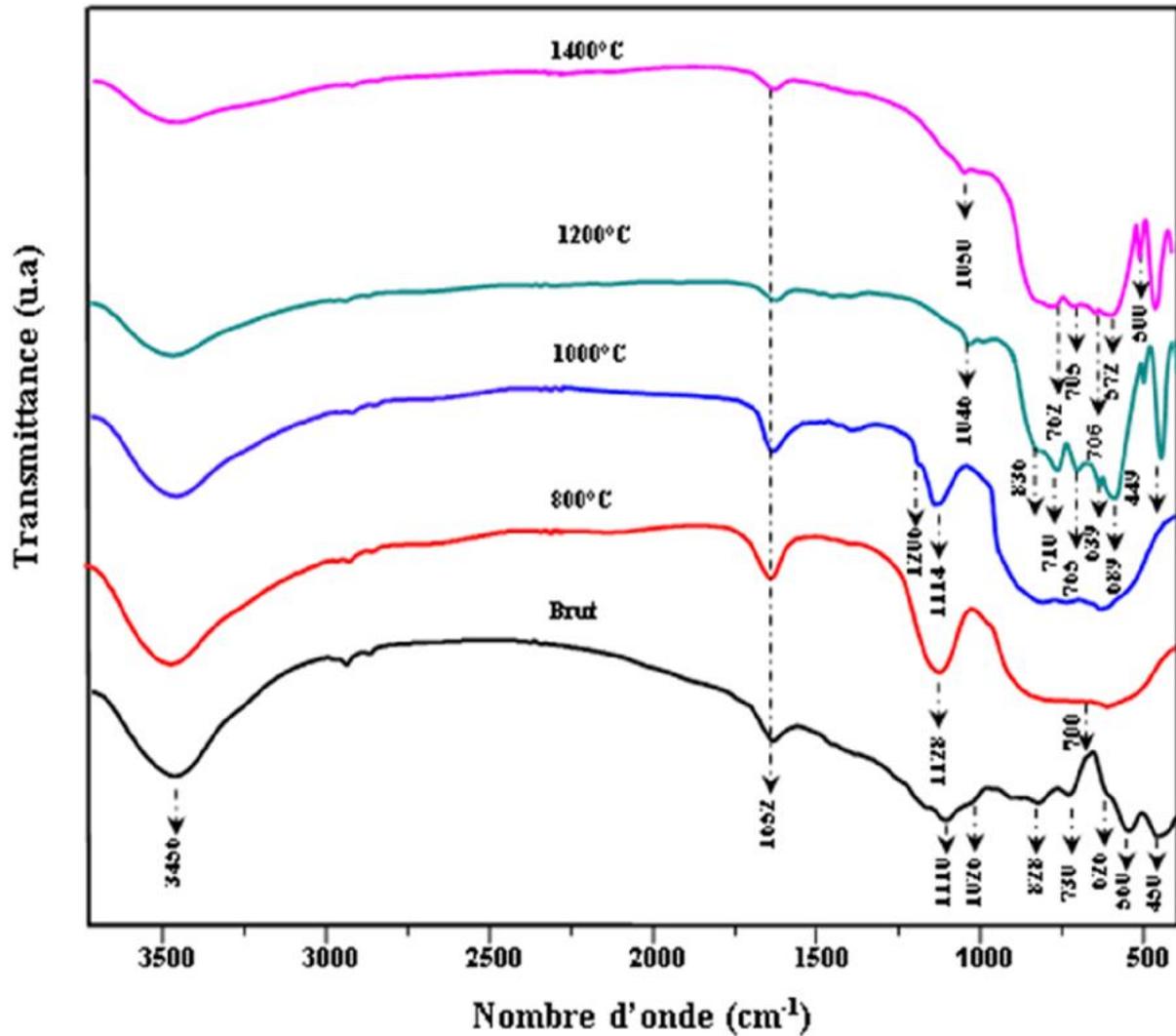


Figure IV.16 : Spectres FTIR du kaolin DD2 traité à différentes températures

2-Synthèse et caractérisation des mélanges

Dans un premier temps, des mélanges des kaolins respectivement DD1, DD2 et DD3 et des scories d'aluminium ont été préparés en quantités stœchiométriques pour obtenir de la mullite. Ces mélanges sont notés respectivement MDD1, MDD2 et MDD3. Ils ont été broyés par voie humide au moyen d'un broyeur planétaire pendant 5 heures, avec un rapport poudre/billes égale à (50/200) g dans 80 ml d'eau.

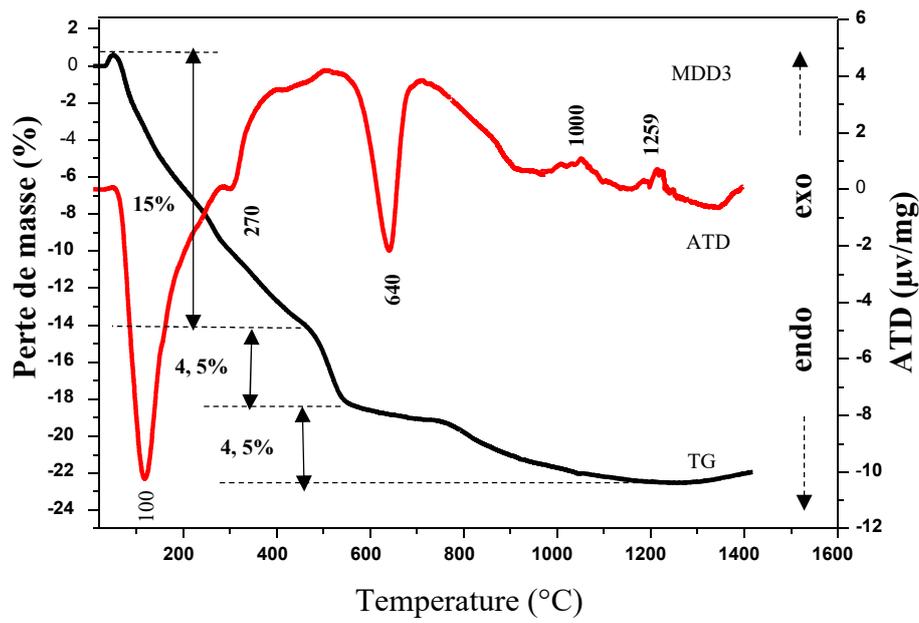
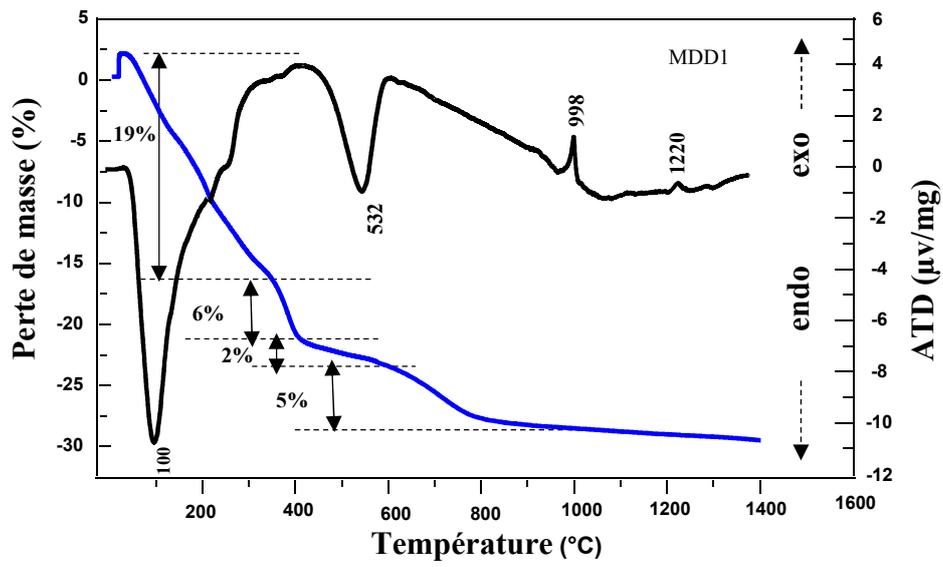
Après l'étuvage et la désagglomération au mortier, des échantillons sous forme de barrettes ($40 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$) ont été préparés par pressage uniaxial sous une pression de 100 MPa. Après leurs pré-frittage à 600°C durant 1h avec une vitesse de chauffe de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, les échantillons ont été cuits entre 1000°C et 1500°C durant 2h, avec une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pour mettre en évidence les différentes transformations de phases et réactions chimiques, lors de la cuisson des mélanges MDD1, MDD2 et MDD3, une analyse thermique différentielle (ATD), couplée avec une analyse thermogravimétrique (TG), a été effectuée. La densité des mélanges cuits à différentes températures a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium. L'évolution de la structure cristalline, en fonction de la température de cuisson, a été étudiée par la diffraction des rayons X. Le taux de mullitisation en fonction du traitement thermique a été calculé par la diffractométrie des rayons X. La présence de groupements atomiques spécifiques et les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les microstructures des échantillons frittés dans différentes conditions ont été observées en utilisant un microscope électronique à balayage. Les observations ont été réalisées après les opérations de polissage, traitement thermique.

2.1-Analyse thermique

La mesure continue de la variation de masse des échantillons en fonction de la température a été effectuée par analyse thermogravimétrique(ATG), cette dernière est couplée d'une analyse thermique différentielle (ATD) qui met en évidence, les phénomènes endothermiques et exothermiques subis par les échantillons. Ces analyses ont été réalisées sur les poudres entre la température ambiante et 1400°C. La courbe ATD (Figure IV.17) présente deux crochets endothermiques, le premier est très intense dont le maxima se situe à 100°C il est causé par le départ de l'eau de surface. A cela s'associe une perte de masse importante observée par analyse thermogravimétrique entre 20°C et 375°C, cette observation est identique pour les trois mélanges. Le second avec un maxima situé au voisinage de 500°C, correspond au départ de l'eau de constitution (déshydratation des kaolins pour former le métakaolin), ce dernier est accompagné par une faible perte de masse entre 375°C et 650°C. Outre ces deux pics endothermiques, la courbe ATD présente d'autres effets exothermiques de faibles intensités qui ne sont associés à aucune variation de masse. Le premier pic exothermique au voisinage de 993 et 998°C, correspond à la cristallisation de la mullite à partir de métakaolin [Abde .03, Kong.04].

Le deuxième pic exothermique moins intense, observé au voisinage de 1194°C pour le MDD3 et 1220°C pour le MDD1 et 1237°C pour le MDD2 est associé à la formation de la mullite secondaire [Visw.03] par réaction de l'alumine des scories d'aluminium avec l'excès de silice du kaolin.



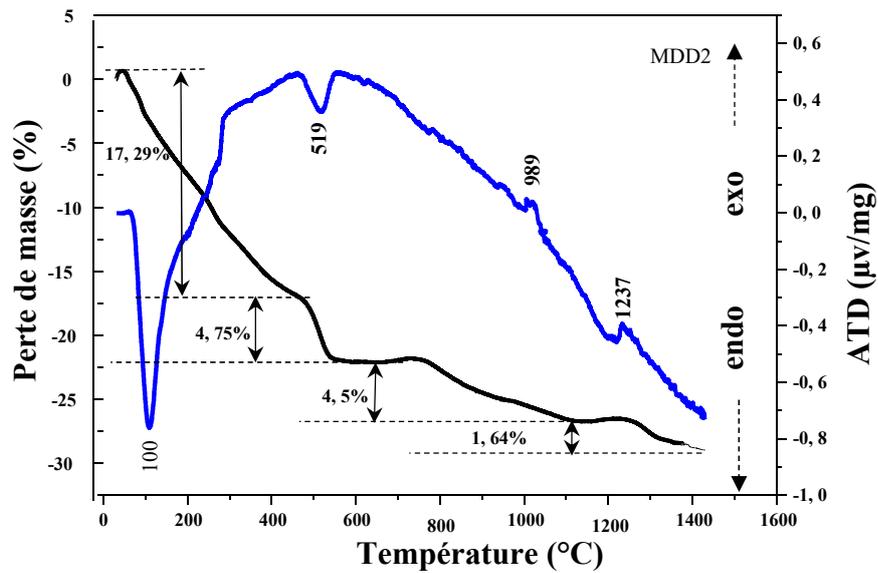
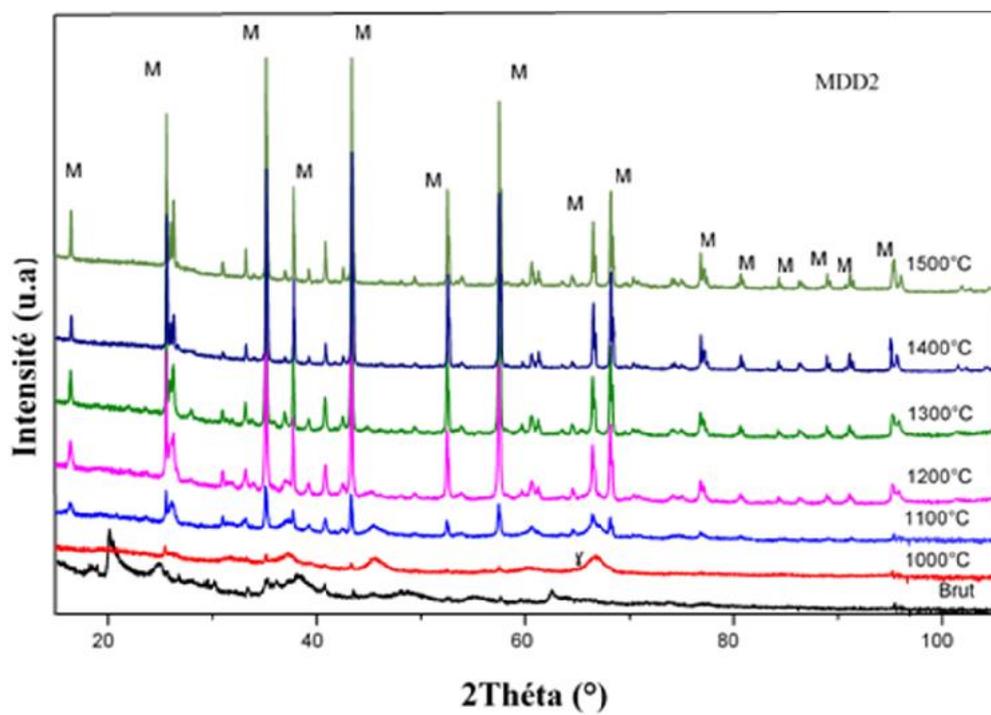
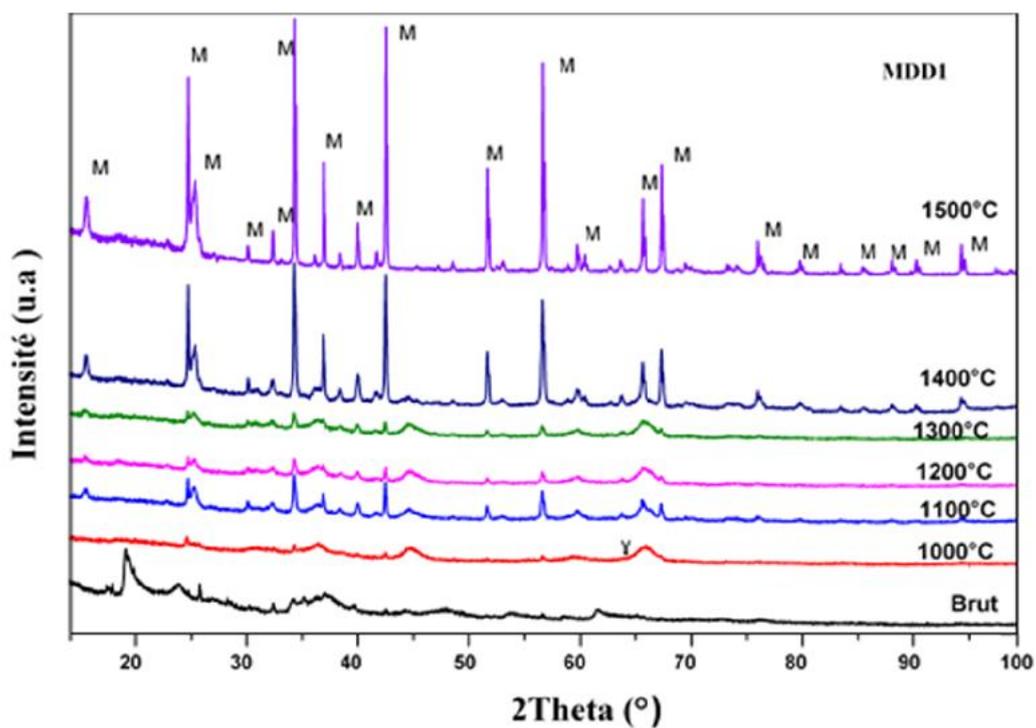


Figure IV.17 : Thermogrammes ATD/ATG des mélanges MDD1, MDD2 et MDD3

2.2-Analyse par DRX

La figure (IV.18) représente les diagrammes de DRX des mélanges MDD1, MDD2 et MDD3 traités à différentes températures. A 1000°C nous notons le début de la cristallisation de la mullite primaire formée à partir du kaolin. À la même température un pic relatif à l'alumine γ est observé à ($2\Theta=65^\circ$).

Les spectres des échantillons cuits à 1100°C et à 1200°C montrent les mêmes phases cristallines formées, à savoir l'alumine γ et la mullite primaire. Nous notons l'absence du pic de la cristobalite, formée à cette température dans le cas du kaolin DD3 seul. Cette absence de cristobalite s'explique, par la formation de la mullite secondaire par la réaction de l'alumine γ des scories avec l'excès de silice du kaolin avant la cristallisation de cette dernière en cristobalite. La cuisson des mélanges MDD1, MDD2 et MDD3 à 1300°C et 1400°C a conduit à l'accélération de la formation de la mullite secondaire. A 1500°C, nous notons pratiquement la mullitisation presque totale des mélanges. Les impuretés présentes dans les précurseurs (scories et kaolins) avec une partie de la silice du kaolin forment une phase vitreuse. La différence entre les spectres DRX des mélanges MDD1, MDD2 et MDD3 réside dans la quantité de mullite formée.



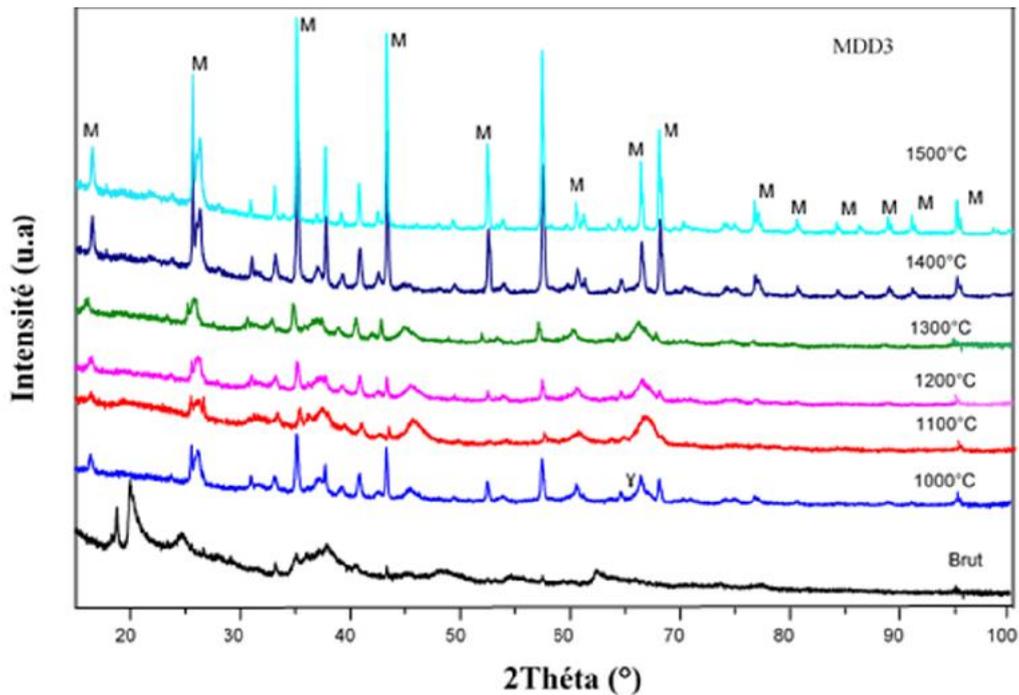


Figure IV.18 : Diffractogramme des mélanges MDD1, MDD2 et MDD3 cuits à différentes températures (M : mullite)

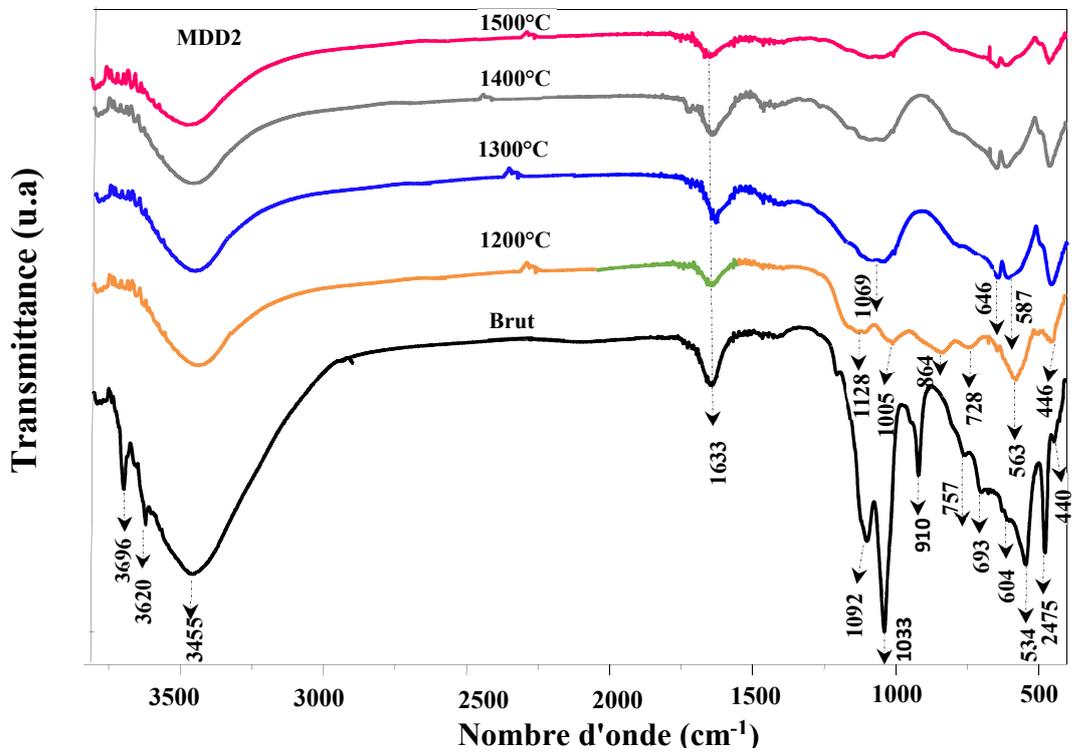
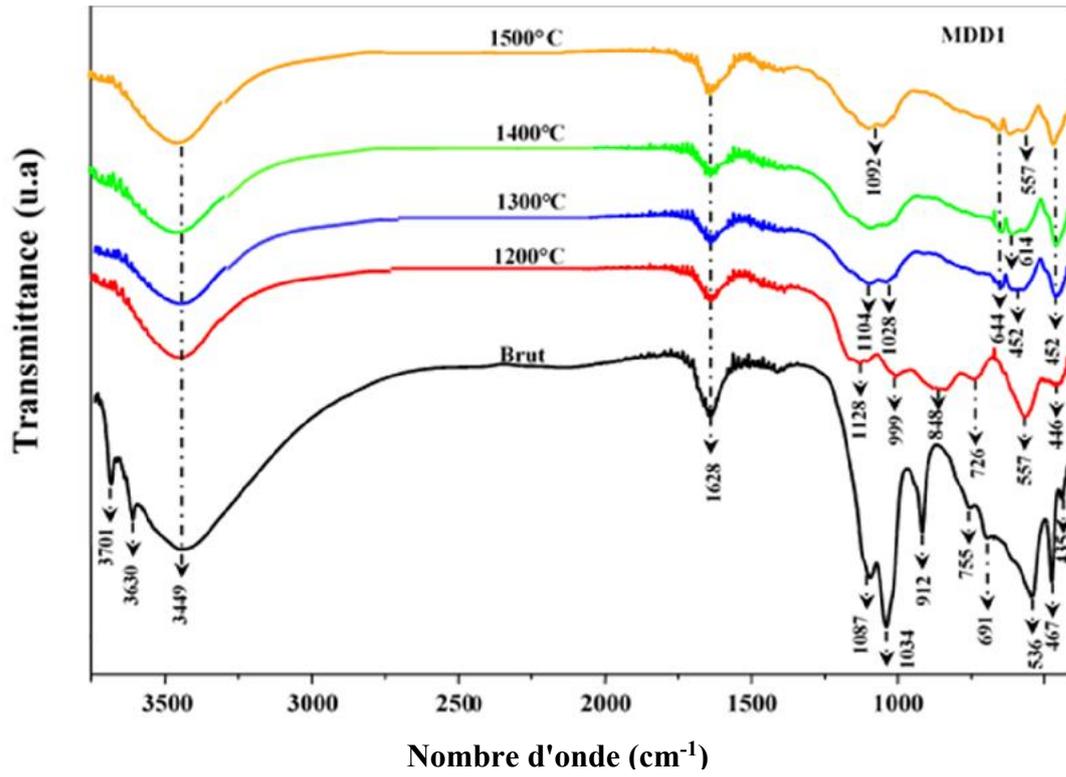
2.3- Analyse par FTIR

La figure (IV.19) représente les spectres infrarouge à transformée de Fourier des deux mélanges MDD1 et MDD3 traités à différentes températures.

A l'état brut, dans le domaine $3000-4000\text{ cm}^{-1}$, les spectres sont caractérisés par deux bandes bien pointues situées à 3701 cm^{-1} et 3630 cm^{-1} et une bande large centrée à 3449 cm^{-1} pour MDD1. Pour MDD3, les bandes sont situées respectivement à 3698 cm^{-1} et 3618 cm^{-1} et 3453 cm^{-1} , elles sont dues aux vibrations d'élongations des hydroxyles. Les bandes à 3701 cm^{-1} et 3698 cm^{-1} sont attribuées aux hydroxyles des bords du feuillet. Aussi, les bandes à 3630 cm^{-1} et 3618 cm^{-1} sont attribuées aux hydroxyles de surface de la couche octaédrique en interaction avec les oxygènes de base de la couche tétraédrique adjacente. Finalement, les bandes à 3449 cm^{-1} et 3453 cm^{-1} sont attribuées aux hydroxyles internes liés à l'aluminium. Les bandes positionnées à 1087 cm^{-1} et 1034 cm^{-1} pour MDD1 et 1086 cm^{-1} , 1033 cm^{-1} pour MDD3 caractérisent la présence des vibrations d'élongations des liaisons Si-O-Si. Les bandes à 912 cm^{-1} et 908 cm^{-1} pour MDD1 et MDD3 respectivement sont attribuées aux vibrations des

liaisons Al-OH. Les vibrations d'élongations des liaisons Si-O-Al^{IV} et Si-O-Al^{VI} [Sain.00] sont caractérisées respectivement par les bandes 755 cm⁻¹, 536 cm⁻¹ pour MDD1 et 750 cm⁻¹, 533 cm⁻¹ pour MDD3. La bande située à 691 cm⁻¹ pour les deux mélanges signifie la présence des liaisons Al-O-Al. D'autre part, la déformation des liaisons Si-O [Sain.00] est caractérisée par la présence des bandes 467 cm⁻¹, 435 cm⁻¹ pour MDD1 et 461 cm⁻¹, 435 cm⁻¹ pour MDD3. Pour un traitement thermique du MDD1 à 1200°C, les bandes localisées respectivement vers 1087 cm⁻¹ et 1134 cm⁻¹ semblent se transformer en une bande plus large constituée de deux pics mal séparés, l'un centré à 1128 cm⁻¹ et le second vers 999 cm⁻¹. Cette transformation a pour résultat la cristallisation de la mullite.

Les bandes localisées vers 755 cm⁻¹ et 691 cm⁻¹ se transforment en deux bandes larges, la première indique la formation du spinelle Si-Al et la deuxième indique la cristallisation d'Al₂O₃. Egalement, nous notons la transformation des deux bandes liées aux vibrations des liaisons Si-O en une seule bande de faible intensité, centrée à 446 cm⁻¹ ce qui explique la diminution de la quantité de SiO₂. De plus, la bande indiquant l'existence de la liaison Al-OH est devenue plus large, centrée à 848 cm⁻¹. D'après toutes ces observations ; nous constatons la cristallisation d'une deuxième mullite, dite secondaire [Andr.16]. Par contre, le spectre MDD3 à 1200°C montre la transformation des bandes situées dans la région 1086 – 691 cm⁻¹ en une large bande étalée sur le domaine de vibration 1200 - 600 cm⁻¹, centrée respectivement à 1165 cm⁻¹, 941 cm⁻¹ et 737 cm⁻¹. Cette large bande explique la formation d'une quantité plus importante de la mullite si on la compare avec le spectre obtenu pour le MDD1. Pour un traitement effectué à 1300°C, nous remarquons que la bande correspond à la formation de la mullite est devenue plus large, composée de deux pics centrés respectivement à 1104 cm⁻¹ et 1028 cm⁻¹. Cette observation peut être expliquée par la formation de liaisons supplémentaires de Si-O-Al dans les cristaux mullite [Andr.16]. La bande localisée vers 557 cm⁻¹ est remplacée par une bande large de faible intensité. Le spectre MDD3 montre l'apparition de deux nouveaux pics l'un situé à 895 cm⁻¹ et l'autre à 690 cm⁻¹ est un épaulement moins intense que celui observé dans le cas de MDD1. Le traitement thermique à 1500°C conduit à l'augmentation de l'intensité de la bande correspondant à la formation de la mullite, ce qui indique la réaction entre SiO₂ et l'alumine.



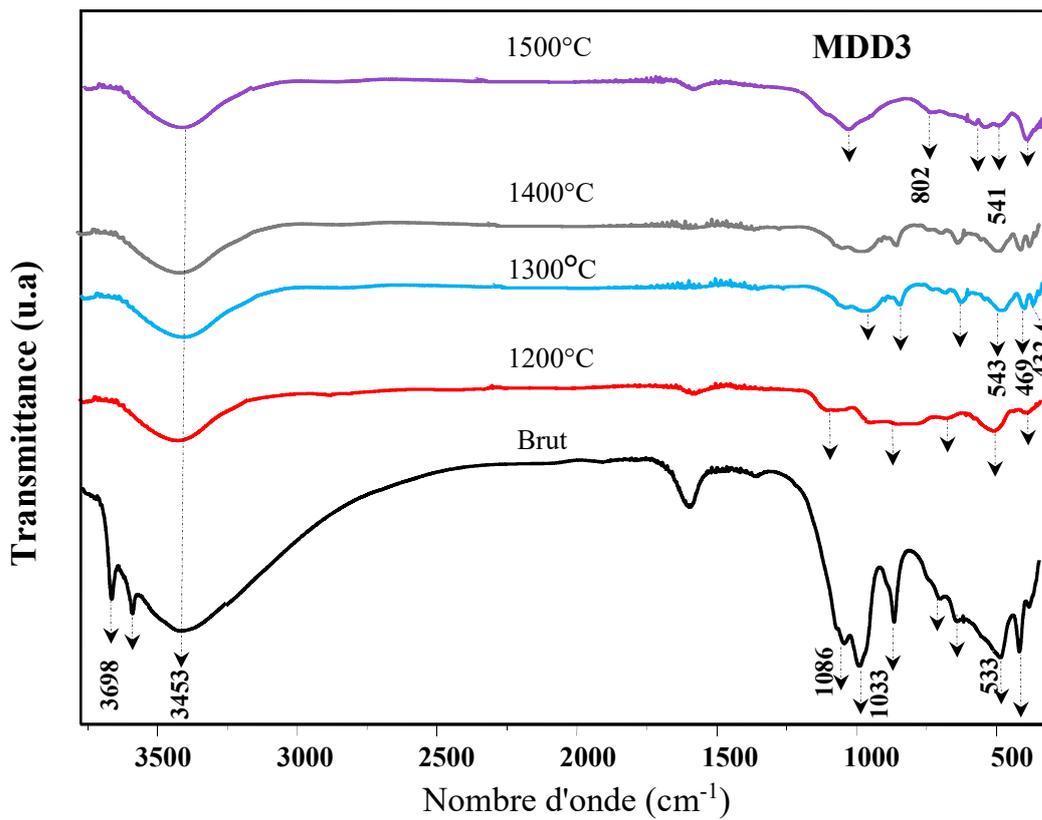


Figure IV.19 : Spectres FTIR des mélanges kaolins – scories d'aluminium traités à différentes températures

2.4- Mesure de la densité absolue des mélanges

Les densités absolues des mélanges (poudre des scories + kaolins) cuits entre 1200 et 1600°C ont été mesurées par pycnomètre à hélium. Les résultats sont rassemblés dans la figure (IV.20). Plus la température de cuisson augmente plus les densités absolues des mélanges augmentent aussi. À 1600°C, elles atteignent pratiquement des valeurs autour de 3 g/cm³. D'après les trois graphes, nous remarquons que les densités des mélanges augmentent d'une façon significative. L'augmentation de la densité des mélanges explique la réaction qui se produit entre la silice libre des kaolins et l'alumine des scories d'aluminium.

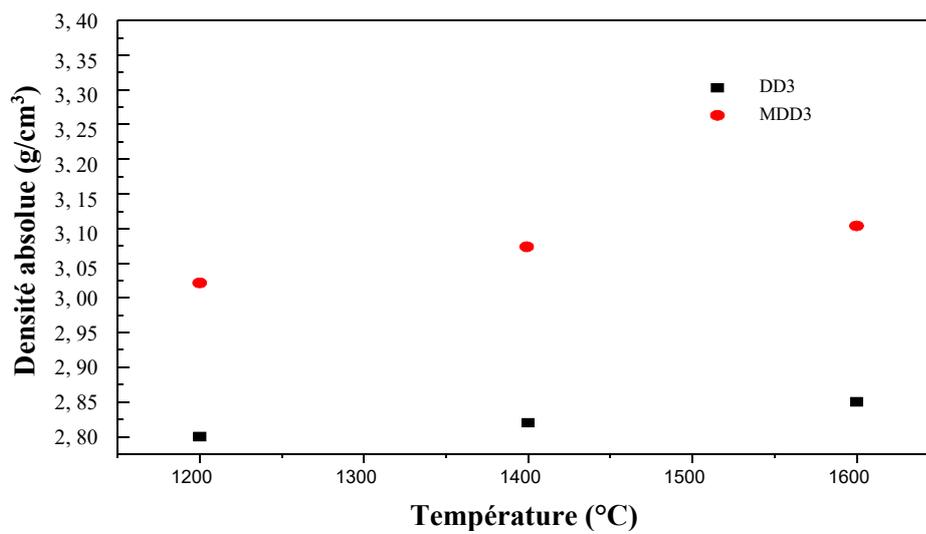
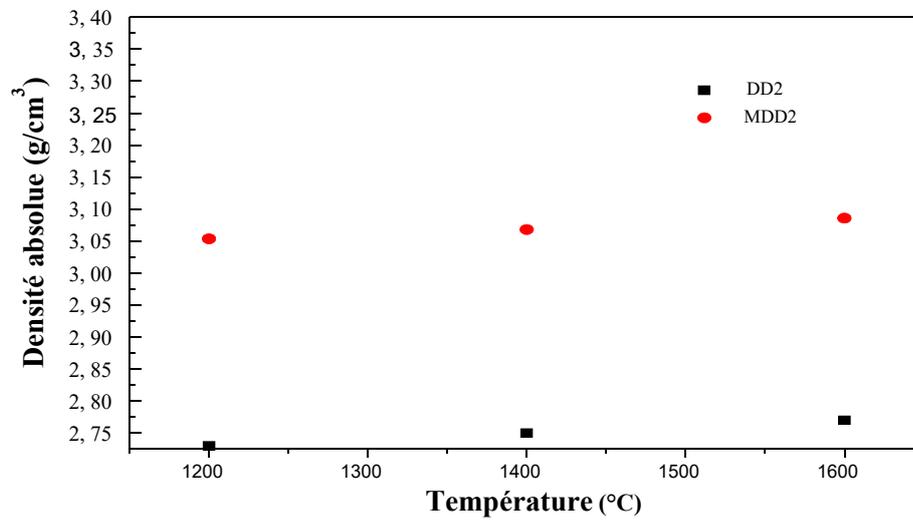
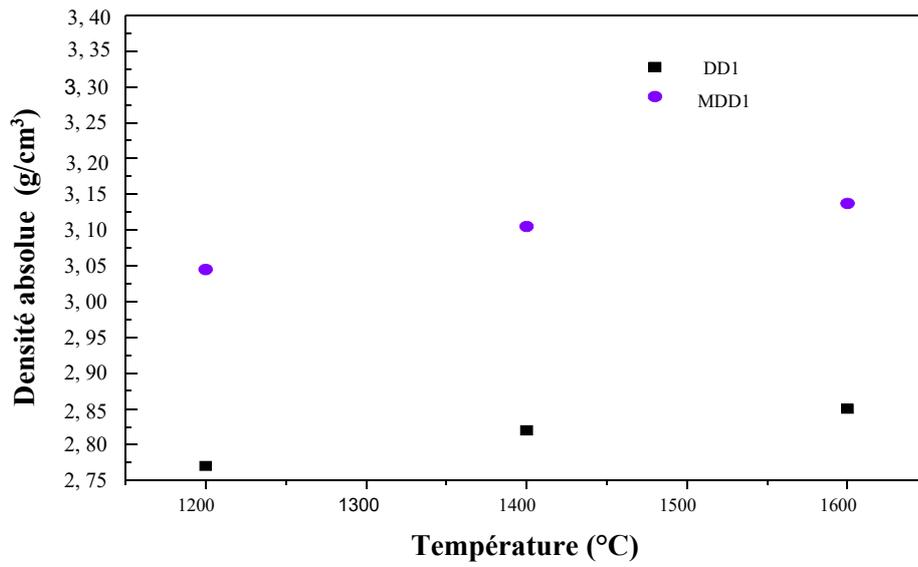


Figure IV.20 : Evolution de la densité absolue des kaolins DD1, DD2, DD3 et des mélanges MDD1 et MDD2, MDD3 en fonction de la température de traitement thermique.

2.5- Taux de cristallisation de la mullite

Selon le calcul des intensités des raies caractérisant la mullite (Figure IV.21), le taux de la phase mullite augmente avec l'augmentation de la température de traitement thermique. Ce taux atteint pratiquement 94% pour le mélange MDD1 et 89 % pour le mélange MDD3 et 85% pour DD2 pour les échantillons cuits pendant 2 heures à 1500°C. La quantité de mullite est plus importante dans le cas de MDD1 du fait que la teneur en silice est plus importante dans le kaolin de départ DD1. Cela a nécessité un ajout de scories d'aluminium plus important.

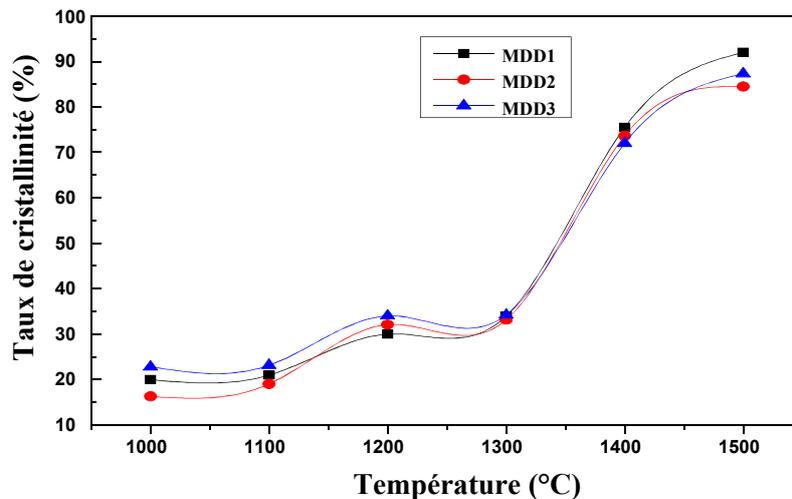


Figure IV.21 : Variation du taux de cristallinité des trois mélanges en fonction de la température du traitement thermique

II.6- Observation par MEB

Les observations des microstructures des mélanges MDD1, MDD2 et MDD3 calcinés à 1400°C et 1600°C pendant 2 heures (Figures IV.22, IV.23, IV.24, V.25, IV.26) ne présentent pas une différence significative entre les trois mélanges. Nous observons l'existence de grands cristaux de mullite de répartition aléatoire avec un rapport d'aspect plus élevé. La mullite primaire, sous forme d'aiguilles allongées, est entourée par une matrice vitreuse. Les plus petits cristaux de la mullite secondaire sont nucléés dans le liquide transitoire par la dissolution de l'alumine des scories [Mack.00)]. Les grains de la mullite secondaire présentent une structure différente (aciculaire) et une taille de grains plus petite que celle de la mullite primaire. La structure de l'échantillon MDD3 montre la présence de pores plus grands et plus importants.

La cuisson à 1500°C conduit à une structure avec une morphologie bimodale très apparente. La taille des cristaux de la mullite primaires est plus grande par rapport à celles des grains de

l'échantillon traité à 1400°C. Aux températures élevées, nous constatons la formation d'une quantité plus grande de cristaux de mullite secondaire ainsi que la croissance de la taille des grains [Mack.00]. Le mécanisme de croissance des grains de la mullite dans les argiles pour les hautes températures est connu comme un processus de dissolution-précipitation [Fang.13], au cours du traitement thermique, les oxydes de flux diminuent la viscosité de la phase liquide, la vitesse de dissolution d' Al_2O_3 en phase liquide augmente, ce qui favorise la croissance des cristaux de mullite [Xux.15]. Les grains de mullite ressemblant à des aiguilles observés pour l'échantillon MDD3 et MDD2 traité à 1400 °C sont plus grands que ceux observés pour MDD1 pour la même température de cuisson, cette différence est causée par la forte teneur en fer dans MDD3. Selon Gisèle et al [Lamo 17], le traitement thermique à 1400 °C, réalisé sur des échantillons enrichis en fer, donne lieu à la formation de gros grains de mullite aciculaires, largement séparés les uns des autres par une phase vitreuse. Aussi, la présence d'impuretés d'oxyde de fer (Fe_2O_3) contribue à réduire la température de formation de la phase liquide. Cela favorise une augmentation de la vitesse de dissolution de l'alumine (Al_2O_3) dans la phase liquide, dans laquelle les ions Al réagissent dans des proportions plus élevées avec les ions Si [Visw 03]. Cette constatation explique clairement l'absence du pic caractérisant la cristobalite (analyse DRX) pour les mélanges. Selon la bibliographie [Visw 03, Wher 17], dans les minéraux argileux ou les mélanges de minéraux argileux, les alcalis, l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et d'autres impuretés modifient la composition du liquide et ses performances influencent directement les mécanismes de recristallisation. Une haute teneur en oxyde alcalin favorise la croissance des cristaux [Wher17]. Pour les matériaux kaoliniques riches en fer, à 1400 °C, les interactions entre les différentes phases d'équilibre conduisent à la formation d'une grande quantité de phase vitreuse. En effet Cette grande quantité de phase vitreuse est également liée à la présence de fer, et les composés de fer présents dans les échantillons peuvent conduire à la formation de liquides eutectiques entre 1300 et 1400 °C [Wher 17].

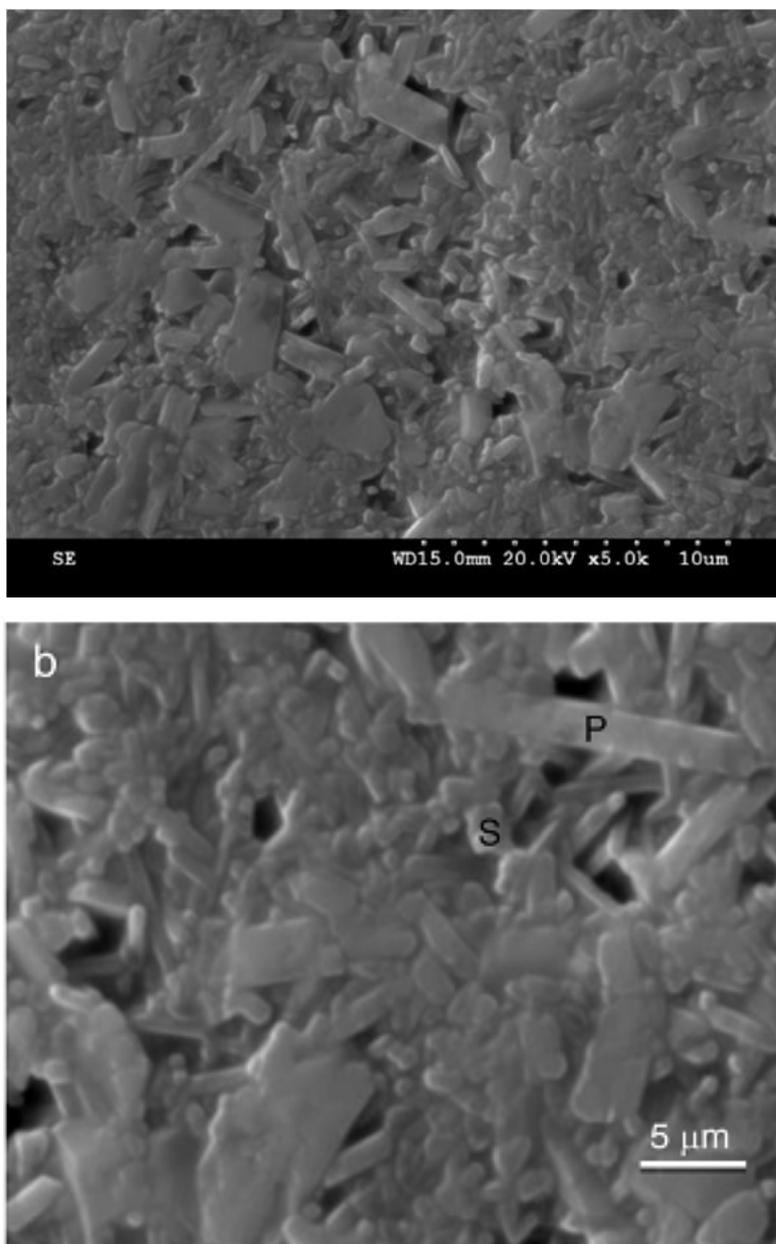


Figure IV.21 : Microstructures par MEB du mélange (DD1 + scories d'aluminium cuit à 1400 °C durant 2h) avec P :mullite primaire et S :mullite secondaire.

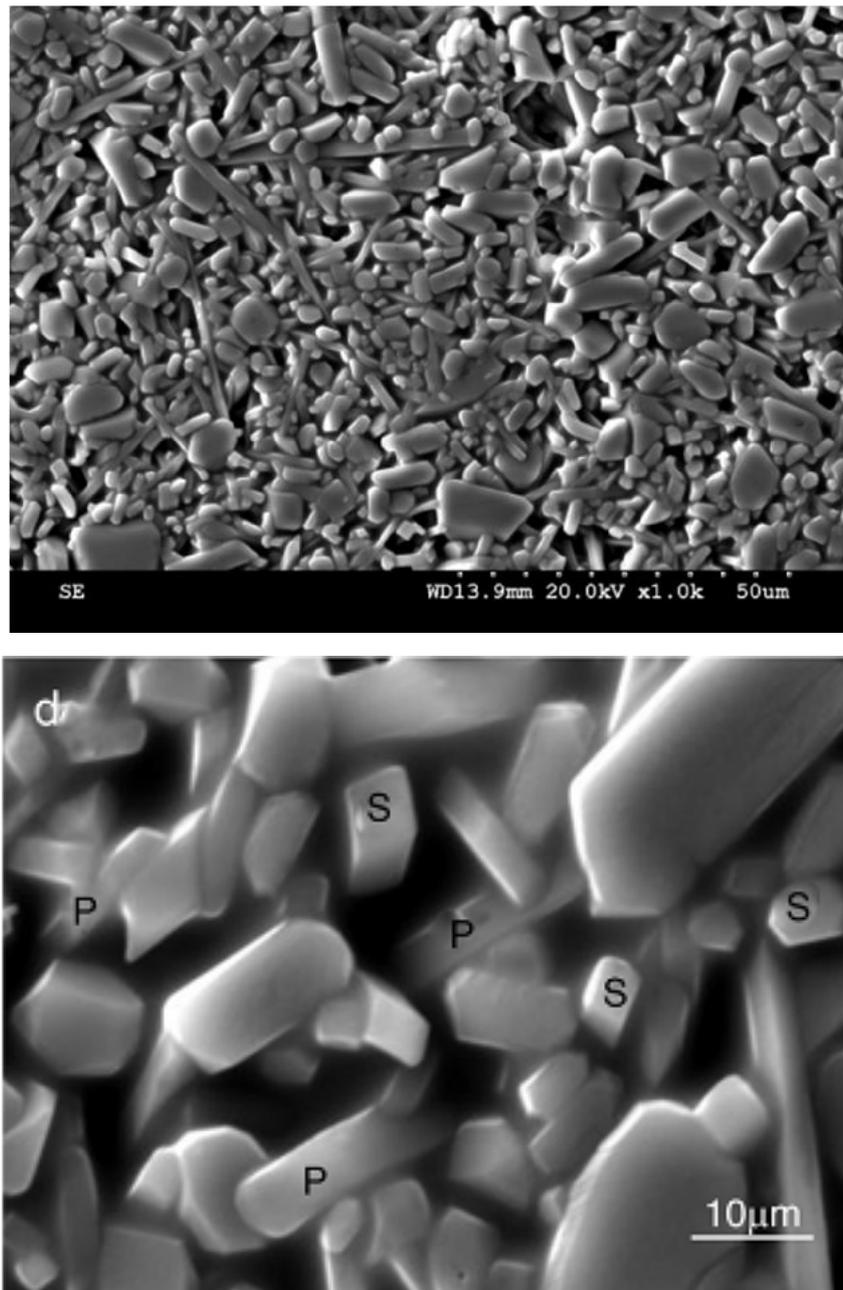


Figure IV.22 : Microstructures par MEB du mélange (DD1 + scories d'aluminium cuit à 1600 °C durant 2h) avec P :mullite primaire et S :mullite secondaire.

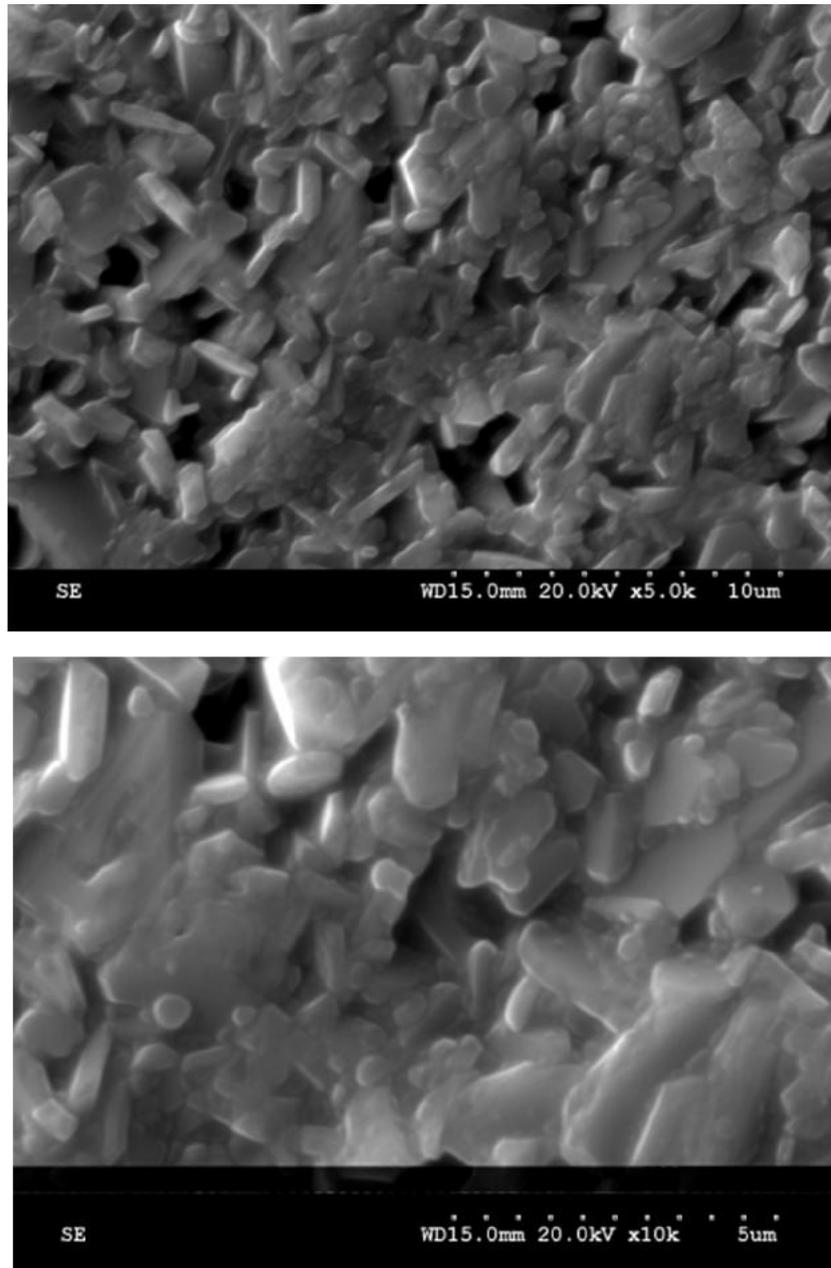


Figure IV.23 : Microstructures MEB du mélange (DD2 + scories d'aluminium cuit à 1400 °C durant 2h)

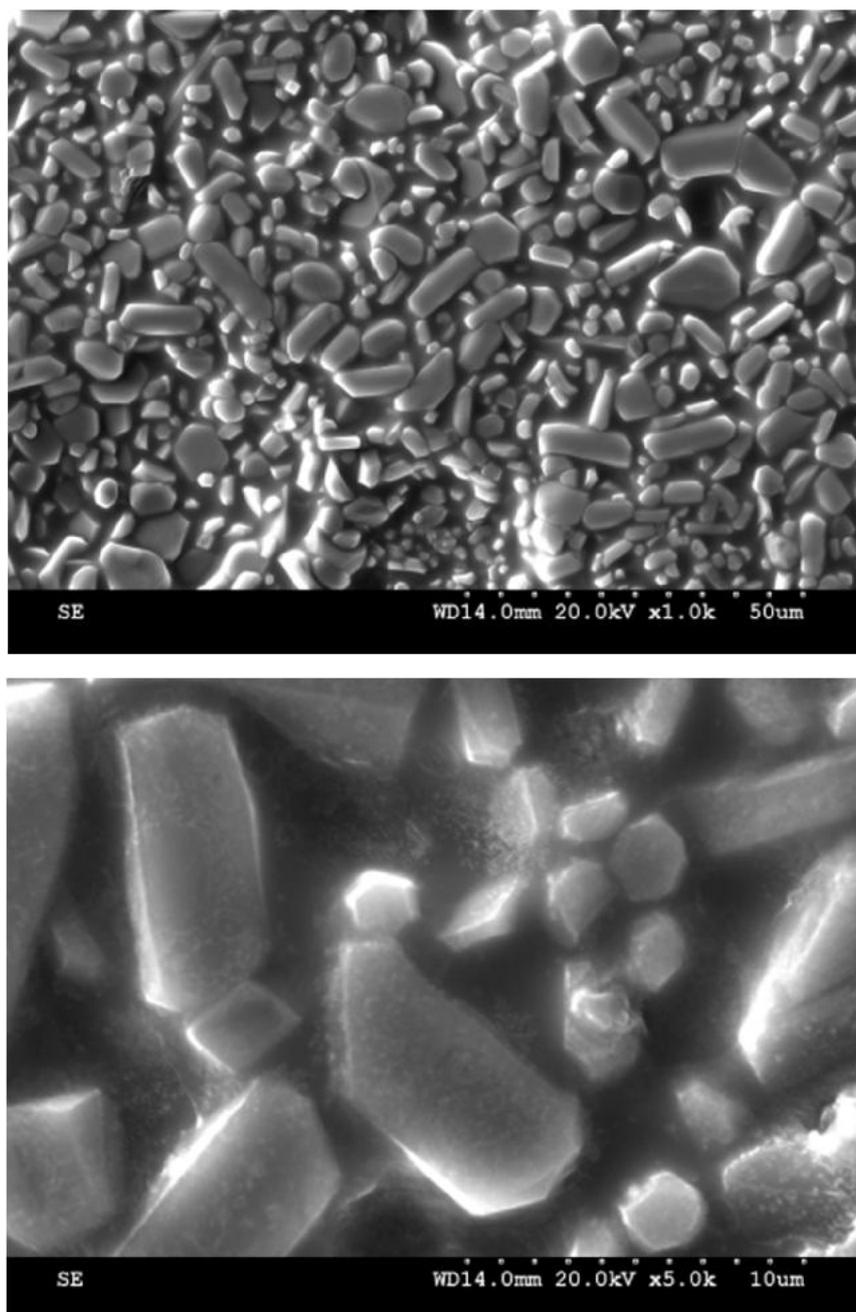


Figure IV.24 : Microstructures MEB du mélange (DD2 + scories d'aluminium cuit à 1600 °C durant 2h)

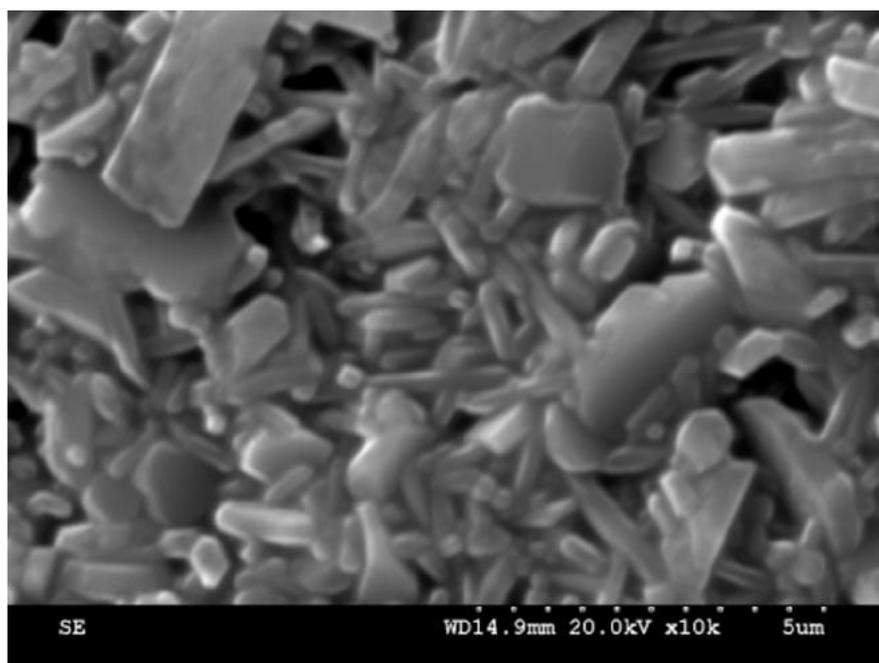
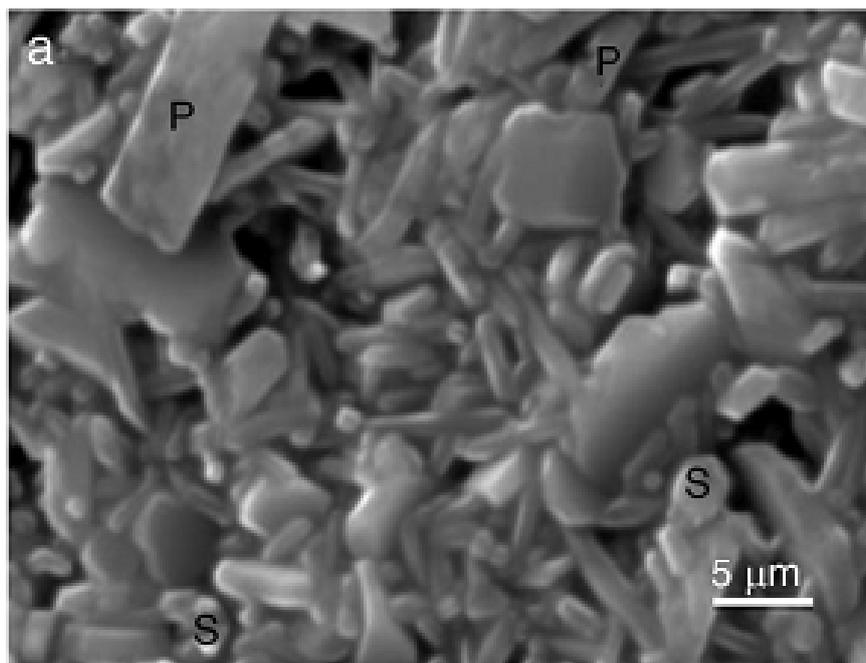


Figure IV.25: Microstructures par MEB du mélange (DD3+scories d'aluminium cuit à 1400 °C durant 2h) avec P :mullite primaire et S :mullite secondaire.

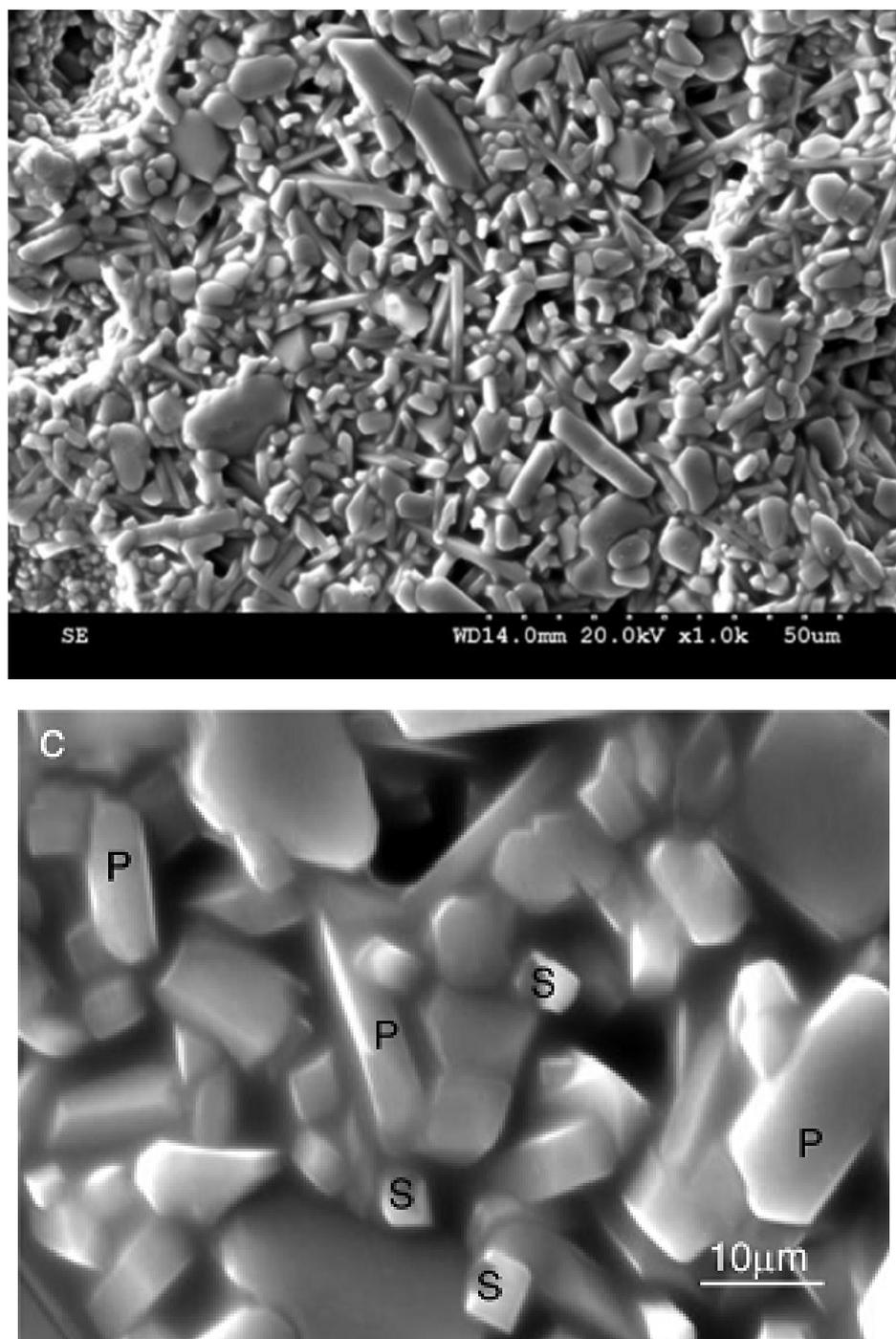


Figure IV.26 : Microstructures par MEB du mélange (DD3+scories d'aluminium cuit à 1600 °C durant 2h) avec P :mullite primaire et S :mullite secondaire.

Chapitre V

Rhéologie, coulage des suspensions et caractérisations mécaniques

Dans ce dernier chapitre, nous mettons l'accent sur le comportement rhéologique des kaolins, des métakaolins et des mélanges. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres tels que l'effet du dispersant, de la matière sèche et du temps de vieillissement.

Ensuite, les mises en forme par coulage et pressage sont décrites et analysées. Enfin, nous avons effectué des caractérisations mécaniques les échantillons préparés dans différentes conditions.

Avant toute opération de coulage, l'étude des propriétés rhéologique de la suspension à couler est indispensable. La structure en plaquette du kaolin, permet de former avec l'eau des pâtes plastiques et des suspensions colloïdales.

L'objectif est l'analyse des comportements rhéologiques des suspensions, orientés notamment sur leurs comportements en écoulement, ainsi que les facteurs influençant leurs rhéologies. Dans cette optique, un certain nombre de paramètres expérimentaux sont mis en œuvre pour étudier l'importance et la nature des forces d'attractions et de répulsions inter-particulaires.

Cependant, l'étape de la préparation des barbotines est déterminante pour le coulage et la microstructure des échantillons obtenus à la fin du procédé. Pour être utilisée dans de bonnes conditions de coulage, la barbotine ne doit pas afficher une viscosité trop élevée, mais doit cependant présenter une teneur en poudre suffisante pour conduire, en fin de frittage, à une pièce monolithique. Unir ces deux paramètres n'est pas une chose aisée puisqu'ils sont anti-corrélés.

Afin de répondre à ces critères, nous avons mis l'accent sur l'étude du comportement rhéologique du kaolin et leur métakaolin, en traitant l'influence de plusieurs paramètres tels que : le dispersant, le taux de matière sèche, le temps de vieillissement, ... sur le comportement rhéologique, afin de choisir le meilleur comportement entre le kaolin et son métakaolin pour assurer le bon coulage en barbotine.

I- Mesure et comportement rhéologique

Nous avons analysé le comportement rhéologique des barbotines à l'aide d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux (Haake VT-501). Nous avons utilisé différents cycles pour la mesure de la viscosité. En raison de la sédimentation rapide du kaolin, le cycle de mesure adapté est le suivant : Rampe de montée en cisaillement de 0 à 100 s⁻¹, en 1 minute et une autre 1 minute de mesure à 100 s⁻¹, enfin une descente de 100 à 0 s⁻¹ en une autre 1 minute. Dans notre travail, nous avons mesuré la viscosité en fonction de plusieurs paramètres afin de choisir le kaolin le mieux adapté pour le coulage. Le comportement rhéologique des kaolins, des métakaolins et des mélanges (kaolin + scories d'aluminium) est déterminé en mesurant l'évolution de la viscosité apparente (η en Pas) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) appliquée à la suspension. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur la variation de la viscosité.

Avant de mesurer la viscosité, les suspensions ont été agitées (agitateur magnétique) durant 10 min et puis soumises aux ultrasons pour éviter toute agglomération éventuelle, ensuite reagitées pendant 5 heures pour avoir une barbotine bien dispersée. Les suspensions ont été préparées à différents taux de matière sèche (20, 30 et 40% en matières sèches), le pH a été suivi jusqu'à ce qu'il se stabilise avant la mesure de la viscosité.

I.1- Effet du dispersant

I.1.1- Effet du dispersant sur le comportement rhéologique du kaolin

Un contrôle des paramètres rhéologiques est indispensable pour les barbotines après l'ajout d'un dispersant afin de bien déterminer le taux optimum de ce dernier.

Le dispersant Hypermer KD1 est ajouté à la suspension pour assurer la dispersion ainsi que la stabilisation des fortes teneurs en poudre de kaolin dans les suspensions. Les mesures de viscosité permettent de déterminer la concentration nécessaire de dispersant pour obtenir une barbotine homogène (Figure V.1). Le taux optimum de défloculant (% M.S) est obtenu à partir des courbes de dispersion réalisées; les deux barbotines des deux nuances de kaolin DD1 et DD3 sont bien défloculées en présence de 1,5 % M.S de dispersant tandis que la nuance DD2 est bien dispersée en présence de 1,4% M.S.

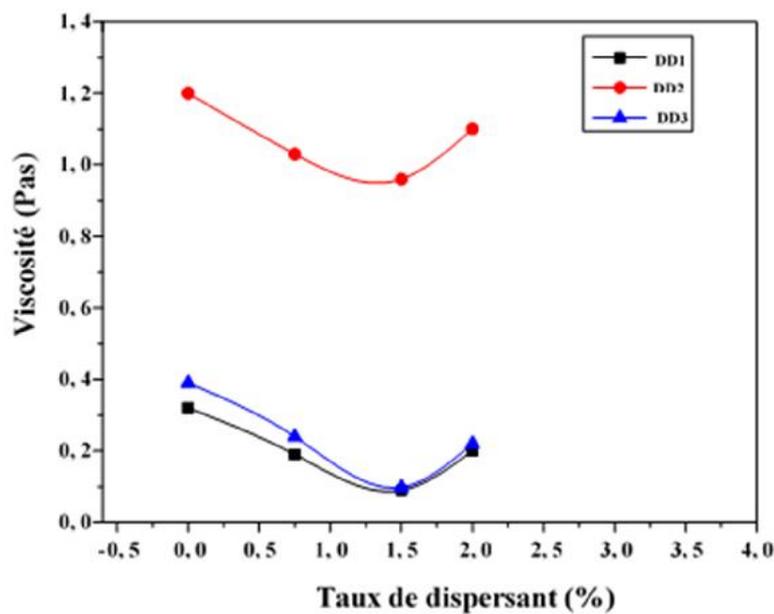


Figure V.1 : Courbe de dispersion des trois nuances de kaolin, pour des suspensions de 20% de matière sèche de kaolin et $\eta = 100 \text{ Pa.s}$

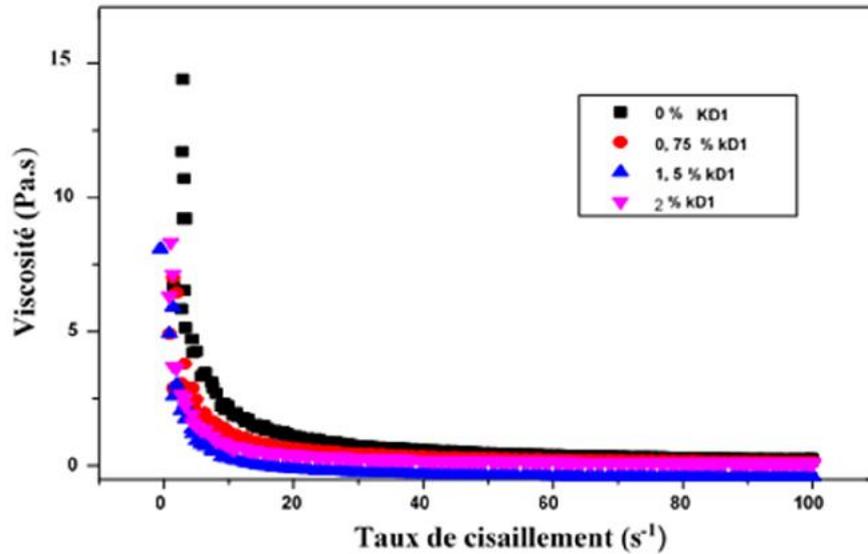


Figure V.2 : Variation de la viscosité du kaolin DD1 en fonction du taux de cisaillement pour différents pourcentages de dispersant (% M.S)

La variation de la viscosité de la nuance DD1 en fonction du taux de cisaillement est représentée par la figure (V.2). Ce rhéogramme montre que le kaolin DD1 présente un comportement rhéo-fluidifiant et que la viscosité de ce dernier diminue avec l'ajout de l'agent dispersant. Elle atteint sa valeur minimale pour une quantité de 1,5 % en matière sèche de KD1 puis elle augmente avec l'augmentation du taux de dispersant. Cela explique que l'ajout d'une quantité plus importante de dispersant (une quantité > la quantité optimale) provoque la floculation de la suspension et non la défloculation.

Aussi, nous constatons que la viscosité diminue lorsque nous augmentons la vitesse de cisaillement. Ce comportement indique que les suspensions de kaolin sont constituées au repos de particules agglomérées donnant une viscosité élevée car ayant une forte résistance à l'écoulement. Soumis à une contrainte, les particules subissent une désagglomération et opposent ainsi une résistance plus faible diminuant la viscosité.

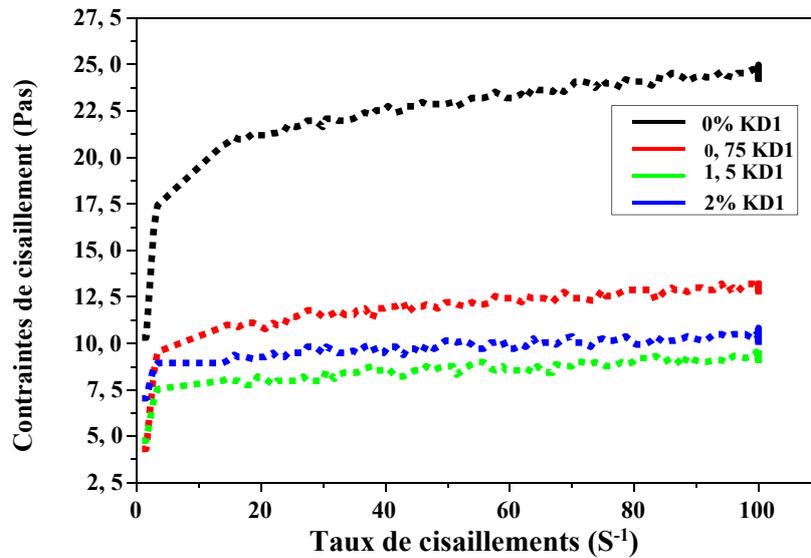


Figure V.3 : Variation du taux d'écoulement du kaolin DD1 en fonction du taux de cisaillement pour différents pourcentage de KD1

La suspension du kaolin sans dispersant présente un seuil d'écoulement très élevé, son comportement rhéologique de type rhéo-fluidifiant à seuil figure (V.3). Ce comportement est dû à la forme des plaquettes de kaolin qui sont enchevêtrées au repos. Après un certain niveau de contrainte seuil, ces plaquettes commencent à s'orienter progressivement jusqu'à une certaine vitesse, toutes les plaquettes seront bien orientées.

I.1.2- Effet du dispersant sur le comportement rhéologique du métakaolin

La figure (V.4) illustre, pour une teneur de métakaolin donné (20% MS), l'influence de l'ajout de dispersant sur la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Nous remarquons que l'ajout du dispersant conduit à une baisse significative de la viscosité des suspensions. Nous notons aussi, à faible gradient de vitesse, que la viscosité baisse fortement avec l'addition du dispersant. A gradient de vitesse plus élevés, l'efficacité du dispersant semble plafonnée.

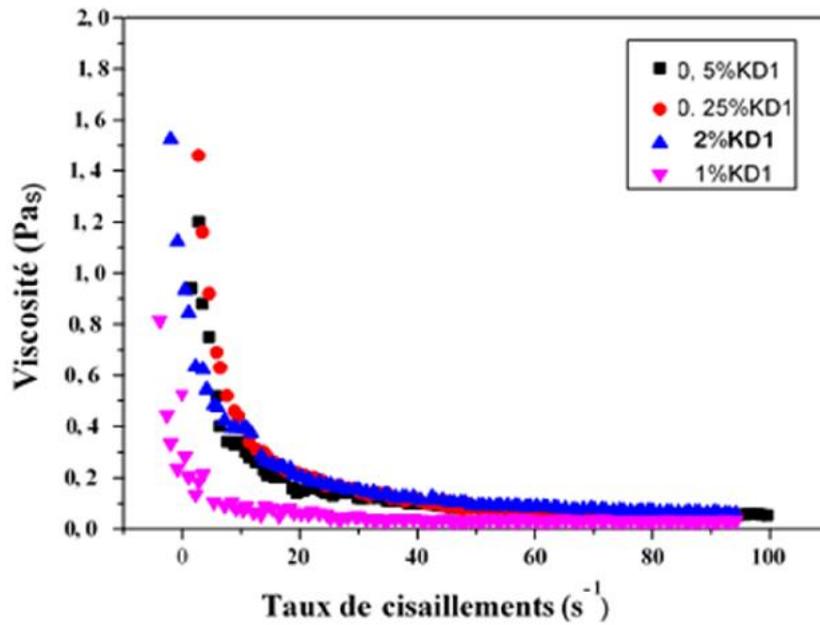


Figure V.4 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement du kaolin DD1 calciné à 600 °C pour différents pourcentages de KD1

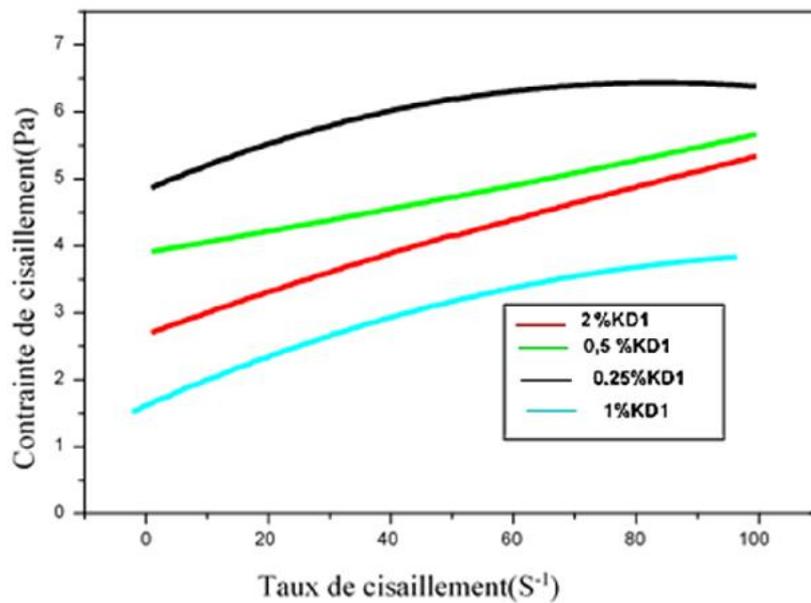


Figure V.5 : Variation des contraintes de cisaillement de DD1 calciné à 600 °C pour différents pourcentage de Kd1

Pour comprendre la différence entre le comportement rhéologique du métakaolin et celui du kaolin, nous avons tracé les deux viscosités ensemble sur les figures (V.6 et V.7)

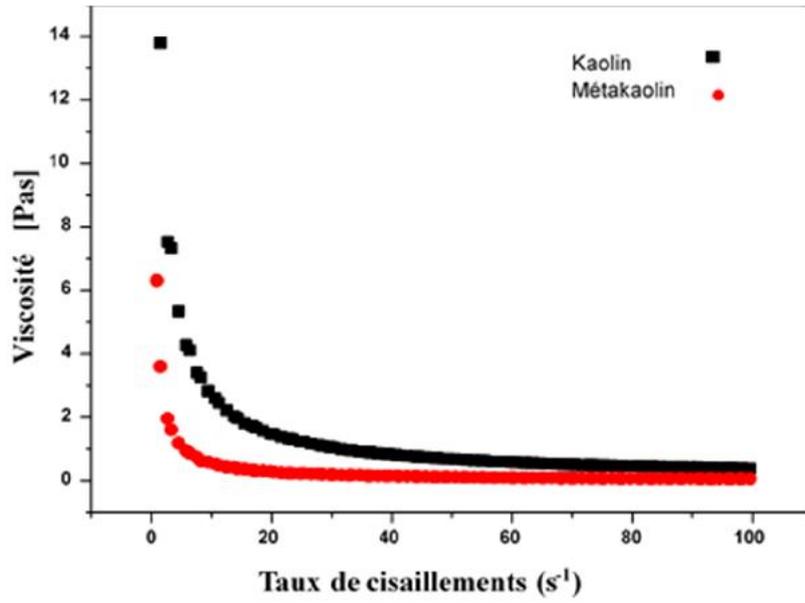


Figure V.6 : Evolution de la viscosité du kaolin DD1 et son métakaolin en fonction du taux de cisaillement

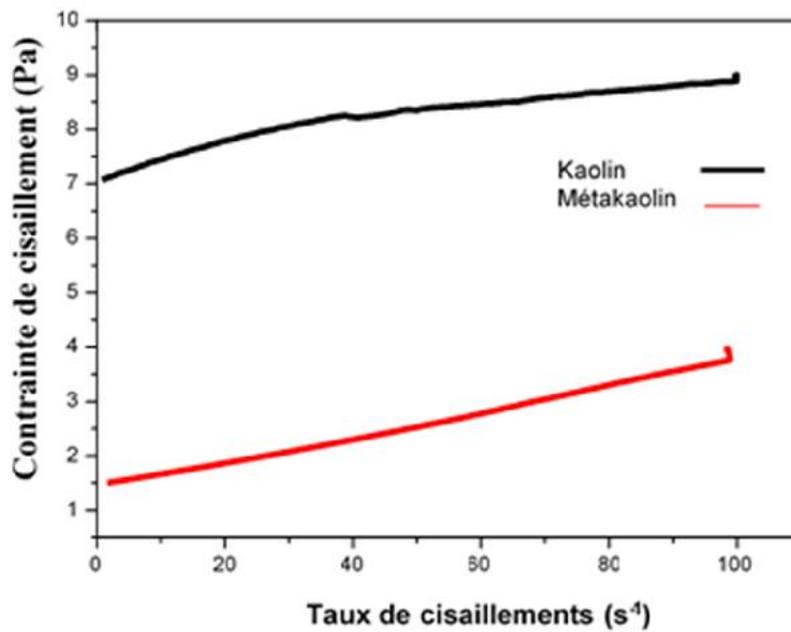


Figure V.7 : Evolution des contraintes de cisaillement du kaolin DD1 et de son métakaolin en fonction du taux de cisaillements

Nous avons mesuré la viscosité des deux suspensions, la première contient 20% MS (kaolin) et 2% MS de dispersant, tandis que la deuxième contient 20% MS (métakaolin) et 2% MS de dispersant. Nous remarquons que le seuil d'écoulement du kaolin est six fois plus élevé que celui du métakaolin, ce qui révèle que le réseau de particules de métakaolin est détruit à une amplitude de contrainte ou de déformation plus faible que celles du kaolin. De ce fait, la viscosité du métakaolin est plus faible. Par conséquent, nous pouvons utiliser une quantité plus élevée de ce métakaolin pour préparer des barbotines de coulage.

I.2- Effet du taux de matière sèche

I.2.1- Effet du taux de matière sèche sur le comportement rhéologique du kaolin

Le taux de matière sèche est un paramètre très important à étudier. Cependant, toute augmentation du taux de matière sèche peut conduire à une modification des propriétés rhéologiques de la suspension. Des suspensions aqueuses avec des taux de matières sèches de 20% MS, 30% MS et 40% MS ont été préparées. Ces dernières ont été bien dispersées et agitées avec un agitateur magnétique pendant 5 heures afin d'obtenir des suspensions stables nous permettant d'étudier l'influence exacte du taux de matière sèche sur le comportement rhéologique. Les figures (V.8) et (V.9) représentent le comportement rhéologique des suspensions 20% MS, 30% MS et 40% MS du kaolin DD1. A première vue, nous remarquons que le taux de matière sèche influe d'une façon remarquable sur le comportement rhéologique des suspensions. En effet, plus le taux de matière sèche est élevé plus la viscosité est plus importante. La distance entre les particules diminue avec l'augmentation du taux de matière sèche ce qui rend le réseau de particule plus fort et provoque une augmentation des interactions et de la résistance à l'écoulement. Le seuil d'écoulement est très important pour une suspension de 40% MS ; cette observation est similaire pour les trois nuances de kaolin sauf que le kaolin DD2 dont la viscosité était difficile à mesurer pour un taux de matière sèche de 40% MS.

Les suspensions présentent un comportement rhéo-fluidifiant qui s'explique par le fait que la structure de floccs engendrés par l'augmentation du taux de matière sèche peut être détruite lorsque les contraintes de cisaillement sont suffisamment fortes.

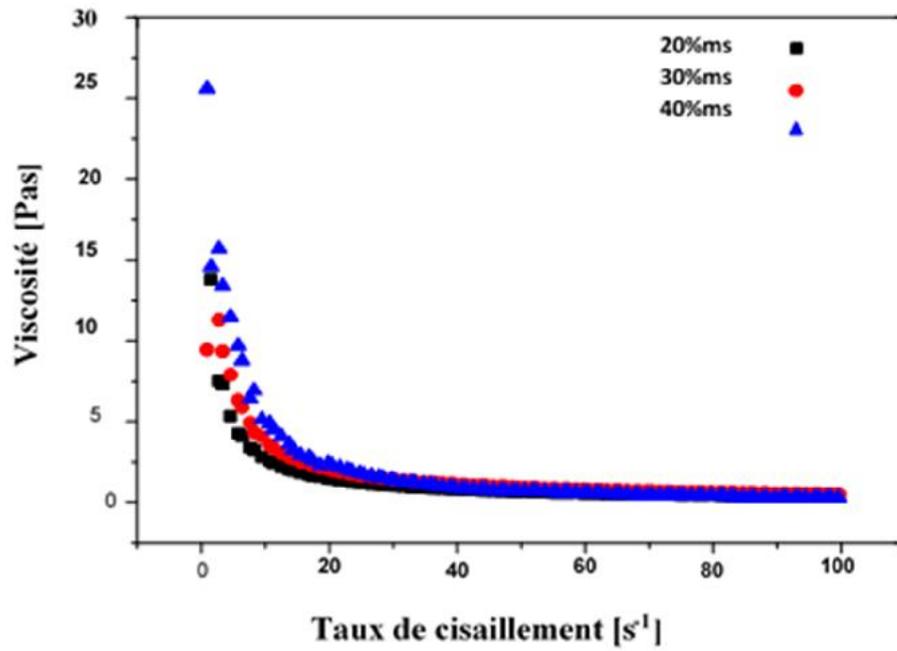


Figure V.8 : Viscosité du kaolin DD1 à différents taux de matière sèche

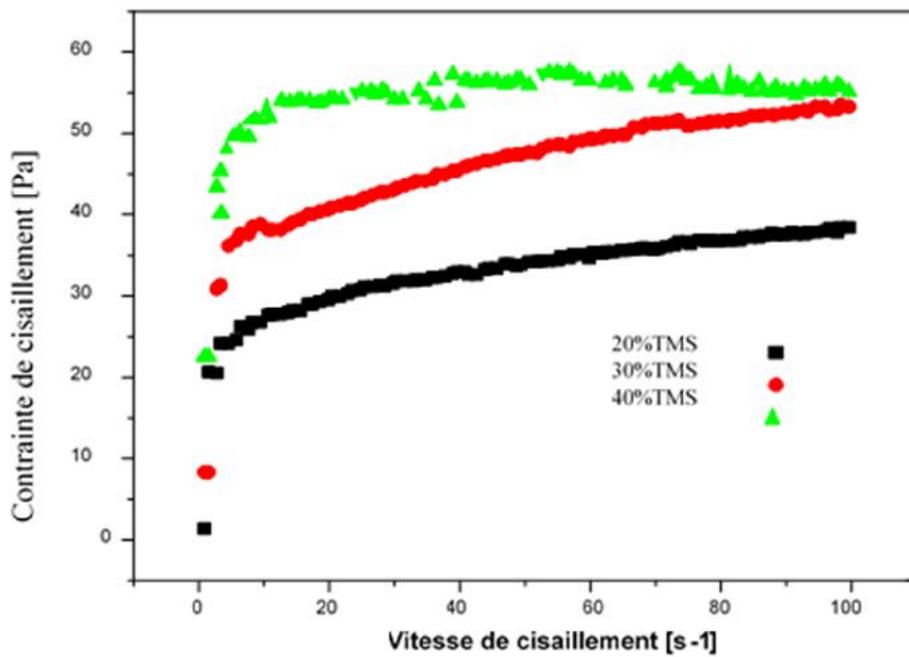


Figure V.9 : Evolution des contraintes de cisaillement du kaolin DD1 non calciné à différents taux de matière sèche

Nous remarquons, d'après la figure (V.10), que la viscosité de DD3 pour un taux de matière sèche de 20% MS est presque le double de celle du DD1 tandis que celle du kaolin DD2 atteint le double du DD3. Ces valeurs augmentent légèrement pour un taux de matière sèche de 30% MS. Lorsque ce taux augmente jusqu'à 40% MS, la viscosité augmente d'une façon remarquable.

En effet, lorsque nous augmentons le taux de matière sèche, nous obtenons des suspensions aqueuses. L'augmentation de la viscosité est due aux forces d'attraction de Van Der Waals créées entre les particules en formant des floccs. Le kaolin DD2 a une plasticité plus grande que DD1 et DD3.

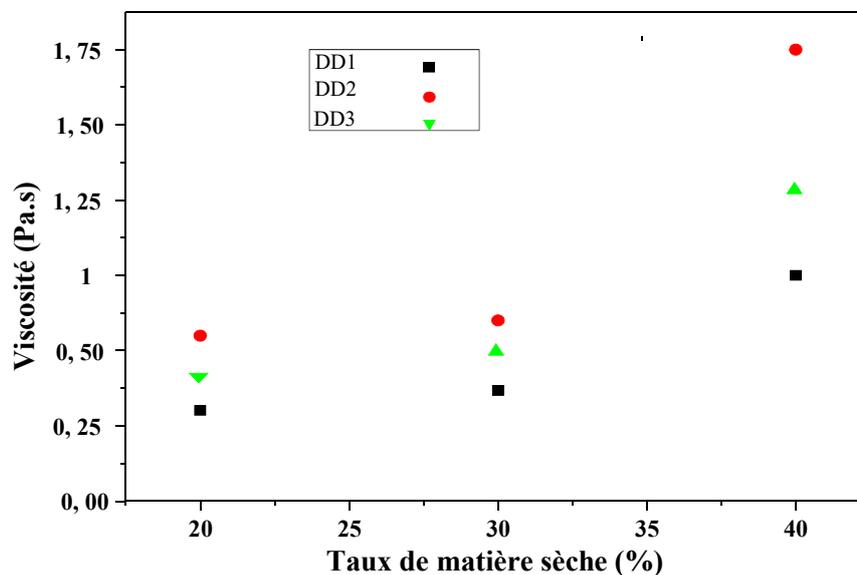


Figure V.10 : Variation de la Viscosité des trois nuances de kaolin à 100 Pas en fonction du taux de matière sèche

I.2.2- Effet du taux de matière sèche sur le comportement rhéologique du métakaolin

Pour étudier l'influence du taux de matière sèche sur le comportement rhéologique du métakaolin, nous avons préparé des suspensions de 20% MS, 30% MS et 40% MS de métakaolin. Le kaolin DD1, calciné à 600°C, a été bien dispersé dans le solvant. Ces suspensions ont subies une agitation magnétique de 5 heures (la vitesse d'agitation est la même pour toutes les suspensions) afin d'assurer la stabilisation des suspensions.

Les figures (V.11) et (V.12) illustrent l'influence du taux de matière sèche du métakaolin sur le comportement rhéologique des suspensions.

Nous remarquons que pour une suspension de 20% MS, le réseau des particules peut être détruit en appliquant une contrainte seuil 20 fois plus moins que celle appliquée pour détruire le réseau des particules de kaolin. Ainsi, le comportement rhéologique des suspensions de métakaolin est rhéofluidifiant à seuil (Bingham).

Ce comportement présente une augmentation linéaire de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse au-delà de la contrainte seuil.

Avec le métakaolin nous avons pu préparer des suspensions de plus de 60%MS sans avoir des suspensions pâteuses.

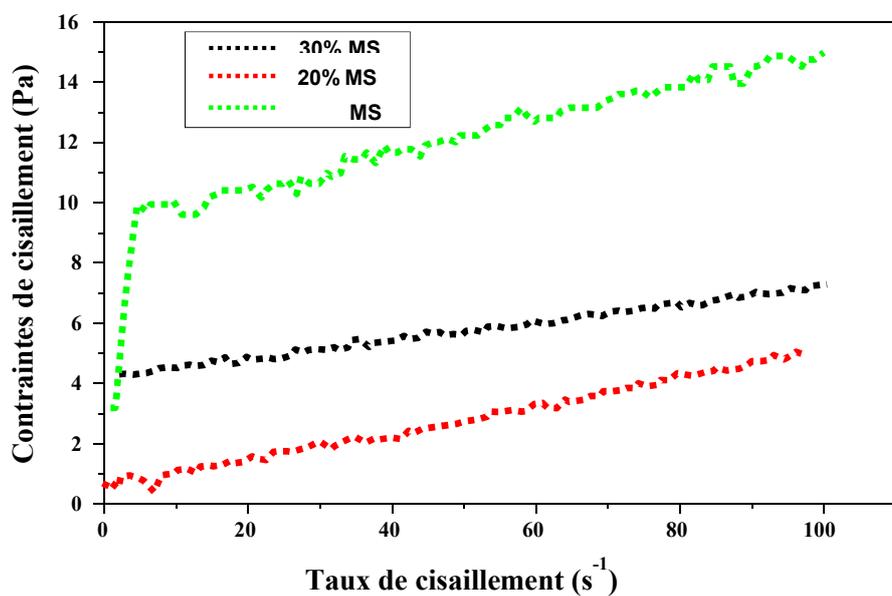


Figure V.11 : Evolution des contraintes de cisaillement du kaolin DD1 calciné à 600°C en fonction du taux de cisaillement à différent taux de matière sèche

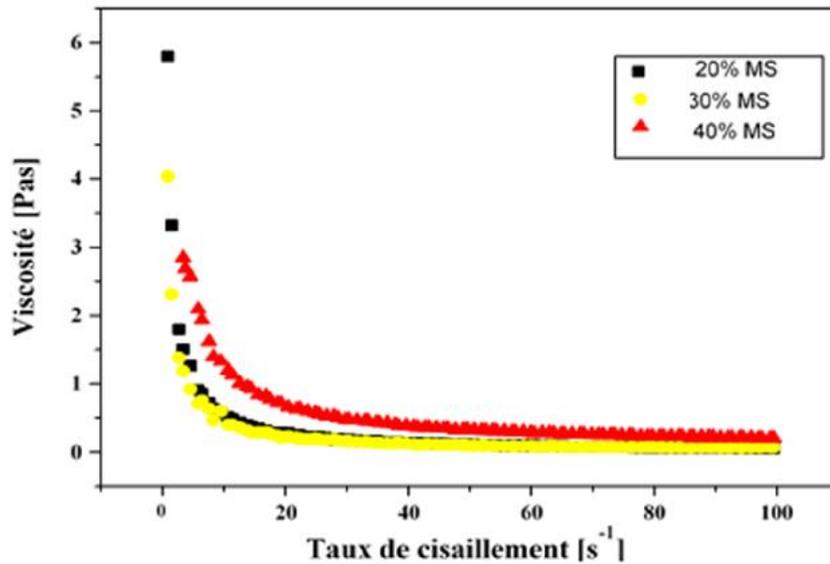


Figure V.12 : Variation de la Viscosité du DD1 calciné à 600°C en fonction du taux de cisaillement à différent taux de matière sèche

Pour la variation de la viscosité du kaolin DD1, DD2 et DD3 calcinés à 600°C (Figure V.13), nous constatons que pour un taux de matière sèche de 20% MS, la viscosité apparente de ces derniers prend Presque la même valeur tandis que celle du kaolin DD2 atteint le double. Ces valeurs augmentent légèrement pour un taux de matière sèche de 30% MS. Lorsque ce taux augmente jusqu'à 40% MS la viscosité augmente d'une façon remarquable.

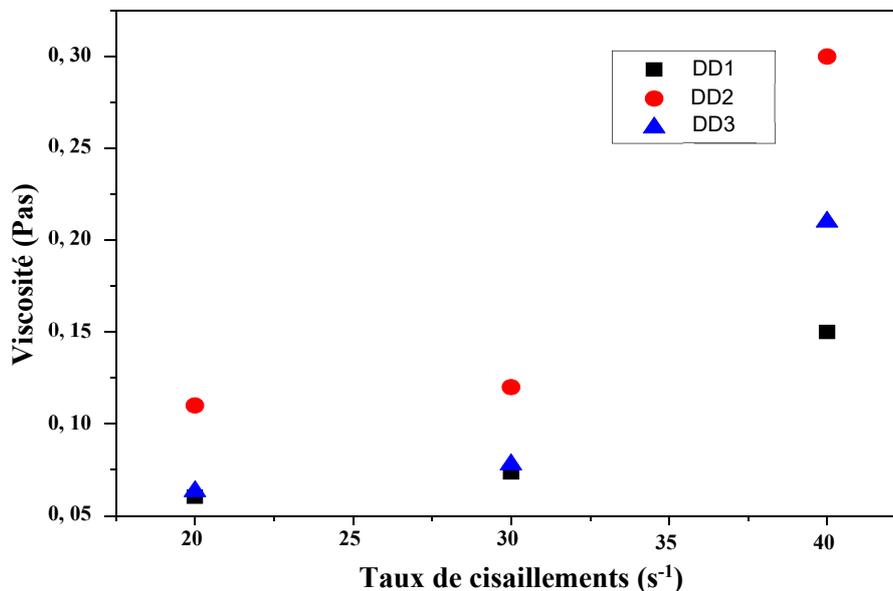


Figure V.13 : Variation de la viscosité des trois nuances de métakaolin en fonction du taux de matière sèche

I.3- Le comportement rhéologique du mélange MDD1

I.3.1- Effet du dispersant

L'ajout des scories d'aluminium conduit à une mullitisation presque complète ainsi que l'ajout d'alumine conduit à un meilleur arrangement des particules et donc une densité à cru plus élevée. En conséquence l'utilisation d'un mélange pour le coulage en barbotine est préférable.

L'utilisation de deux poudres complètement différentes pour l'élaboration d'une suspension à base de kaolin et des scories d'aluminium nous conduit à étudier le comportement rhéologique des trois nuances de kaolin séparément afin de choisir la nuance qui présente la viscosité la plus faible.

D'après l'étude du comportement rhéologique des différentes nuances de kaolin, nous avons constaté que la nuance DD1 présente une viscosité plus faible que celle de DD2 et DD3 en utilisant un taux de matière sèche plus élevé. Par conséquent, notre choix s'est porté sur la nuance DD1, qui a été mélangée avec les scories d'aluminium.

L'utilisation du produit multimodale ou l'utilisation de poudres de différentes natures peut provoquer des problèmes de ségrégation lors de la mise en suspension [Rich 92].

L'ajout des scories d'aluminium influence fortement le comportement rhéologique des suspensions ; nous remarquons que la viscosité des mélanges est inférieure à celle du kaolin seul (Figure V.14). Ce mélange a un comportement rhéologique rhéo-fluidifiant à seuil (ou pseudo-plastique). Le pourcentage optimal trouvé, pour l'ajout du dispersant est 1,2% MS.

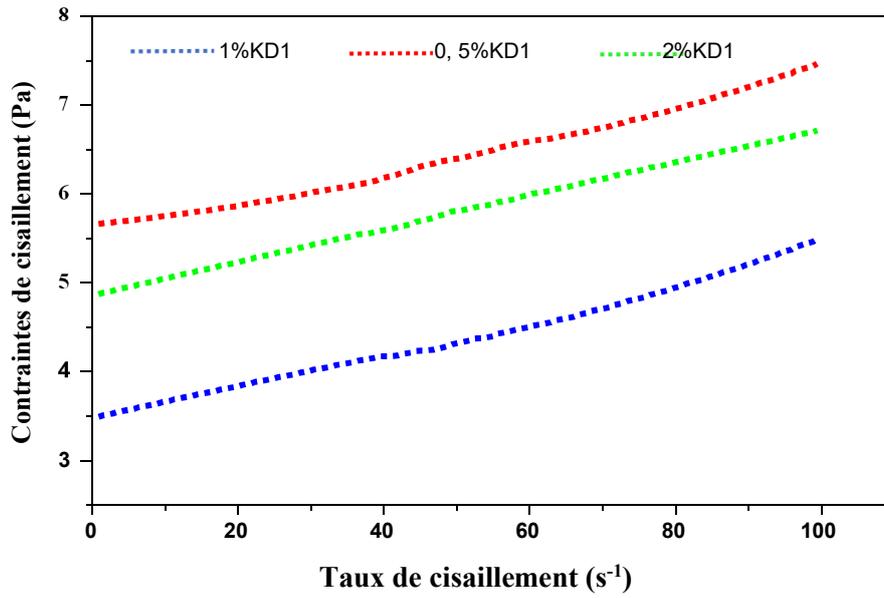


Figure V.14 : Variation des contraintes de cisaillements des suspensions du mélange MDD1 pour différents pourcentages de dispersant

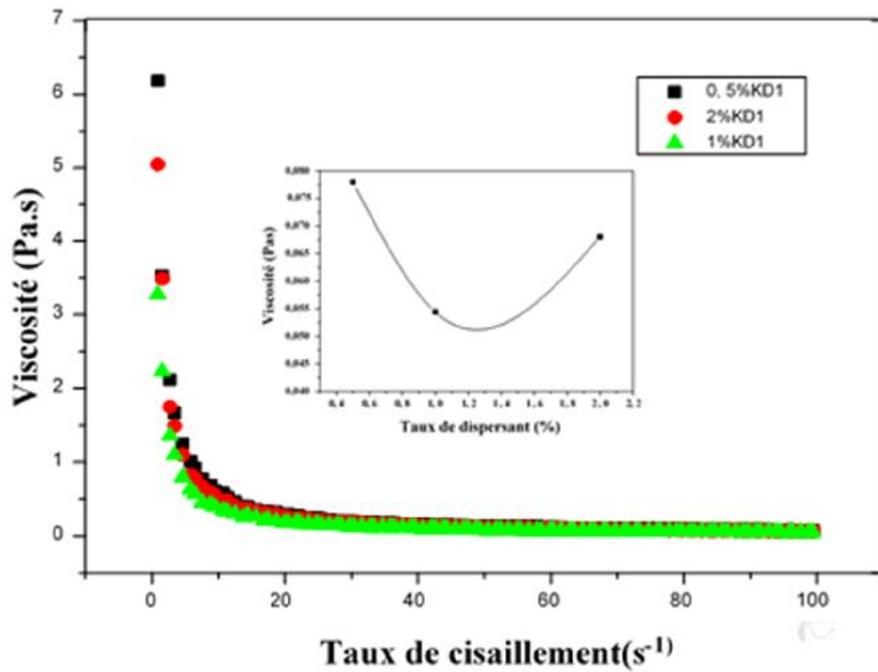


Figure V.15 : Evolution de la viscosité des suspensions du mélange MDD1 pour différent pourcentage de dispersant

I.3.2- Influence du temps de vieillissement

Pour étudier la stabilité ou le comportement rhéologique de la suspension (20% MS MDD1 et 2% MS KD1) pendant 72 heures, la suspension a été mise sous agitation magnétique durant toute cette période et après chaque 24 heures (temps de repos), nous effectuons une mesure de la viscosité. La figure (V.16) montre la variation de la viscosité du mélange MDD1 en fonction du temps de vieillissement pour une suspension de 20% MS et 2% dispersant. A première vue, nous remarquons que la viscosité augmente avec l'augmentation du temps de vieillissement. Quand le temps de repos augmente la suspension devient de plus en plus visqueuse, le réseau d'interaction devient plus fort et les forces électrostatiques peuvent devenir considérables, ce qui provoque l'augmentation de la viscosité et demande un certain niveau de contrainte pour briser ce réseau.

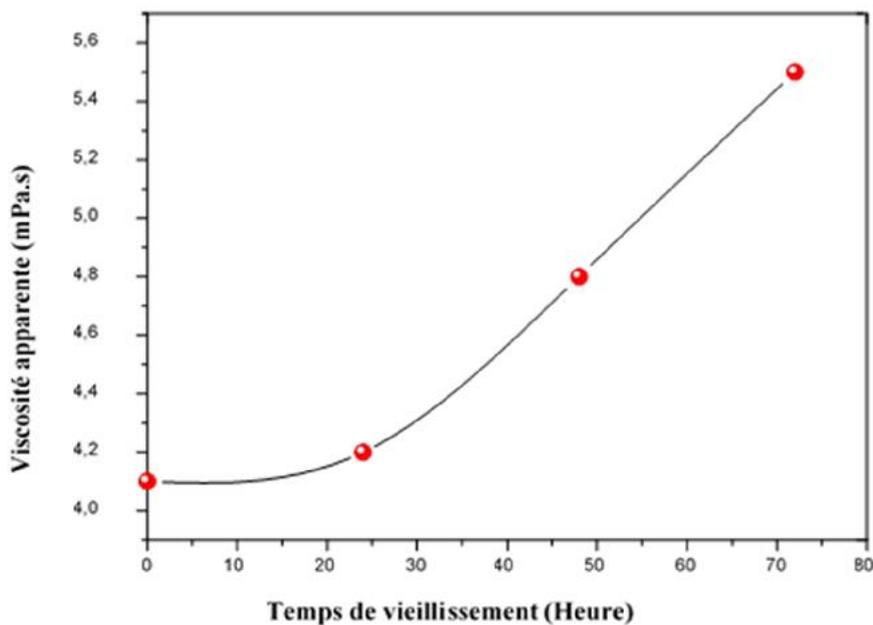


Figure V.16 : Variation de la viscosité apparente du mélange MDD1 en fonction du temps de vieillissement pour une suspension de 20% MS et 2% de dispersant

II- Coulage en barbotine

Une barbotine, possédant une stabilité colloïdale suffisante empêchant la ré-agglomération des particules, a un comportement rhéologique proche du newtonien. Ces conditions sont indispensables pour garantir une microstructure homogène du cru obtenu par coulage de la suspension. Les paramètres de stabilité des suspensions ont été déterminés par des mesures rhéologiques. Des barbotines ont été préparées ; la première contient 40% MS de kaolin et 2% MS de dispersant. Une autre contient 50% MS métakaolin et 1% MS de dispersant alors que la troisième contient 20% MS de kaolin + 30% MS de métakaolin + 1% de dispersant. Les agglomérats ont cassés sur un tourne-jarre en présence de billes d'alumine pendant 5h.

Néanmoins, l'agitation provoque des bulles d'air emprisonnées dans les suspensions, la présence de ces bulles d'air peut introduire des défauts dans le cru après coulage. Donc pour éviter ces défauts, il est indispensable de procéder à une évacuation de ces bulles de la suspension. Les barbotines préparées à partir des poudres ont été coulées sur un dispositif formé par un moule de PVC placé sur une plaque de plâtre.

Le séchage est une opération critique qui doit être contrôlée dans le cas des suspensions aqueuses, c'est un acte délicat dans le coulage en barbotine. Afin d'éviter la fissuration due au retrait différentiel et à la présence de contraintes résiduelles, un protocole de séchage est alors nécessaire pour éviter toute sorte de fissuration dans le cru. D'autre part, la fissuration peut aussi être due à la présence de contraintes dans le cru générées par deux modes de séchage différents : Premièrement, l'élimination de l'eau en contact de l'air aux surfaces et deuxièmement par capillarité en contact du moule de plâtre.

Afin d'éviter la fissuration, le protocole adapté et le suivant, le dispositif de coulage a été placé dans une chambre avec un taux d'humidité élevé (90%), dans le but de favoriser l'évacuation de l'eau uniquement par capillarité. Après 5 jours de séchage, temps nécessaire à la formation d'un cru humide, nous avons ajouté le gel de silice pendant 4 jours. Par la suite, les échantillons ont été retirés du moule et déposés dans un milieu sec afin de continuer leur séchage progressivement à température ambiante (1 jour). Ensuite, ces crus ont continué leurs séchages dans une étuve (50 °C) pendant 1 jour. Après le déliantage, les crus ont subi un traitement thermique aux températures 1200, 1400 et 1600°C.

Malgré l'optimisation des conditions de séchage, les crus obtenus par le coulage des barbotines contenant le métakaolin présentent beaucoup de fissuration ; tandis que ceux obtenus par le coulage des barbotines contenant le kaolin ne présentent pas des fissurations.

III- Caractérisations des échantillons obtenus par coulage en barbotine

Les échantillons obtenus par coulage ont subi un traitement thermique dans un four suivant ce protocole : vitesse de montée 5°/min, un temps de maintien de 2h et une vitesse de descente de 10°/min.

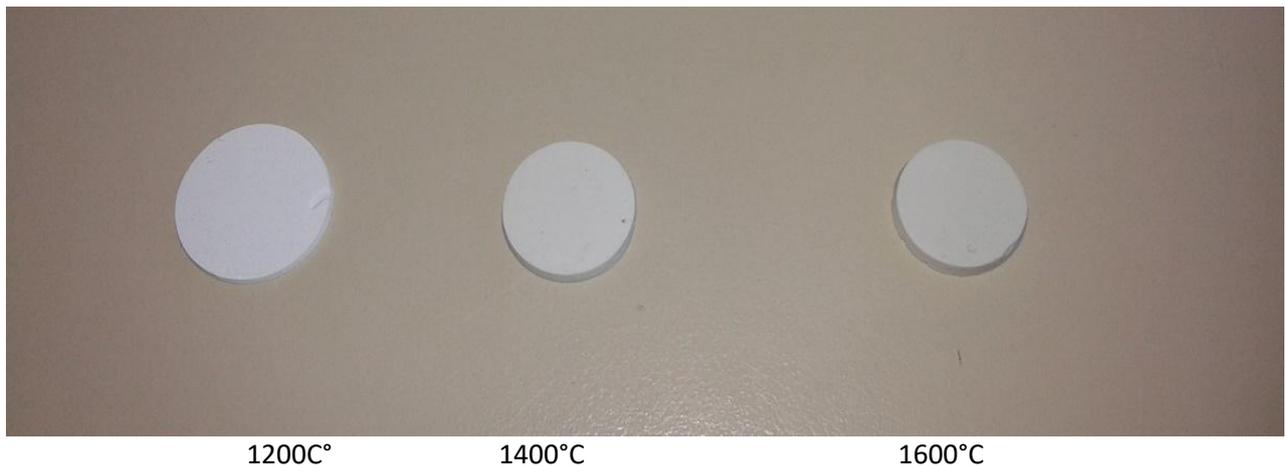


Figure V.17 : Echantillons obtenus par coulage

III.1- Module d' Young

Les mesures du module d'Young macroscopique ont été réalisées par une technique d'échographie ultrasonore en contact, dans deux directions pour des échantillons obtenus par coulage en barbotine et cuits à (1200°C, 1400°C et 1600°C). Les résultats des mesures du module élastique sont regroupés dans la figure (V.18).

En général, un matériau qui ne subit pas de transformation de phases présente une décroissance quasi linéaire réversible du module d'Young en fonction de la température [Wach.1961].

Dans notre cas, le module d'Young augmente d'une façon remarquable pour les frittés de 1200°C à 1400°C. Il atteint la valeur de 200 GPa qui est la valeur de module d'Young de la mullite cette valeur est quasiment stable jusqu'à 1600°C. Cette augmentation est due à la diminution de la porosité.

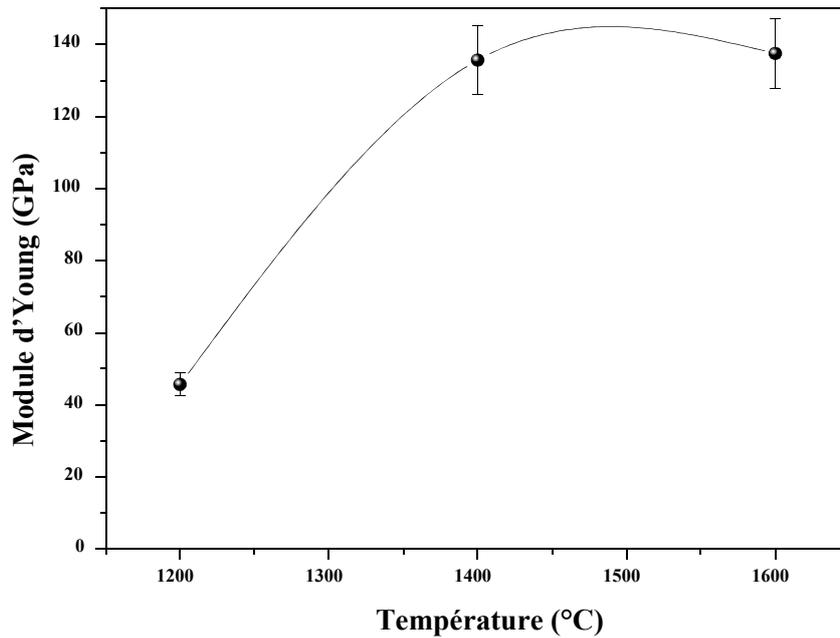


Figure V.18 : Variation du module d'Young en fonction de la température de frittage

Nous expliquons la structure et la morphologie observées, qui présente la formation des cristaux de la mullite 3/2 de forme arrondie bien dispersée entre les cristaux de forme aiguille de la mullite 3/1. La formation des cristaux de la mullite 3/2 est due à l'ajout des scories d'aluminium avec un taux de mullitisation plus élevé à 1600°C ; la microstructure stable de ce matériau indique une bonne liaison de l'interface entre les cristaux. Cette constatation nous permet d'affirmer que les scories d'aluminium renforcent la microstructure des échantillons.

III .2- Densité apparente et porosité

La figure (V.19) illustre la variation de la densité apparente des échantillons cuits à différentes températures. La densité apparente augmente avec l'augmentation de la température de frittage, elle prend la valeur de la densité de la mullite dans l'intervalle de température de 1400°C à 1600°C.

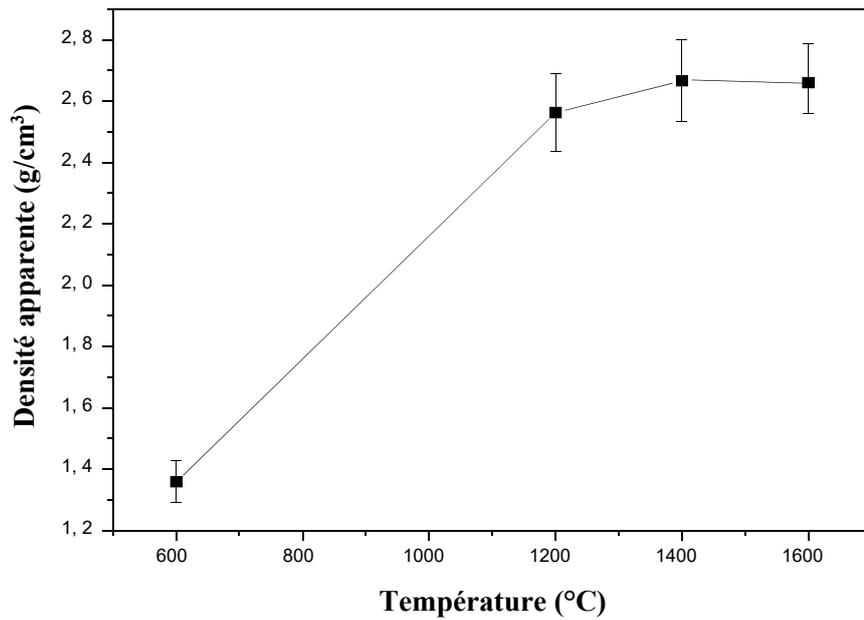


Figure V.19 : Variation de la densité en fonction de la température de frittage

La variation de la porosité est illustrée dans la figure (V.20). La porosité varie d'une façon notable de 600 °C à 1200 °C, cette variation importante est due à la perte de masse lors de la transformation de phase du métakaolin en mullite dans ce domaine de température. Au-delà de 1200°C, la variation de la porosité est légère. Pour présenter la morphologie des échantillons frittés une observation par microscope électronique à balayage est effectuée,

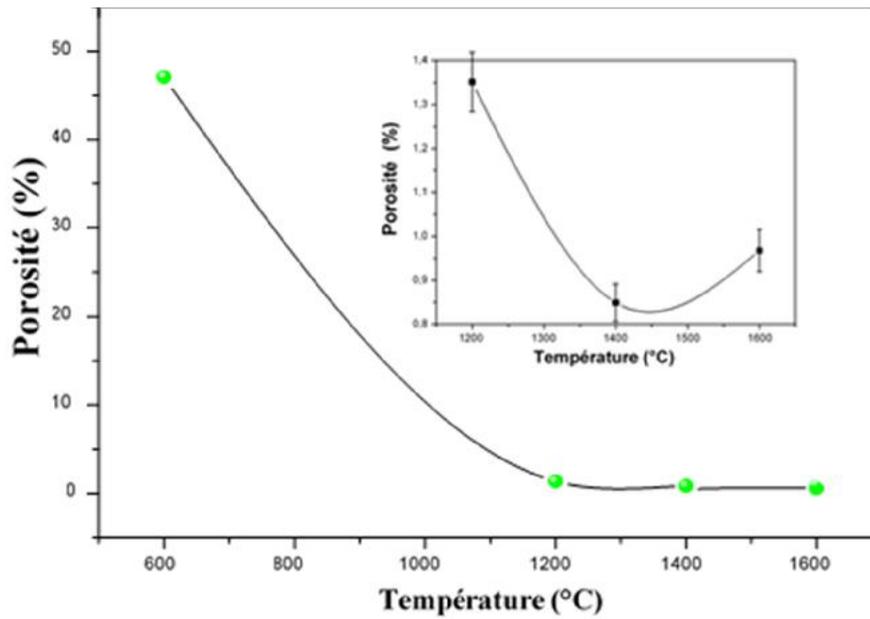


Figure V.20 : Variation de la porosité ouverte en fonction de la température de frittage

La figure (V.21) montre que l'échantillon cuit à 1600 °C présente la morphologie de la mullite avec une quantité plus importante

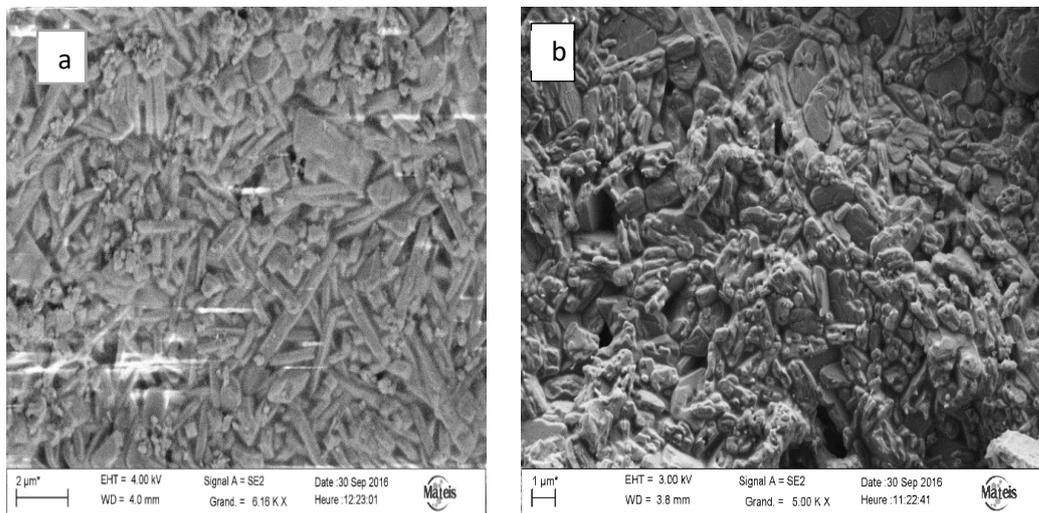


Figure V.21 : Morphologie des échantillons obtenus par coulage en barbotine (a) cuit à 1600 °C et (b) à 1400 °C

III.3- Dureté Vickers

Afin de révéler l'influence du traitement thermique sur le contact entre les grains, des études de dureté par indentation Vickers ont été effectuées sur des échantillons subissant un traitement thermique de 1200°C, 1400°C et 1600°C, ces derniers ont été polis préalablement avant les mesures. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un indenteur Vickers de forme pyramide, doté d'une gamme de charge de 0,3 à 30 Kg. D'après la figure (V.22), nous notons que la dureté des échantillons à une charge de 30N augmente avec l'augmentation de la température de calcination.

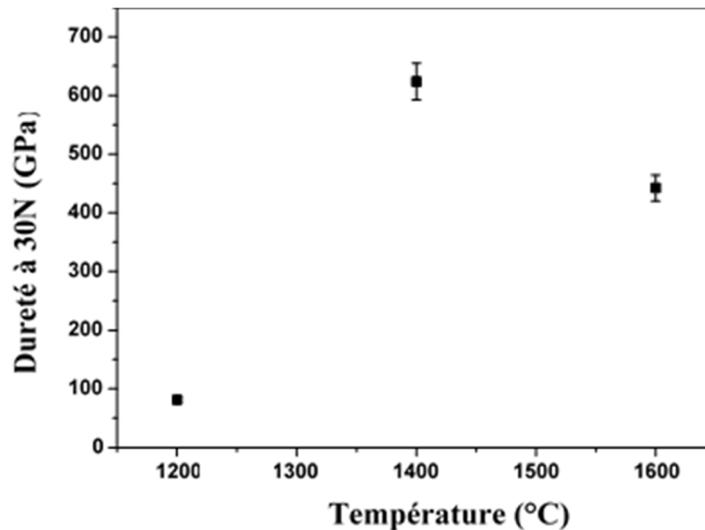


Figure V.22 : Variation de la dureté en fonction de la température de frittage

La figure (V.23) illustre la variation de la longueur des fissures radiales (2C) en fonction de la température de frittage pour une charge d'indentation de 10 N. Cette figure montre clairement que la longueur de fissure diminue avec l'augmentation de la température de frittage, elle atteint la valeur de 32µm lorsque la température de frittage touche la valeur de 1600 °C. Cette diminution peut être expliquée par l'augmentation du durcissement du matériau ainsi que l'augmentation de la taille des grains, qui ont été observés par MEB.

Nous remarquons que la valeur de fissure diminue d'une manière brusque dans le domaine de température 1200-1400°C, nous expliquons que l'observation par les résultats obtenue par DRX, qui ont montré qu'à 1200°C le matériau commence à se cristalliser (formation de la mullite primaire), c'est-à-dire le début de la formation de la mullite. Au fur et à mesure qu'il y ait l'augmentation de température de frittage jusqu'à 1400°C conduit à une augmentation remarquable de la quantité de la mullite avec une morphologie bimodale (formation de la mullite primaire et secondaire).

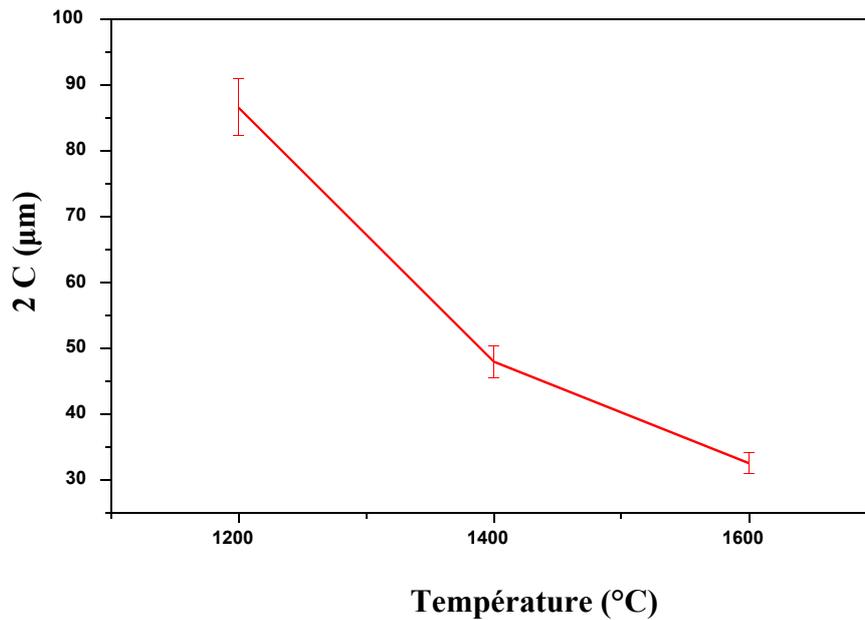


Figure V.23 : Variation de la longueur des fissures radiales (2C) en fonction de la température de frittage

La figure (V.24) représente la variation de la diagonale d’empreinte (2a) en fonction de la température de frittage pour une charge appliquée égale à 10 N. Cette figure et la figure (V.23) ont été tracées pour mieux comprendre le comportement du matériau avec la charge d’indentation, c’est-à-dire mieux expliquer la dureté. Nous remarquons que l’allure de la figure (V.24) est décroissante, c’est-à-dire la longueur moyenne (2a) diminue avec l’augmentation de la température de frittage. Cette observation est confirmée par la dureté (figure V.22) qui augmente avec l’augmentation de la température de frittage. A partir de ces résultats on peut confirmer que l’augmentation de la température de frittage augmente la résistance du matériau contre le pénétrateur.

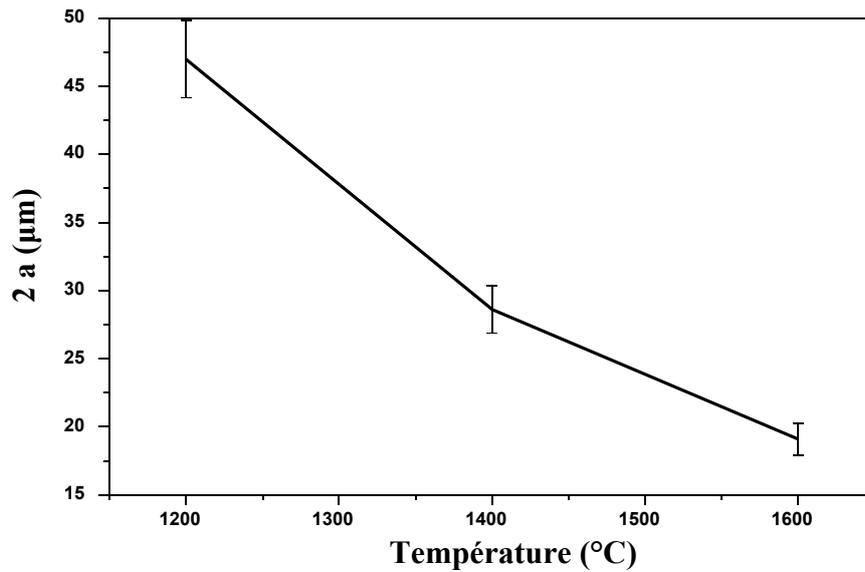


Figure V.24 : Variation de la diagonale d’empreinte (2a) en fonction de la température de frittage

III.4- Ténacité

La ténacité est la capacité du matériau à absorber l’énergie d’une déformation jusqu’à la rupture. La détermination de la ténacité des matériaux par indentation Vickers est très couramment utilisée, pour sa simplicité, et son universalité. La ténacité est déterminée par la formule suivante :

$$K_{IC} = 0,016(F/C^{3/2}) (E/H_v)^{1/2} \quad (V.1)$$

K_{IC} : ténacité ($MPa\sqrt{m}$)

E : module de Young (GPa)

H_v : dureté Vickers (GPa)

L’allure de la courbe présentant la variation du facteur intensité de contrainte K_{IC} en fonction de la température de frittage (Figure V.23) est croissante. Nous constatons que l’augmentation de la température de frittage conduit à l’augmentation de la ténacité des crues. Cette augmentation est engendrée par la taille des grains qui augmente avec la température de frittage [Fant. 09]. Nous concluons, d’après cette constatation que notre matériau devient plus tenace en élevant la température de cuisson.

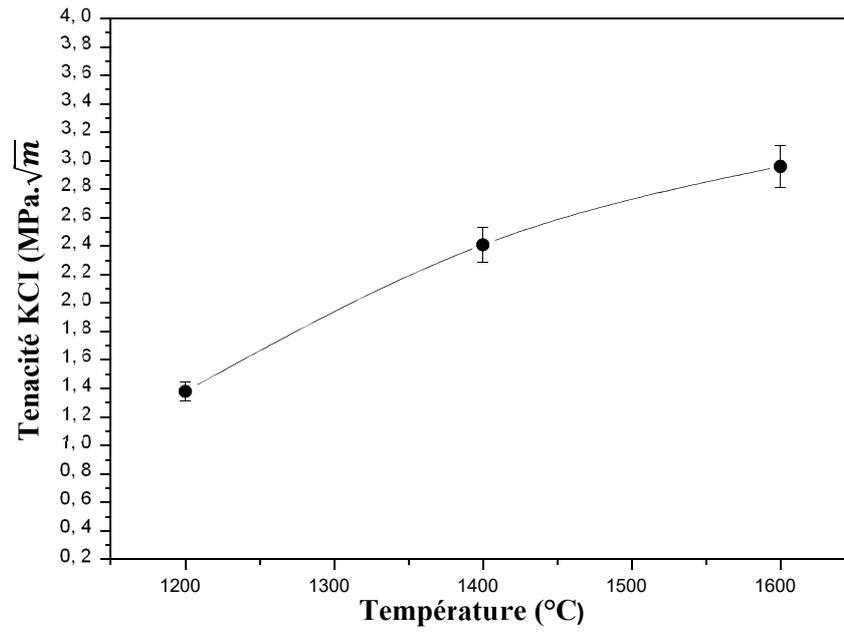


Figure V.23 : Variation du K_{IC} en fonction de la température de traitement thermique pour une charge d'indentation de 10 N

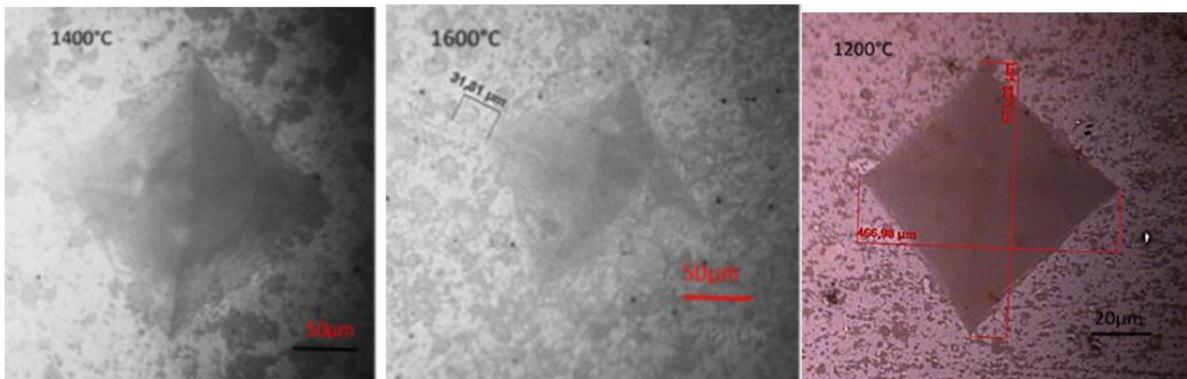


Figure V.24 : Observation des empreintes par microscope optique pour 1200°C, 1400°C et 1600°C pour une charge d'indentation de 10 N

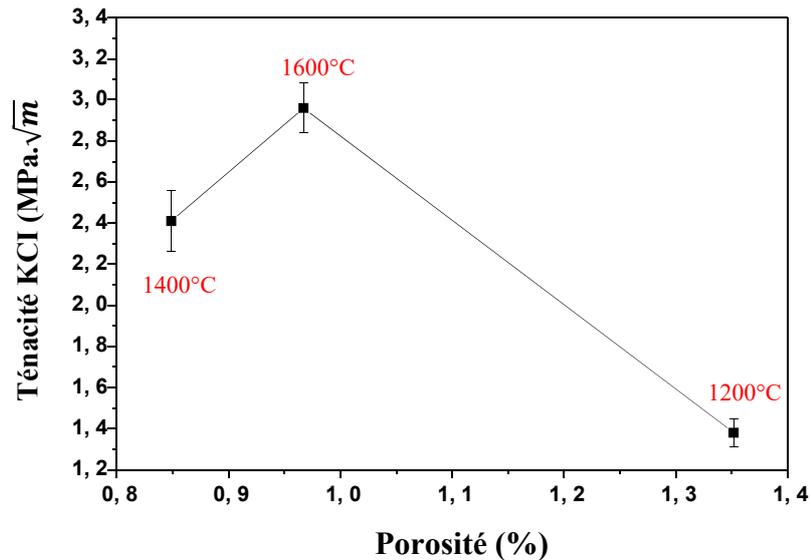


Figure V.25 : Variation de la ténacité en fonction de la porosité

La figure (V.25) montre la relation entre la ténacité et la porosité, cependant la porosité influe d'une manière significative les propriétés mécaniques des matériaux, en particulier sur la contrainte à la rupture et sur la ténacité. Plusieurs auteurs ont relié la ténacité des matériaux céramiques à l'évolution de leurs porosités [Rend.11]. Dans le cas de notre matériau nous remarquons que la ténacité diminue avec l'augmentation de la porosité, à 1200°C ou la porosité est maximale la ténacité atteint la moitié de la valeur obtenue pour un frittage à 1400°C.

III.6- Contrainte à la rupture

La figure (V.26) présente l'évolution de la contrainte à la rupture mesurée par flexion biaxiale en fonction de la température de frittage, perpendiculairement au plan de coulage. Les faces des éprouvettes aciculaires ont été rectifiées de façon à ce qu'elles soient parallèles. La rupture fragile a montré un départ de fissures au point de contact avec le piston supérieur. Elle conduit à l'obtention de 3, 4 morceaux d'échantillon sous forme de fractions. Les résultats montrent que la valeur de la contrainte à la rupture σ_R augmente lorsque la température de frittage augmente.

En effet cette propriété mécanique du matériau fritté est fortement influencée par les éléments de la microstructure, et en particulier par la porosité.

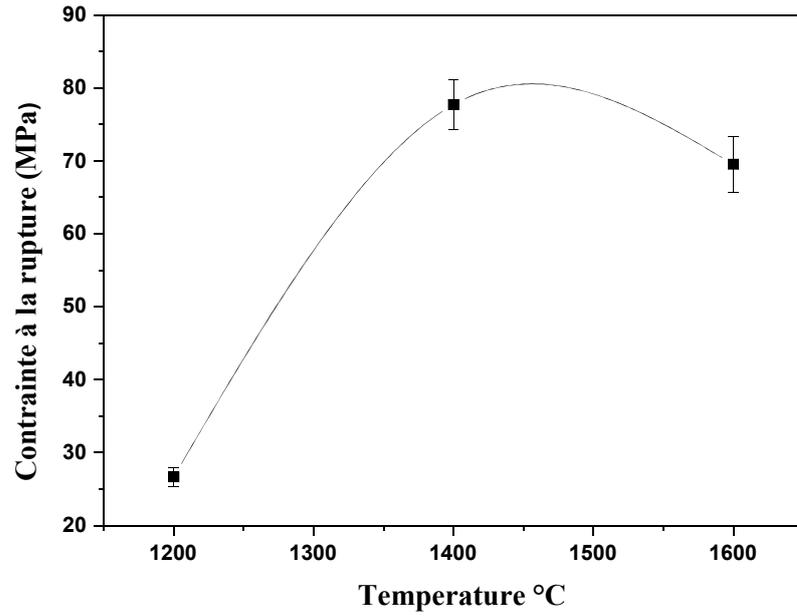


Figure V.26 : Variation de la contrainte à la rupture (σ_R) mesurée par flexion biaxiale en fonction de la température de frittage

L'allure de la courbe (Figure V.27) montre que l'augmentation de la porosité conduit à une diminution de la contrainte à la rupture. Toutefois, la porosité des cuits à 1600°C augmente légèrement par rapport à celle obtenue à 1400°C, ce qui conduit à une diminution légère de la contrainte à la rupture.

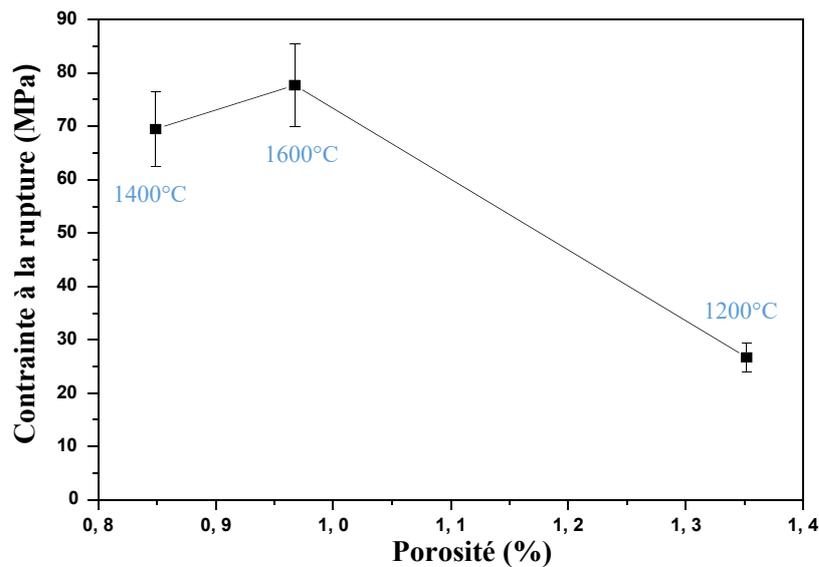


Figure V.27 : Relation entre la contrainte à la rupture et la porosité

L'augmentation de la porosité de 1400°C à 1600°C et qui cause la diminution de la contrainte à la rupture peut être expliqué par l'augmentation de la taille des pores observés par MEB (Figure V.28). D'après la bibliographie, le grossissement des grains s'accompagne d'un grossissement des pores, appelé mûrissement d'Ostwald [Ostw.1901, Voor.85]. Ainsi, les petits pores disparaissent dans les plus volumineux en contribuant au grossissement de ces derniers.

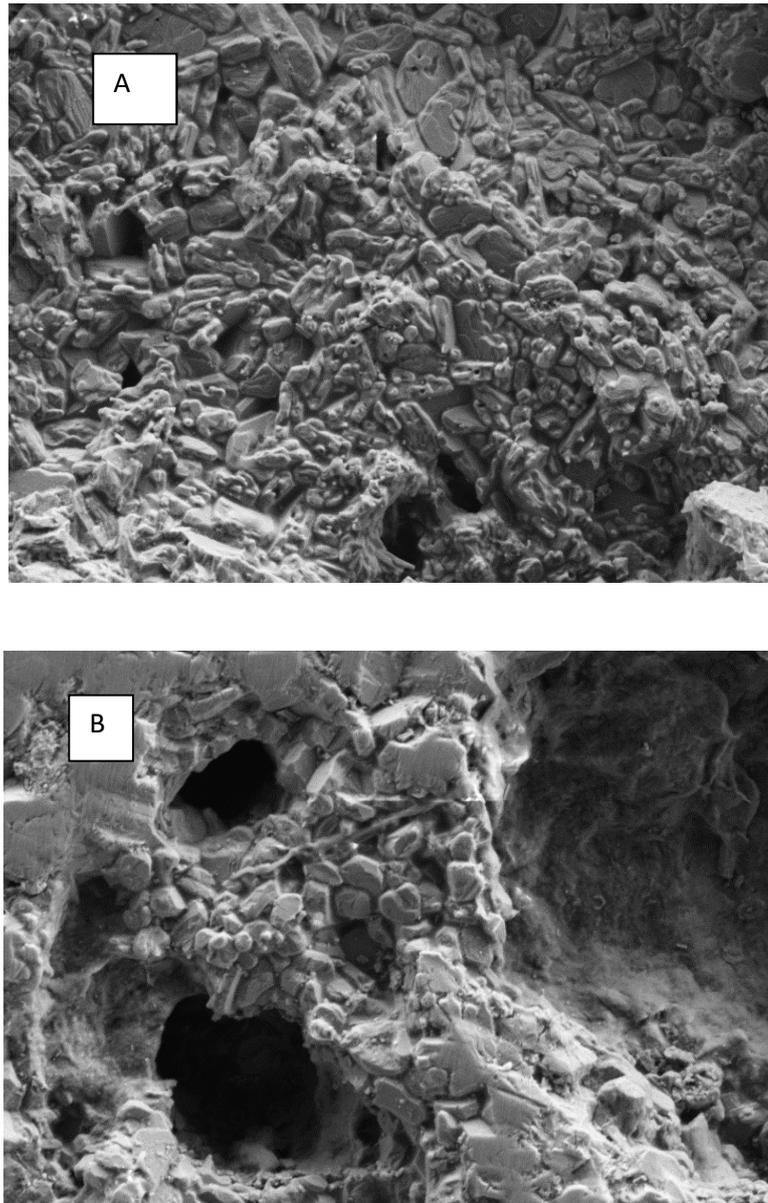


Figure V.28 : Présentation des pores pour des échantillons obtenus par coulage en barbotine (a)cuit à A (1400°C), B (1600°C)

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons synthétisé et caractérisé une mullite à base d'un kaolin local et d'une alumine recyclée.

Dans un premier temps, nous avons étudié les poudres de départ (trois nuances de kaolin et les scories d'aluminium) pour mieux comprendre les transformations de phases et le comportement thermiques de chaque matière seule. Nous avons montré, par analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) l'existence de plusieurs transformations de phases au cours de la cuisson. Pour les kaolins, la formation du métakaolin à partir de 550 °C, la réorganisation de ce dernier se fait à 988°C pour former la mullite. Cette observation est confirmée par analyse DRX qui montre que le début de la cristallisation de la mullite est observé à 1000 °C, l'augmentation de la température de frittage conduit à la formation d'une quantité plus importante de mullite ainsi que l'apparition de la silice vitreuse à 1400 °C. Pour le cas des scories d'aluminium, les résultats de l'analyse ATD/ATG ont montré la formation de l'alumine alpha (observée au voisinage de 1210 °C). Les analyses DRX confirment ce résultat. L'étude de la transformation des alumines, issues des scories d'aluminium, en alumine alpha par calcination à 1200°C a permis de mettre en évidence la possibilité d'utiliser ces dernières comme ajout (en remplacement de l'alumine α) pour l'élaboration de la mullite à partir du kaolin. Les courbes d'analyses thermique différentielle et thermogravimétriques (ATD/TG) des mélanges (kaolin +scories d'aluminium) montrent l'apparition d'un nouveau pic au voisinage de 1220°C caractérisant la mullite secondaire. L'analyse par DRX a montré l'augmentation de l'intensité des pics caractérisant la mullite à savoir, avec l'intensité des pics de la mullite pour les kaolins seuls ainsi que l'absence du pic caractérisant la cristobalite. La morphologie des grains des échantillons frittés à 1500 °C est bimodale, elle montre la présence de la mullite primaire sous forme d'aiguilles allongées et des petits cristaux de mullite secondaire qui sont nucléés dans le liquide transitoire. La mullite primaire est formée à partir de la transformation de la métakaolinite alors que la mullite secondaire résulte de la réaction de l'alumine des scories et de l'excès de silice du kaolin. La présence d'impuretés d'oxyde de fer (Fe_2O_3) contribue à réduire la température de formation de la phase liquide.

Ceci favorise une augmentation de la vitesse de dissolution de l'alumine (Al_2O_3) dans la phase liquide, dans laquelle les ions Al réagissent dans des proportions plus élevées avec les ions Si

Au cours de l'étude du comportement rhéologique des trois nuances de kaolin, des métakaolins ainsi que les mélanges, nous nous sommes intéressés à la caractérisation, la sélection, et l'analyse des matériaux qui forment une barbotine apte pour élaborer des bandes céramiques. Les résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

Les propriétés rhéologiques de la formulation doivent correspondre à une faible viscosité et une faible contribution élastique, afin d'avoir des bande céramiques avec épaisseur réduite. Dans cette optique, plusieurs paramètres ont été étudiés. Nous avons trouvé que la viscosité diminue avec l'ajout de l'agent dispersant et le comportement rhéologique est pseudo-plastic. Une grande teneur en matière sèche augmente la viscosité des barbotines. La viscosité des métakaolins est plus faible que celle obtenue pour les kaolins pour la même quantité d'ajout et la même quantité de l'agent dispersant. Malgré cette diminution de la viscosité du métakaolin, nous n'avons pas pu élaborer des échantillons par coulage en barbotine à partir du métakaolin; les échantillons obtenus sont carrément fissurés. Du point de vue comparaison entre les trois nuances des kaolins, la viscosité la plus basse est celle du kaolin DD1, pour cet effet nous avons choisi ce dernier pour être mélangé avec les scories d'alumine afin d'obtenir des barbotines optimisées. L'échantillon élaboré par coulage a montré des caractéristiques mécaniques très intéressantes. Enfin, nous pouvons dire qu'à travers cette étude, nous avons obtenu par frittage réactif une mullite assez dense à partir du kaolin naturel et des scories d'aluminium, résidu industriel.

BIBLIOGRAPHIE

- [Abde.03] T. Abdezadeh, Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties», Materials Science and Engineering: A, Vol. 355, N°1-2, 56-61, 2003.
- [Awan.92] M .Awano, Takagi H and Kuawahara Y., Am J. Ceram. Soc., 75 (9) pp. 2535-2540 (1992).
- [Andr.16] L.Andrini, M.RGauna, M.S.Conconi, G.Suarez, F.G.Requejo, E.F.Agleitti, N.M. Rend torff, Extended and local structural description of kaolinitic clay, its fired ceramics and intermediates: An XRD and XANES analysis, journal of applied clay science 124-125(2016) 39-45.
- [Alla.11] A .Allahverdi , Kani N.E., Yazdanipour M., Effects of blast-furnace slag on natural pozzolan- based geopolymer cement. Ceramics – Silikáty: 55 (2011) 68-78.
- [Alip.79] G. Aliprandi, « Matériaux réfractaires et céramiques techniques », Ed. Septima, Paris, 238 (1979).
- [Barn.89] Barnes, H. A., J. F. Hutton and K. Walters, « An Introduction to Rheology » Elsevier Science Publishers B.V (1989).
- [Bhat.93] Bhattacharjee (S.), Paria (M.K.), Maiti (H.S.). «PVB as a Dispersant For Barium Titanate In A Non-Aqueous Suspension », J. Mater. Sci., 28, p. 6490-6495, 1993.
- [Barb.09] Barbier (B.). « Elaboration Et Caractérisation De Condensateurs A Base De $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ A Forte Permittivité Relative Pour L'électronique De Puissance », Thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2009.
- [Bala.02] S. Balasubramanian, D. J. Shanefield, and D. E. « Niesz, Effect of Internal Lubricants on Defects in Compacts Made from Spray-Dried Powders », J. Am. Ceram. Soc., 2002, Vol. 85, pp. 134-38.

- [Boch.01]** P. Boch, J. P. Bonnet, A. Bouquillon, T. Chartier, J. M. Gaillard, P. Goursat, « Matériaux Et Processus Céramiques », Edition Hermes Science, 2001, 287p.
- [Bal]** Bal, B. S, et al. « Ceramic Materials in Total Joint Arthroplasty. Seminars in Arthroplasty »17(3-4): p. 94-101.
- [Bous.15]** H. Boussak « Effet de la température sur les performances des céramiques contenant la bentonite de Maghnia »thèse de doctorat, soutenue 2015.
- [Boua.72]** Bouaziz .R.,Rollet A. P., L'analyse thermique : l'examen des processus chimiques» Paris : Gauthier-Villars, 1972, tome 2, 227 p.
- [Basu.96]** Basu, D., et al. Ageing of zirconia-toughened alumina ceramics under different hydrothermal conditions. Journal of the European Ceramic Society, 1996. 16(6): p. 613-617.
- [Bouz.12]** N.Bouzidi ,influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson , these de doctorate en science 2012 EMSE 0660
- [Belh .13]** H. Belhouchet, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, V. Garnier, G.Fantozzi, Crystallization kinetics of γ -alumina and mullite-zirconia in boehmite and zircon mixture, J. Mater. Sci. Eng. A 3 (12) (2013) 814–819.
- [Cher.89]** J. L. Chermant, «Les céramiques thermomécaniques ». Pres. De CNRS, 20-40 (1989).
- [Chart.94]** T.Chartier, « Tape Casting », in Encyclopedia of Advanced Materials, Pergamonpress, pp. 2763-2768, 1994.
- [Chart.93]** Chartier (T.), Jorge (E.), « Dispersion Properties of BaTiO₃ Tape casting Slurries », J. Eur. Ceram. Soc., p. 387-393, 1993.

- [Conv.05] Mc Conville, C.J., Lee, W.E, Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005)2267–2276.
- [Chev.96] Chevalier, J., Etude de la propagation des fissures dans une zircone 3Y-TZP pour applications biomédicales. 1996, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon. p. 161.
- [Dean.95] DEAN J. A., Analytical chemistry handbook. New York: McGraw-Hill, 1995, p. 6-2-6-49.
- [Denie.10] S.Deniel « Elaboration Et Caractérisation De Céramique Texturée De Mullite A Partir De Phyllosilicates » thèse de doctorat soutenue le 5 novembre 2010 à l'université de LIMOG.
- [Davi.06] David Souriou, Patrice Goeuriot, Olivier Bonnefoy, G'érard Thomas, Florence Dor'é. « Compaction Dynamique Des Poudres Ceramiques ». *Matériaux*, Nov 2006, Dijon, France. 2006. <Hal-00129175>.
- [Ewsu.03] K. G. Ewsuk, J. G. Arguello, D. N. Bencoe, D. T. Ellerby, S. J. Glass and D. H. Zeuch, J. Anderson, « Characterizing Powders for Dry Pressing, Sintering », *American Ceramic Society Bulletin*, May 2003, Vol.82, No.5, pp. 41-47.
- [Fang.13] Ji, H.P.Fang, M.H., Huang, Z.H., Chen, K., Xu, Y.G., Liu, Y.G., Huang, J.T, «Effect of La₂O₃ additives on the strength and microstructure of mullite ceramics obtained from coal gangue and γ -Al₂O₃». *Ceram.Int.*39 (2013)6841–6846.
- [Fant.09] G, Fantozzi, S.Le Gallet. J-Claude Niepce « Science & Technologies Céramiques » France 2009.
- [Fant.13] G, Fantozzi J-Claude Niepce .G, Bonnefont « Les Céramiques Industrielles » Dunod, Paris, 2013.

- [Four.98]** N.Fourati et D.Léger « Etude De La Déformation Des Suspensions Concentrées De Kaolin En Milieu Aqueux, Cas De Polyacrylate De Sodium Et De Silicate De Sodium » les cahiers de rhéologie, vol, XV, numéro 3, mai 1998.
- [Gour.80]** Couraze G ;Groissior DJL ; « Initiation A La Rhéologie » ;Edlavoisier Tec& Doc, pari(1980).
- [Gros.04]** A.Grosjean « Etude Et Realisation Par Coulage En Bande Et Co-Frittage De Cellules De Pile A Combustible A Oxydes Solide » thèse de doctorat soutenue le 4 novembre 2004 à l'école nationale supérieure des mines de paris.
- [Garc.02]** V. J. Garcia, C. H. Schilling, « Advances in the Modeling and Measurement of Drained Compressibility », J. Am. Ceram. Soc., 2002, Vol. 85 [9], pp. 2200–208.
- [Glan.86]** Glandus .J. C.,Meaning of the biaxial flexure tests of discs for strength measurements», Le J. Phys. Colloq., vol. 47, no. C1, pp. C1–595–C1–600, 1986.
- [Guo.02]** Guo, R., et al., Low temperature ageing in water vapor and mechanical properties of ZTA ceramics», Materials Letters, 2002. 56(6): p. 1014-1018.
- [Jian.00]** W. WU, G. Jiang, R. H. Wagoner and G. S. « Daehn, Experimental and Numerical Investigation of Idealized Consolidation Part 1: Static Compaction », Acta Mater. 2000, Vol. 48, pp. 4323–4330.
- [King.75]** W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R « Uhlmann, Introduction to Ceramics », second edition, John Wiley& Sons, 1975, 1032 p.
- [Kalp.84]** S. Kalpakjian, « Manufacturing Process for Engineering Materials », Addison-Wisley Publishing Company, 1984, 839 p.

- [Kong.04]** L.B. Kong, T.S. Zhang, Y.Z. Chen, J. Ma, F. Boey, H. Huang, Microstructural composite mullite derived from oxides via a high-energy ball milling process», *Ceram. Int.*, 30, 1313–1317, 2004.
- [Kirs.67]** Kirstein. A. F. and R.M. Woolley, “Symmetrical bending of thin circular elastic plates on equally spaced point supports», *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. C Eng. In strum.* vol. 71C, no. 1, p. 1, 1967.
- [Lost.97]** L. Lostec, «Elaboration par coulage en bande et caractérisation microstructurale et mécanique de composite SiC/MAS-L », Thèse de l’université de Limoges, 1997.
- [Lamo.17]** S. Lamouri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, H. Belhouchet, V.Garnier, G. Fantozzi, J.F. Trelkat, Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* 56 (2) (2017) 47–54.
- [Lewi.96]** W. A. Lewis Jr, « Dry Pressing Technical Ceramics », *The American Ceramic Soc. Bulletin*, April 1996, Vol. 75, N° 4.
- [Nath 90]** Livre «Les alumines et leurs applications », Edition Nathan communication ISBN 2-88 479 –454-3 (1990)
- [Marc]** Marcelle Brunet, Jeanne Giacomotti, André Pecker, « **Céramique** » *Encyclopedia Universalis*.
- [More.92]** R.Moreno « The Role Of Slip Additives In Tape Casting Technology: Part Ii-Binders And Plasticizers » *American Ceramic Society Bulletin*, 1992, Vol.71, N°11, P1647-1657.

- [Mass.96]** Masson.O., Guinebretière R., Dauger A., « Reflexion asymmetric powder diffraction with flat plat sample using a curved position sensitive detector» (INEL CPS 120). *Journal of Applied Crystallography*, 1996, vol. 29, p. 520-546.
- [Mill .56]** W.O.Milligan, J.L. Mc Actee, *J. Phys. Chem.*, 60, 273 (1956).
- [Özka .97]** N. özkan& B. J. Briscoe, « Characterization of Die-Pressed Green Compacts », *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, Vol. 17, pp. 697-711.
- [Ostw.87]** Ostwald, W., «About The Rate Function Of The Viscosity Of Dispersed Systems »36, 99–117 (1925). Papanastasiou, T. C., « Flows of Materials with Yield » *J. Rheol.* 31, 385-404 (1987). Quemada.
- [Paut.94]** M. Pauty. « Coulage, moulage à la barbotine ». Actes, JIES XV (1993).
- [Pluc]** D.J.Plucknett, C.H. Caceres, D.S. Wilkinson, « Tape Casting Of Fine Alumina-Zirconia Powders For Composite fabrication »
- [Russ.78]** J.D. Russel, V.C •. Farmer, D.G. Lewis, *Spectrochimica Acta*, Vol. 34A, p. 1151-53 (1978)
- [Reed.95]** J. S. Reed, « Principles Of Ceramics Processing », Ed. A Wiley Inter science Publication, Second Ed., 1995, 658p.
- [Sorot.10]** Sorot « Elaboration Par Coulage En Bande Et Caractérisation De Composites Fibreux A Matrice A Base De Ciment Alumineux »thèse de doctorat N°6 soutenue le10fevrier 2010 à l’université de limoge.
- [Sain .00]** A.M.Sainz, F.J. Serrano , J.M. Amigo b, J. Bastida , A. Caballero, «XRD micro structural analysis of mullites obtained from kaolinite and alumina mixture», *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 403-412.

- [Sant. 00]** Santos P.Souza, Santos H.Souza et al. « Standard transition aluminas. Electron microscopy studies», *Materials Research (Sao Carlos, Brazil)*, 2000, 3(4), p. 104-114.
- [Shui.02]** A.Shui. Kato Z. et al. «Sintering deformation caused by particle orientation in uniaxially and isostatically pressed alumina compacts», *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(3), p. 311-316.
- [Scho.06]** S. E. Schoenberg, D. J. Green, A. E. Segall, G. L. Messing, A. S. Grader, and P. M. Halleck, « Stresses and Distortion Due to Green Density Gradients During Densification », *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, Vol. 89 (10), pp. 3027-3033.
- [Steg.73]** M.C. Stegmann , D. Vivien, C. Mazieres, *Spectro chimica Acta*, Vol. 29A, p. 1653-63 (1973).
- [Tana.04]** S Tanaka., Makiya A. et al. «Particle orientation distribution in alumina compact body prepared by the slip casting method», *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2004, 112(5), p. 276-279.
- Tsen.02]** [Tseng (W.J.), LIN (C.L.). « Effect of PVB On The Rheological Properties of BT Powder In Ethanol-ISP Mixtures », *Mater. Lett.* 57, p. 223-228, 2002.
- [Tcka.12]** K. Tchakoute. H., Elimbi A., Mbey J.A., C.J. Ngally Sabouang., Njopwouo D., The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study», *Construction and Building Materials*: 35 (2012) 960–969.
- [Viet.05]** S. Vieth, M. Uhlmann, U. Klemm, F-D. Börner, « The Influence Of Lubricants On Uniaxial Dry Pressing Of Silanised Silicon Nitride Powder », *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, Vol. 25, pp. 3509–3515.

- [Visw.03]** V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian, « Effect of MgO, Y₂O₃ and boehmite additives on the sintering behavior of mullite formed from kaolinite-reactive alumina», *Journal of Materials Processing Technology* 142 (2003) 275–281
- [Wher.17]** P.G. Wherlyson, V.J. Silva, R.R.Menezes, G.A. Neves, H.L.Lira, L.N.L. Santana, «Microstructural, physical and mechanical behavior of pastes containing clays and alumina waste», *Journal of Applied Clay Science* 137 (2017) 259–265.
- [Xux.15]** Xu, X., Lao, X, Wu, J., Zhang, Y., Xu, X., Li, K ,« Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing», *Appl. Clay Sci.* 115 [2015]76–86.

Résumé :

La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ - $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) , est l'une des céramiques les plus étudiées et les plus utilisées. Ses applications sont très diverses et vont des réfractaires aux applications technologiques. Sous air et sous une pression atmosphérique, elle est stable thermiquement et chimiquement de l'ambiante jusqu'à sa température de fusion. Ces caractéristiques intéressantes tel que : sa sensibilité au fluage très limitée, ses très bonnes propriétés thermomécaniques, son coefficient de dilatation thermique relativement bas qui lui donnent une bonne résistance aux chocs thermiques.

Dans cette thèse, nous avons voulu valoriser des matières premières locales pour la synthèse d'une mullite à partir d'un kaolin algérien (DD1, DD2, DD3) et d'une alumine recyclée. Tout d'abord, nous avons étudié les poudres de départ (kaolin et scories d'aluminium) pour mieux comprendre les transformations de phases ayant lieu au cours de leur cuisson. Les résultats obtenus ont montré la formation de la mullite primaire ainsi que la cristobalite à 1400°C . Nous avons enrichi ces kaolins par l'ajout des scories d'aluminium pour obtenir la mullite secondaire. La mullite primaire est formée à partir de la transformation de la métakaolinite alors que la mullite secondaire résulte de la réaction de l'alumine des scories et de l'excès de silice du kaolin. Les résultats obtenus à 1400°C ont montré que la quantité de la mullite formées est plus importante. L'étude du comportement rhéologique nous a permis de choisir le kaolin approprié pour le coulage. Les échantillons obtenus après frittage ont présenté des caractéristiques mécaniques importantes.

Mots clés : kaolin, mullite, scories d'aluminium, rhéologie, transformation de phase

Abstract:

Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ and $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), is one of the most studied and used ceramics. Its applications are very diverse and range from refractory to technological products. Under air and atmospheric pressure, it's stable thermally and chemically from ambient temperature up to its melting temperature. These interesting characteristics such as it's very limited creep sensitivity, it's very good thermo mechanical properties, it's relatively low thermal expansion coefficient which gives it good resistance to thermal shocks.

In this work, we have valorised local raw materials by the synthesis of a mullite from Algerian kaolin (DD1, DD2, and DD3) and a recycled alumina. First, we studied the raw materials powders (kaolin and aluminium slag) to understand the phases transformations during firing. The results obtained show the formation of primary mullite as well as cristobalite at 1400°C .

We enriched these kaolin's by adding aluminium slag to obtain secondary mullite. Primary mullite is formed from the transformation of metakaolinite while secondary mullite results from the reaction of slag alumina with the excess of silica of the kaolin. The results obtained at 1400°C show that the quantity of the mullite formed is more important. The study of the rheological behaviour allowed us to choose the kaolin suitable for the casting. The samples obtained after sintering present good mechanical characteristics.

Key words: kaolin, mullite, aluminium slag, rheology, phase transformation