

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique Et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique  
جامعة فرحات عباس-سطيف 1  
Université Ferhat Abbas - Sétif 1

## THÈSE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision pour l'obtention du  
Diplôme de

### DOCTORAT 3<sup>ème</sup> Cycle LMD

Domaine : Sciences et Techniques  
Filière : Optique et mécanique de Précision  
Spécialité : matériaux et engineering

Par

**BELLA Mohamed Liamine**

## THÈME

*Elaboration et caractérisation de céramiques structurales à  
base de matériaux locaux destinés aux mitigeurs de robinets*

**Soutenue, le : 23 / 06 / 2022**

**Devant le jury composé de :**

Président du Jury	KOLLI Mostafa	Prof.	UFA Sétif1
Directeur de thèse	HAMIDOUCHE Mohamed	Prof.	UFA Sétif1
Co-directeur de thèse	GREMILLARD Laurent	Dir. Rech	INSA de Lyon
Examineur	BENALI Farouk	M.C.A	UFA Sétif1
Examineur	BOUNAR Nedjemeddine	Prof.	Univ Jijel
Examineur	BOUDEGHDEGH Kamel	Prof.	Univ Jijel

## REMERCIEMENTS

*Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé conjointement dans deux laboratoires de recherche. L'unité de recherche des matériaux émergents URME de l'université Ferhat Abbas Sétif 1 dans un premier temps, et dans le groupe Matériaux Céramiques et Composites (CERA) du laboratoire matériaux ingénierie & science MATEIS à l'INSA de Lyon dans un second temps.*

*La réalisation de ce travail a été possible grâce à mes deux directeurs de thèse, monsieur Mohamed Hamidouche, professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1 et monsieur Laurent Gremillard directeur de recherche au laboratoire Matériaux ingénierie & sciences MATEIS de l'INSA de Lyon. Je tiens à vous exprimer à tous les deux mes plus sincères remerciements et les témoignages de mes profondes reconnaissances pour les qualités humaines, la rigueur scientifique, l'enthousiasme et les précieux conseils qui ont fait progresser ce travail. Pour la confiance que vous m'avez accordée tout au long de ma thèse, soyez assuré de toute mon estime et de mon profond respect.*

*Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à monsieur le Professeur émérite Gilbert Fantozzi, à messieurs les Professeurs Jérôme Chevalier et Sylvain Meille du laboratoire Matériaux ingénierie & sciences MATEIS de l'INSA de Lyon, pour l'accueil, le soutien et les facilités qu'ils m'ont réservés. Vous m'avez accepté au sein de votre équipe, vous m'avez témoigné votre confiance et votre soutien qui m'ont permis de continuer sur la voie de la recherche.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Mostafa KOLLI, professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour cette étude.*

*Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs les professeurs BOUNAR Nedjemeddine et BOUDEGHDEGH Kamel à l'université de Jijel, Farouk BENALI Maître de conférences à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, en acceptant de juger ce travail en qualité d'examineurs.*

*Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel des laboratoires URME et MATEIS (Enseignants, Chercheurs, Techniciens, Secrétaires), qui m'ont soutenu et qui ont facilité l'avancement de mon travail de thèse, particulièrement : madame Sandrine Cardinal, Ingénieur de recherche et Florian Mercier Technicien au laboratoire Matériaux ingénierie & sciences MATEIS de l'INSA de Lyon, et à messieurs Benkhelif Ahmed et chemseddine riadh ingénieurs de laboratoire à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, sans oublié mon ami manallah mabrouk ex-technicien à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, pour sa précieuse aide dans mon travail de thèse. Et bien sûr tous ceux qui de près ou de loin, ont joué un rôle dans ce travail : mes camarades thésards, tous mes amis et tant d'autres sans le soutien desquels je n'aurai pas pu soutenir cette thèse. A toutes et à tous je vous dis merci.*

*Ma thèse m'a permis de vivre une année pleine de nouvelles expériences à Lyon où j'ai pu rencontrer des gens géniaux que je n'oublierais jamais.*

*Je ne pourrais terminer cette page de remerciements sans y associer Une dernière pensée à mon père que je n'oublierai jamais.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*À la mémoire de mon père.*

*À la santé de ma mère et à toute ma  
famille.*

*À ma femme et à mes deux petits chéris  
Oussama et Asaa Errahmen.*

## Résumé

A travers cette étude, nous avons caractérisé des disques en céramiques d'une cartouche, d'un mitigeur de robinet, commerciale d'importation utilisées par la robinetterie SANIAK-BCR (Sétif). Nous avons utilisé les techniques suivantes : La diffraction des rayons X (DRX) qui nous a permis d'identifier les phases présentes (alumine, spinelle). L'analyse de la microstructure par MEB a conduit à la connaissance de la taille des grains et des pores. La technique d'indentation instrumentée a permis la détermination de la dureté (~12 GPa) et de la ténacité (~ 4 MPa. $\sqrt{m}$ ), la détermination du coefficient de poisson et du module d'élasticité (~300GPa) ont été réalisés par Spectroscopie de résonance ultrasonore. La densité apparente (~3.6 g/cm<sup>3</sup>) a été mesurée par la méthode d'Archimède. L'état de surface a été étudié avec un microscope à force atomique (AFM).

Nous avons élaboré une mullite à partir de kaolins algériens (DD1, DD2, et DD3) situés à Djebel Debbagh (Nord-Est d'Algérie) et d'un trihydrate alumine commerciale. Le trihydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub> utilisé (commercialisé par sigma-Aldrich), présente une taille moyenne D<sub>50</sub> = 6 µm. Les kaolins bruts sont mélangés avec le trihydroxyde d'aluminium en trois compositions référencés M1, M2 et M3, puis réduits à une granulométrie moyenne de D<sub>50</sub> = 2 µm. Pour atteindre cette taille de grains, nous avons utilisé différentes techniques de broyage. Les poudres de départ ont été analysées avec différentes techniques (ATD/ATG, DRX, MEB, ...). Ensuite, nous avons mise en forme des échantillons par pressage uniaxial. Les conditions de frittage (température et temps de maintien) ont été variées.

Les échantillons élaborés dans différentes conditions ont été caractérisés. Les propriétés essentielles mesurées et étudiées sont : la microstructure (forme des grains (aciculaire) taille de grains, densité (2.65~3.1 g/cm<sup>3</sup>), porosité (27-2%), la résistance mécanique telle que la dureté (9.3~15.5GPa) et la ténacité. Les propriétés tribologiques (coefficient de frottement) ainsi que la morphologie des pistes. Les résultats obtenus ont été analysés et discutés.

**Mots clés** : argile, kaolin, mullite, hydroxyde d'aluminium amorphe, composite mullite alumine.

# Sommaire

Introduction générale .....	1
Chapitre I. Généralités sur les argiles et les kaolins .....	6
Introduction .....	6
I.1. Origine des argiles .....	6
I.2. Les argiles .....	6
I.3. Les argiles et les minéraux argileux .....	7
I.4. Structure des minéraux argileux .....	7
I.5. Classification des minéraux argileux .....	9
I.6. Les argiles kaolinitiques .....	11
I.7. Applications des argiles .....	12
I.7.1. Applications industrielles .....	12
I.7.1.1. Céramiques industrielles .....	12
I.7.1.2. Production des matériaux réfractaires .....	12
I.8. Kaolin .....	13
I.9. Kaolinite .....	14
I.9. Transformation thermique de la kaolinite .....	15
I.9.1. Perte d'eau adsorbée .....	15
I.9.2. Déshydroxylation .....	15
I.9.3. Formation de la phase spinelle .....	16
I.9.4. Formation de la mullite .....	17
I.9.5. Formation de la cristobalite .....	19
I.9.6. Formation de la phase amorphe .....	19
Conclusion .....	21
Références bibliographiques .....	22
Chapitre II. Système alumine-silice .....	33
Introduction .....	33

II.1. Système SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	33
II.2. Mullite .....	34
II.2.1. Structure de la mullite .....	36
II.2.2. Morphologie des cristaux de la mullite .....	38
II.2.3. Mécanisme de formation de la mullite aciculaire .....	39
II.2.4. Mullite primaire et mullite secondaire .....	40
II.2.5. Propriétés de la mullite .....	42
II.2.6. Applications de la mullite .....	43
Conclusion .....	44
Références bibliographiques .....	44
Chapitre III. Les alumines .....	52
Introduction.....	52
III.1. L'alumine .....	52
III.2. Structure de l'alumine .....	54
III.3. Propriétés de l'alumine .....	55
III.4. Applications de l'alumine .....	56
III.4. Hydroxydes d'aluminium.....	57
III.4.1. La gibbsite .....	57
III.4.2. La bayerite .....	58
III.4.3. La nordstrandite .....	58
III.4.4. La doyléite .....	58
III.4.5. La boehmite .....	58
III.4.6. La diaspore .....	58
III.5. Transformation des hydroxydes en alumine α .....	60
Conclusion .....	61
Références bibliographiques .....	61
Chapitre IV. Procédés d'élaboration et techniques expérimentales .....	67

Introduction.....	68
IV -1. Techniques expérimentales utilisées .....	68
IV -1-1. Analyse granulométrique.....	68
IV -1-2. Analyse chimique.....	69
IV -1-3. Analyse minéralogique par DRX.....	70
IV -1-4. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG) .	71
IV -1-5. Analyse dilatométrique.....	71
IV -1-6. Mesure de la densité absolue et apparente.....	73
IV -1-7. Polissage .....	74
IV -1-8. Dureté, Module de Young et ténacité.....	74
IV -1-9. Essai tribologique.....	78
IV -1-10. Caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage (M.E.B)	
.....	79
IV -1-10-1. Principe.....	79
IV -1-10-2. Préparation des échantillons .....	80
IV -1-10-3. Observation microstructurale.....	80
IV-2. Procédés d'élaboration des nuances.....	80
IV -2-1. Matières de base utilisées .....	80
IV -2-1-1. Kaolin .....	80
IV -2-1-2. Hydroxyde d'aluminium .....	82
IV -2-2. Mise en forme par pressage uniaxial.....	82
IV -2-2-1. Préparation et traitement de la poudre.....	82
IV -2-2-2. Mise en forme .....	84
IV -2-2-3. Densification.....	85
a-Déliantage.....	85
b-Frittage conventionnel .....	86
Conclusion .....	88



Références bibliographiques .....	88
Chapitre V. Caractérisations des matières premières et des pastilles commerciales .....	93
Introduction .....	93
V.1. Kaolins .....	93
V.1.1. Taux d'humidité .....	93
V.1.2. Analyses dimensionnelles des kaolins .....	94
V.1.3. Analyses thermiques des kaolins .....	96
V.1.3.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie .....	96
V.1.3.2. Variation des retraits linéaires des kaolins .....	98
V.1.4. Composition chimique des différents kaolins .....	100
V.1.5. Analyses minéralogiques des kaolins par DRX .....	101
V.1.6. Analyse par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (ATR-F.T.I.R) des kaolins .....	103
V.1.7. Morphologie des différents kaolins .....	105
V.1.8. Masses volumiques des kaolins .....	106
V.2. Hydroxyde d'aluminium .....	107
V.2.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie .....	107
V.2.2. Analyses minéralogiques de l'hydroxyde d'aluminium par DRX .....	108
V.2.3. Analyse dilatométrique de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ .....	109
V.2.4. Morphologie de l'hydroxyde d'aluminium amorphe .....	112
V.3. Pastilles commerciales .....	112
V.3.1. Analyse des phases par DRX .....	113
V.3.2. Caractérisation microstructurale des pastilles commerciales .....	114
V.3.3. Analyse de la surface des pastilles par AFM .....	119
V.3.4. Mesure de la densité apparente des pastilles commerciales .....	121
V.3.5. Mesure des propriétés élastiques des pastilles commerciales .....	122
V.3.6. Mesure de la dureté des pastilles commerciales .....	124

V.3.7. Mesure de la ténacité des pastilles commerciales .....	125
V.3.8. Mesure des propriétés tribologiques des pastilles commerciales .....	126
Conclusion .....	127
Références bibliographiques .....	127
Chapitre VI. Caractérisation des pastilles élaborées .....	135
Introduction.....	135
VI.1. Caractérisation physico-chimique des pastilles élaborées .....	135
VI.1.1. Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques des compositions... 135	
VI.1.2 Caractérisation physique et dimensionnelle des compositions .....	138
VI.1.3. Densité et porosité .....	140
VI.1.4. Analyses minéralogiques des compositions par DRX .....	144
VI.1.5. Microstructure des pastilles élaborées .....	148
VI.1.6. Mécanisme de formation de la mullite secondaire à partir d'argile et d'alumine .. 153	
VI-2- Caractérisation mécanique des pastilles .....	155
VI.2.1 Dureté Vickers .....	155
VI.2.2 Module de Young .....	157
VI.2.3. Ténacité .....	158
VI.2.4. Propriétés tribologiques .....	160
VI.2.4.1. Perte de masse.....	163
VI.2.4.2. Observation des pistes au MEB.....	164
VI.3- Etude comparative des propriétés des pastilles commerciales et des pastilles élaborées .....	168
Conclusion .....	169
Références bibliographiques.....	170
Conclusion générale .....	175

## **Introduction générale.**

## **Introduction générale**

L'ingénierie céramique moderne a permis de réaliser des progrès dans le domaine des céramiques. Un des atouts majeurs du développement des matériaux céramiques techniques est en partie lié à leurs bonnes performances. Ils permettent des applications là où les polymères et les métaux ont atteint leurs limites. Actuellement, beaucoup de céramiques sont utilisées dans une large gamme d'applications technologiques avancées (mécanique, énergétique, réfractaires, usinage, biomatériaux, optique ...). Leurs résistances à l'usure élevée et/ou des températures élevées combinées à une stabilité chimique aux milieux les plus sévères sont leurs atouts majeurs.

En général, les céramiques sont élaborées par la technique de la métallurgie des poudres (poudre – mise en forme – frittage). Les paramètres technologiques de chaque étape de fabrication (propriétés des poudres, conditions de façonnage, paramètres de cuisson) influencent directement les propriétés du produit final à travers la microstructure obtenue. Selon l'utilisation envisagée des produits, certaines de leurs propriétés prendront un caractère prioritaire. Ainsi, dans des systèmes où les variations de températures sont brutales (chocs thermiques) ou faibles mais répétées (fatigue thermique), c'est l'aspect propriétés thermiques et mécaniques qui est important. Par contre, si elles sont soumises à des conditions tribologiques importantes et durables, leur comportement à l'usure est primordial, par conséquent, leurs propriétés de surfaces sont prépondérantes. Ainsi, à la suite de ces développements, il existe une gamme de matériaux céramiques disponibles qui sont classés en fonction de leur chimie : oxydes, carbures, nitrures et borures, et La plupart des céramiques sont des matériaux à plusieurs composants et la phase la plus stable à n'importe quelle température sera celle avec la plus faible énergie libre  $G$ . A titre d'exemple, l'alumine qui détient la plus grande part du marché mondial de la céramique technique et la mullite qui présentent des avantages non négligeables pour leur utilisation comme pièces structurales. En plus des propriétés thermomécaniques et chimiques intéressantes qu'elles présentent, d'autres avantages d'ordre économique peuvent accroître leur attrait.

La mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) est le seul composé thermodynamiquement stable dans le système céramique  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Bien que la mullite est aussi rare dans la nature, elle est l'une des phases cristallines les plus fréquemment trouvées dans la composition de la phase finale des céramiques traditionnelles et techniques. En raison de ses excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques et de sa bonne stabilité dans les environnements chimiques difficiles,

la mullite est devenue un matériau important, en particulier dans les applications céramiques avancées telles que les supports de catalyseur, les filtres, les dispositifs optiques, les échangeurs de chaleur et les substrats pour l'électronique...etc. Les gisements naturels existants ne suffisent pas à approvisionner un marché en croissance intéressé par l'utilisation de ce matériau, donc diverses méthodes et précurseurs ont été utilisés pour produire de la mullite synthétique.

La synthèse de la mullite à partir des oxydes individuels par des méthodes conventionnelles à l'état solide nécessite des températures proches de 1600 °C. Comme il existe d'autres méthodes de synthèse alternatives avec d'autres précurseurs qui peuvent favoriser la synthèse à plus basse température. Les précurseurs suggérés comprennent des aluminosilicates naturels, étant donné la présence d'un mélange à l'échelle moléculaire des cations Al et Si.

La grande majorité des aluminosilicates naturellement abondants sont des argiles à base de kaolinite et le développement microstructural et la formation de phases au cours de la mullitisation de la kaolinite ont fait l'objet de beaucoup d'études.

Dans ce travail, nous élaborerons et caractériserons des céramiques techniques de type mullite-alumine pour les cartouches de mitigeurs de robinets à disques en céramique. Ces derniers doivent faire face à des contraintes comme les variations de pression et de température et à la présence plus ou moins importante de calcaire, ainsi d'assurer une étanchéité parfaite et offrir une bonne résistance mécanique au fil des années. La cartouche comporte en pratique un disque fixe et un disque mobile en céramique, le disque mobile est plaqué contre le disque fixe et pouvant glisser en translation et en rotation sur celui-ci.

Comme matériaux de départ, nous utiliserons trois types de kaolin de Djebel Debbagh (Guelma) référencés DD1, DD2 et DD3 et de l'hydroxyde d'aluminium amorphe (commercialisé par sigma-Aldrich). Nous étudierons la possibilité de leur utilisation pour les pastilles des cartouches de mitigeurs.

Notre objectif principal est l'élaboration du matériau de la pastille des mitigeurs (céramiques) et non la confection de la pastille elle-même (forme et dimension).

Ce travail s'articule autour de six chapitres

Le chapitre I fait l'objet d'une étude bibliographique divisée en deux parties, la première partie est consacrée aux argiles, leurs structures, leurs applications industrielles. La deuxième partie est consacrée à l'étude des kaolins, la kaolinite et sa transformation thermique.

Le chapitre II est axé sur la mullite, principale phase élaborée dans le système alumine-silice, sa structure et la morphologie de ses cristaux. Un intérêt a été accordé au mécanisme de

formation de la mullite aciculaire. De plus, les principales applications sont décrites sur la base des propriétés requises.

Le chapitre III traite de l'alumine, sa structure cristalline, ses propriétés et les applications du monocristal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un examen des hydroxydes d'aluminium et leurs transformations en de transitions puis en alumine  $\alpha$  sont décrites dans ce chapitre.

Le chapitre IV présente les Méthodes Expérimentales mises en œuvre pour caractériser les matières premières et les produits céramiques formés.

Dans le chapitre V, nous avons présenté les Caractéristiques des Matières Premières et des pastilles commerciales de référence.

Le chapitre VI est réservé à la caractérisation et l'interprétation des résultats obtenus lors de la caractérisation physico-chimique et mécanique du composite mullite-alumine élaboré à partir du kaolin de Djebel Debbagh (Guelma) et de l'hydroxyde d'aluminium amorphe.

Enfin, cette thèse est achevée par une conclusion générale et des perspectives.

**Chapitre I**  
**Généralités sur les argiles et les kaolins.**

## Sommaire

Chapitre I. Généralités sur les argiles et les kaolins .....	6
Introduction .....	6
I.1. Origine des argiles .....	6
I.2. Les argiles .....	6
I.3. Les argiles et les minéraux argileux .....	7
I.4. Structure des minéraux argileux .....	7
I.5. Classification des minéraux argileux .....	9
I.6. Les argiles kaolinitiques .....	11
I.7. Applications des argiles .....	12
I.7.1. Applications industrielles .....	12
I.7.1.1. Céramiques industrielles .....	12
I.7.1.2. Production des matériaux réfractaires .....	12
I.8. Kaolin .....	13
I.9. Kaolinite .....	14
I.9. Transformation thermique de la kaolinite .....	15
I.9.1. Perte d'eau adsorbée .....	15
I.9.2. Déshydroxylation .....	15
I.9.3. Formation de la phase spinelle .....	16
I.9.4. Formation de la mullite .....	17
I.9.5. Formation de la cristobalite .....	19
I.9.6. Formation de la phase amorphe .....	19
Conclusion .....	21
Références bibliographiques .....	22



## Chapitre I. Généralités sur les argiles et les kaolins

### Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les argiles en général et plus particulièrement le kaolin en tant que matière argileuse. La classification et l'identification du groupe minéralogique, la cristallinité des minéraux argileux (kaolins) y sont décrites ainsi que leurs applications. Le système alumine-silice, les propriétés de la mullite obtenue après traitement thermique du kaolin et les applications de la mullite sont aussi développés.

### I.1. Origine des argiles

On trouve les argiles principalement à la surface de la Terre : leur origine est en grande partie initiée par l'évolution de la roche sédimentaire, en plusieurs phases, telles que la sédimentation, la diagenèse et l'altération (interface roche-atmosphère) [Yous 21]. Les argiles se forment au niveau du sédiment d'eau d'interface (grande mer ou fond de lac). Un plus petit nombre d'argiles se forme suite à l'interaction de solutions aqueuses et des roches, soit à certaines profondeurs dans les couches sédimentaires ou lors du refroidissement magmatique (altération hydrothermale). Cette dernière conduit souvent à l'accumulation de métaux lourds, comme l'or, le tungstène et l'uranium. Ainsi, lorsque les géologues rencontrent des roches qui se sont transformées en argile, ils prélèvent souvent un échantillon afin d'évaluer la teneur en métaux lourds [Bozk 19].

A l'état naturel, une argile est rarement composée d'un seul minéral. Elle correspond le plus souvent à un mélange de minéraux argileux associés à d'autres minéraux (feldspath, quartz, carbonates... etc.) ainsi que des impuretés (oxyde de fer, de titane, de magnésium, de calcium, de potassium, oxydes et hydroxydes d'aluminium, matières organiques etc.) [Amra 11].

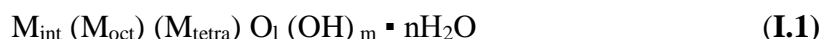
### I.2. Les argiles

Le terme argile peut prendre différentes significations pour différents groupes de personnes. Pour le céramiste, c'est la matière première de ses œuvres depuis plus de 4000 ans. En fait, il n'y a pas de nomenclature uniforme pour l'argile et les matériaux argileux [Berg 06] [Hall 87]. Georgius Agricola (1494-1555), le fondateur de la géologie, a été le premier à proposer une définition pour l'argile [Gugg 95]. Le terme argile aux minéraux naturels à grains fins possédant un comportement plastique à des teneurs en eau appropriées qui durciront une fois séchés. Généralement, les argiles sont considérées comme des particules ayant des dimensions  $< 4 \mu\text{m}$ , alors qu'en science des colloïdes, une valeur de  $< 1 \mu\text{m}$  est plus acceptable

[Moor 97] [Weav 89]. De même, le terme « minéral argileux » est difficile à définir. En première approximation, le terme désigne une classe hydratée des phyllosilicates constituant la fraction à grains fins des roches, des sédiments et des sols. La définition proposée par les JNC (journées nationales sur les composites) est « ... les minéraux phyllosilicatés et les minéraux qui confèrent plasticité à l'argile et qui durcissent lors du séchage ou de la cuisson » [Gugg 95]. Depuis, l'origine du minéral ne fait pas partie de la définition, l'argile minérale (contrairement à l'argile) peut être synthétique.

### I.3. Les argiles et les minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des constituants terreux à grains fins des sols et des sédiments qui généralement sont formés de l'altération chimique d'autres minéraux silicatés à la surface de la terre [Veld 92]. Ils ont un comportement plastique avec une teneur en eau appropriée mais durcissent lorsqu'ils sont séchés ou cuits [Gugg 95]. Chimiquement, ils sont très hétérogènes et structurellement complexes avec des assemblages de particules colloïdales ayant un diamètre moyen allant de quelques microns ( $\mu\text{m}$ ) à quelques centièmes de micron. Cet assemblage complexe se compose d'une quantité considérable de silicates d'aluminium hydratés, de petites quantités de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , de petites quantités de quartz finement divisé, de feldspaths et de matière organique [Wils 87]. La composition idéale des minéraux argileux est représentée par la formule chimique suivante :



Où :

$M_{\text{int}}$  : cations présents dans l'espace intercalaire de l'argile,

$M_{\text{oct}}$  : cations occupant la position octaédrique,

$M_{\text{tetra}}$  : cations occupant la position tétraédrique.

### I.4. Structure des minéraux argileux

Les couches d'argile sont formées de feuillets tétraédriques dans lesquels un atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène et de feuillets octaédriques dans lesquels un atome d'aluminium ou le magnésium est entouré de huit atomes d'oxygène [Berg 06] [Hall 87] [Gugg 95] [Yari 02]. Les feuillets tétraédriques (T) et octaédriques (O) sont liés de manière covalente par l'oxygène tétraédrique apical. Les atomes d'oxygène non partagés sont présents

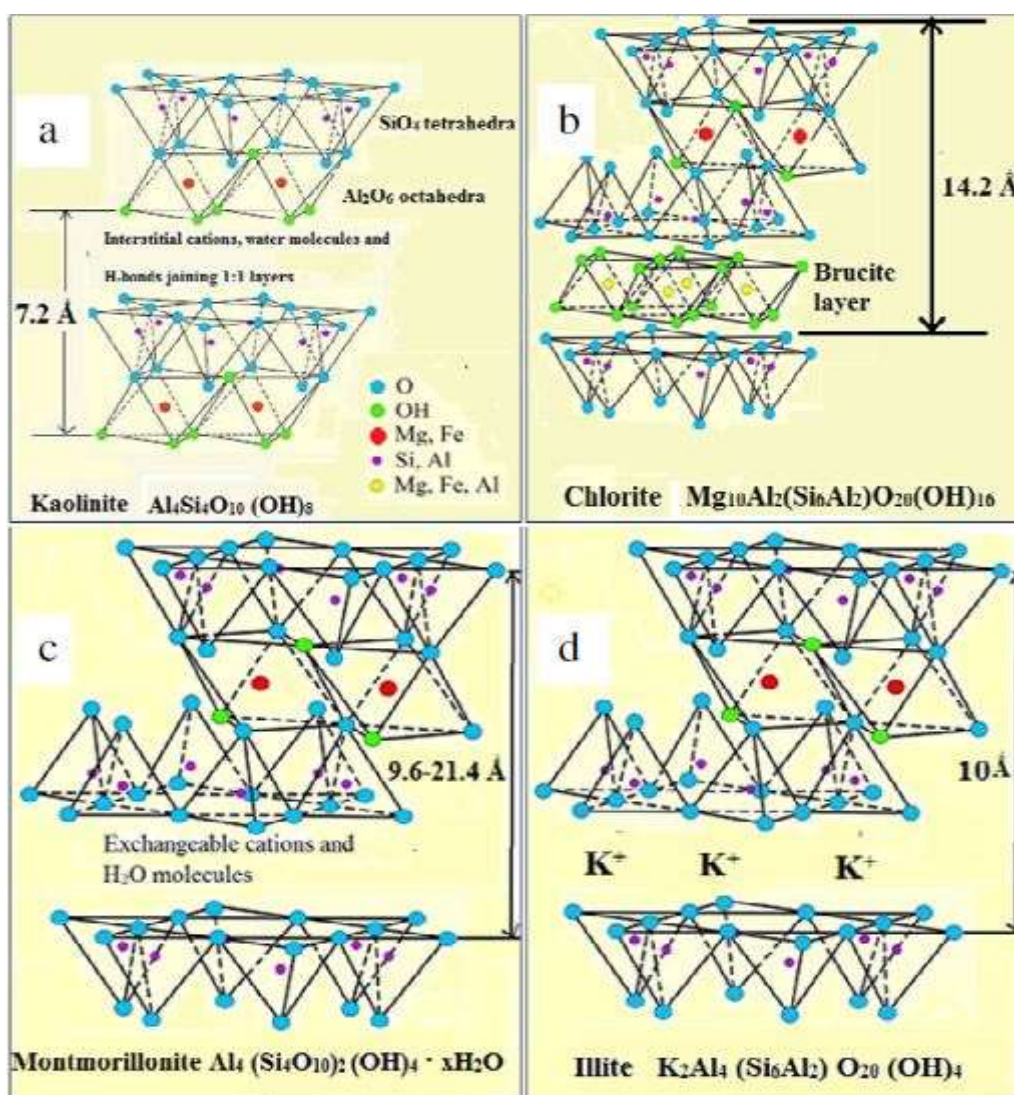
sous forme d'hydroxyle. Dans la majeure partie des argiles, les arrangements principaux des couches T et O observés sont :

- (1:1 ou T:O) : Le partage des atomes d'oxygène entre un feuillet de silice (feuillet tétraédrique) et un feuillet d'alumine ou de magnésie (feuillet octaédrique) génère une couche 1:1. Ils sont connus sous le nom de groupe de kaolinite, avec une composition générale de  $Al_2Si_2O_5(OH)_2$  et une épaisseur de couche d'environ 7,2 Å (**figure I.1.a**).
- (2 :1 ou T:O:T) Si un feuillet d'alumine ou de magnésie (feuillet octaédrique) partage des atomes d'oxygène avec deux feuilles de silice (feuillet tétraédrique), une de chaque côté comme un sandwich, une couche 2:1 est générée. Les phyllosilicates sont généralement formés de cette façon, l'épaisseur totale des couches est d'environ 10 Å (**figure I.1 (c.d)**). Lorsque les cations d'aluminium dans les couches octaédriques sont partiellement substitués par des cations divalents de magnésium ou de fer, il se forme le groupe d'argile smectite, dont la structure est constituée d'un feuillet central contenant des groupes  $MO_4(OH)_2$  de symétrie octaédrique associés à deux feuillets tétraédriques ( $MO_4$ ) produisant des couches désignées par T : O : T [**Yari 02**]. Les sites octaédriques sont occupés par des ions d'aluminium, de fer et de magnésium, tandis que les centres accueillent des tétraèdres d'ions de silicium et d'aluminium. Les charges négatives des lamelles T:O : T sont neutralisées par des cations alcalins hydratés échangeables avec toute autre espèce cationique. Principalement, les argiles smectites présentent une adsorption en surface et une activité catalytique dans les réactions organiques.
- (2:1:1 ou T:O:T:O) : Un arrangement dans lequel un groupe 2:1 alterne avec une couche de brucite et donne naissance à une couche 2:1:1, l'épaisseur de la couche est d'environ 14 Å. Les structures en couches sont illustrées dans la **figure I.1.b**.

Les feuillets octaédriques et tétraédriques sont combinés via des substitutions de OH pour les ions  $O^{2+}$  sur le plan de jonction de telle sorte que la molécule minérale d'argile finale atteigne la neutralité de charge globale. La plupart des argiles sont constituées de couches empilées parallèlement les unes aux autres.

Certains minéraux naturels sont constitués de gibbsite  $Al(OH)_3$  ou de brucite  $Mg(OH)_2$ . Dans la gibbsite, les deux tiers de l'octaèdre sont remplis d'atomes d'Al. Dérivés d'argile de gibbsite, ils sont donc appelés dioctaédriques.

Dans la brucite, tous les octaèdres sont remplis d'atomes de Mg. Ses dérivés argileux sont donc appelés trioctaédrique [**Wils 87**] [**Kath 04**].



**Figure I.1** : a) Structure en couches 1 :1 de la kaolinite b) Structure en couches 2 :1 :1 de la chlorite c) structure en couches 2:1 de la Montmorillonite et d) structure en couches 2:1 d'Illite [Grim 62].

### I.5. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est basée sur la structure précise de la couche, s'il y a deux ou trois feuillets, la composition de la feuille octaédrique [Clay 91]. Sur la base de la structure en couches, types de métaux substitués et types d'ions échangeables dans la couche intermédiaire, les minéraux argileux peuvent brièvement être classés comme indiqué dans le **tableau I.1** [Bail 80].

Groupes avec charge de densité, x	Type de couche	Sous-groupes	Exemples	Compositions chimiques
<b>Kaolin-Serpentine</b> (X~0 par unité)	1 :1	Kaolin	Kaolinite	$(Al_2)(Si_2)O_5(OH)_4$
		Serpentine	Berthiérite	$(Mg_6)(Si_4)O_{10}(OH)_8$
<b>Pyrophyllite-talc</b> (X~0 par unité)	2 :1	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$(Al_2)(Si_4)O_{10}(OH)_2$
		Talc	Talc	$(Mg_3)(Si_4)O_{10}(OH)_2$
<b>Smectite</b> (X~0.2-0.6)	2 :1	Di- Smectite	Montmorillonite	$M_x(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
		Tri- Smectite	Saponite	$M_x(Mg_3)(Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
<b>Vermiculite</b> (X~0.6-0.9)	2 :1	Di-vermiculite	Di-vermiculite	$M_x(Al_{12-y}Fe^{3+})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
		Tri-vermiculite	Tri-vermiculite	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
		Di- Mica	Illite	$K_x(Al_2)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$
<b>Mica</b> (X~0.6-1)	2 :1		Muscovite	$K(Al_2)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		Tri- Mica	Biotite	$K[(Mg, Fe^{2+})(Fe^{3+}, Al, Ti)](Si, Al)O_{10}(OH)_2$
<b>Chlorite</b>	2 :1 :1	Di- Chlorite	Cookéite	$[LiAl_2(OH)_6][(Al_2)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$
		Tri- Chlorite	Chamosite	$[Fe_2Al(OH)_6][(Mg_3)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$
<b>Sépiolite-Palygorskite</b>	2 :1 :1	Sépiolite	Sépiolite	$M^{2+}_{(x+y+2z)/2}(Mg_{8-y-z}M_y^{3+})(Si_{12-x}M_x^{3+})O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$
		Palygorskite	Palygorskite	$M^{2+}_{(x-y+2z)/2}(Mg_{5-y-z}M_y^{3+})(Si_{8-x}M_x^{3+})O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$

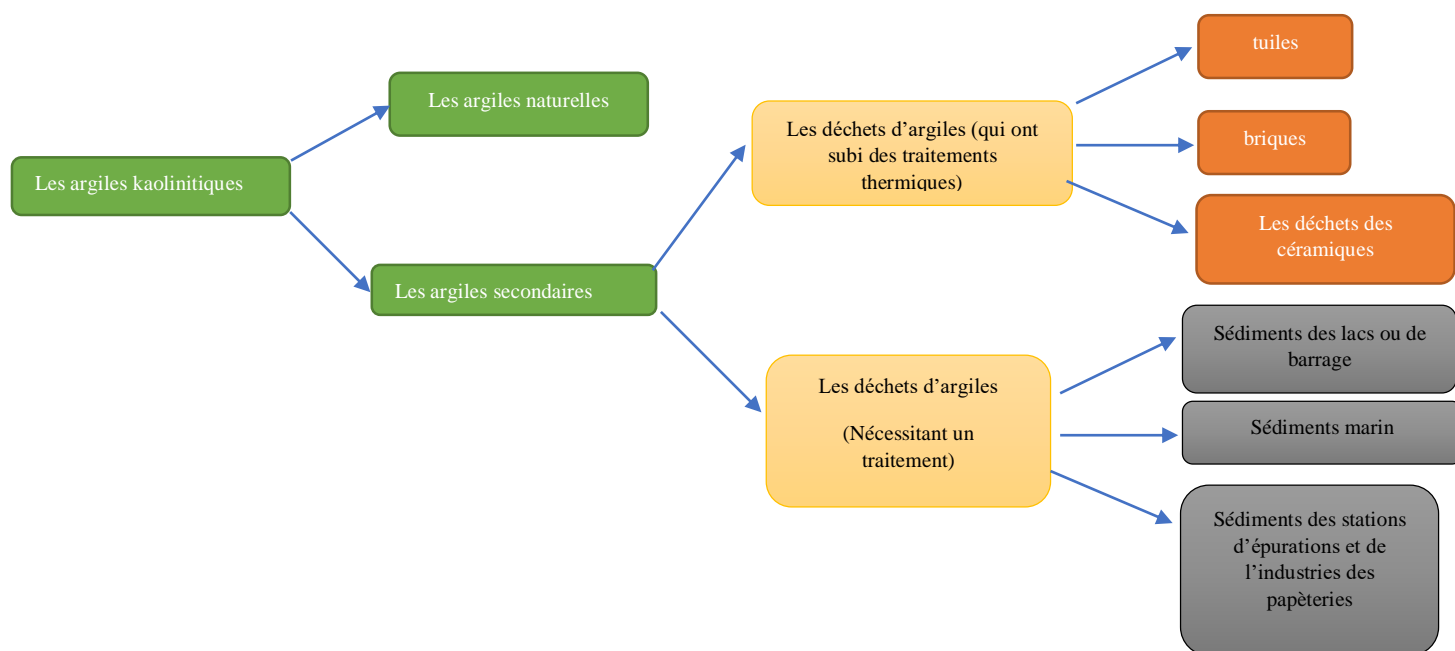
**Tableau I.1** : Classifications structurales des minéraux argileux[Alip 79].

## I.6. Les argiles kaolinitiques

Les argiles kaolinitiques sont présentes à la surface de la croûte terrestre de façon abondante [Repa 12] qui sont des argiles constituées de kaolinite et ou d’halloysite. Cette dernière se distingue de la kaolinite par la teneur et la position des groupes d’eau et d’hydroxyles en positions inter foliaires et par sa propriété de former des feuillets enroulés sur eux même [Chen 10a] [Bouni 13], Les argiles kaolinitiques sont issues de diverses sources, soit à partir des minéraux naturels par le produit d’altération des feldspaths. En raison des différentes conditions géographiques et des conditions d’altération, les produits altérés possèdent une cristallinité différente, présentant diverses structures minérales [Thai 08]. Ils peuvent aussi émaner des dérivés des sous-produits industriels, comme le montre la **figure I.2**.

Les déchets d’argile qui nécessitent un traitement d’activation avant application, par ex. les sous-produits de la fabrication des carrières, boues des industries de la papèterie et sédiments des barrages...etc. [Ahme 13], [Scha 17], [Bela 14]. Les déchets d’argiles qui ont déjà subi différents traitements thermiques et possédaient une certaine réactivité, y compris les tuiles brisées, les fragments de briques, ou les déchets de céramique...etc. [Gaga 17] [Père 12].

Les argiles kaolinitiques quand elles sont traitées thermiquement, elles subissent différents degrés d’effondrements structuraux : la structure du réseau Si-O reste intacte, tandis que la structure du réseau Al-O se réorganise en raison de la déshydroxylation [Rash 13]. Cette déshydroxylation est la transformation de la kaolinite et ou l’halloysite en metakaolinite, ce qui peut être vérifié par des analyses et tests XRD, FTIR, ou par la technique Raman, etc.



**Figure I.2 :** Classification des argiles kaolinitiques.

## **I.7. Applications des argiles**

L'utilisation des argiles dans divers domaines est bien connue en raison de leurs grandes abondances, de leurs faibles coûts, de leurs faibles impacts du point de vue environnemental et des économies de ressources, de leurs recyclages efficaces et des autres propriétés particulières qui ont une relation avec leurs structures, leurs compositions et leurs propriétés physiques et chimiques.

L'application industrielle définit les exigences de qualité de l'argile selon les domaines de son utilisation qui doivent avoir certaines propriétés tel que : la composition minéralogique, la teneur en  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$ , la teneur en impuretés, la valeur du pH, la stabilité chimique, le gonflement, la résistance au feu, la taille des particules et la blancheur [Veld 95] [Garz 10]. Les argiles ont de nombreuses et diverses applications telle que : le revêtement et la charge du papier, la céramique, la peinture, les plastiques, le caoutchouc, l'encre, la fibre de verre, les catalyseurs de craquage et de nombreuses autres utilisations [Murr 61].

### **I.7.1. Applications industrielles**

#### **I.7.1.1. Céramiques industrielles**

La céramique remonte à la préhistoire, lorsque les premiers hommes ont utilisé la terre cuite. Ils ont appris qu'ils pouvaient donner une forme à de l'argile plastique et que la chaleur fixerait la forme et les rendrait stables dans l'eau. Le terme céramique fait donc référence à la fabrication des produits à partir de matières argileuses par l'application de températures élevées [Grim 62]. Au fil du temps, l'art de la céramique est devenu une technologie. La céramique comprend une large gamme de produits, dans lesquels les argiles et minéraux argileux sont tous les deux utilisés comme ingrédients majeurs. Il s'agit notamment de la vaisselle, des articles sanitaires, des carreaux, de l'électronique, de la porcelaine, de la poterie et les réfractaires. La kaolinite est le minéral argileux le plus important utilisé dans les applications céramiques en raison de ses propriétés physiques et chimiques qui sont conférées au traitement de la céramique et aux produits finis.

#### **I.7.1.2. Production des matériaux réfractaires**

Généralement, les oxydes d'aluminium (alumine), de silicium (silice) et de magnésium (magnésie) sont les matériaux les plus importants utilisés dans la production des réfractaires. Comme ces matériaux coûtent chers dans leur état pur, l'industrie céramique s'est dirigée vers

la production des réfractaires à partir d'argiles [Embi 16] [Ariy 18]. Ce type d'argile doit avoir une teneur en alumine comprise entre 25 et 45 % [Bena 18]. La kaolinite est l'une des matières premières les plus utilisées pour les produits réfractaires à base d'aluminosilicate. L'inconvénient des réfractaires à base d'argiles est la présence d'une phase vitreuse résiduelle qui peut influencer la refractabilité. Ces réfractaires sont largement utilisés en raison de leur facilité de fabrication, de leur résistance aux attaques chimiques et de leurs faibles coûts [Hassa 14] [Adin 16].

## I.8. Kaolin

Le kaolin est un minéral phyllosilicaté commun, qui appartient à un grand groupe général connu sous le nom d'argiles. Le terme kaolin prend sa dénomination du village « Kauling » en chine ou il a été découvert pour toute la première fois [Chen 97]. Les minéraux du groupe des kaolins sont intéressants, ils incluent les polymorphes kaolinite, dickite, nacrite et l'halloysite, qui sont des minéraux argileux dioctaédriques en couches 1 :1, dans lequel chaque couche est constituée d'une combinaison d'un feuillet de cations tétraédriques et d'un feuillet de cations octaédriques liés par des atomes d'oxygène pontant. La surface du feuillet tétraédrique est constituée d'atomes d'oxygène, tandis que celle du feuillet octaédrique contient des groupes hydroxyle et les couches voisines sont maintenues ensemble par des liaisons d'hydrogène. Ils peuvent former des morphologies diverses. L'halloysite dans la nature peut former jusqu'à 10 morphologies différentes, y compris des tubes, des sphères, des fibres, des cylindres, etc. [Yuan 15] [Jous 16] [Pasb 15]. Le kaolin a une surface spécifique d'environ 10 à 20 m<sup>2</sup>/g. Les gisements de kaolin sont largement répartis dans le monde, mais ils présentent également des variations considérables dans leurs compositions chimiques et structurales ; ces derniers se manifestent à la fois dans la nature avec un empilement de couches adjacentes, mais aussi dans l'inclusion de molécules d'eau dans la région intercalaire. Les minéraux de kaolin sont largement utilisés comme matière première conventionnelle pour la céramique, la porcelaine, le papier, les revêtements, le caoutchouc, les plastiques, les matériaux ignifuges, les produits chimiques, les pesticides, les médicaments, les textiles, le pétrole et les matériaux de construction [Pras 91]. Ils peuvent également être utilisés aussi comme matières premières pour les produits de plus grande valeur ajoutée. De plus, les kaolins peuvent être modifiés pour produire de nouveaux matériaux avec un large éventail de propriétés physiques et chimiques qui ouvrent le potentiel au développement et a des utilisations supplémentaires pour le minéral.

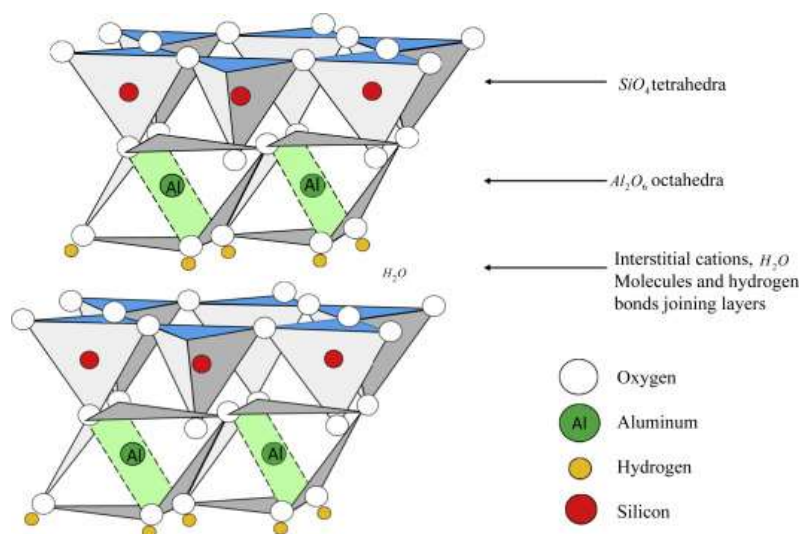


## I.9. Kaolinite

La kaolinite est l'un des minéraux les plus abondants dans les sédiments, elle peut se former à la fois dans des conditions environnementales et hydrothermales par altération des minéraux primaires, le plus souvent des feldspaths-K et des albites [Brin 56] [Garr 65] [Dixo 89] [Malf 15]. La kaolinite est un aluminosilicate caractérisé par une structure cristalline en couches hydratée constituée de deux couches contenant un feuillet octaédrique et un feuillet tétraédrique, Chaque unité structurale se compose d'une couche  $[AlO_6]$  et d'une couche  $[SiO_4]$  connectées par un atome d'oxygène de pontage partagé. Les unités structurales sont principalement liées par des liaisons hydrogène [Guo 16] [Toso 06]. Pour les aluminosilicates, les ions Si et Al participent généralement aux réactions via différents types de coordination de l'oxygène, car la libre circulation des ions est entravée par les fortes liaisons chimiques de Si-O et Al-O [Bech 16] [Zhan 07].

La kaolinite est de formule chimique  $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ , où  $n = 0$  (typique pour tous les représentants du groupe) et  $n = 2$  (typique pour la forme hydratée de l'hallowysite). Les liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles de la surface du feuillet octaédrique et les atomes d'oxygène basal du feuillet tétraédrique silicium-oxygène jouent un rôle important dans l'interaction des couches d'une structure comme la kaolinite de type 1 :1 [Pasb 15] [Malf 15]. La structure de la kaolinite est représentée dans la **figure I.3**.

La morphologie des cristaux lamellaires est la plus caractéristique de la kaolinite, bien que dans certains cas la formation de particules sphériques soit également possible [Baul 15] [Huer 93] [Huer 97].



**Figure I.3** : Vue schématique de la structure de la kaolinite [Kota 15].

## I.9. Transformation thermique de la kaolinite

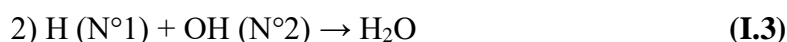
A haute température, la kaolinite  $(Al_2(Si_2O_5) \cdot (OH)_4)$  se transforme en phases thermodynamiquement stables en mullite  $(Al_6Si_2O_{13})$  et  $\alpha$ -cristobalite (cristobalite cubique,  $SiO_2$ ).

### I.9.1. Perte d'eau adsorbée

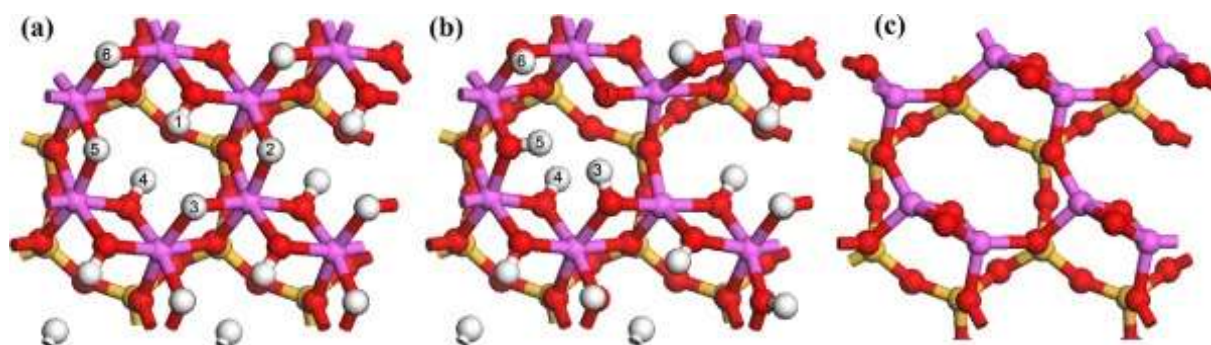
L'eau de surface de l'argile s'évapore à des températures inférieures à 100 °C. La perte de cette eau est endothermique (**figure I.4**), elle entraîne une perte de poids mesurable, elle peut aller de moins de 1% à plus de 4% [Ptáč 14].

### I.9.2. Déshydroxylation

La kaolinite se transforme d'abord en metakaolinite en raison de la destruction de la structure cristalline causée par la déshydroxylation à plus basse température (400-650 °C) [Mayo 01] [Zhan 15]. La déshydroxylation est caractérisée par l'élimination d'une molécule d'eau de la surface d'Al. Les groupes hydroxyles pour former des molécules d'eau doivent obéir à deux règles selon lesquelles d'abord seuls les groupes hydroxyles situés à proximité les uns des autres réagiront, et deuxièmement le processus d'élimination des groupes hydroxyles suit la diminution progressive du nombre de coordination des atomes d'aluminium (Al) de six à quatre [Whit 10] ce qui va entraîner le remplacement des  $AlO_6$  par des  $AlO_4$  dans la structure en couches [Roch 90] [Brin 59a] [Brin 59b]. Les groupes hydroxyles sur le cycle Al sont marqués des numéros 1 à 6 sur la **figure I.4.a**. La paire de groupes hydroxyles la plus proche est n° 1 et 2 qui sont considérés comme la source d'une molécule d'eau à éliminer. Il y a deux combinaisons possibles [Wang 15] :



La deuxième combinaison est plus raisonnable et la kaolinite perdant une molécule d'eau devrait suivre la structure montrée sur la **figure I.4.b**. En suivant ce mode, tous les groupes hydroxyles ont été retirés pour construire la métakaolinite montrée sur la **figure I.4.c** qui est similaire à la structure rapportée par white et al. [Whit 10]. L'énergie d'activation de la déshydroxylation est de l'ordre de ( $E_a = 116 \text{ kJ/mol}$ ) [Deaz 14], la transformation de la kaolinite en metakaolinite par déshydroxylation est complète à 90% vers 650°C [Chen 10b] [Chen 16] [Chen 11]. La déshydroxylation est endothermique avec une perte de masse considérable (**figure I.6**).

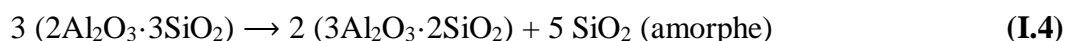


**Figure I.4 :** Structure optimisée de (a) kaolinite, (b) kaolinite perdant une molécule d'eau et (c) structure de la métakaolinite [Wang 15].

### I.9.3. Formation de la phase spinelle

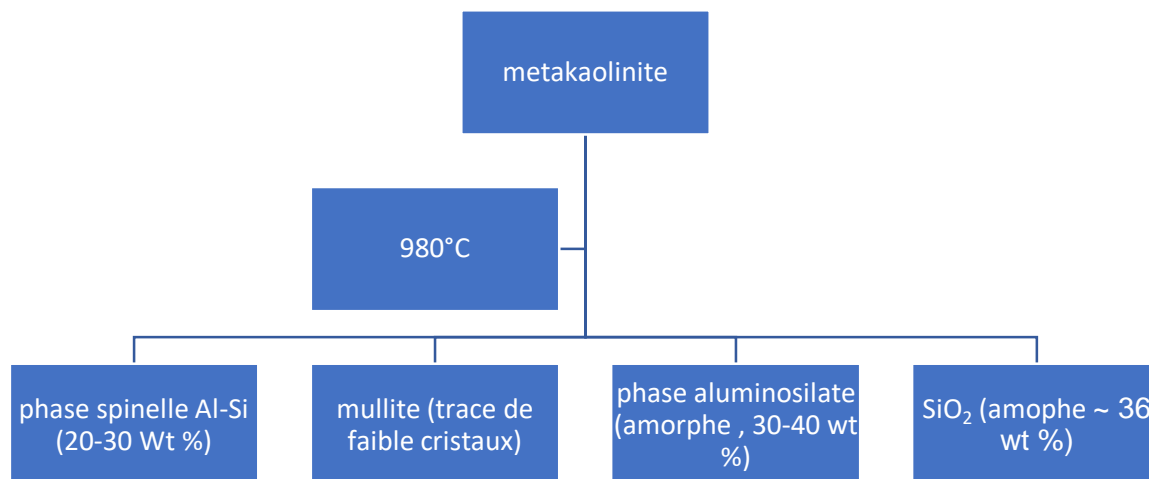
La phase spinelle Al-Si apparaît à 920 °C et persiste jusqu'au moins 1150 °C. Cette phase est connue pour se former en tandem avec mullite après la première réaction exothermique de la métakaolinite.

La formation de la phase spinelle Al-Si ( $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$  ou  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) à partir du métakaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) est décrite par l'équation suivante :



Bien que la formation d'une phase d'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  avec une structure cubique à faces centrées soit à l'origine supposée [Low 88] et la formation de cette phase a également été observée dans d'autres travaux [Schn 94] [Chak 03a].

De nombreux travaux publiés [Bále 96] [Dubo 95] [Brin 59] [Ptáč 10] confirment la formation de spinelle Al-Si qui est l'une des phases intermédiaires de la formation de la mullite lors du traitement thermique de la kaolinite (Eq. (I.4)). Pask et Tomsia [Pask 91] affirment que les processus en cours sont affectés par la vitesse de chauffage et que la formation de spinelle et de mullite pseudo-tétraгонаle sont des réactions compétitives. D'autre part, la formation de la phase spinelle lors du traitement thermique de la kaolinite est le processus complexe qui comprend l'origine de plusieurs types de phases [Chak 03a], [Chak 03b] (figure I.5) :



**Figure I.5** : Phases formées lors du traitement thermique de la metakaolinite.

#### I.9.4. Formation de la mullite

La formation de la mullite dans les systèmes composés d'argile est influencée par plusieurs facteurs comme la température et le temps de frittage, les impuretés, le niveau d'alkalis présent dans l'argile...etc., ces variables influencent la formation de la mullite et les autres phases en affectant la composition et la viscosité du liquide dans lequel elle se développe. Les différents degrés d'homogénéité des matières premières. L'homogénéité et la diffusion des éléments réactifs, tels que  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  et  $O^{2-}$ , jouent un rôle important sur la formation de la phase mullite pour la nucléation et la croissance des grains. La croissance des germes de mullite sont stimulés de la décomposition de la métakaolinite à partir de 950°C après l'élimination des groupes hydroxyles. La croissance des cristaux de la mullite peuvent être retardés pendant une période considérable, en raison de la coexistence de la phase spinelle avec la mullite, car les deux phases nécessitent l'apport de Si de la silice amorphe lors de la croissance de leurs structures. La mullite, dérivée de la metakaolinite est appelée mullite primaire, tandis que la mullite formée de à partir de l'interaction des composants argileux et de tout autres ajouts (tel que les feldspaths riches en alkalis et les alumines) est qualifié de mullite secondaire. La stœchiométrie de la mullite formée dans les systèmes vitreux est difficile à déterminer car les cristaux sont noyés dans une matrice de verre aluminosilicate. Cependant, il est probable que les mullites formées aient une gamme de rapports Al/Si car la composition liquide locale varie considérablement en raison de l'hétérogénéité de la microstructure

Rezaie et al. [Reza 97] ont comparé l'évolution de la mullite à partir de la kaolinite avec de la mullite formée à partir de la kaolinite additionnée à d'alumine et une mullite préparée par sol-gel avec des précurseurs colloïdaux de boehmite et de silice. Ils ont découvert que les

céramiques denses dérivées de l'argile contenaient de la mullite tubulaire allongée dans une matrice vitreuse tandis que celles des précurseurs colloïdaux étaient plus équiaxes avec du verre situé principalement aux triples jonctions des grains. Il est à noter que la structure de la mullite change avec la température tout comme la phase de type spinelle. Au début, il est évident qu'une mullite riche en Al (par exemple mullite 2:1) se forme et se transforme ensuite avec l'augmentation de température en une forme de mullite plus stable (mullite 3:2) [Lee 04].

L'énergie d'activation de la mullite dans un système d'argile peut varier selon les impuretés associées et le cycle de frittage adopté. Les données de la cinétique de cristallisation et de formation de la mullite à partir de deux échantillons de kaolin différents (normes internationales K Ga-1 et K Ga-2) ont été étudiées par Gualtieri et al. [Gual 95]. Les valeurs déterminées de l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) pour les échantillons K Ga-1 et K Ga-2 sont respectivement de  $531 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $389 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Le mécanisme de la réaction a été caractérisé par une nucléation instantanée de la mullite, suivi d'un processus de croissance des grains intermédiaire entre le contrôle de l'interface et le contrôle de la diffusion.

Liu et al. [Liu 02] ont utilisé la dilatométrie isotherme (SID) pour déterminer l' $E_a$  de la mullitisation. Une valeur de  $E_a = (1056 \pm 74) \text{ kJ mol}^{-1}$  a été calculée à l'aide de l'équation de Makipirtti-Meng [Meng 90]. Chen et al. [Chen 04] ont déterminé l'énergie apparente d'activation de la cristallisation de la mullite ( $E_a = 1182,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) à partir des résultats de l'analyse thermique différentielle (ATD). Le mécanisme de formation de la mullite dans le kaolin a été décrit comme une croissance bidimensionnelle à partir d'un nombre constant de germes résultant avec une morphologie en forme de plaque.

Dans l'étude de Ptáček et al. [Ptáč 12], l'ATD a été utilisée pour obtenir les données pour l'analyse cinétique. Les auteurs ont montré que les valeurs de l'énergie d'activation apparente dépendent de la vitesse de chauffe. Pour les vitesses de chauffe inférieures à  $3^\circ\text{C min}^{-1}$ , l'énergie d'activation apparente est de  $E_a = 490 \text{ kJ mol}^{-1}$ , elle est liée à la combinaison de l'agglomération des cristaux de la mullite et de la cristobalite. Pour les vitesses de chauffage de  $4^\circ\text{C min}^{-1}$  à  $5,5^\circ\text{C min}^{-1}$ , l'énergie d'activation apparente de la mullitisation est de  $423,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ensuite, la valeur de  $E_a$  de mullitisation est de  $512,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour des vitesses de chauffage de  $6^\circ\text{C min}^{-1}$  à  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Les travaux de Castelein et al. [Cast 01] et Pask et Tomsia [Pask 91] ont montré que la quantité de mullite formée lors du frittage d'échantillons de kaolin est affectée par la vitesse de chauffage décrite ci-dessus. Les écarts entre les énergies d'activation trouvées et les paramètres

de morphologie de croissance pour la formation de la mullite peuvent être attribués aux différents types de matières premières utilisées pour la synthèse de la mullite en plus de la composition chimique et/ou la distribution granulométrique qui sont différentes [Hera 16].

### **I.9.5. Formation de la cristobalite**

La formation de la phase cristalline de la silice  $\text{SiO}_2$  est liée à la décomposition de la metakaolinite. La séparation des feuillets tétraédriques Si et des feuillets octaédriques Al permettrait de produire beaucoup de silice amorphe. La phase cristalline de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) qui est la cristobalite, commence à être formée vers  $1200^\circ\text{C}$ , qui représente presque la même température de la disparition de la phase spinelle Al-Si. L'énergie d'activation de la cristobalite à partir d'une silice pure est de  $570 \text{ kJ/mol}^{-1}$  [Wang 00] tandis qu'une valeur de  $481 \text{ kJ/mol}$  est enregistrée comme énergie d'activation pour la formation de cristobalite à partir d'un kaolin [Deaz 14], Lee et al [Lee 04] suppose que les hydroxyles résiduels finaux capturés par la phase de type spinelle ont été complètement éliminés et ont déclenché la cristallisation de la cristobalite à partir de silice libre amorphe. La décomposition de la phase de type spinelle augmenterait l'apport de  $\text{SiO}_2$ , ce qui entraînerait l'accélération de la croissance de la mullite et la précipitation de la cristobalite. Les travaux de Aras [Aras 04] montre que la kaolinite qui contient des éléments Ca-Na favorisent la formation de la cristobalite tandis que l'élément K n'est pas favorable à la formation de la cristobalite. Par contre De Aza et al [Deaz 14] a envisagé deux mécanismes possibles pour la formation de cristobalite : (a) le premier est une transformation reconstructive à l'état solide à partir de la silice amorphe instable, (b) et le deuxième mécanisme : est la dissolution de la silice amorphe instable en un liquide riche en silice suivie de la nucléation et de la croissance des cristaux de cristobalite. Compte tenu des diagrammes de phases ternaires  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-impuretés}$ , l'existence d'impuretés avec un point eutectique ternaire bas (comme  $985^\circ\text{C}$  pour  $\text{K}_2\text{O}$  ou  $1345^\circ\text{C}$  pour  $\text{CaO}$ ) favoriserait la formation de petites quantités de liquide riche en silice, phases qui pourraient améliorer la cinétique de formation de la cristobalite [John 82].

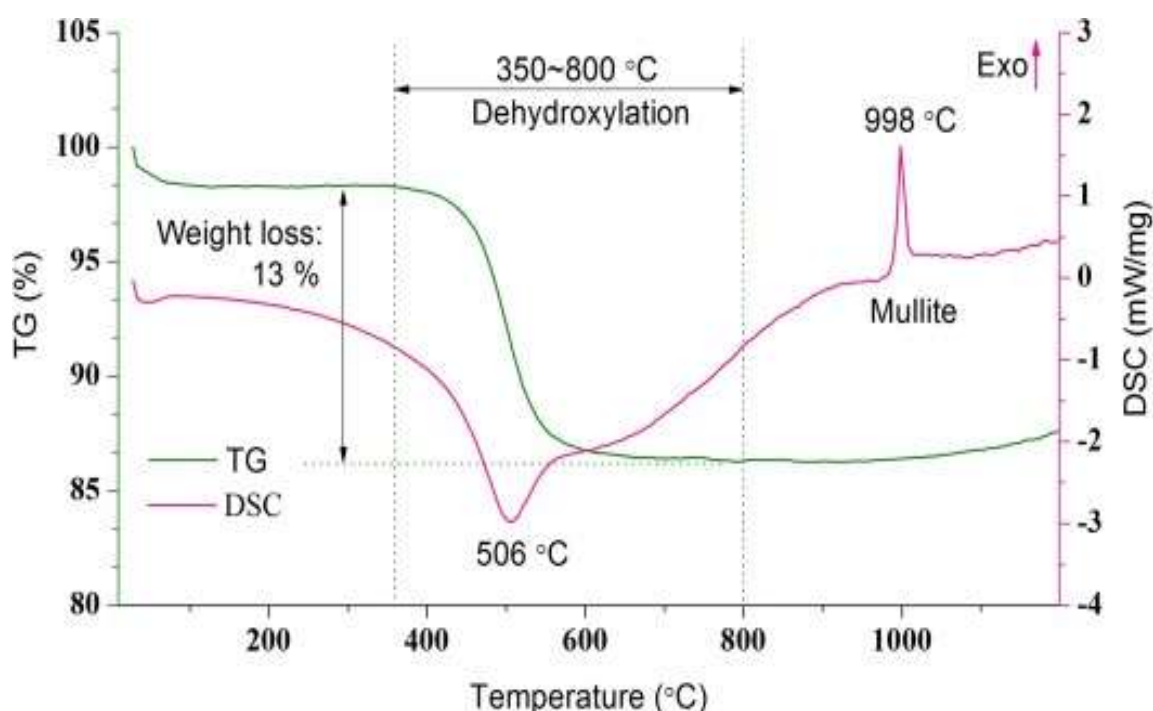
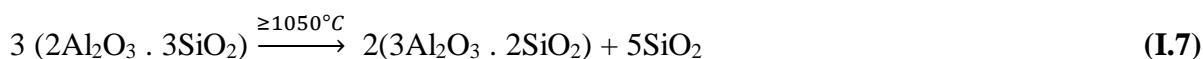
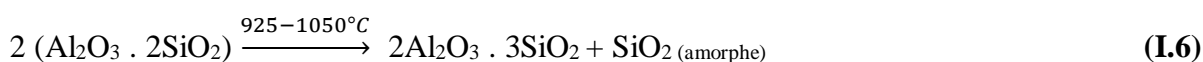
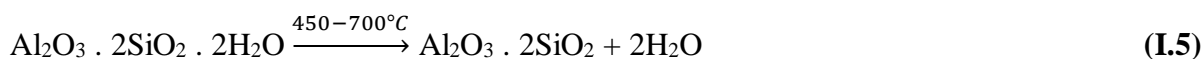
### **I.9.6. Formation de la phase amorphe**

La phase amorphe dans la décomposition thermique de la kaolinite commence à apparaître dès le début de la décomposition de la métakaolinite aux alentours de  $950^\circ\text{C}$ . Dans l'étude de De Aza [Deaz 14], le spectre DRX du traitement thermique du kaolin à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 38 heures a montré un large pic amorphe à environ  $2\theta = 22^\circ$ . Cela indique la formation de la phase non cristalline lors de la décomposition de la structure de la métakaolinite, au-delà de  $1300^\circ\text{C}$  et selon le kaolin étudié la phase amorphe apparaît avec la vitrification de la

cristobalite, elle est justifiée par la diminution progressive des intensités des pics des spectres de la diffraction des rayons X (**figure I.7**), avec la disparition totale des pics de la cristobalite.

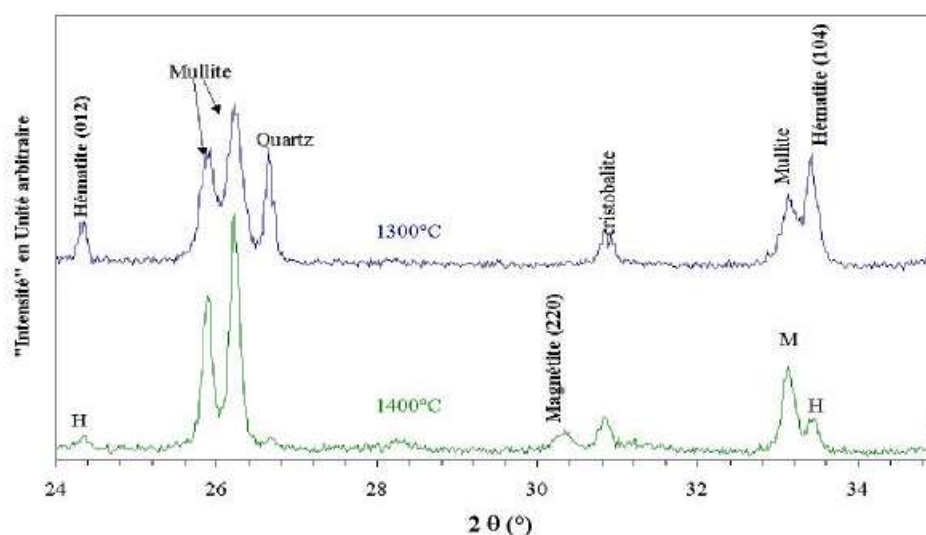
En général, la réaction thermique de la kaolinite passe par Quatre principaux processus [**Cast 01**] [**Chen 04**] [**Frost 03**] [**Heid 06**] :

- La déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite (Eq. **(I.5)**),
- La formation de phase spinelle Al-Si à partir de métakaolinite (Eq. **(I.6)**),
- La formation de la mullite (Eq. **(I.7)**)
- La cristallisation de la cristobalite à partir de la silice amorphe (Eq. **(I.8)**)



**Figure I.6** : Analyse différentielle calorimétrique à balayage (DSC) et tracé TG d'un échantillon de kaolin montrant les températures endothermiques et exothermiques à une vitesse de chauffage constante de 20 °C/min [**Wang 15**].

La décomposition thermique de la kaolinite en phases thermodynamiquement stables, c'est-à-dire la mullite et la cristobalite, est un processus beaucoup plus compliqué que celui montré dans les équations mentionnées ci-dessus. L'élimination des hydroxyles résiduels de la métakaolinite [Balek 96], la formation simultanée de plusieurs phases et plusieurs mécanismes de formation de la mullite [Chak 03] en sont des exemples. En plus des conditions expérimentales (vitesse de chauffage, masse de l'échantillon, méthode expérimentale appliquée...), le déroulement du processus est en outre influencé par de nombreux facteurs, par ex. le degré de désordre de la structure de la kaolinite [Heid 06], la pression et la pression partielle de vapeur d'eau [Temu 99] [Nahd 02], la vitesse de chauffage [Cast 01] [Nahd 02], les traitements mécaniques et le traitement par ultrasons de l'échantillon [Vizc 05] [Pére 06].



**Figure I.7 :** Diagrammes de diffraction des rayons X d'un échantillon traité sous air statique, à une vitesse de 3°C/min jusqu'à 1400°C [Soro 13].

## Conclusion

Les argiles sont des mélanges de matières argileuses associées à d'autres minéraux (feldspath, quartz, carbonates... etc.) ainsi que des impuretés telles que les oxyde de fer, de titane, de magnésium, de calcium, de potassium, de manganèse, oxydes et hydroxydes d'aluminium, matières organiques. etc., Parmi les argiles les plus utilisées on trouve les kaolins, qui sont des aluminosilicates plus au moins hydratés, structurellement constitués par un agencement de tétraèdres de silice et d'octaèdres d'alumine. Ils sont constitués principalement de kaolinite et ou d'halloysite.

Lors de la cuisson la structure en feuillets de la kaolinite s'effondre par déshydroxylation pour former de la métakaolinite caractérisé par une organisation à très courte distance. La



formation du spinelle prend part à partir de la metakaolinite vers 980 °C, le spinelle conduit généralement à la formation de mullite et d'une phase amorphe au-dessus de 1000 °C. Celle-ci est favorisée par la présence d'impureté. Cette formation débute par un mécanisme de nucléation en volume et suivi par une croissance cristalline par diffusion. Au-delà de 1200 °C, la cristallisation de la cristobalite nucléée à partir de la phase amorphe.

## Références bibliographiques

**[Adin 16] C.I. Adindu, C. S. Ekenyem, G. Okafor, J. Moses, N. Nwabuna, B. Nnachi.**

Influence of Grog Size on the Performance of NSU Clay-Based Dense Refractory Bricks. *American Journal of Materials Science and Engineering*, 4 (1), 2016, 7-12.

**[Ahme 13] S. Ahmad, M.I. Malik, M.B. Wani, R. Ahmad.**

Study of concrete involving use of waste paper sludge ash as partial replacement of cement, *IOSR J Eng*, 3 (11), 2013, 6-15.

**[Alip 79] G. Aliprandi.**

Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Editions Septima, Paris, 612, 1979.

**[Amra 11] B. Amrane, E. Ouedraogo, B. Mamen, S. Djaknoun, N. Mesrati.**

Experimental study of the thermo-mechanical behaviour of alumina-silicate refractory materials based on a mixture of Algerian kaolinitic clays, *Ceramics International*, 37 (8), 2011, 3217-3227.

**[Aras 04] A. Aras.**

The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies, *Applied Clay Science*, 24 (3–4), 2004, 257-269.

**[Ariy 18] N. Ariyajinno, S. Thiansem.**

Effect of firing temperature on sintering of cordierite-mullite refractories from raw materials and Narathiwat clay in Thailand, *Materials Today: Proceedings*, 5 (6), 2018, 14036-14040.

**[Bail 80] S. W. Bailey.**

Chapter 1 in : *Crystal structures of Clay Minerals and their XRay Identification*, edited by G. W. Brindley and G. Brown, Mineralogical Society, London, 1980.

**[Bále 96] V. Bálek, M. Murat.**

The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals, *Thermochimica Acta*, 282 (283), 1996, 385-397.

**[Balek 96] V. Balek, M. Murat.**

The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals, *Thermochimica Acta*, 282–283, 1996, 385–397.

**[Baul 15] B. Bauluz Lázaro.**

Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance. *Rev. la Acad. Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Nat. Zaragoza*, 2015, 7–38.

**[Bech 16] T.K. Bechgaard, A. Goel, R.E. Youngman, et al.**

Structure and mechanical properties of compressed sodium aluminosilicate glasses: role of non-bridging oxygens. *J. Non-Cryst. Solids* 441, 2016, 49–57.

**[Bela 14] N. Belas, O. Belaribi, S. Aggoun, K. Bendani, N.-E. Bouhamou, A. Mebrouki.**

Enhancing value of dam Dredged sediments as a component of a self-compacting concrete, *International Journal of Geotechnical and Geological Engineering*, 14 (12), 2014, 110-116.

**[Bena 18] F. Benali.**

Elaboration et caractérisation d'un réfractaire monolithique à base de kaolin. thèse de doctorat, université Ferhat abbas-setif1 ufas1 (Algérie), 2018.

**[Berg 06] F. Bergaya, G. Lagaly.**

General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. In: *Handbook of Clay Science*, Bergaya, F. Theng, B. K. G. & Lagaly, G. (Eds.).1–18 Elsevier, Amsterdam, 2006.

**[Bozk 19] Ö. Bozkaya, G. Bozkaya, H. Yılmaz, D. Hozathoğlu, D. A. Banks.**

The origin, age and duration of hydrothermal alteration associated with iron skarn mineralization determined from clay/phyllsilicate minerals, Bizmişen-Erzincan, East-Central Turkey, *Ore Geology Reviews*, 115, 2019, 103179.

**[Bouni 13] H. Bounib.**

Elaboration et caractérisation microstructurale et mécanique des réfractaires à base de kaolin DD3 et la dolomite (5-20% poids)", Thèse de Doctorat de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2013.

**[Brin 56] G.W. Brindley, W.W. Radoslovich.**

X-ray study of the alteration of soda feldspar. *Proc. 4th Natl. Conf. Clays Clay Minerals*, Vol. 4. National Academy of Science, Washington, DC, 1956.

**[Brin 59] W. Brindley, M. Nakahira.**

The kaolinite–mullite reaction series: III. The high temperature phases, *Journal of the American Ceramic Society*, 42 (1959), 319-324.

**[Brin 59a] G.W. Brindley, M. Nakahira.**

The kaolinite-mullite reaction series: II, *Metakaolin. J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (7), 1959, 314–318.

**[Brin 59b] G.W. Brindley, M. Nakahira.**

The kaolinite-mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (7), 1959, 311–314.

**[Cast 01] O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet, P. Blanchart.**

The Influence of Heating Rate on the Thermal Behaviour and Mullite Formation From a Kaolin Raw Material, *Ceramic International*, 27, 2001, 517–522.

**[Chak 03] A.K. Chakraborty.**

DTA Study of Preheated Kaolinite in the Mullite Formation Region, *Thermochimica Acta*, 398, 2003, 203–209.

**[Chak 03a] A.Kr. Chakraborty, S. Das.**

Al–Si spinel phase formation in diphasic mullite gels, *Ceramics International*, 29, 2003, 27-33.

**[Chak 03b] A.K. Chakraborty.**

DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region, *Thermochimica Acta*, 398, 2003, 203-209.

**[Chen 04] Y.-F. Chen, M.-Ch Wang, M.-H. Hon.**

Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004, 2389–2397.

**[Chen 10a] H. Cheng, R.L. Frost, J. Yang, Q. Liu, J. He.**

Infrared and infrared emission spectroscopic study of typical Chinese kaolinite and halloysite, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 77, 2010, 1014–1020.

**[Chen 10b] H. Cheng, J. Yang, Q. Liu, J. He, R.L. Frost.**

Thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TG-MS) of selected Chinese kaolinites, *Thermochim. Acta*, 507– 508, 2010, 106–114.

**[Chen 11] H. Cheng, J. Yang, R.L. Frost, Q. Liu, Z. Zhang.**

Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of kaolinite-potassium acetate intercalate complex, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 103, 2011, 507–513.

**[Chen 16] H. Cheng, P. Xu, D. Wang, R.L. Frost.**

Thermal decomposition behavior and de-intercalation kinetics of kaolinite/quaternary ammonium salt complexes, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 126, 2016, 421–433.

**[clay 91]**

Report of the clay minerals society nomenclature committee, *Clays and Clay Minerals*, Revised classification of clay minerals, comment, 39, 1991, 333.

**[Deaz 14] A.H. De Aza, X. Turrillas, M.A. Rodriguez, T. Duran, P. Pena.**

Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite, *Journal of the European Ceramic Society*, 34 (5), 2014, 1409-142.

**[Dixo 89] J.B. Dixon.**

Kaolinite and serpentine group of minerals. In: Dixon, J.B., Weed, S.B. Eds., *Minerals in Soil Environ- Ž. ments. Soils Sci. Soc. Am.*, Madison, 1989, 467–525.

**[Dubo 95] J. Dubois, M. Murat, A. Amroune, X. Carbonneau, R. Gardon.**

High-temperature transformation in kaolinite: the role of the crystallinity and of the firing atmosphere, *Applied Clay Science*, 10, 1995, 187-198.

**[Embi 16] S. Embiring, W. Simanjuntak, R. Situmeang, et al.**

Preparation of refractory cordierite using amorphous rice husk silica for thermal insulation purposes. *Ceramics Int.*, 42, 2016, 8431–8437.

**[Frost 03] R.L. Frost, E. Horváth, E. Makó, J. Kristóf, A. Rédey.**

Slow transformation of mechanically dehydroxylated kaolinite to kaolinite—An aged mechanochemically activated formamide-intercalated kaolinite study. *Thermochim. Acta*, 408, 2003, 103–113.

**[Gaga 17] A. Gagarin, A.K. Thankappan, J. Antony.**

Strength and durability of mortar incorporating roof tile powder as partial cement replacement material, *Department of Civil Engineering Federal Institute of Science And Technology*, 6 (04) (2017), pp. 792-795.

**[Garr 65] R.M. Garrels, C.L. Christ.**

*Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper and Row, New York, 1965.

**[Garz 10] E. Garzon, P.J. Sanchez-Soto, E. Romero.**

Physical and geotechnical properties of clay phyllites. *Appl. Clay Sci.*, 48(3), 2010, 307–318.

**[Grim 62] R.E. Grim.**

*Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, NY, 1962, 422.

**[Gual 95] A. Gualtieri, M. Bellotto, G. Artioli, S.M. Clark.**

Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: Mullite formation, Phys. Chem. Miner., 22, 1995, 215-222.

**[Gugg 95] S. Guggenheim, R.T. Martin.**

Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees, Clays and clay minerals, 43, 1995, 255-256.

**[Guo 16] Y. Guo, K. Yan, L. Cui, F. Cheng.**

Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification. Powder Technol. 302, 2016, 33–41.

**[Hall 87] P. L. Hall.**

Clays: their significance, properties, origins and uses. In: A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy, Wilson, M.J. (Ed.), Blackie, Glasgow, 1987, 1–25.

**[Hassa 14] S. Hassan, V. Aigbodion.**

Effect coal ash on some refractory properties of alumino-silicate (Kankara) clay for furnace lining, Egypt. J. Basic Appl.Sci., 1, 2014, 107–114.

**[Heid 06] K. Heide, M. Foldvari.**

High temperature mass spectrometric gas-release studies of kaolinite  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  decomposition. Thermochim Acta, 446, 2006, 106–112.

**[Hera 16] M. Heraiz, F. Sahnoune, M. Hrairi, N. Saheb, A. Ouali.**

Kinetics of mullite formation from kaolinite and boehmite. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 628(1), 2016, 55–64.

**[Huer 93] F.J. Huertas, F. Huertas, J. Linares.**

Hydrothermal synthesis of kaolinite: method and characterization of synthetic materials, Appl. Clay Sci., 7, 1993, 345–356.

**[Huer 97] F.J. Huertas, S. Fiore, J. Linares.**

Thermal analysis as a tool for determining and defining spherical kaolinite. Clay and Clay Miner., 45, 1997, 587–590.

**[John 82] S.M. Johnson, J.A. Pask, J.S. Moya,**

Influence of impurities on high-temperature reactions of kaolinite, J Am Ceram Soc, 65 (I), 1982, 31-35.

**[Jous 16] E. Joussein.**

geology and mineralogy of nanosized tubular halloysite Chapter 2. C.S In: Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F.B.T.-D. (Eds.), Nanosized Tubular Clay Minerals. Elsevier, 2016,12–48.

**[Kath 04] Kathleen. A. Carrado,**

Introduction: Clay Structure, Surface Acidity, and Catalysis in “Handbook of Layered Materials” CRC Press, U.S.A., 2004.

**[Kota 15] M. Kotal, A.K. Bhowmick.**

Polymer nanocomposites from modified clays: recent advances and challenges, *Prog. Polym. Sci.* 51, 2015, 127-187.

**[Lee 04] S. Lee, Y.J. Kim, H.S. Moon.**

Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope, *Journal of the American Ceramic Society*, 82(10), 2004, 2841–2848.

**[Liu 02] Y.F. Liu, X.Q. Liu, S.W. Tao, G.Y. Meng, O.T. Sorensen.**

Kinetics of the reactive sintering of kaolinite-aluminum hydroxide extrudate, *Ceram. Int.*, 28, 2002, 479-486.

**[Low 88] I.M. Low, R.R. McPherson.**

The structure and composition of Al–Si spinel, *Journal of Materials Science Letters*, 7, 1988, 1196-1198.

**[Malf 15] D. Malferrari, A. Laurora, C. Elmi.**

Structure and Mineralogy of Layer Silicates:Recent Perspectives and New Trends, 2015.

**[Mayo 01] M.C. Mayoral, M.T. Izquierdo, J.M. Andrés, B. Rubio.**

Aluminosilicates transformations in combustion followed by DSC. *Thermochim. Acta*, 373 (2), 2001, 173–180.

**[Meng 90] G. Meng, O.T. Sorensen.**

Kinetic analysis on low temperature sintering process for Y-TZP ceramics, *Adv. Struct. Mater. Proc. C-MRS Int., Conf. Beijing*, 1990, 369-374.

**[Moor 97] D.M. Moore, R. C. Jr. Reynolds.**

X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd edition. Oxford University Press, Oxford, 1997.

**[Murr 61] H.H. Murray.**

Industrial Applications of Kaolin. *Clays and Clay Minerals*, 10, 1961, 291–298.

**[Nahd 02] K. Nahdi, P. Llewellyn, F. Rouquérol, J. Rouquérol, N.K. Ariguib, M.T. Ayedi.**

Controlled Rate Thermal Analysis of kaolinite dehydroxylation: effect of water vapour pressure on the mechanism, *Thermochimica Acta*, 390, 2002, 123–132.

**[Pasb 15] P. Pasbakhsh, G.J. Churchman.**

Natural Mineral Nanotubes: Properties and Applications. Apple Academic Press, 2015.

**[Pask 91] J.A. Pask, A.P. Tomsia.**

Formation of mullite from sol–gel mixtures and kaolinite, Journal of the American Ceramic Society, 74, 1991, 2367-2373.

**[Pére 06] J.L. Pérez-Rodríguez, J. Pascual, F. Franco, M.C. Jiménez de Haro, A. Duran, V. Ramirez del Valle, L.A. Pérez-Maqueda.**

The influence of ultrasound on the thermal behaviour of clay minerals, Journal of the European Ceramic Society, 26(4), 2006, 747-753.

**[Pras 91] M.S. Prasad, K.J. Reid, H.H. Murray.**

Kaolin: processing, properties and applications. Appl Clay Sci.,6(4), 1994, 87–119.

**[Ptáč 10] P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, M. Nosková, J. Havlica, J. Brandštetr.**

The kinetics of Al–Si spinel phase crystallization from calcined kaolin, Journal of Solid State Chemistry, 183, 2010, 2565-2569.

**[Ptáč 12] P. Ptáček, M. Křečková, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandštetr.**

The kinetics and mechanism of kaolin powder sintering I. The dilatometric CRH study of sinter-crystallization of mullite and cristobalite, Powder Technol., 232, 2012, 24-30.

**[Ptáč 14] P. Ptáček, F. Frajkorová, F. Šoukal, T. Opravil.**

Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite, Powder Technology, 264,2014, 439-445.

**[Rash 13] A.M. Rashad.**

Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition–A comprehensive overview, Construct Build Mater, 41, 2013, 303-318.

**[Repa 12] M. Repacholi.**

Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods, Springer Science & Business Media, 2012.

**[Reza 97] H. Rezaie, W.M. Rainforth, W.E. Lee.**

Mullite evolution in ceramics derived from kaolinite, kaolinite with added  $\alpha$ -alumina and sol–gel precursors, Br. Ceram. Trans., 96 (5), 1997, 181-187.

**[Roch 90] J.Rocha, J. Klinowski.**

Solid-state NMR studies of the structure and reactivity of metakaolinite. Angew. Chem. Int. Ed., 29 (5), 1990, 553–554.

**[Scha 17] R.A. Schankoski, R. Pilar, L.R. Prudêncio Jr., R.D. Ferron.**

Evaluation of fresh cement pastes containing quarry by-product powders, *Construct Build Mater*, 133, 2017, 234-242.

**[Schn 94] H. Schneider, K. Okada, J.A. Pask.**

Mullite and Mullite Ceramics (1 edition), John Wiley & Sons (1994), ISBN: 978-0471942498.

**[Soro 13] N. S. Soro.**

Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la Kaolinite, thèse de doctorat ,université de Limoges,2013.

**[Temu 99] J. Temuujin, K. Okada, K.J.D. MacKenzie, T.S. Jadambaa.**

The effect of water vapour atmospheres on the thermal transformation of kaolinite investigated by XRD, FTIR and solid state MAS NMR, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 1999, 105–112.

**[Thai 08] Thair Al-Ani, Olli Sarapää.**

Physical-chemical Properties and Industrial Uses Clay and clay mineralogy, geologian tutkuskeskus, espoo, Finland, 2008.

**[Toso 06] S. Tosoni, K. Doll, P. Ugliengo.**

Hydrogen bond in layered materials: structural and vibrational properties of kaolinite by a periodic B3LYP approach. *ChemInform* 37 (27), 2006, 2135–2143.

**[Veld 92] B. Velde.**

Introduction to Clay Minerals, Chapman and Hall, London,1992, 195.

**[Veld 95] B. Velde.**

Composition and mineralogy of clay minerals, in Velde, B., ed., *Origin and mineralogy of clays*. New York, Springer-Verlag,1995, 8-42.

**[Vizc 05] C. Vizcayno, R. Castelló, I. Ranz, B. Calvo.**

Some physico-chemical alterations caused by mechanochemical treatments in kaolinites of different structural order, *Thermochimica Acta*, 428, 2005, 173–183.

**[Wang 00] L.H. Wang, T. Bor Jou.**

The sintering and crystallization of colloidal silica gel, *Mater Lett*, 43 (5–6), 2000, 309-314.

**[Wang 15] X. Wang, Y. Huang, Z. Pan, Y. Wang, C. Liu.**

Theoretical investigation of lead vapor adsorption on kaolinite surfaces with DFT calculations, *Journal of Hazardous Materials*, 295, 2015, 43-54.



**[Weav 89] C.E. Weaver.**

Clays, Muds, and Shales. Elsevier, Amsterdam, 1989.

**[Whit 10] C.E. White, J.L. Provis, T. Proffen, D.P. Riley, J.S. van Deventer.**

Density functional modeling of the local structure of kaolinite subjected to thermal dehydroxylation, *J. Phys. Chem. A.*, 114, 2010, 4988-4996.

**[Wils 87] M. J. Wilson.**

A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy, Chapman and Hall, New York. Chapter1, 1987, 1.

**[Yari 02] S. Yariv.**

Introduction to organo-clay complexes and interactions. In: *Organo-Clay Complexes and Interactions*. Yariv, S. & Cross, H. (Eds.). Marcel Dekker, Inc. New York, 2002.

**[Yous 21] Md. Yousuf Gazi, S.I Apu, N. Sharmili, Md. Zillur Rahman.**

Origin and characterization of clay deposits in the Dupi Tila Formation of the Bengal Basin, Bangladesh, *Solid Earth Sciences*, 6 (3), 2021, 313-327.

**[Yuan 15] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya.**

Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Appl. Clay Sci.*, 112-113, 2015, 75–93.

**[Zhan 07] Z. Zhang.**

Research on Extraction of Alumina and Other Useful Resources from High Aluminium Fly Ash. Northwest University (Ph. D. Thesis), 2007.

**[Zhan 15] S. Zhang, X. Ou, Y. Qiang, J. Niu, S. Komarneni.**

Thermal decomposition behavior and de-intercalation mechanism of acetamide intercalated into kaolinite by thermoanalytical techniques, *Applied Clay Science*, 114, 2015, 309-314.

**Chapitre II**  
**Système alumine-silice.**

## Sommaire

Chapitre II. Système alumine-silice .....	33
Introduction.....	33
II.1. Système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	33
II.2. Mullite .....	34
II.2.1. Structure de la mullite .....	36
II.2.2. Morphologie des cristaux de la mullite .....	38
II.2.3. Mécanisme de formation de la mullite aciculaire .....	39
II.2.4. Mullite primaire et mullite secondaire .....	40
II.2.5. Propriétés de la mullite .....	42
II.2.6. Applications de la mullite .....	43
Conclusion .....	44
Références bibliographiques.....	44

## Chapitre II. Système alumine-silice

### Introduction

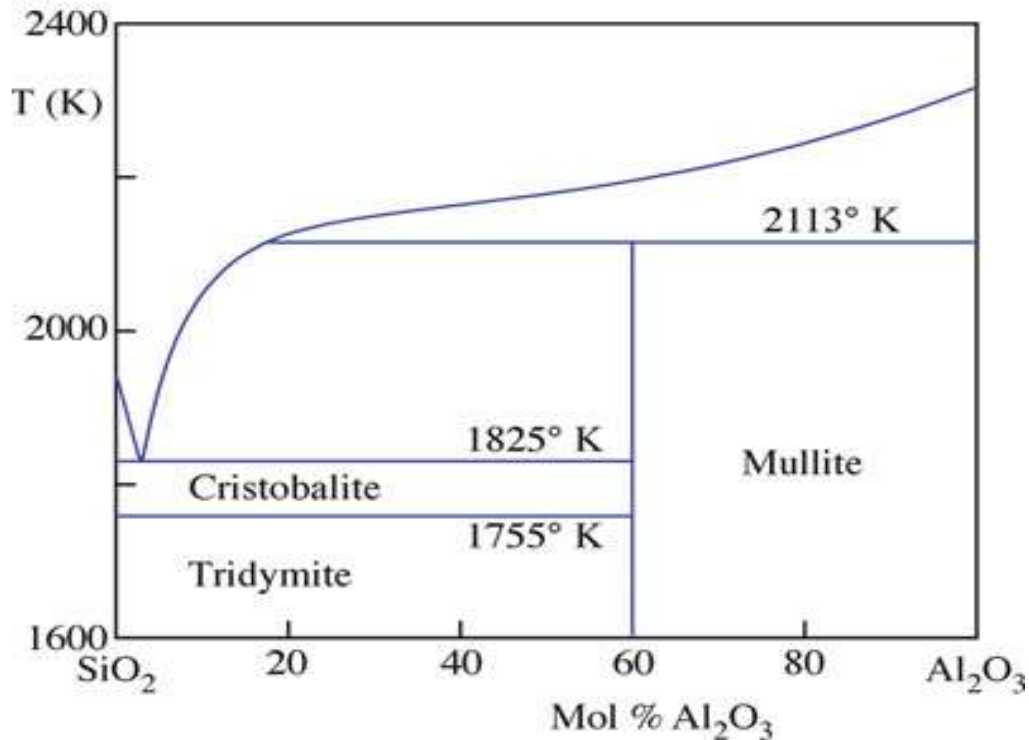
Le présent chapitre rassemble le système alumine-silice et les transformations qui peuvent avoir lieu de l'ambiante jusqu'à des températures supérieures à 1800 °C. La mullite, le composé le plus stable sous pression atmosphérique normale dans le système alumine-silice, est abordée. La structure, la morphologie des cristaux de la mullite ainsi que le mécanisme de formation de la mullite aciculaire et la mullite primaire et secondaire sont décrits, les propriétés et les applications traditionnelles et techniques sont aussi exposées.

### II.1. Système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les diagrammes de phases peuvent être décrits comme une carte des phases d'équilibre associées à diverses combinaisons de température, de pression et de composition. Comprendre le diagramme de phases d'un système donné est très utile pour comprendre les processus de solidification, la caractérisation des composés et des phases, et pour comprendre les réactions chimiques impliquant plusieurs composants à différentes températures, les diagrammes de phases sont l'une des sources d'informations les plus importantes pour le développement des matériaux céramiques. L'alumine et la silice sont des composants de nombreuses céramiques commerciales et de minéraux importants. Le diagramme d'équilibre alumine-silice est présenté dans la **figure II.1**, il illustre la composition en pourcentage molaire et la température en kelvin.

Shepherd et al. [**Shep -09**] et Bowen et Greig [**Bowe 24**] ont publié le tout premier diagramme de phase d'équilibre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Les résultats obtenus par Bowen et Greig sur la sillimanite et un mélange d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{SiO}_2$  avec un rapport de 1:1, lorsqu'il est cuit à haute température et refroidi lentement, des cristaux de corindon se sont formés. Cependant, dans des études ultérieures sur les phases dans le système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , la mullite 3:2 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\ 2\text{SiO}_2$ ) est formée. En outre, comme on peut le voir sur le diagramme d'équilibre de la **figure II.1**, il y a deux points eutectiques dans le système : l'un entre la cristobalite et la mullite à ~1868,15 K (1595 °C) et l'autre entre la mullite et le corindon à ~ 2113 K (1840 °C). Comme on peut le voir sur le diagramme, la mullite prend une quantité limitée d'alumine en solution solide. En effet, même dans le domaine limité des solutions solides, la mullite 3:2 est une phase constituée d'alumine et de silice de composition  $3\text{Al}_2\text{O}_3\ 2\text{SiO}_2$  avec 72 % en poids d'alumine, tandis que la mullite 2:1 correspond à la formule  $2\text{Al}_2\text{O}_3\ \text{SiO}_2$  avec 78 % en poids d'alumine. Dans les échantillons préparés avec de l'alumine et du quartz avec un rapport de 3:2, des agrégats homogènes de cristaux de mullite ont été obtenus à toutes les températures jusqu'à 2083 K (1810

°C) (température où la fusion de mullite a commencé). Un léger excès de silice a provoqué la formation d'une petite quantité de cristobalite en dessous de 1818 K (1545 °C) et d'une petite quantité de verre (à partir de la phase liquide) au-dessus de 1818 K (1545 °C).



**Figure II.1** : Diagramme de phase du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [Cart 07].

## II.2. Mullite

La mullite est la phase la plus stable dans le système alumine-silice et la plus importante dans la fabrication des céramiques techniques et avancées. Sa formule chimique selon Fischer et al. est la suivante [Fisc 96] :



Où x peut varier entre 0,2 et 0,9 (correspondant à l'intervalle de 55 à 90 % en moles ou de 71 à 96 % en poids d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivement), et où IV et VI représentent respectivement les emplacements tétraédriques et octaédriques de cations dans la structure de la mullite et elle peut s'écrire de la manière suivante :



La valeur de x augmente avec l'augmentation de la température. La forme la plus courante de la mullite est la mullite 3:2 (x = 0,25, correspondant à 72 % en poids d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La

mullite 2 :1 peut également être obtenue dans certains cas et correspond à  $x = 0,4$  [Aksa 91] [Arya 12] [Klar 17].

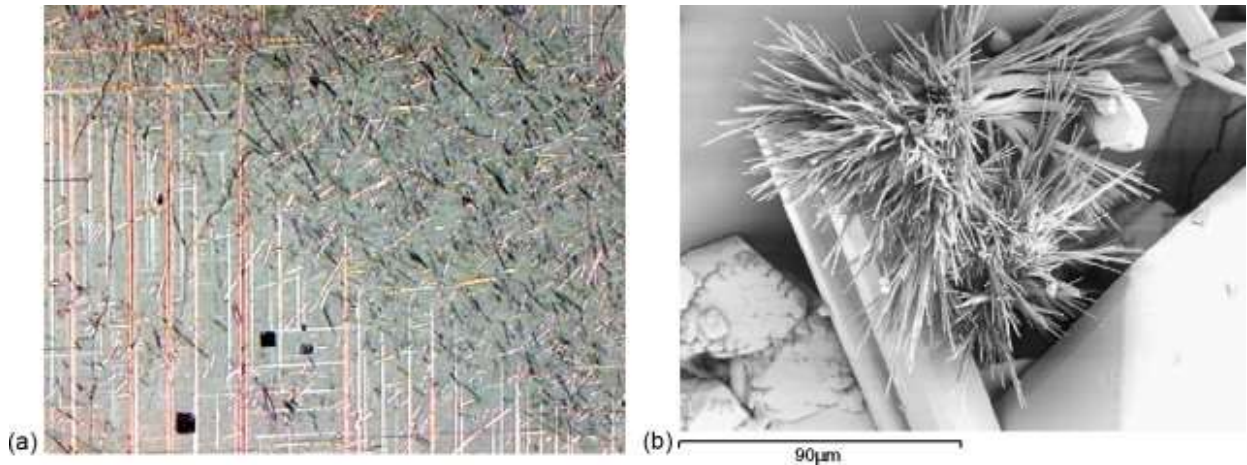
Le terme mullite prend ses origines de l'île de Mull en Écosse où le minéral a été découvert pour la toute première fois par Bowen et Greig en 1924 [Bowe 24], ou ils ont déclaré qu'ils ont découverts des cristaux du composé  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  et ils ont proposés le nom de « mullite, la composition chimique de la mullite a été décrite par ces découvreurs comme suit :



La Mullite a ensuite été introduite comme un nouveau minéral par Foshag en 1924 [Fosh 24]. La mullite naturelle est très rare dans la nature en raison des conditions nécessaires à sa formation qui sont très atypiques et sévères (haute température et basse pression). Les principaux gisements connus sont situés en Ecosse (île de Mull), et en Allemagne (monts Eifel). Dans ces gisements, la mullite résulte des interactions de magma surchauffé avec des sédiments riches en alumine [Schn 08] [Leco 21]. La figure II.2.a illustre une micrographie de la mullite issue de la lave du volcan Ben More (île de Mull, Écosse) ou elle a été décrite pour la première fois dans la nature. La figure II.2.b illustre une image MEB de la forme de la mullite naturelle du gisement monts Eifel en Allemagne. En raison de la rareté des gisements de la mullite naturelle, la plupart des produits à base de mullite sont synthétisés. Les matières premières couramment utilisées pour la fabrication de la mullite synthétisée sont largement abondantes sur terre, à savoir : la bauxite, la cyanite, la silice et les matériaux aluminosilicatés tel que le kaolin, la sillimanite, l'andalousite...etc.

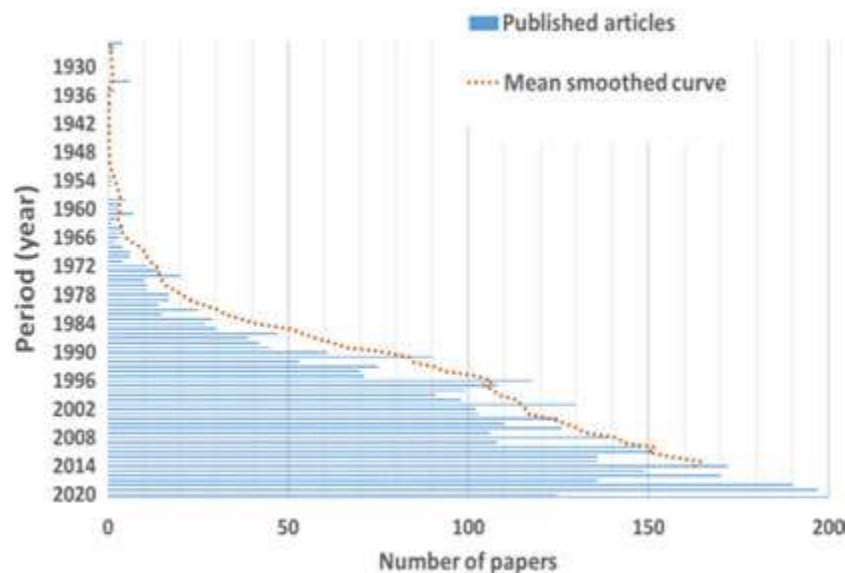
Des techniques telles que le sol gel, l'hydrolyse et la précipitation, le traitement au plasma et le frittage ont été utilisées pour produire de la mullite synthétique et des matériaux à base de mullite. On trouve dans la littérature que la mullite se forme à  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  par la méthode sol-gel en utilisant du nitrate d'aluminium et de l'orthosilicate de tétraéthyle [Zhan 09]. Il a été rapporté que les céramiques à base de mullite à haute résistance étaient préparées par la méthode de pyrolyse par pulvérisation en utilisant du nitrate d'aluminium et du tétraéthoxysilane via un frittage à  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  [Dabb 99]. Il a été rapporté aussi que la mullite était développée par une méthode d'hydrolyse en utilisant de l'isopropoxyde d'aluminium et du tétraéthoxysilane avec un frittage entre  $1000^{\circ}\text{C}$  et  $1300^{\circ}\text{C}$  [Yosh 10]. Néanmoins, la phase finale de la mullite peut être élaborée selon une application ciblée en fonction des matériaux de départ utilisés, du procédé de traitement et de la température de frittage. Le grand intérêt des matériaux en mullite repose sur sa bonne stabilité (choc thermique, corrosion et résistance chimique) et sur le faible

coefficient de dilatation thermique de la mullite qui favorise son utilisation dans les applications à haute température (réfractaire) et de revêtement (protection contre la corrosion et l'oxydation).



**Figure II.2** : (a) : Micrographie en coupe mince de la lave du volcan Ben More (île de Mull, Écosse), où la mullite appairée en minuscules aiguilles envahies par la plagioclase.  
(b) :Micrographie MEB de la mullite naturelle des monts Eifel (Allemagne) [Schn 08].

Au siècle dernier Près de 5000 articles (y compris des articles et des revues, dont 350 articles en libre accès) ont été publiés sur les mullites. La **figure II.3** montre l'évolution du nombre de publications pour chaque année depuis 1920 jusqu'au 2020 [Leco 21].



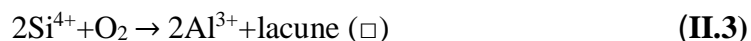
**Figure II.3** : Illustration de l'intérêt croissant pour les mullites à partir du nombre d'articles publiés sur un siècle (de 1920 à 2020) [Leco 21].

### II.2.1. Structure de la mullite

La structure de la mullite a été étudiée par de nombreux chercheurs [Schn 15] [Fisc 05] [Frei 01] [Ange 86]. Elle est de structure orthorhombique, entre 900 °C et 1000 °C, la

cristallisation de la mullite commence, par contre, dans cet intervalle de température. Elle est faiblement cristalline et la phase spinelle coexiste avec elle (visible dans les diffractogrammes des rayons X entre 20° et 30° en 2 $\theta$  (pour un rayonnement Cu K $\alpha$ )). Dans ce cas, il est difficile de l'étudier au début de sa cristallisation, en revanche, entre 1100 °C et 1250 °C la phase spinelle disparaît complètement pour laisser place à un intense pic de mullite hautement cristalline. Le fractionnement du pic de 0,341 nm et 0,338 nm (correspondant respectivement aux plans cristallographiques (120) et (210)) est donc renforcé.

La structure de la mullite est constituée en des chaînes d'octaèdres Al-O légèrement déformés qui sont parallèles à l'axe c de la maille orthorhombique. Ces chaînes sont reliées par des chaînes doubles discontinues de tétraèdres Al-O et Si-O avec des atomes d'aluminium et de silicium distribués de façon aléatoire. Le squelette de la structure de la mullite est constitué de chaînes linéaires d'octaèdres AlO<sub>6</sub> reliés aux bords et renforcés par des tétraèdres TO<sub>4</sub> (T = Si, Al). L'atome d'oxygène de liaison dans ce groupe de structure est généralement désigné par O3 ou Oc, de cela, il existe de types de tétraèdres dans la structure de la mullite appelés (T) et (T\*). Le premier (T) est régulier, tandis que le tétraèdre qui entoure le second (T\*) est déformé du fait de la présence d'un atome d'oxygène O\* commun pour les trois tétraèdres. Cependant, certains des ions Si sont remplacés par Al selon l'équation (1) :



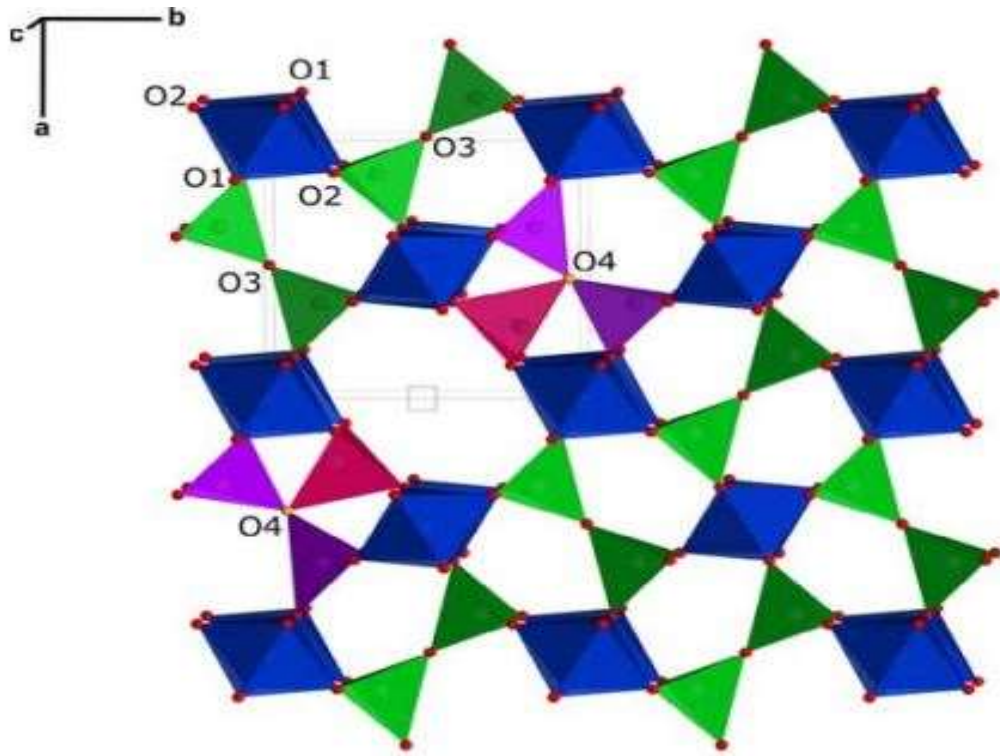
L'excès d'Al sur les sites tétraédriques est compensé par l'introduction de lacune d'oxygène au sites O3 selon l'équation 1, La formation d'une lacune d'oxygène à la position de l'atome d'oxygène de liaison conduit à la contraction de la chaîne de tétraèdres (Al, Si) O<sub>4</sub> voisins et la formation d'un pont Al-O.

La structure cristalline de la mullite 3:2 (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) est orthorhombique avec le groupe spatial Pbam et les dimensions des mailles unitaires a= 7,533 Å, b= 7,686 et c= 2,8864 Å (composition stœchiométrique), tandis que la mullite cristalline 2:1 à des dimensions des mailles unitaires a= 7.588 Å, b= 7.688 Å et c= 2.8895 Å [Schn 08]. Le changement de stœchiométrie 2:1 à 3:2 est obtenu par le départ d'un atome d'oxygène en position O3 qui relie deux unités tétraédriques.

La **figure II.4** présente la structure cristalline de la mullite, avec une substitution partielle de Si<sup>4+</sup> par Al<sup>3+</sup>, deux tétraèdres TO<sub>4</sub> se déplacent vers de nouvelles positions T\*, ce qui a nécessité la formation de lacunes d'oxygène sur le site O3 et va créer un nouveau site légèrement déformé en raison de déplacement de l'atome d'oxygène commun de la position O3



à la position O4, composé d'un groupe T\*O4 (bordeaux) et de deux groupes TO4 (violet) reliés par un atome d'oxygène O4 (jaune).

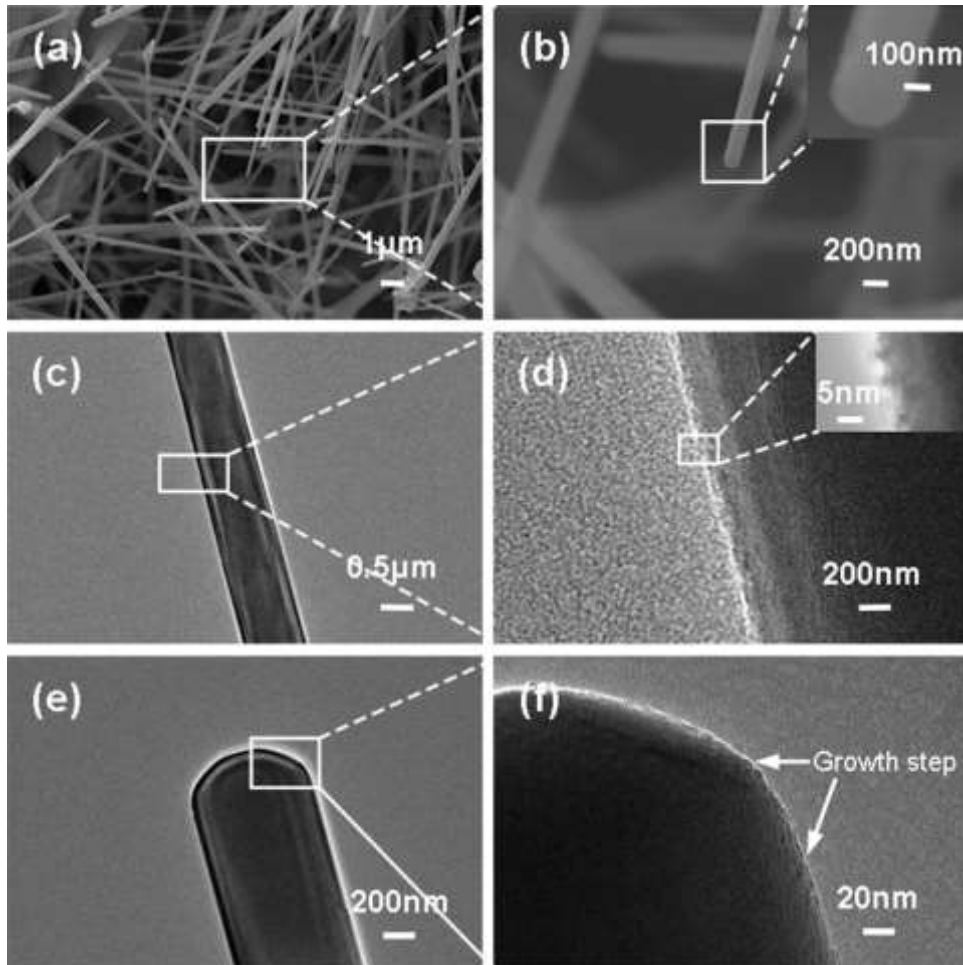


**Figure II.4 :** Représentation de la structure cristalline de la mullite projeté le long de l'axe c. tétraèdres (bleu), octaèdres (vert).

### II.2.2. Morphologie des cristaux de la mullite

Les cristaux de mullite ont diverses morphologies, elle se présente sous une forme granuleuse [Ren 15], feuilletée [Lian 16], cylindrique et aciculaire [Chen 17] [Lü 14]. Toutes ces morphologies ont des performances et des applications différentes, Parmi eux, les cristaux aciculaires de mullite ont attiré de plus en plus l'attention ces dernières années en raison de leurs rapports d'aspect et de leurs résistances élevées. Ils peuvent être utilisés comme renforts de composites à base de céramique en empêchant la propagation de microfissures [Cao 14] [Zhan 16] [Bocc 05], ou être utilisées comme céramiques poreuses avec une porosité et une efficacité de filtration élevées en formant des structures de réseau imbriquées [Hsiu 13]. Ces dernières années, des cristaux aciculaires de mullite ont été préparés par divers méthode tel que des sels fondus [Zhan 10], transport en phase vapeur [Pyzi 08] ou la méthode sol-gel [Torre 06]. Cependant, la plupart des matières premières utilisées dans ces méthodes sont coûteuses ou leurs processus sont compliqués. Ainsi, il est d'une grande importance d'explorer davantage de

matières premières disponibles et des méthodes simples pour les fabriquer tel que les argiles. Certains travaux ont proposés que le silicate liquide contribue à la formation de la mullite aciculaire en favorisant la diffusion atomique [Hou 16], [Chen 08]. Il est nécessaire d'ajouter de l'oxyde d'aluminium, qui est à la fois un précurseur pour favoriser la nucléation hétérogène et à la fonction de réagir avec la silice pour former de la mullite grains aciculaires [Bell 21]. La **figure II.5** présente les images MEB et MET d'un grain de mullite aciculaire.



**Figure II.5** : Images MEB et MET de mullite aciculaire préparée avec de la cyanite et de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ . (a) : Image MEB de la mullite aciculaire, (b) : Une image à fort grossissement de l'image (a), (c) : image MET de la paroi latérale de la mullite aciculaire, (d) : une image à grossissement élevé de (c), (e) : image TEM de la pointe un grain de la mullite aciculaire, (f) : une image à grossissement élevé de (e) [Guo 18].

### II.2.3. Mécanisme de formation de la mullite aciculaire

La mullite aciculaire peut prendre forme par différents mécanismes. Parmi eux, l'interdiffusion à l'état solide entre la silice et l'alumine et la dissolution de l'alumine dans le verre riche en silice contenant des impuretés par précipitation ultérieure. La dissolution de

l'alumine dans le liquide eutectique métastable formé à une température  $\geq 1500$  °C et la précipitation subséquente [Chen 00] [Char 18]. La mullite aciculaire peut se former aussi directement à partir d'argile et d'alumine par pyrolyse (en présence de SiF<sub>4</sub> gazeux) grâce à un mécanisme de transport de vapeur assisté par SiF<sub>4</sub>. Il convient de noter que dans les recherches de Pyzik et al. [Pyzi 08] ont observé une augmentation considérable du taux de conversion de mullite aciculaire : 96 % du matériau a été converti après 30 min en présence de SiF<sub>4</sub>. Alors que seulement 20 % de mullite aciculaire a été produite dans un échantillon fritté à l'air. La formation de la mullite aciculaire de plusieurs centaines de microns de longueur et d'environ 1 µm de largeur peut être synthétisée aussi à partir de mélanges de silice et de silicium dans un réacteur tubulaire en alumine sous un flux d'hydrogène et de tétrafluorure de carbone gazeux [Choi 02].

#### II.2.4. Mullite primaire et mullite secondaire

La mullite primaire peut prendre forme dans un système d'argile pendant le traitement thermique, à partir d'une phase liquide riche en silice et en alumine vers 1000°C. La formation de la mullite primaire est complète vers 1200 °C. La mullite secondaire peut être obtenue avec divers procédés d'élaboration et avec différents précurseurs comme reportée dans la section précédente. La **figure II.6** de Tarvornpanich [Tarv 07] montre la microstructure d'une argile kaolinitique (ECC International Ltd. Cornwall, UK) contenant 2,98 % en poids de K<sub>2</sub>O, 0,27 % en poids de Na<sub>2</sub>O, 0,1 % en poids de CaO et 0,28 % en poids MgO comme impuretés, frittée pendant 3h à 1200 ° C révélant qu'elle contient de la mullite primaire et de la mullite secondaire. La composition chimique EDS des **figure II.6b** des deux types de mullite est différente. Les cristaux en forme d'écaillés sont plus élevés en Al mais plus faibles en K par rapport à ceux en forme de bâtonnets. Cette différence de forme s'explique par la formation de mullite primaire dans des zones riches en argile et la formation de mullite secondaire en bâtonnets dans la zone contenant des impuretés telles que la muscovite et le K-feldspath, qui est la source de potassium et peut agir comme fondant pour faciliter la formation de liquide lors de la cuisson, permettant la cristallisation de cristaux plus longs. L'EDS révèle également que La mullite primaire contient plus d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que la mullite secondaire ce qui correspond que la mullite primaire est de la mullite 2:1 alors que la mullite secondaire est plus riches en silice dans les régions pénétrées par le flux où un liquide d'aluminosilicate fluide est disponible et est donc de la mullite 3:2.

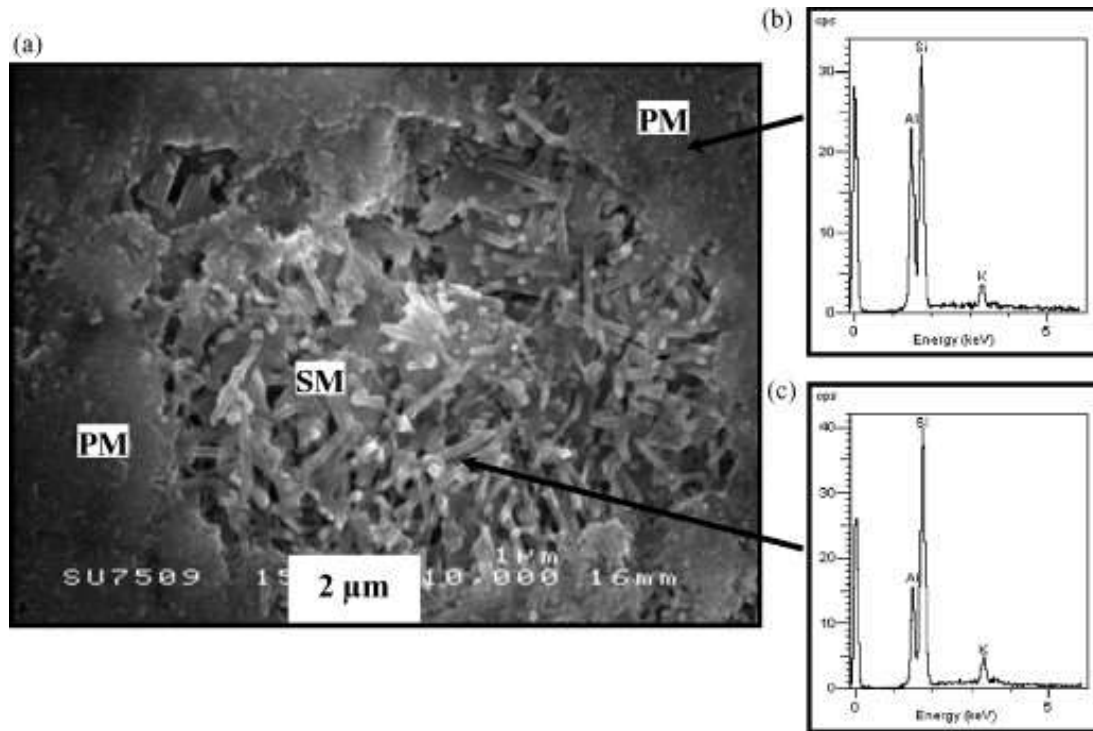
La mullite secondaire formée d'un mécanisme de précipitation peut avoir un paramètre de réseau de l'axe b du cristal de mullite secondaire d'environ 9,662 Å, ce qui est un peu plus grand que la valeur théorique du cristal de mullite (JCPD-15-7066) [Chen 04], Chen et al.

[Chen 03] ont également souligné que la déformation de la structure cristalline de la mullite secondaire est plus importante que celle de la mullite primaire pendant la formation des cristaux.

Dans les recherches de Zhang et al [Zhan 13], la mullite secondaire est formée à partir de la cyanite qui entre 1100°C et 1300°C produit de la mullite et la cristobalite. En augmentant encore la température, la cristobalite se transforme en phase liquide, et le SiO<sub>2</sub> dans la phase liquide a réagi avec les particules d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour produire de la mullite secondaire. Il existe également une tendance à passer de la mullite de 2:1 à 3:2 avec l'augmentation de la température, probablement en raison de la perte d'alumine ou du gain de silice de la matrice de verre d'aluminosilicate.

Vieira et Ramos [Viei 07] ont étudié la cinétique de mullitisation à partir de déchets riches en silice et en alumine en utilisant la dilatométrie différentielle, et ils ont rapporté que les énergies d'activation non isothermes pour la formation de la mullite primaire et de la mullite secondaire sont respectivement de 431 et 454 kJ/mol.

Iqbal et Lee [Iqba 00] ont défini trois types distincts de mullite évoluant dans des microstructures céramiques à base d'argile. La mullite de type I (MI) est la mullite primaire cubique à l'échelle nanométrique <0,1 µm dérivée des reliques d'argile. Les reliques d'argile pénétrées par le feldspath contiennent de la mullite secondaire allongée de type II (MII) avec une longueur de <1 µm et aussi occasionnellement des aiguilles de mullite tertiaire de type III (MIII) allongées très aciculaires jusqu'à 20 µm de longueur.



**Figure II.6 :** Image MEB de pastille de kaolin en coupe transversale, frittées pendant 3 h à 1200 °C. (a) Particules de mullite ; (b et c) EDS de la mullite primaire (PM) et de la mullite secondaire (SM). [Tarv 07].

### II.2.5. Propriétés de la mullite

Les caractéristiques de la mullite à température ambiante sont influencées par la granulométrie des précurseurs, la présence de phase amorphe, la présence de pores et les impuretés présentes. La teneur en alumine dans la mullite et l'incorporation de cations étrangers dans la structure de la mullite pourrait améliorer significativement ses propriétés mécaniques. Ces céramiques sont communément considérées comme des matériaux fragiles, en raison de leurs liaisons ioniques et covalentes [Send 94]. La mullite renforcée, avec l'introduction d'une seconde phase aux particules de dureté élevée et d'aspérité à une pression de contact élevée, à base d'oxyde et de carbure tels que TiC [Ghah 15], SiC [Gao 02], Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Dera 18] et ZrO<sub>2</sub> [Khor 03], frittés par des techniques de frittage rapide, ont montré une amélioration significative des propriétés mécaniques et tribologique des mullite monolithiques. Ces particules de renforcement agissent comme une barrière contre la croissance des fissures et diminuent la croissance des grains de la matrice pendant le processus de frittage [Ghah 15].

La mullite est largement utilisée dans l'isolation thermique et électrique grâce à leurs propriétés thermiques et électriques élevées [Harp 93] [Shac 16] (tableau II.1). Kalemantas, et al. [Kale 18] et Zhang et al. [Zhan 20] ont préparés de la mullite poreuse pour des applications

dans l'isolation thermique, et il a été conclu que le matériau présentait une faible conductivité thermique et est adapté aux applications dans le domaine de l'isolation thermique.

L'intérêt de la mullite réside dans ses excellentes propriétés à haute température telles qu'une stabilité thermique élevée même dans des environnements oxydants, un faible coefficient de dilatation thermique et une conductivité thermique qui améliore la résistance aux chocs thermiques (**tableau II.1**). Elle présente aussi un faible taux de fluage [**Schn 15**]. Les propriétés optiques ou les exigences de transparence de la mullite sont atteintes lorsque la taille du cristal est beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente. Lorsque toutes les phases cristallines et la phase vitreuse résiduelle ont des indices de réfraction étroitement proches [**Dacu 07**] [**Hame 12**]. Le **tableau II.1** résume certaines propriétés de la mullite :

Propriétés	Mullite 3 :2
Température de fusion (°C)	1810
Densité spécifique (g/cm <sup>3</sup> )	3,16
Module d'élasticité (GPa)	150
Dureté (GPa)	6 – 7,5
Ténacité à la rupture (K <sub>Ic</sub> )	2,5±0,5
Résistance à la flexion (MPa)	186
Module de rupture (MPa)	160
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> /K)	3.7–5.3
Conductivité thermique (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	4–6.7
Constante diélectrique (ε) à 1 MHz	5.4–6.8
Perte diélectrique (Tanδ) à 1 MHz	0.003
Transmission optique (%)	70-80

**Tableau 1** : Propriétés de la mullite [**Lee 08**] [**Schn 08**] [**Kind 10**] [**Sark 16**].

### II.2.6. Applications de la mullite

Les céramiques à base de mullite trouvent diverses applications, cela inclue les produits techniques traditionnels tels que la porcelaine, la vaisselle et les réfractaires. Avec leurs faibles coûts de fabrication et leurs propriétés très intéressantes, elles ont trouvé une place non négligeable dans les applications industrielles en tant que céramique avancée, tels que les moteurs à turbine, les écrans thermiques, les échangeurs de chaleur, les filtres, les convertisseurs catalytiques, les substrats et les composants pour les systèmes optiques.

## Conclusion

La mullite est très rare à l'état de minéral naturel, et peut être synthétisée et obtenue à partir de matières premières disponibles telles que la kaolinite, la sillimanite, la cyanite ou l'andalousite. Etant donné que la mullite est l'unique composé cristallin stable dans le diagramme de phase alumine-silice sous pression atmosphérique normale. Elle est considérée comme un constituant important largement utilisé dans la fabrication des pièces céramiques industrielles pour ces excellentes nombreuses propriétés.

## Références bibliographiques

**[Aksa 91] I.A. Aksay, D.M. Dabbs, M. Sarikaya.**

Mullite for structural, electronic, and optical applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 1991, 2343–2358.

**[Ange 86] R.J. Angel, C.T. Prewitt.**

Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure. *Am. Mineral.*, 71, 1986, 1476–1482.

**[Arya 12] S. Aryal, P. Rulis, W. Ching.**

Mechanical properties and electronic structure of mullite phases using first-principles modeling. *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 2012, 2075–2088.

**[Bell 21] M.L. Bella, M. Hamidouche, L. Gremillard.**

Preparation of mullite-alumina composite by reaction sintering between Algerian kaolin and amorphous aluminum hydroxide, *Ceramics International*, 47 (11), 2021, 16208-16220.

**[Bocc 05] A.R. Boccaccini, S. Atiq, D.N. Boccaccini, I. Dlouhy, C. Kaya.**

Fracture behaviour of mullite fibre reinforced-mullite matrix composites under quasi-static and ballistic impact loading, *Compos. Sci. Technol.*, 65 (2), 2005, 325-333.

**[Bowe 24] N.L. Bowen, J.W. Greig.**

The system:  $Al_2O_3.SiO_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 7, 1924, 238–254.

**[Cao 14] J. Cao, X. Dong, L. Li, Y. Dong, S. Hampshire.**

Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34 (13), 2014, 3181-3194.

**[Cart 07] C.B. Carter, M.G. Norton.**

*Ceramic Materials: Science and Engineering*, second edition, Springer, 2007.

**[Char 18] F. Chargui, M. Hamidouche, H. Belhouchet, Y. Jorand, R. Doufnoune, G. Fantozzi.**

Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag, *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 57, 2018, 169-177.

**[Chen 00] C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan.**

Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2000, 2519-2525.

**[Chen 03] Y.F. Chen, M.C. Wang, M.H. Hon.**

Transformation kinetics for mullite in kaolin–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics, *J. Mater. Res.*, 18, 2003, pp. 1355.

**[Chen 04] Y.F. Chen, M.C. Wang, M.H. Hon.**

Kinetics of secondary mullite formation in kaolin–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics, *Scripta Materialia*, 51 (3), 2004, 231-235.

**[Chen 08] G. Chen, Q. Hong, W. Xing, N. Xu.**

Direct preparation of macroporous mullite supports for membranes by in situ reaction sintering, *J. Membr. Sci.*, 318 (1), 2008, 38-44.

**[Chen 17] X. Chen, T. Li, Q. Ren, X. Wu, H. Li, A. Dang, T. Zhao, Y. Shang, Y. Zhang.**

Mullite whisker network reinforced ceramic with high strength and lightweight, *J. Alloy Compd.*, 700, 2017, 37-42.

**[Choi 02] H.J. Choi, J.G. Li.**

Synthesis of mullite whiskers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2002, 481-483.

**[Dabb 99] D.M. Dabbs, N. Yao, I.A. Aksay.**

Nanocomposite mullite/mullite powders by spray pyrolysis, *J. Nanopart. Res.* 1, 1999, 127.

**[Dacu 07] T.B. da Cunha, J.P. Wu, O. Peitl, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, L. Iannucci, A.R. Boccaccini.**

Mechanical properties and impact resistance of a new transparent glass-ceramic, *Adv. Eng. Mater.*, 9 (3), 2007, 191-196.

**[Dera 18] S. M. R. Derakhshandeh, M. Sirati Gohari, E. Karimi Saeidabadi, A. Jam, H. rajaei, A. Fazili, M. Alizadeh, E. Ghasali, AH. Pakseresht, T. Ebadzadeh.**

Comparison of spark plasma and microwave sintering of mullite based composite: /Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reaction, *Ceramics International*, 44 (11), 2018, 13176-13181.



**[Fisc 96] R.X. Fischer, H. Schneider, D. Voll.**

Formation of aluminum rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating. *J. Eur. Ceram. Soc.* 16, 1996, 109–113.

**[Fisc 05] R.X. Fischer, H. Schneider.**

The mullite-type family of crystal structures. in “Mullite”, Schneider, H. & Komarneni, S. eds. Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 1–46.

**[Fosh 24] W.F Foshag.**

New minerals: new species. *Am. Mineral.*, 9, 1924, 211–212.

**[Frei 01] S. Freimann, S. Rahman.**

Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2001, 2453–2461.

**[Gao 02] L. Gao, X. Jin, H. Kawaoka, T. Sekino, K. Niihara.**

Microstructure and mechanical properties of SiC–mullite nanocomposite prepared by spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering: A*, 334 (1-2), 2002, 262–266.

**[Ghah 15] D. Ghahremani, T. Ebadzadeh, A. Maghsodipour.**

Densification, microstructure and mechanical properties of mullite–TiC composites prepared by spark plasma sintering, *Ceramics International*, 41 (2), 2015, 1957–1962.

**[Guo 18] H. Guo, W. Li.**

Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal types on morphologies, formation mechanisms of mullite and properties of porous mullite ceramics based on kyanite, *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (2), 2018, 679–686.

**[Hame 12] N. Hamedani Golshan, B. Eftekhari Yekta, V.K. Marghussian,**

Crystallization and optical properties of a transparent mullite glass ceramic, *Opt. Mater.*, 34, 2012, 596–599.

**[Harp 93] C.A. Harper.**

*Electronic Materials and Processes Handbook*. New York: McGraw-Hill. 1993.

**[Hou 16] Z. Hou, B. Cui, L. Liu, Q. Liu,**

Effect of the different additives on the fabrication of porous kaolin-based mullite ceramics, *Ceram. Int.*, 42 (15), 2016, 17254–17258.

**[Hsiu 13] C.H.H. siung, A.J. Pyzik, F.D. Carlo, X. Xiao, S.R. Stock, K.T. Faber.**

Microstructure and mechanical properties of acicular mullite. *J Eur Ceram Soc.*, 33(3), 2013, 503–513.

**[Iqba 00] Y. Iqbal, W.E. Lee.**

Microstructural evolution in triaxial porcelain, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (12), 2000, 3121-3127.

**[Kale 18] A. Kalemantas, N. Özey, M.T. Aytakin Aydin.**

Processing of layered porous mullite ceramics. *J. Aust. Ceram. Soc.*, 54, 2018, 545–555.

**[Khor 03] K. A. Khor, L. Yu, Y. Li, Z. L. Dong, Z. Munir.**

Spark plasma reaction sintering of ZrO<sub>2</sub>–mullite composites from plasma spheroidized zircon/alumina powders, *Materials Science and Engineering: A*, 339 (1-2), 2003, 286-296.

**[Kind 10] Kind, M., Martin, H., Stephan, P., et al.**

VDI Heat Atlas. Berlin: Springer-Verlag., 2010.

**[Klar 17] P.B. Klar, N. de la Pinta, G.A. Lopez, I. Etxebarria, T. Breczewski, G. Madariaga.**

Ordered vacancy distribution in 2/1 mullite: A superspace model. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 73, 2017, 377–388.

**[Lee 08] W.E. Lee, G.P. Souza, C.J. McConville, T. Tarvornpanich, , Y. Iqbal.**

Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 2008, 465–471.

**[Leco 21] G. L. Lecomte-Nana, A. Hammas.**

Mullite: Structure and Properties, Editor(s): Michael Pomeroy, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Elsevier, 2021, 59-75.

**[Lian 16] J. Lian, B. Zhu, X. Li, P. Chen, B. Fang.**

Effect of in situ synthesized SiC whiskers and mullite phases on the thermo-mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C refractories, *Ceram. Int.*, 42 (14), 2016, 16266-16273.

**[Lü 14] Q. Lü, X. Dong, Z. Zhu, Y. Dong.**

Environment-oriented low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from coal gangue and bauxite, *J. Hazard. Mater.*, 273 (6), 2014, 136-145.

**[Pyzi 08] A.J. Pyzik, C.S. Todd, C. Han.**

Formation mechanism and microstructure development in acicular mullite ceramics fabricated by controlled decomposition of fluorotopaz, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2) 2008, 383-391.

**[Ren 15] L. Ren, Z. Fu, Y. Wang, F. Zhang, J. Zhang, W. Wang, H. Wang.**

Fabrication of transparent mullite ceramic by spark plasma sintering from powders synthesized via sol-gel process combined with pulse current heating, *Mater. Des.*, 83, 2015, 753-759.

**[Sark 16] R. Sarkar.**

Refractory Technology: Fundamentals and Applications, first ed. Boca. Raton: CRC Press, 2016.

**[Schn 08] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann.**

Structure and properties of mullite—A review, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2), 2008, 329-344.

**[Schn 15] H. Schneider, R.X Fischer, J. Schreuer.**

Mullite: Crystal structure and related properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 98, 2015, 2948–2967.

**[Send 94] T. Senda, M. Saruta, Y. Ochi.**

Tribology of Mullite Ceramics at Elevated Temperatures, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102(6), 1994, 556-561.

**[Shac 16] J.F. Shackelford.**

Introduction to Materials Science for Engineers, eighth ed. London: Pearson, 2016.

**[Shep -09] E.S. Shepherd, G.A. Rankin, F.E. Wright.**

The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia, *Am. J. Sci*, 28, 1909, 293.

**[Tarv 07] T. Tarvornpanich.**

Recycled colourless soda-lime-silica glass as an alternative flux in whitewares. Ph.D. Thesis. University of Sheffield, UK, 2007.

**[Torre 06] F.J. Torres, E.R.D. Sola, J. Alarcón.**

Mechanism of crystallization of fast fired mullite-based glass-ceramic glazes for floor-tiles, *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (21–22), 2006, 2159-2165.

**[Viei 07] S.C. Vieira, A.S. Ramos, M.T. Vieira.**

Mullitization kinetics from silica and alumina rich wastes , *Ceram. Int.*, 33, 2007, 59–66.

**[Yosh 10] K. Yoshida, H. Hyuga, N. Kondo, H. Kita.**

Synthesis of precursor for fibrous mullite powder by alkoxide hydrolysis method, *Mater. Sci. Eng., B* 173 (1-3), 2010, 66-71.

**[Zhan 09] Y. Zhang, Y. Ding, J. Gao, J. Yang.**

Mullite fibers prepared by sol–gel method using polyvinyl butyral, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 2009, 1101.

**[Zhan 10] P. Zhang, J. Liu, H. Du, Z. Li, S. Li, S. Li, R. Xu.**

Molten salt synthesis of mullite whiskers from various alumina precursors, *J. Alloy Compd.*, 491 (1–2), 2010, 447-451.

**[Zhan 13] J. Zhang, H. Wu, S. Zhang, J. Yu, S. Hou.**

Preparation of mullite whiskers and their enhancement effect on ceramic matrix composites, *J. Wuhan Univ. Rechnol.-Mater. Sci. Ed.*, 28 (3), 2013, 471-475.

**[Zhan 16] R. Zhang, C. Ye, X. Hou, S. Li, B. Wang.**

Microstructure and properties of lightweight fibrous porous mullite ceramics prepared by vacuum squeeze moulding technique, *Ceram. Int.*, 42 (13), 2016, 14843-14848.

**[Zhan 20] Y. Zhang, Y. Wu, X. Yang, D. Li, X. Zhang, X. Dong, X. Yao, J. Liu, A. Guo.**

High-strength thermal insulating mullite nanofibrous porous ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 40, 2020, 2090–2096.

**Chapitre III**  
**Les alumines.**

## Sommaire

Chapitre III. Les alumines .....	52
Introduction .....	52
III.1. L'alumine .....	52
III.2. Structure de l'alumine .....	54
III.3. Propriétés de l'alumine .....	55
III.4. Applications de l'alumine .....	56
III.4. Hydroxydes d'aluminium.....	57
III.4.1. La gibbsite .....	57
III.4.2. La bayerite .....	58
III.4.3. La nordstrandite .....	58
III.4.4. La doyléite .....	58
III.4.5. La boehmite .....	58
III.4.6. La diaspore .....	58
III.5. Transformation des hydroxydes en alumine $\alpha$ .....	60
Conclusion .....	61
Références bibliographiques .....	61

## Chapitre III. Les alumines

### Introduction

Les oxydes et hydroxydes d'aluminium sont des produits chimiques très répandus industriellement. La principale utilisation des alumines est la production de l'aluminium, mais elles sont également très employées dans l'industrie des céramiques et des matériaux réfractaires. Pour comprendre la formation des composés alumineux, ce chapitre explique la formation de l'alumine à partir de la bauxite ainsi que ses propriétés et son application, comme il est accentué sur la présentation des hydroxydes d'aluminium et leurs transformations en alumine  $\alpha$ .

### III.1. L'alumine

L'alumine est extraite des minerais de la bauxite et la cryolite sous forme d'hydroxydes d'aluminium en utilisant le procédé Bayer (**figure III.1**). La bauxite est le minerai principal de la production de l'alumine, elle est une argile molle et rouge qui est un mélange impure de gibbsite,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , boehmite, diaspore, et des polymorphes de  $\text{AlO}(\text{OH})$  [Lee 94]. La composition chimique moyenne de la bauxite est de 45 à 60 % en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 10 à 30 % en poids de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , le reste étant de la silice, de la chaux, du dioxyde de titane et de l'eau. Les constituants minéraux typiques et la composition chimique de la bauxite sont présentés dans le **tableau III.1**. Les différents types de bauxite ne se distinguent qu'en fonction de leur composition minéralogique. On les appelle alors bauxite gibbsitique, boehmitique ou diasporique. La bauxite gibbsitique prédomine. Il est géologiquement le plus jeune et est situé très près de la surface du sol (par exemple, les latérites). Les gisements les plus anciens, qui se trouvent principalement en Europe (par exemple, Gardanne en France et Patras en Grèce) et en Asie, contiennent principalement de la boehmite et des diaspores. Ce sont pour la plupart des gisements souterrains.

Oxydes	Compositions chimiques (wt %)	Minéraux
Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	35–65	Gibbsite, boehmite et diaspore
Silice ( $\text{SiO}_2$ )	0,5–10	Quartz, calcédoine, kaolinite
Oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	2–30	Goethite, hématite et sidérite
Oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )	0,5–8	Rutile et anatase
Chaux ( $\text{CaO}$ )	0–5,5	Calcite, magnésite et dolomite

**Tableau III.1** : Minéraux et compositions chimiques constituants de la bauxite [Card 18].

Aujourd'hui, plus de 95 % de l'alumine dans le monde est extraite de la bauxite par le procédé Bayer. La bauxite est d'abord broyée et attaquée avec une solution chaude d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de liqueur de chaux [Graf 11]. Ces conditions permettent de transformer l'alumine hydratée en solution d'aluminate de sodium (**tableau III.2**), tandis que les impuretés restent à l'état solide. Elles sont séparées de la solution d'aluminate par décantation et filtration suivies d'un lavage. Un processus de précipitation est ensuite effectué dans lequel la solution riche en  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  appelée liqueur est précipitée en  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . De fines particules d'hydrate d'alumine sont généralement ajoutées pour amorcer la précipitation des particules d'alumine hydraté pure lorsque la liqueur se refroidit. 90% du trihydrate d'alumine humide récupéré après filtration est recyclé et utilisé comme germe de cristallisation [Card 18]. Les cristaux d'hydroxyde d'aluminium formés sont déshydratés sous vide. Le trihydrate d'alumine obtenu peut être commercialisé tel qu'il est ou il peut être calciné pour former différentes qualités d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Minerais	Réaction de Digestion	Conditions
Bauxitique	$2\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	Pression atmosphérique $135\text{ }^\circ\text{C} < T < 150\text{ }^\circ\text{C}$
Boehmitique	$2\text{AlO}(\text{OH}) + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Pression atmosphérique $205\text{ }^\circ\text{C} < T < 245\text{ }^\circ\text{C}$
Diasporique	$2\text{AlO}(\text{OH}) + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Haute pression (3.5–4 MPa) $T > 250\text{ }^\circ\text{C}$

**Tableau III.2** : Conditions de dissolution pour divers minerais de bauxites.



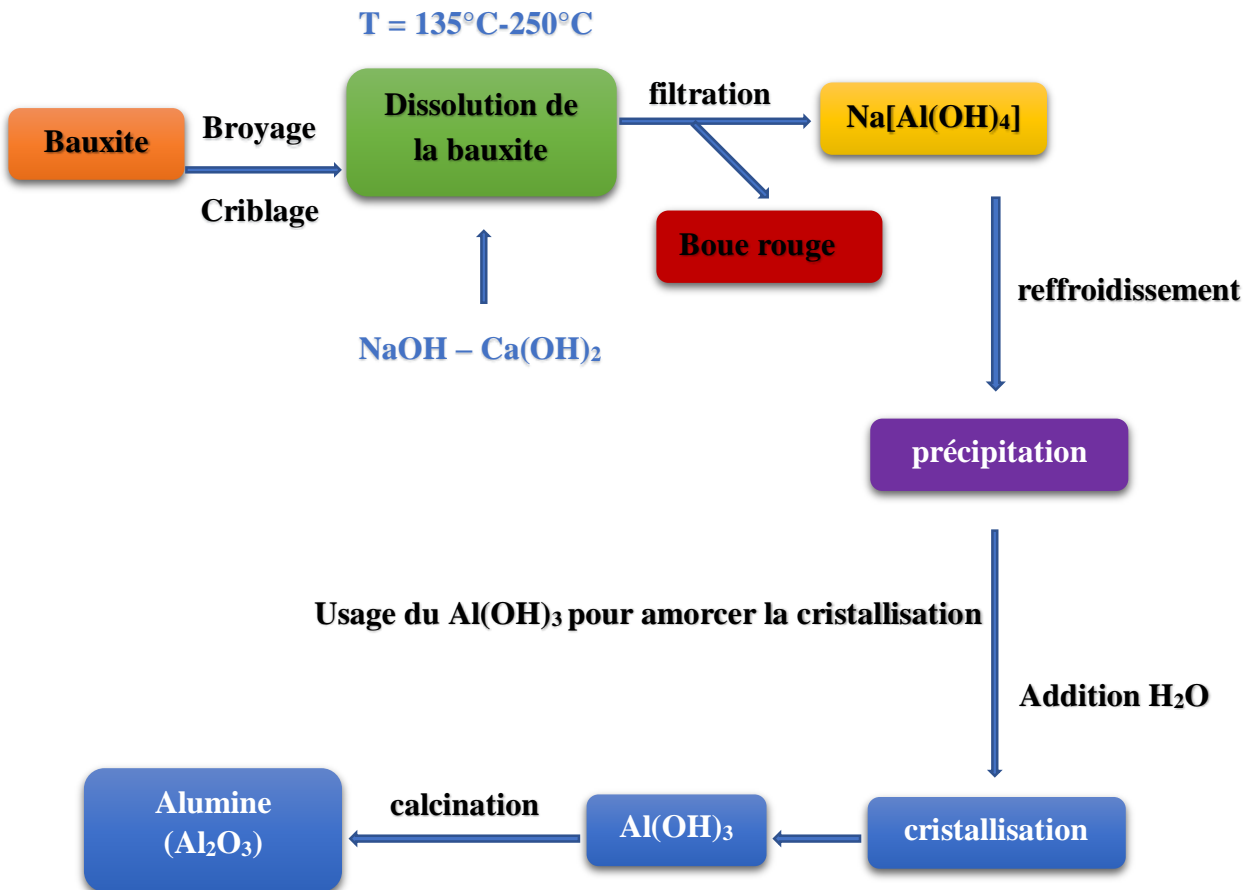
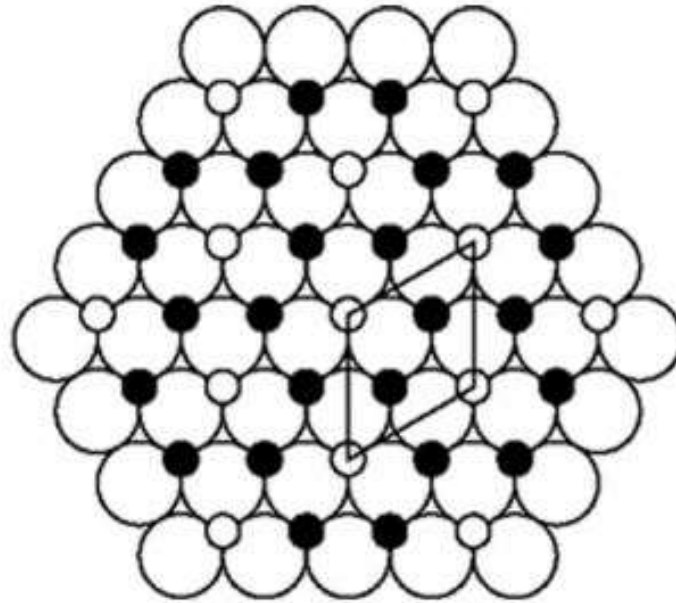


Figure III.1 : Production de l'alumine par le procédé Bayer.

### III.2. Structure de l'alumine

L'alumine existe dans de nombreuses phases cristallines :  $\alpha$ (rhomboédrique),  $\delta$ (monoclinique),  $\gamma$ (cubique),  $\eta$ (cubique),  $\theta$ (monoclinique),  $\kappa$  (orthorhombique), et  $\chi$ (hexagonale), en fonction des conditions de traitement thermique. Cependant, l'alumine  $\alpha$  ou le corindon est la forme la plus thermodynamiquement stable et est donc la plus utilisée dans les matériaux céramiques. L'alumine  $\alpha$  a une structure rhomboédrique ( $a = 4,758$  et  $c = 12,991$ ) (**figure III.2**). La structure peut être considérée comme un réseau hexagonal compact d'atomes  $O^-$  dont les deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des ions  $Al^{3+}$ . Ainsi, chaque ion  $Al^{3+}$  est lié à six atomes  $O^-$  dans un octaèdre déformé. Chacun de ces octaèdres partage une face avec une couche supérieure et une couche inférieure.

La distorsion est causée par la répulsion entre les ions  $Al^{3+}$  dans l'octaèdres partageant les faces. Un tel emballage serré des atomes d'aluminium et d'oxygène au sein de cette structure conduit à ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques.



**Figure III.2** : Structure cristalline de l'alumine  $\alpha$  (○ : aluminium ; ● : oxygène).

### III.3. Propriétés de l'alumine

L'oxyde d'aluminium possède des propriétés utiles telles qu'une température de fusion élevée, une dureté élevée et une résistance mécanique bonne, une bonne résistance à la rupture [Mart 05], une résistance à l'usure et une stabilité chimique. En outre, l'alumine présente une mouillabilité de surface élevée, ce qui entraîne un faible coefficient de frottement. L'alumine est dense (densité spécifique de  $3,97 \text{ g/cm}^3$ ), non poreuse et presque inerte, sa couleur blanche après frittage est causée par la diffusion de la lumière par les pores et les inclusions de phases d'impuretés (par opposition au saphir transparent). Les propriétés physiques de l'alumine telles que la résistance, la résistance à la fatigue et à la rupture dépendent de la taille des grains, de la porosité et de la pureté [Drdl 20]. En outre, l'alumine présente une mouillabilité de surface élevée, ce qui entraîne un faible coefficient de frottement. Le **tableau III.3** rassemble certaines des propriétés mécaniques de l'alumine pure à 99,5 %.

On ce qui concerne les propriétés électriques, et sur la base de la valeur de  $\epsilon_r < 15$ , l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une valeur de permittivité diélectrique  $\epsilon_r = 10$ , est placé dans un groupe de matériaux à faible permittivité diélectrique [Nann 99]. En outre, le saphir a les valeurs les plus faibles de la tangente de perte diélectrique ( $\tan\delta$ ) parmi les substances connues [Penn 99]. En terme de conductivité thermique à température ambiante ( $\lambda$ ), l'alumine a des valeurs plus faibles que le MgO ( $\sim 60 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ) et le BeO ( $230 - 370 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ) [Shin 06], par contre le coefficient de dilatation thermique linéaire de l'alumine est plus élevé que celui des autres matériaux céramiques tels que : les carbures, les nitrures, la mullite et la cordiérite.

Propriétés	Alumine pure 99.5%
Densité	3,97 g/cm <sup>3</sup>
Résistance à la flexion	345 MPa
Module élastique	300 GPa
Module de cisaillement	124 GPa
Coefficient de Poisson	0,21
Résistance à la compression	2100 MPa
Dureté	1000 kg/mm <sup>2</sup>
Ténacité à la rupture	3,5 MPa.m <sup>1/2</sup>

**Tableau III.3** : Propriétés mécaniques d'une alumine pure à 99,5% [Popa 13].

### III.4. Applications de l'alumine

Les applications de l'alumine sont très vastes, ce qui a conduit à citer seulement les applications les plus utilisées. L'alumine monocristalline (le corindon) comme le saphir et le rubis avec des impuretés (Ti, Fe et Cr), qui donnent la coloration (couleurs bleues et rouges), sont utilisés dans la fabrication de bijoux [Coup 96].

L' $\text{Al}_2\text{O}_3$  polycristallin est relativement peu coûteux et est l'une des céramiques les plus couramment utilisées comme matériau réfractaire, support de catalyseur [Kana 07], isolants électriques et thermiques [Meht 21] [Liu 22], composants mécaniques résistants à l'usure [Cyga 20], matériau abrasif pour l'usinage [Wu 21].

En électronique, des substrats diélectriques constitués à la fois d'alumine polycristalline et monocristalline sont utilisés [Qi 12]. L'oxyde d'aluminium est utilisé dans certains matériaux composites comme charge ou matrice (renforcée par exemple par des fibres SiC) [Oste 99]. De plus, l'alumine est biocompatible ce qui lui permet d'être utilisé comme implants, y compris les lentilles oculaires synthétiques [Ruys 19]. En raison de ses caractéristiques mécaniques élevées, de sa faible densité et de sa disponibilité, elle le matériau le plus couramment utilisé dans les armures en céramique [Kris 21].

De plus, l'alumine est utilisée dans la fabrication d'additive dans l'impression 3D des céramiques, pour permettre le développement de structures 3D personnalisées avec des géométries et morphologies très complexes [Chen 19]. La figure III.3 montre divers produits fabriqués à partir d'alumine destinés à différentes applications.



**Figure III.3** : Quelques produits à base d'alumine destinés à différentes utilisations.

### III.4. Hydroxydes d'aluminium

Les hydroxydes d'aluminium cristallins sont composés de six sortes d'hydrates d'alumine : la gibbsite (et/ou l'hydrargillite, nom utilisé en Europe et la gibbsite généralement dans le reste du monde), la bayérite, la nordstrandite, et plus récemment la doyleite découverte en 1985 [Chao 85]. Classées en quatre trihydroxydes d'aluminium avec une composition stœchiométrique :  $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , et la boehmite et la diaspore, classées comme deux oxyhydroxydes d'aluminium de compositions stœchiométriques :  $\text{AlO}(\text{OH}) = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Les principales caractéristiques des hydroxydes d'aluminium sont répertoriées dans le **tableau III.4**. Les phases  $\text{Al}(\text{OH})_3$  les plus étudiées sont :

#### III.4.1. La gibbsite

C'est la phase la plus commune et thermodynamiquement stable parmi les hydroxydes dans les systèmes naturels (composant majeur dans les minerais de bauxite). Structuellement, elle contient des ions  $\text{OH}^-$  dans des couches conséquentes et opposées avec une séquence arrangée comme (AB-BA-AB-BA...) dans la direction perpendiculaire aux couches, cela signifie que les ions  $\text{OH}^-$  des groupes adjacents sont situés directement les uns en face aux autres. (**Figure III.4.a**) [Saal 74].

### III.4.2. La bayerite

Elle Cristallise dans des conditions très basiques lors du traitement des bauxites (procédé Bayer). Ses couches suivent la séquence (AB-AB-AB-AB...), les ions OH<sup>-</sup> d'une couche sont décalés par rapport à la précédente, de sorte que les ions d'une couche tombent dans des espaces entre les hydroxyles des couches voisines (**figure III.4.a**) [Roth 67].

### III.4.3. La nordstrandite

Elle Cristallise lors du vieillissement des précipités dans des conditions légèrement basiques (pH~7,5 - 9). Sa structure suit le modèle de la couche de bayérite, mais avec des groupes hydroxyles situés de manière opposée, donnant ainsi la séquence (AB-BA-BA-AB...) (**figure III.4.a**) [Saal 68].

### III.4.4. La doyléite

Elle a un empilement de couches similaire à celui de la bayérite (**figure III.4.a**), mais les hydroxyles des deux doubles couches consécutives sont situés dans des positions intermédiaires entre celles de la gibbsite et de la nordstrandite [Demi 09].

### III.4.5. La boehmite

Elle Précipite lors de la neutralisation de solutions d'aluminates à température élevée, dans laquelle 2 chaînes à base d'AlOOH sont disposées en un empilement cubique (**figure III.4.a**) [Chri 79].

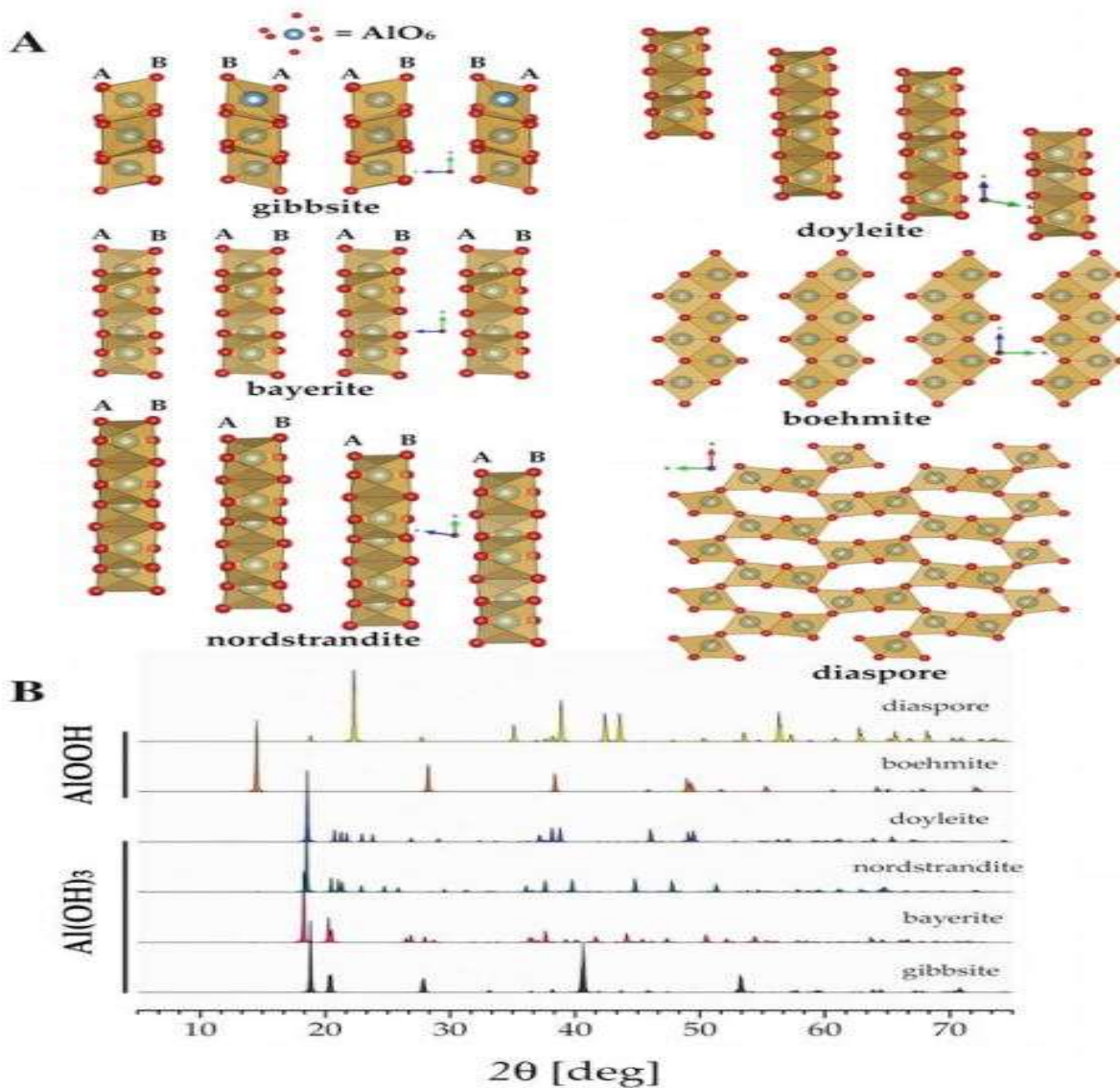
### III.4.6. La diaspore

Dans la diaspore, les 2 chaînes à base d'AlOOH sont disposées dans un empilement hexagonal (**figure III.4.a**) [Busi 58]. Cette phase est généralement trouvée comme le produit de l'altération ou de transformations à haute température [Kell 78].

La réaction de déshydratation du trihydrate d'alumine (Al(OH)<sub>3</sub>) est hautement endothermique, avec une enthalpie spécifique de 1155 kJ · kg<sup>-1</sup>. Le trihydrate perd ~34,6% en poids de sa masse entre 200 et 1200°C. La perte de poids la plus importante se produit entre 250 et 400 °C, et le taux de déshydratation le plus rapide se produit vers 350 °C. La décomposition thermique des hydrates d'alumine lors de la cuisson conduit, selon l'intensité de la cuisson, à la formation de quatre types d'alumines : les alumines calcinées, les alumines tabulaires, les alumines fondues et les alumines de transition.

Phases	Formule chimique	Système cristallin	Densité (g/cm <sup>-3</sup> )
Gibbsite (hydrargilite)	$\alpha$ -Al(OH) <sub>3</sub>	Monoclinique	2,42
Bayérite	$\beta$ -Al(OH) <sub>3</sub>	Monoclinique	2,53
Nordstrandite	$\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub>	Triclinique	2,45
Doyleite	$\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub>	Triclinique	2,48
Boehmite	$\gamma$ -AlO(OH)	Orthorhombique	3,01
Diaspore	$\alpha$ -AlO(OH)	Orthorhombique	3,44

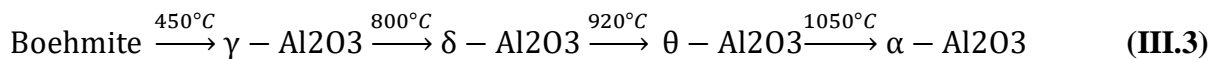
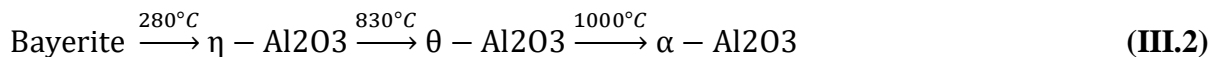
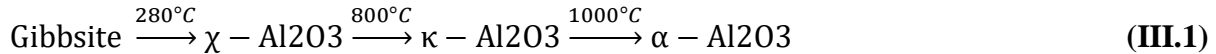
**Tableau III.4 :** Hydrates d'alumine (hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium).



**Tableau III.4 :** (A) : Structures des phases de trihydroxyde et d'oxyhydroxyde d'aluminium dans des représentations octaédriques. (B) : Diagrammes de diffraction simulés des mêmes phases pour la longueur d'onde correspondant à Cu K<sub>α1</sub> [Momm 11].

### III.5. Transformation des hydroxydes en alumine $\alpha$

La famille des alumines de transition comprend toutes les alumines obtenues par décomposition thermique d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes d'aluminium, à l'exception de l'alumine. La séquence de formation des alumines de transition dépend fortement des matières premières, de la manière dont elles se sont formées et des conditions de décomposition comme la température, la vitesse de chauffe et l'humidité relative. Lors de la décomposition thermique des hydrates d'alumine, la perte progressive d'eau d'hydratation conduit à la formation des alumines de transition. Il s'agit d'alumines métastables de structure cristallographique intermédiaire comprise entre celle des hydrates d'alumine et celle de l'alumine  $\alpha$ . En règle générale, chaque hydrate d'alumine intermédiaire présente au moins deux transformations de phases lorsque la température s'élève avant d'atteindre la structure finale de l'alumine  $\alpha$ . Une structure à basse température (300 – 800°C) très désordonnée produite par la perte d'eau d'hydratation donne des formes transitionnelles d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $\delta$  et  $\theta$ ), et une structure bien ordonnée se forme à haute température (1000 – 1300°C) du corindon  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les transitions chimiques et de phase des hydroxydes d'aluminium au corindon sont présentées ci-dessous :



On peut trouver aussi d'autres séquences de transformation, comme par exemple, Stumpf et al [Stum 50] qui ont suggéré les étapes suivantes par lesquelles la transformation thermique de la gibbsite passe par la boehmite  $\rightarrow \chi \rightarrow \gamma \rightarrow \kappa \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ , la bayérite via la boehmite  $\rightarrow \eta \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ . Aussi, dans le cas de la bayerite précipitée à partir des sels de chlorure d'aluminium et de nitrate d'aluminium [Ipek 16]. Il a été montré une série de transformations de la bayerite  $\rightarrow \gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \chi \rightarrow \tau \rightarrow \kappa \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$  [Li 00] [Mato 12],

Les propriétés les plus importantes de toutes les alumines de transition sont leur microporosité intrinsèque et leur surface spécifique élevée, qui peut atteindre 400 m<sup>2</sup>/g. En

raison de leurs surfaces spécifiques élevées, combinées à leurs capacités d'adsorption, les alumines de transition sont capables d'adsorber d'énormes quantités de composés polaires, acides ou basiques, mais l'adsorption n'est pas sélective. Par ailleurs, les alumines de transition sont également très réactives chimiquement. L'adsorption d'acide en milieu aqueux conduit toujours à la dissolution d'une partie de l'alumine puis à l'adsorption du sel qui s'est formé. Enfin, lorsqu'elles subissent une décomposition thermique au-dessus d'une température de 1100 °C, toutes les alumines de transition se transforment de manière irréversible en alumines calcinées ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## Conclusion

L'alumine ou oxyde d'aluminium, est une céramique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec d'autres impuretés. Elle est présente dans d'innombrables roches de gibbsite, bayerite, corindon, diaspore ...etc.

La grande partie de la production de l'alumine est par extraction à partir de la bauxite, suivant le procédé chimique Bayer. L'alumine peut exister sous différentes formes appelées alumines de transition qui se transforment sans exception en corindon ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La forme pure obtenue par calcination à des températures élevées, sa structure est définie par une forme en un empilement hexagonal compact d'atome d'oxygène avec des ions d'aluminium logés dans le tiers des sites octaédriques.

L'alumine est le premier matériau de base utilisé pour la fabrication des céramiques techniques, car c'est un matériau de choix pour ses excellentes propriétés, qui lui confère une large d'application dans une variété de domaines.

## Références bibliographiques

[Busi 58] W.R. Busing, H.A. Levy.

A single crystal neutron diffraction study of diaspore, AlO(OH). Acta Crystallogr., 11, 1958, 798–803.

[Card 18] F. Cardarelli.

Raw Materials for Ceramics, Refractories, and Glasses in Materials Handbook A Concise Desktop Reference, 3rd Edition. 2018, Springer London: London, UK, 893-900.



**[Chao 85] G. Y. Chao, J. Baker, A. P. Sabina, A. C. Roberts.**

Doyleite, a new polymorph of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , and its relationship to bayerite, gibbsite and nordstrandite, *The Canadian Mineralogist*, 23 (1), 1985, 21-28.

**[Chen 19] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He.**

3D printing of ceramics: a review, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 39 (4), 2019, 661-687.

**[Chri 79] G.G. Christoph, C.E. Corbató, D.A. Hofman, R. Tettenhorst.**

The crystal structure of boehmite. *Clay Clay Miner.*, 27, 1979, 81–86.

**[Coup 96] C. Coupry, D. Brissaud.**

Applications in Art, Jewelry and Forensic Science. *Raman Microscopy*, 1996, 421–453.

**[Cyga 20] T. Cygan, M. Petrus, J. Wozniak, S. Cygan, D. Teklińska, M. Kostecki, L. Jaworska, A. Olszyna,**

Mechanical properties and tribological performance of alumina matrix composites reinforced with graphene-family materials, *Ceramics International*, 46 (6), 2020, 7170-7177.

**[Demi 09] R. Demichelis, M. Catti, R. Dovesi.**

Structure and stability of the  $\text{Al}(\text{OH})_3$  polymorphs doyleite and nordstrandite: a quantum mechanical ab initio study with the CRYSTAL06 code. *J Phys Chem C* 113, 2009, 6785–6791.

**[Drdl 20] K. Drdlikova, D. Drdlik, H. Hadraba, R. Klement, K. Maca.**

Optical and mechanical properties of mn-doped transparent alumina and their comparison with selected rare earth and transient metal doped aluminas, *Journal of the European Ceramic Society*, 40 (14), 2020, 4894-4900.

**[Graf 11] M. Grafe, G. Power, C. Klauber.**

Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy*, 108 (1), 2011, 60-79.

**[Ipek 16] M. Ipek, N. Toplan, H. O. Toplan.**

Transformation kinetics of  $\Theta$ - to  $\alpha$ -phase of alumina powders prepared from different alumina salts by chemical processing, *J Therm Anal Calorim.*, 125, 2016, 645–649.

**[Kana 07] T.Kanazawa.**

Catalytic Activity and Sintering Behavior of Precious Metal Particles Located in the Mesoporous Grain Boundary. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, 193–196.

**[Kell 78] W.D. Keller.**

Diaspore recrystallized at low temperature. *Am Mineral.*, 63, 1978, 326–329.

**[Kris 21] S.V. Krishnan, M.M. Ambalam, R. Venkatesan, J. Mayandi, V. Venkatachalapathy.**

Technical review: Improvement of mechanical properties and suitability towards armor applications – Alumina composites, *Ceramics International*, 47, (17), 2021, 23693-23701.

**[Lee 94] W.E. Lee, W.M. Rainforth.**

*Ceramic microstructures: property control by processing*; Springer, 1994.

**[Li 00] J.G. Li, X. Sun.**

Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline  $\alpha$ -alumina powder. *Acta Mater.*, 48, 2000, 3103–12.

**[Liu 22] S. Liu, M. Shah, S. Rao, L. An, M. M. Mohammadi, A. Kumar, S. Ren, M. T. Swihart.**

Flame aerosol synthesis of hollow alumina nanoshells for application in thermal insulation, *Chemical Engineering Journal*, 428, 2022, 131273.

**[Mart 05] W. Martienssen, H. Warlimont.**

*Springer handbook of condensed matter and materials data*; ed., Springer, Berlin, Ch. 3 (2), 2005, 431 – 476.

**[Mato 12] K.A. Matori, L.C. Wah, M. Hashim, I. Ismail , M.H.M Zaid.**

Phase transformations of  $\alpha$ -alumina made from waste aluminum via a precipitation technique. *Int J Mol Sci.*, 13, 2012, 16812–21.

**[Meht 21] N. S. Mehta, S. Dey, M. R. Majhi.**

Electro-mechanical characterization of alumina-based porcelain insulator doped with BaTiO<sub>3</sub> at high temperature with frequency variation, *Materials Chemistry and Physics*, 259, 2021, 124020.

**[Momm 11] K. Momma, F. Izumi.**

VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J Appl Crystallogr.*, 44, 2011, 1272–1276.

**[Nann 99] P. Nanni, M. Viviani, V. Buscaglia.**

Synthesis of dielectric ceramic materials, Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications; ed. by H. S. Nalwa, Academic Press, San Diego, 1, 9, 199, 431.

**[Oste 99] C. P. Ostertag.**

Influence of fiber and grain bridging on crack profiles in SiC fiber-reinforced alumina-matrix composites, *Materials Science and Engineering: A*, 260 (1–2), 1999, 124–131.

**[Penn 99] S. Penn, N. Alford.**

Ceramic dielectrics for microwave applications, Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications; ed. by H. S. Nalwa, Academic Press, San Diego, 2, Ch. 10, 1999, 496.

**[Popa 13] K.C. Popat, T.A. Desai.**

Alumina. *Biomaterials Science*, 2013, 162–166.

**[Qi 12] P. Qi, J. Zhai, X. Yao.**

Microwave dielectric properties of the  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$  thin films on alumina substrate, *Ceramics International*, 38 (1), 2012, 197–200.

**[Roth 67] R. Rothbauer, F. Zigan, H. O'Daniel.**

Verfeinerung der struktur des bayerits,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (in Deutsch), *Z Kristallogr Krist*, 125, 1967, 317–331.

**[Ruys 19] A. Ruys.**

Dental, tissue scaffold, and other specialized biomedical applications of alumina. *Alumina Ceramics*, 2019, 123–137.

**[Saal 68] H. Saalfeld, O. Jarchow.**

Die Kristallstruktur von Nordstrandit,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (in deutsch). *Neues Jahrb Mineral Abh* 109, 1968, 185–191.

**[Saal 74] H. Saalfeld, M. Wedde.**

Refinement of the crystal structure of gibbsite,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . *Z Kristallogr Krist* 139, 1974, 129–135.

**[Shin 06] S. L. Shinde, J. S. Goela.**

High thermal conductivity materials, Springer, New York, 2006, 271.

**[Stum 50] H.C.Stumpf, A.S.Russell, J.W.Newsome, C.M.Tucker.**

Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates - Reaction with 44% Technical Acid., Ind. Eng. Chem., 42 (7), 1950, 1398–1403.

**[Wu 21] B. Wu, B. Zhao, W. Ding, H. Su.**

Investigation of the wear characteristics of microcrystal alumina abrasive wheels during the ultrasonic vibration-assisted grinding of PTMCs, Wear, 477, 2021, 203844.

## **Chapitre IV**

### **Procédés d'élaboration et techniques expérimentales.**

## Sommaire

Chapitre IV. Procédés d'élaboration et techniques expérimentales .....	67
Introduction .....	68
IV -1. Techniques expérimentales utilisées .....	68
IV -1-1. Analyse granulométrique.....	68
IV -1-2. Analyse chimique.....	69
IV -1-3. Analyse minéralogique par DRX.....	70
IV -1-4. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG) .....	71
IV -1-5. Analyse dilatométrique.....	71
IV -1-6. Mesure de la densité absolue et apparente .....	73
IV -1-7. Polissage .....	74
IV -1-8. Dureté, Module de Young et ténacité .....	74
IV -1-9. Essai tribologique.....	78
IV -1-10. Caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	79
IV -1-10-1. Principe.....	79
IV -1-10-2. Préparation des échantillons .....	80
IV -1-10-3. Observation microstructurale .....	80
IV-2. Procédés d'élaboration des nuances .....	80
IV -2-1. Matières de base utilisées .....	80
IV -2-1-1. Kaolin.....	80
IV -2-1-2. Hydroxyde d'aluminium .....	82
IV -2-2. Mise en forme par pressage uniaxial.....	82
IV -2-2-1. Préparation et traitement de la poudre .....	82
IV -2-2-2. Mise en forme .....	84
IV -2-2-3. Densification.....	85
a-Déliantage .....	85
b-Frittage conventionnel.....	86
Conclusion .....	88
Références bibliographiques .....	88

## Chapitre IV. Procédés d'élaboration et techniques expérimentales

### Introduction

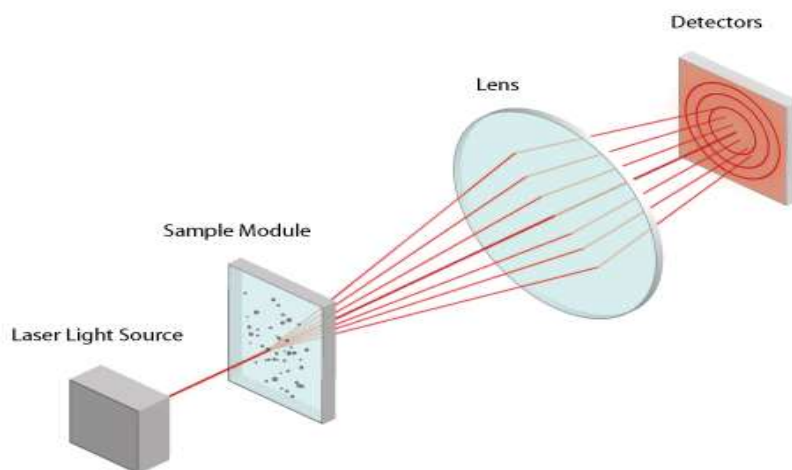
Dans ce chapitre, nous présentons les techniques expérimentales d'analyse et de caractérisation que nous avons employées, ainsi que, les procédés d'élaboration des différentes nuances utilisées. Nous avons procédé à l'analyse des matières premières de départ (kaolins et hydroxyde d'aluminium) en utilisant les analyses thermiques ATD/ATG, dilatométriques, diffraction des rayons X et la fluorescence des rayons X. Les échantillons élaborés dans différentes conditions (compositions chimiques, températures de cuisson, ...) ont été analysés et caractérisés. Nous avons identifié les différentes phases formées selon la température de frittage 1400°C-1600°C, par analyse des spectres DRX. L'observation au microscope électronique à balayage a permis d'analyser la microstructure des échantillons élaborés. L'évolution de la porosité apparente, de la densité apparente et du retrait selon les différentes températures de frittage de chaque mélange ont été étudiés. La caractérisation mécanique a été effectuée en mesurant la dureté Vickers (Hv), le module de Young et la ténacité. Nous avons aussi effectué la caractérisation tribologique. L'ensemble des techniques expérimentales utilisées ont été présentées dans ce chapitre.

### IV -1. Techniques expérimentales utilisées

#### IV -1-1. Analyse granulométrique

Pour l'investigation granulométrique nous avons utilisé un granulomètre laser de type Malvern Mastersizer 2000. Il est associé à une unité de dispersion Malvern Instruments Ltd. Cet analyseur de tailles de particules à diffraction laser est conçu pour mesurer des particules de 0,02 à 2000  $\mu\text{m}$  en utilisant une lumière bleue (LED de longueur d'onde 488,0  $\mu\text{m}$ ) et rouge (He-Ne laser de longueur d'onde 633,8  $\mu\text{m}$ ). Il est muni d'un système de détection à double longueur d'onde et à lentille unique. Son principe (**figure IV.1**) est basé sur la mesure de la variation angulaire de l'intensité de la lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les données relatives à l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction selon la théorie de Mie [**Mie -08**].

Les échantillons à analyser sont prélevés directement pendant le broyage. La suspension à analyser est préalablement soumise pendant 15 minutes aux ultrasons pour Dés-agglomération.



**Figure IV.1** : Schémas montrant les principaux composants d'un granulomètre laser.

#### IV -1-2. Analyse chimique

La détermination des éléments constituant les matériaux de départ a été réalisée par spectrométrie de fluorescence X (Rigaku ZSX Primus IV). Les conditions d'analyse sont les suivantes : la tension d'alimentation est de 4 kV en travaillant avec un tube en rhodium, Son principe est basé sur l'excitation des éléments composant le matériau en utilisant des photons (**figure IV.2**). L'état excité rend les atomes instables qui tendent alors de revenir à leur état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre à lui, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X. Les photons incidents peuvent être diffusés de manière cohérente (diffusion de Rayleigh) sur un électron de la couche interne ou de manière incohérente sur un électron de la couche externe (diffusion Compton). Dans le second cas, la longueur d'onde / énergie du photon diffusé dépend de la longueur d'onde / énergie initiale du photon original et de l'angle de diffusion  $\Theta$ .

$$E' = E/[1 + (1 - \cos \Theta)(E/E_e)] \quad (\text{IV.1})$$

Ou  $E'$  est l'énergie du photon après la diffusion Compton,  $E$  est l'énergie initiale du photon et  $E_e$  est l'énergie équivalente à la masse d'électron.

Le spectre XRF d'un échantillon est un mélange de différentes caractéristiques des rayons X émis par les atomes dans l'échantillon et de composants dispersés cohérents et



incohérents de la source de rayonnement primaire. Dans ce cas, la tâche du spectromètre XRF est de séparer les différentes composantes spectrales, de déterminer leurs intensités et de calculer les concentrations élémentaires. Typiquement, les spectromètres XRF consistent en une source de photons pour l'excitation des rayons X secondaires, un support d'échantillon, une unité de détection de rayons X et une unité d'évaluation de données.

La préparation des échantillons se fait par pressage uniaxial des poudres à analyser sous forme de pastille avec un diamètre de 25 mm et une épaisseur de 7 mm, la méthode XRF est une méthode d'analyse non-destructive.

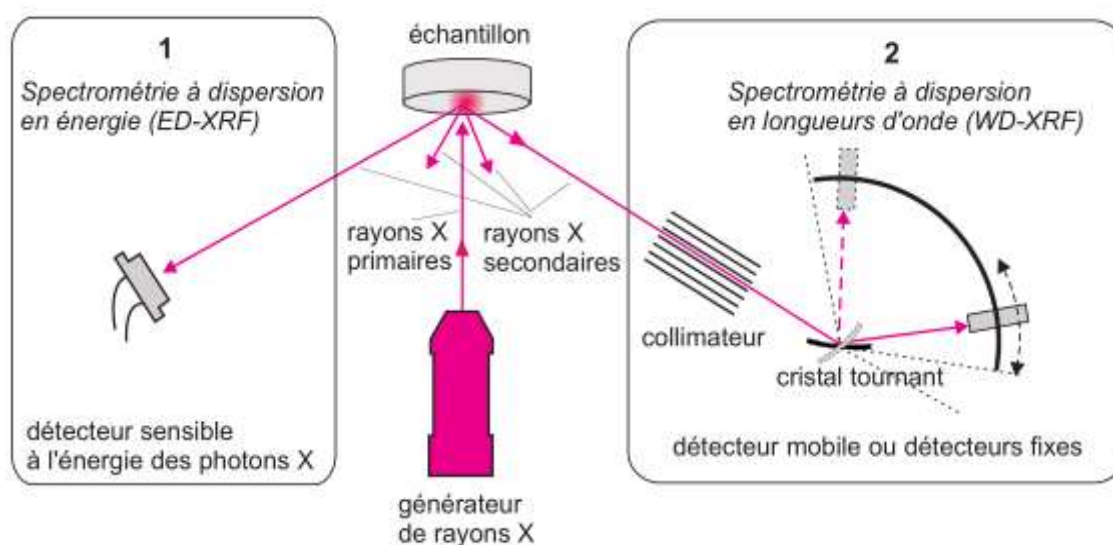


Figure IV.2 : Principe de fonctionnement d'un analyseur XRF.

### IV -1-3. Analyse minéralogique par DRX

Pour déterminer les phases présentes au sein des poudres de départ ainsi que l'identification des phases formées au cours du traitement thermique, nous avons effectué des analyses cristallographiques avec un diffractomètre à rayons X (DRX) de type Bruker D8 Advance. Cet appareil travaille à partir de la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) avec un filtre en nickel (Ni). Les conditions d'analyse sont les suivantes : tension d'alimentation= 40 kV, intensité du courant= 40 mA, domaine de balayage  $2\theta$  compris entre  $5^\circ$  et  $80^\circ$ , pas d'enregistrement=  $0.02^\circ$  et un temps d'exposition= 0.05s/pas et une rotation de 30 tours/min permettant de couvrir toute la surface à irradier. Les diffractogrammes obtenus ont été traités à l'aide du logiciel Eva® (Bruker), à partir des fiches ICDD (International Centre for Diffraction Data) recensées dans le logiciel.

#### **IV -1-4. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermique est une analyse pour suivre la modification d'une propriété d'un échantillon liée à un changement de température imposé. L'échantillon est généralement à l'état de poudre et les transformations apportées se produisent lors du chauffage comprennent une fusion, une transition de phase, une sublimation ou bien une décomposition.

L'Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique en simultanée (ATD / ATG) est une technique utile pour la caractérisation à l'état solide des matériaux argileux. L'ATD / TG combine la mesure d'un changement de masse d'un échantillon en fonction de la température avec la différence de température d'un échantillon par rapport à un matériau de référence inerte en fonction de la température (ATD).

Les données ATD / TG sont dérivées de la réponse de l'échantillon à une demande d'un programme de chauffe (vitesse de chauffe, temps de maintien, température ...).

En ATD, la température de l'échantillon reste constante tout au long d'une transition endothermique, alors que la température de l'échantillon augmente pendant une transition exothermique. Une courbe TG est simultanément acquise, donnant la courbe de changement de masse correspondante. Ces deux informations font une interprétation d'une analyse thermique d'un échantillon plus simple qu'une interprétation avec l'une ou l'autre technique seul.

Les analyses TD/TG ont été effectuées simultanément entre l'ambiante et 1600°C sous un balayage d'air en utilisant un appareillage de marque *SETARAM TGA 92* avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, pour ce faire des creusets en alumine ont été utilisés pour les différentes expérimentations réalisées, Les mêmes conditions expérimentales ont été soigneusement respectées pour tous les échantillons afin de pouvoir exploiter les résultats d'analyses TD/TG des poudres de façon comparative.

#### **IV -1-5. Analyse dilatométrique**

L'analyse dilatométrique est une méthode qui permet de suivre l'évolution dimensionnelle (dilatation, retrait) d'un solide en fonction de la température. Elle permet aussi de connaître le comportement au frittage de compacts crus. Elle révèle aussi des informations sur les transitions de phases dans les céramiques. Elle mesure d'une façon très précise des variations dimensionnelles d'un échantillon chauffé et refroidi à une vitesse fixe [Lu 90].

La variation dimensionnelle au cours du frittage des échantillons a été suivie à l'aide d'un dilatomètre de type *SETARAM TMA 92*, le diagramme schématique du système est présenté dans la **figure IV.3** [Brya 00]. Des échantillons compactés à 200 MPa, ayant une longueur de 3 mm ont été placés sur un porte échantillon en alumine sur lequel vient s'appuyer une tige équipée d'un capteur de déplacement qui capte les variations de longueurs de l'échantillon. Un logiciel permet d'enregistrer la variation de longueur totale de l'échantillon et de l'alumine en même temps, ce qui nécessite une correction de la courbe. Une pré-charge de l'ordre de 5g a été appliquée à l'échantillon pour pouvoir le maintenir en place et en contact avec la tige. L'expérience s'est déroulée avec un balayage d'air. Le cycle thermique choisi est comme suit : une vitesse de montée de 5°/min jusqu'à une température de 1600 °C et un refroidissement avec une vitesse de 5°/min.

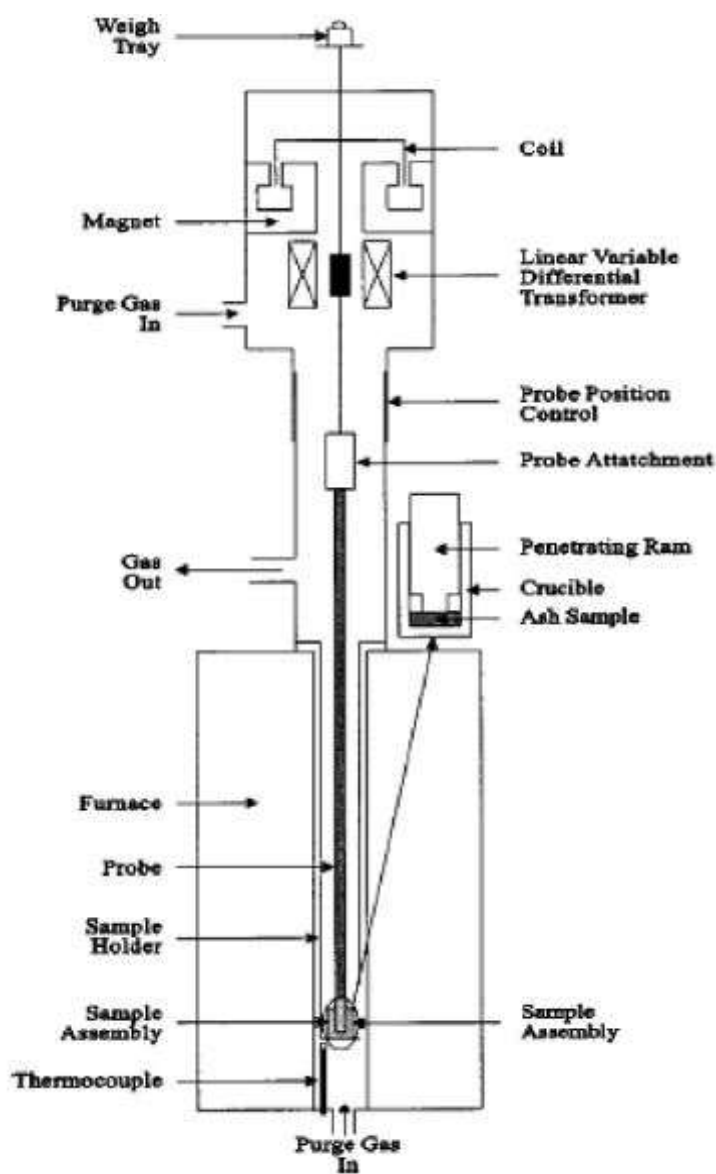


Figure IV.3 : Schémas de principe de l'appareil TMA92 [Brya00].

#### IV -1-6. Mesure de la densité absolue et apparente

La mesure de la densité absolue des poudres été faite avec un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 MICROMERITICS. L'hélium est utilisé à cause de sa taille de l'ordre de l'angström qui fait de lui un gaz pouvant pénétrer rapidement dans les petits pores. Son principe est basé sur la méthode de déplacement des gaz pour mesurer le volume avec précision. Cette technique est utilisée aussi bien pour les poudres que pour les échantillons massifs. Après un étuvage à 110°C pendant 48 heures pour éliminer l'humidité incrustée, l'échantillon est placé dans une cellule de l'appareil, de volume connu, l'hélium de pureté de 99,995% minimum est admis, puis détendu dans un autre volume interne de précision. Les pressions enregistrées lors du remplissage de la cellule de l'échantillon, puis la décharge dans une deuxième cellule vide dite chambre d'expansion, permettent le calcul du volume de l'échantillon en phase solide, une répétition automatique programmable paramétrée de cette procédure à 99 fois est effectuée afin de pouvoir éliminer toute erreur. Pour le calcul du volume des poudres l'application de la loi de Mariotte est nécessaire :

$$V_{ech} = \frac{V_{cel} - V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (\text{IV.2})$$

Le volume de la cellule  $V_{cel}$ , et le volume d'expansion  $V_{exp}$ , sont des constantes données par le constructeur. La détermination du volume de l'échantillon  $V_{ech}$ , permet d'estimer sa densité absolue par division de ce volume sur la masse de l'échantillon.

La densité apparente des échantillons denses est mesurée à partir de la méthode d'Archimède ( ASTM C373 – 88 2006), Elle est calculée selon la formule suivante :

$$\rho = \frac{m_a}{(m_a - m_e)} * D_{eau} \quad (\text{IV.3})$$

Où :

- $m_a$  est la masse de l'échantillon à l'air (à sec).
- $m_e$  est le poids de l'échantillon soumis à la poussée d'Archimède.
- $D_{eau}$  est la densité de l'eau à la température de l'essai.

#### IV -1-7. Polissage

Le polissage est une étape prépondérante est très nécessaire pour avoir un état de surface impeccable qui va être d'une importance cruciale pour pouvoir optimiser les résultats suivant les essais mécaniques, pour cela nous avons utilisé une polisseuse de marque *BUEHLER automet 250*, le polissage a été adapté selon notre type d'échantillon, il a été fait en deux partis, la première et de polir les échantillons avec 3 disques diamantés ( $\Phi 200\text{mm}$ ) :

- un premier disque P80 ( $200\mu\text{m}$ ) jusqu'à l'obtention d'une planéité parfaite.
- un deuxième disque P600 ( $30\mu\text{m}$ ) avec un temps de polissage de 30 secondes.
- un troisième disque P1200 ( $15\mu\text{m}$ ) et un temps de polissage de 1 minute.

La force appliquée est de 25N avec une vitesse de plateau ( $V_t$ ) de 150t/min, un sens de rotation inversé et une lubrification à l'eau, dans la deuxième étape nous avons utilisé une suspension abrasive diamanté de  $6\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$  et  $1\mu\text{m}$  avec une force appliquée de 20N et un temps de polissage de 2min et 30sec, dans cette étape, après chaque opération l'échantillon est nettoyé à l'éthanol dans un bac a ultrason.

#### IV -1-8. Dureté, Module de Young et ténacité

La mesure de dureté par indentation Vickers Hv (Vickers Hardness) est l'une des nombreuses techniques utilisées pour caractériser les céramiques. L'essai de dureté consiste à faire pénétrer dans une surface plane et polie un indenteur en diamant, de forme pyramidale a base carrée dont les faces opposées font un angle de  $136^\circ$ , sous une charge « F » prédéterminée. Par la suite, l'empreinte résiduelle permanente de forme carrée obtenue après enlèvement de la charge est mesurée (diagonale moyenne) « d » avec un microscope optique (Zeiss Axiovert 40 MAT). La norme [ASTM C1327-03] a été respectée. Les indentations ont été faites à l'ambiante sur des surfaces planes et polies. La dureté Vickers est calculée à partir de la formule suivante :

$$H_v = (1.8544 * F) / (2d)^2 \quad (\text{IV.4})$$

F : Charge d'indentation appliquée

d : longueur moyenne des deux diagonales de l'indentation, mm

L'appareil utilisée est un indenteur instrumenté Vickers (ZwickRoell, appareil ZHU 2.5). Il permet d'enregistrer le diagramme force – pénétration lors du chargement et du

déchargement. Nous avons utilisé différentes charges : 10N, 30N et 50N. La charge a été maintenue durant 15 secondes. Cinq indentations au minimum ont été effectuées sur chaque échantillon et pour chaque charge.

Le module de Young ou module d'élasticité (E) de chaque échantillon testé en dureté a été extrait de sa courbe décharge (force-pénétration). Il a été déterminé par les formules suivantes :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (\text{IV.5})$$

Cette équation (IV.5) prend en compte le module de Young  $E_i$  et le coefficient de Poisson  $\nu_i$  de l'indenteur, ainsi que  $E$  et  $\nu$  qui correspondent aux valeurs de l'échantillon.

$\nu$  : Coefficient de Poisson de l'échantillons (0.3).

$\nu_i$  : Coefficient de Poisson de l'indenteur (0,07 pour un diamant).

$E_i$  : Module de Young de l'indenteur en N/mm<sup>2</sup> (1,14 x 10<sup>6</sup>N/mm<sup>2</sup> pour un diamant).

A partir de la relation de Sneddon [Sned 65], on peut obtenir le module  $E_r$ :

$$E_r = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \left( \frac{df}{dh} \right) \quad (\text{IV.6})$$

Où :

- $E_r$  est le module de Young réduit de l'ensemble échantillon-indenteur.
- $\beta$  est un coefficient adimensionnel qui dépend de la géométrie de la pointe (généralement 1,034 pour l'indenteur Berkovich et 1,012 pour l'indenteur Vickers).
- $A_c$  correspond à l'aire de contact, Pour la macroindentation, l'aire de contact est généralement considérée comme ayant la forme d'une pyramide parfaite car les déplacements (>5  $\mu\text{m}$ ) sont très importants par rapport au défaut de pointe possible de l'indenteur :

$$A_c = 24.5h_c^2 \quad (\text{IV.7})$$

La raideur de contact S est donnée par la tangente de la courbe au point de force maximale :

$$S = \left(\frac{df}{dh}\right)_{\max} = mF_{\max} (h_{\max} - h_p)^{-1} \quad (\text{IV.8})$$

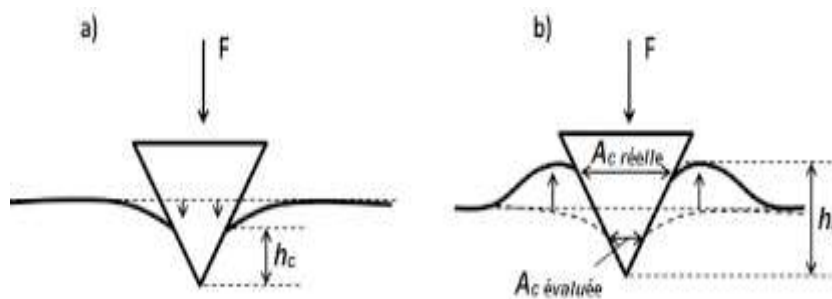
Le prolongement de cette tangente donne l'enfoncement  $h_r$  :

$$h_r = h_m - \frac{F_m}{s} \quad (\text{IV.9})$$

La profondeur de contact  $h_c$  est alors déterminée et peut changer selon le mode de déformation prédominant dans le matériau (**figure IV.4**), la méthode d'Oliver et Pharr [**Oliv 04**] est utilisée quand le matériau présente une déflexion des faces de l'empreinte de dureté (sink-in) (**Eq. (10)**), et la méthode de Loubet et al. [**Loub 93**] [**Anst 81**] quand le bourrelet (pile-up) est prédominant (**Eq. (11)**) :

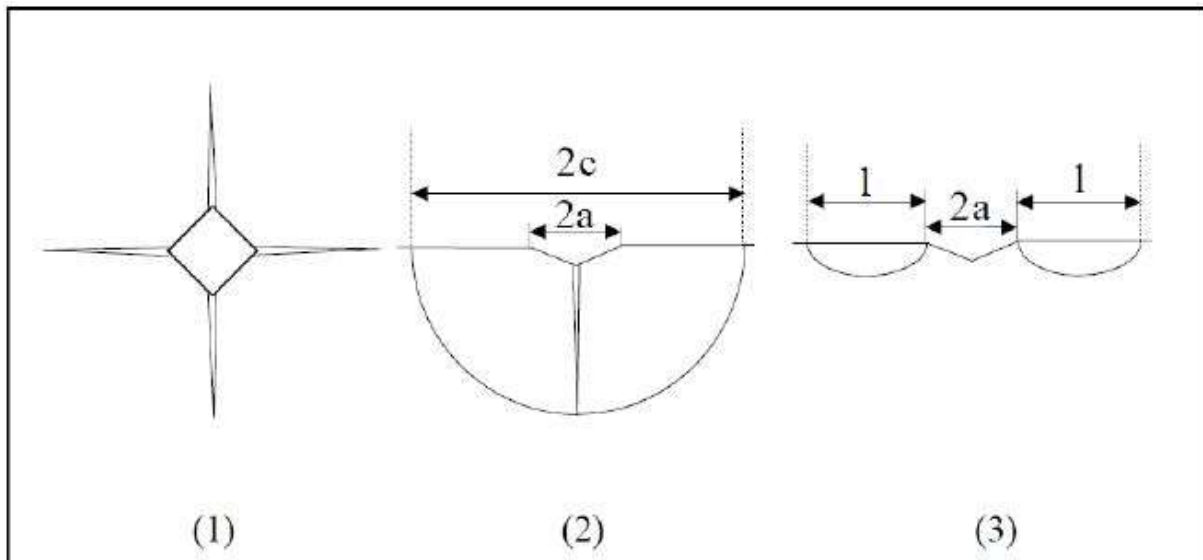
$$h_c = h_{\max} - 0.75 \left(\frac{F_{\max}}{S}\right) \quad (\text{IV.10})$$

$$h_c = 1.2 \left(h_{\max} - \left(\frac{F_{\max}}{S}\right)\right) \quad (\text{IV.11})$$



**Figure IV.4** : (A) : Phénomène de Sinking-in ; (B) : phénomène piling-up qui influence sur la valeur de  $h_c$ .

Pour déterminer la résistance à la fissuration (ténacité  $K_{IC}$ ), nous avons utilisé la méthode de l'indentation Vickers. C'est une méthode largement utilisée par plusieurs auteurs [Lamm 19] [Yang 13]. Le principe de cette méthode consiste à appliquer une charge avec un indenteur de forme pyramidale (ex : indenteur Vickers) sur une surface plane et polie et de mesurer par microscope optique la longueur des fissures correspondantes générées aux extrémités de l'empreinte laissé par l'indenteur. Cette méthode est avantageuse et nécessite seulement une surface plane, bien polie et un équipement d'indentation Vickers. Pour calculer la ténacité, l'expression mathématique qu'on doit utiliser nécessite la connaissance du régime de fissuration, dans ce cas on distingue deux régimes : un premier de type Médiane (M) et un second de type Palmqvist (P) (figure IV.5).



**Figure IV.5** : Schémas des fissures obtenues par indentation Vickers (1) à la surface indentée ;(2) dans la section transversale pour des fissures de type Médiane ; (3) pour des fissures de type Palmqvist [Pert 03].

En effet, lorsque les fissures se situent au voisinage de la surface de l'empreinte, elles sont de type M (Médiane). En revanche, lorsque les fissures semblent seulement se développer aux extrémités de l'empreinte, dans ce cas, elles sont de type P (Palmqvist).

Cependant, des études [Cook 95] [Kalis 94] ont montré que systématiquement les fissures de type P se forment à des faibles charges pour ensuite se transformer en fissure de type M au-dessus d'une charge critique dont la valeur dépend du matériau.

Plusieurs expressions de la ténacité ont été proposées en fonction du type de fissure [Lawn 75] [Laug 87] [Ma 18], par conséquent, on peut exprimer l'expression de la ténacité en fonction



du mode de fissuration. Dans le cas des fissures médianes, elle est obtenue en fonction de la longueur de la fissure mesurée à partir du centre de l'empreinte  $c$ . Certaines de ces relations font intervenir aussi les propriétés élasto-plastiques du matériau, c'est à dire le module d'élasticité (E) et la dureté (H).

Pour les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail, le mode de fissuration est systématiquement de type M. La ténacité a été calculée selon la relation d'Anstis et al. [Anst 81] :

$$K_{IC} = 0.016(P/C^{3/2}) (E/H_v)^{1/2} \quad (\text{IV.12})$$

Où :

P : est la charge appliquée (MPa),

C : est la demi-distance entre les deux extrémités opposées des fissures (mm),

E : est le module élastique du matériau (MPa), et

Hv : est la Dureté Vickers.

#### IV -1-9. Essai tribologique

Le comportement tribologique des échantillons a été évalué à l'aide d'un tribomètre de type « pion-disque » de type CSM Instruments (Peseux, Suisse). L'essai tribologique permet d'évaluer l'usure et le coefficient de frottement des matériaux testés. Le principe consiste à faire frotter une bille calibrée immobile soumise à une charge donnée à la surface d'un échantillon mis en rotation. La bille est montée à l'extrémité d'un bras de levier équipé d'un capteur de déplacement qui mesure la déflexion due au frottement de la bille sur la surface de l'échantillon (figure IV.6).

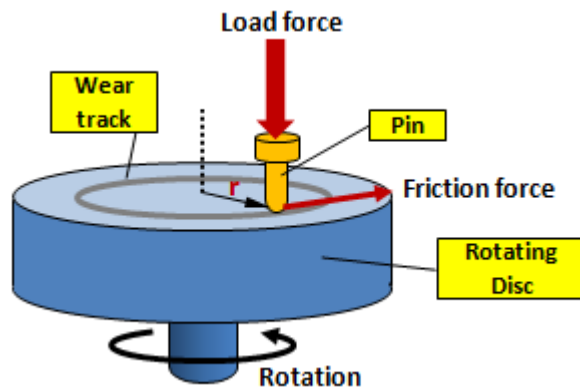


Figure IV.6 : Schéma de principe d'un tribomètre pion-disque.

Une bille d'acier (100C6) de 6 mm de diamètre a été choisie comme matériau du pion. Le choix de la bille en acier (100C6) est suffisant pour le type de matériaux à étudié. Les essais sont réalisés en environnement atmosphérique sec, sans lubrification et sans soufflage des débris d'usure. Avant chaque essai, les échantillons polis soumis au test tribologique ainsi que la bille utilisée sont tous nettoyés et dégraissés à l'éthanol. L'ensemble des paramètres du test sont récapitulés dans le **tableau IV.1** :

	Force (N)	Rayon d'usure (mm)	Vitesse linéaire (m/s)	Distance d'usure (m)	Durée du test (sec)
Echantillons élaborés	10	2.1	0.022	22.44	1020
Pastille commerciale	10	13.1	0.05	23	460

**Tableau IV.1** : Paramètres de l'essai tribologique pion-disque.

#### **IV -1-10. Caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage (M.E.B)**

##### **IV -1-10-1. Principe**

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) est basé principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui en balayant la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Le MEB fournit des images de la surface en relation avec le mode de diffusion des électrons par l'échantillon.

Le nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés émis varie en fonction du point d'impact du faisceau d'électrons sur la surface. Ces électrons sont détectés dans des détecteurs. Une image est obtenue en relation avec l'intensité du courant électrique produit en chaque point de la surface. La topographie de l'échantillon est ainsi obtenue.

Les principales parties du MEB sont : les sources d'électrons, la colonne électronique et les différents détecteurs.

#### IV -1-10-2. Préparation des échantillons

Les échantillons observés au MEB sont tous poli au paravent avec une finition effet miroir de la surface de la face a observé, La surface est ensuite attaquée thermiquement pour "creuser" les joints de grains et révéler la microstructure. Le cycle de cuisson proposé est le suivant :

- Montée en température rapide (20°C/min).
- Palier de 30 minutes à une température inférieure de 150°C à la température de frittage.
- Descente en température rapide (20°C/min).

#### IV -1-10-3. Observation microstructurale

Les observations microscopiques ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage (MEB) de type Zeiss Supra 55VP équipé d'un Système de décontamination in situ (Evactron de XEI Scientific) et d'un analyseur EDS (X-max SDD 80 mm<sup>2</sup> de Oxford Instruments) ainsi d'une camera EBSD (caméra Nordlys de Oxford Instruments), Une tension de 2 kV et une distance de travail 8.5 mm ont été utilisé avec un vide partiel pour permettre l'observation des surfaces polies et la morphologie des poudres.

### IV-2. Procédés d'élaboration des nuances

#### IV -2-1. Matières de base utilisées

##### IV -2-1-1. Kaolin

Le Gisement de kaolin de Djebel Debbagh s'étale sur une superficie de 391 hectares, Il se situe au Nord-Est de l'Algérie à 35 km de la ville de Guelma, la **figure IV.7** présente une Carte géologique de la mine de kaolin de la région de Djebel Debbagh. Le kaolin de Djebel Debbagh référencé DD1, DD2, DD3, selon les trois nuances. Ils sont très riches en alumine 40 à 42 %, mais contiennent un taux élevé de silice (SiO<sub>2</sub>) 46 à 48 %, le kaolin de Djebel Debbagh existe sous une couleur grise pour plus de 80% des réserves du gisement grâce à l'oxyde de manganèse (MnO) qui varie de 0,56 à 3 % dans la composition du kaolin référencé DD3. Les deux autres kaolins DD1et DD2 sont respectivement de couleur blanchâtre et rosâtre due à la présence d'alunite qui elle-même peut être de couleur rose pâle [Kara 21] [Mutl 05]. L'étude de Renac et al. [Rena 09] a montré que la transformation kaolinite-halloysite s'est faite à basse température, par des apports d'eaux météoriques riches en embruns. Il s'agit donc d'un kaolin secondaire altéré. Les types de kaolin contenant de l'halloysite sont extrêmement rares par rapport aux autres argiles (**figure IV.8**).

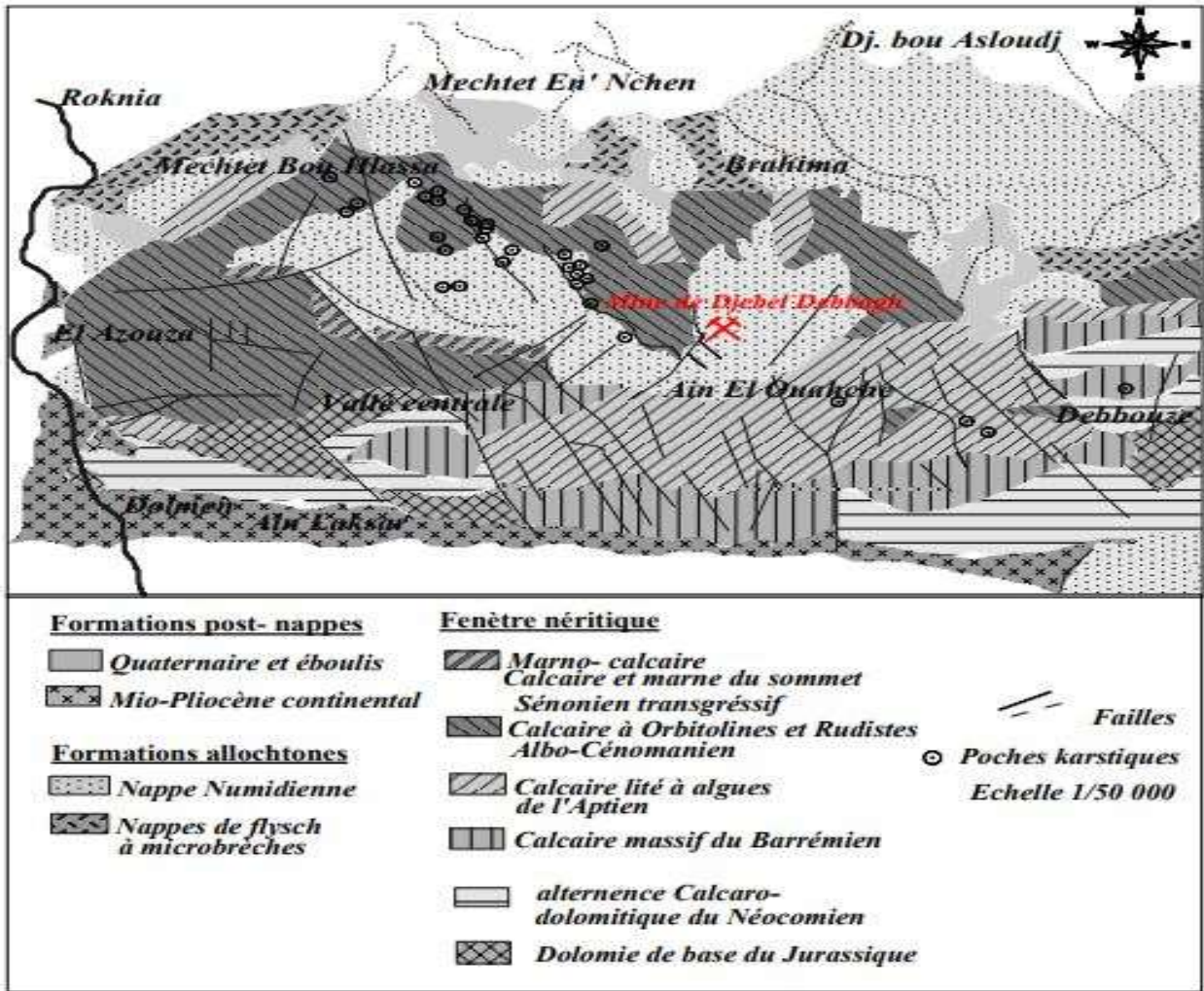


Figure V.7: Carte géologique de la mine de kaolin de la région de Debbagh.

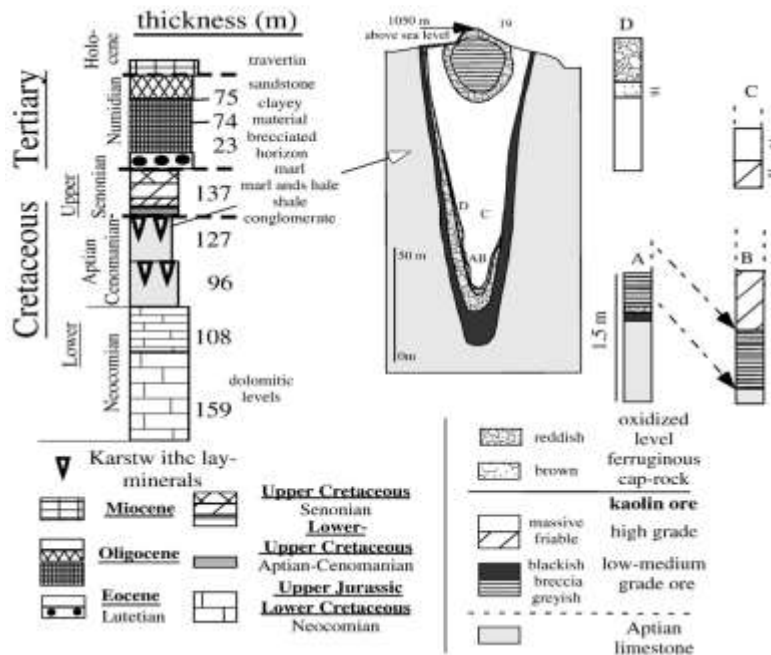
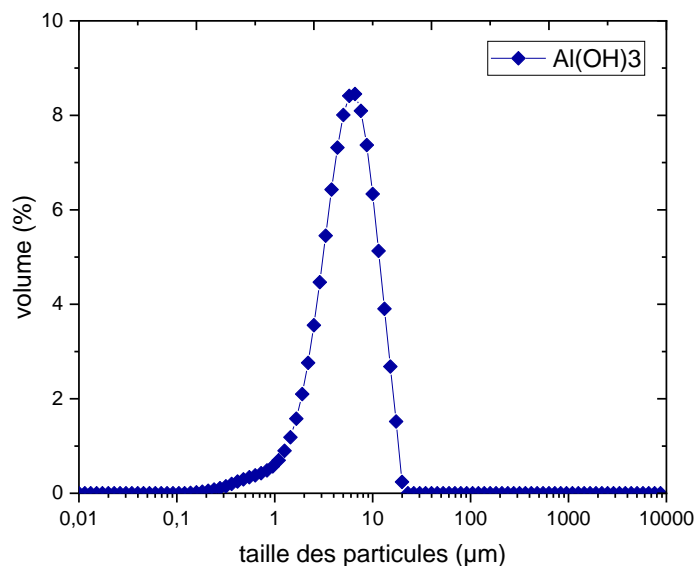


Figure V.8 : Coupe d'un des karsts du gisement de Djebel Debbagh riche en halloysite [Renac09].

#### IV -2-1-2. Hydroxyde d'aluminium

L'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) utilisé dans cette étude est commercialisé par la société sigma Aldrich de couleur blanchâtre ayant une taille moyenne de l'ordre de  $6\mu\text{m}$  (**figure IV.9**).



**Figure IV.9** : Distribution granulométrique de l'hydroxyde d'aluminium.

#### IV -2-2. Mise en forme par pressage uniaxial

L'élaboration des céramiques par la technique de la métallurgie des poudres passe nécessairement par trois étapes principales :

- Préparation de la poudre.
- Mise en forme.
- Densification.

##### IV -2-2-1. Préparation et traitement de la poudre

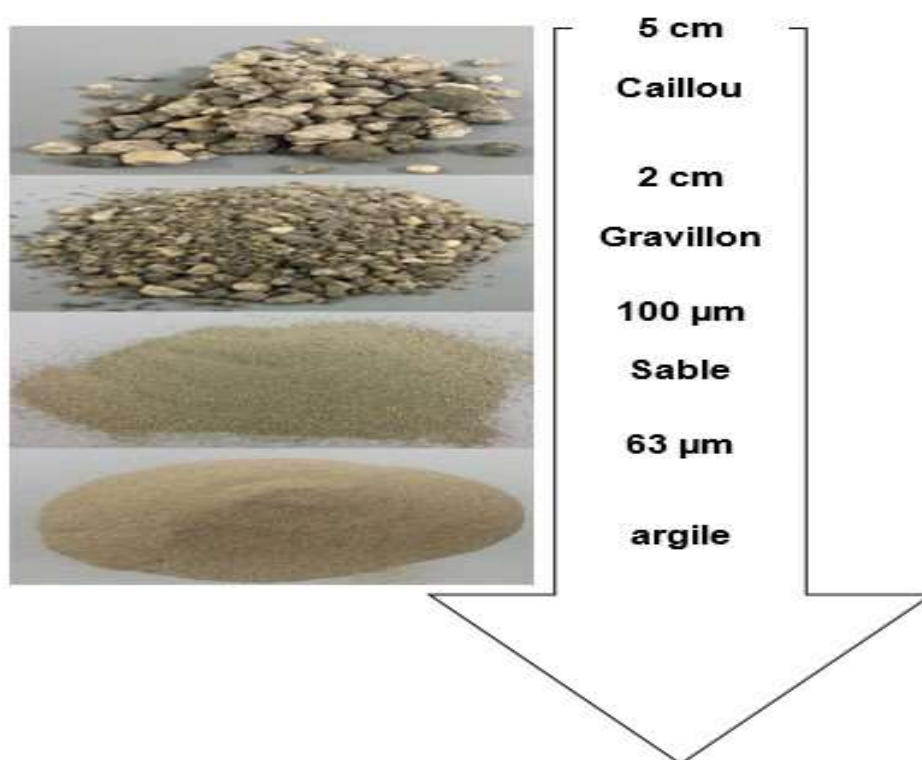
Le traitement d'une poudre est une étape indispensable pour avoir une granulométrie fine. Il faut garantir un bon écoulement de la poudre lors de la mise en forme et assurer une bonne aptitude au frittage pour limiter les défauts de mise en forme et d'avoir une structure dense après le traitement thermique.

Les kaolins utilisés dans cette étude ont été désagglomérés à sec au mortier et tamisés à une taille inférieure à  $63\mu\text{m}$  (**figure IV.10**). Un broyage humide a été effectué à l'aide d'un tourne jarre après dosage des compositions (**tableau IV.2**). L'intérêt de cette opération est de

broyer et d'homogénéiser les poudres. Les proportions poudre/billes/dispersant sont comme suit : 50% (en masse) de poudre, 50 % (en masse) d'eau, 3 fois la masse de la poudre en billes d'alumine ( $\varnothing \approx 1,5 - 2,5$  mm). Pour une meilleure défloculation, nous avons ajouté 1.5% (masse de la poudre) de DARVAN® 811 (Polyacrylate de Sodium) comme dispersant. L'ensemble est disposé dans une jarre en téflon. Le broyage est effectué pendant 48 heures, la granulométrie est contrôlée continuellement pendant le broyage jusqu'à l'obtention d'une granulométrie moyenne de 2  $\mu\text{m}$  (**figure IV.11**). Nous avons remarqué que les 3 compositions ont le même comportement au broyage.

Composition	M1	M2	M3
Kaolin (%)	38.46	50	54.5
Al(OH) <sub>3</sub> (%)	61.54	50	45.5

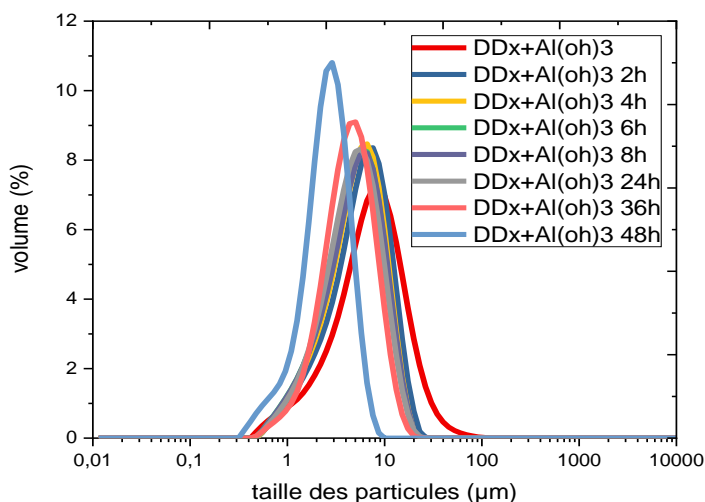
**Tableau IV.2** : Composition des 3 mélanges étudiés en pourcentage massique.



**Figure V.10** : Forme du kaolin a différentes étapes du broyage à sec.

Après broyage la suspension est étuvée à 110°C puis fragmentée dans un mortier à sec et tamisés à une taille inférieure à 75  $\mu\text{m}$  dans le but d'obtenir une poudre agglomérée composée de particules fines. Pour avoir des pastilles non fissurées après frittage, toutes les poudres sont

calcinées à 600 °C pour faire évacuer l'eau de surface et de structure et les matières organiques présentes dans le kaolin.



**Figure IV.11** : Granulométrie des compositions kaolins- alumine broyées pendant 48 heures.

#### IV -2-2-2. Mise en forme

Cette méthode consiste à introduire une quantité de poudre dans une matrice et d'appliquer à l'aide d'un piston une contrainte unidirectionnelle afin d'obtenir une forme désirée. C'est un procédé largement utilisé en raison de sa reproductibilité et de son aptitude à produire des pièces de grand format et de différentes formes simples. Elle comprend les étapes suivantes :

- Remplissage du moule ;
- Mise en forme par compression ;
- Ejection de la pièce.

Ces étapes sont schématisées sur la **figure IV.12**. Des pastilles de diamètre 25 mm ont été pressées à 100 MPa. Pour réaliser chaque pastille, une masse de 3 g de poudre est utilisée conduisant à une hauteur moyenne de 6 mm (**figure IV.13**). En effet, l'épaisseur de la pièce est contrôlée par la quantité de poudre introduite dans la matrice. Après pressage, la pastille crue présente la taille, la forme, la densité et la microstructure souhaitée.

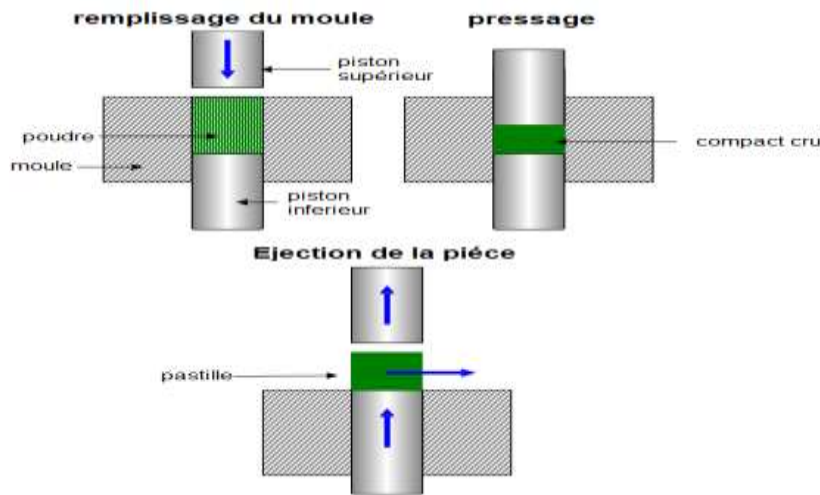


Figure IV.12 : Procédé de mise en forme par pressage uniaxial d'une poudre.



Figure IV.13 : Aspect des pastilles après pressage.

### IV -2-2-3. Densification

L'opération de traitement thermique s'est déroulée en deux étapes : Le déliantage et le frittage.

#### a-Déliantage

Le déliantage est une étape nécessaire avant le frittage, elle permet d'éliminer tous les composés organiques, l'humidité et les additifs utilisés au cours de la mise en forme. Une dégradation lente des substances organiques sous air est indispensable. Les pastilles ont été placées sur un support en alumine pour pouvoir éviter une éventuelle adhérence. Nous avons choisi le cycle thermique suivant (Figure IV.14) : une vitesse de montée en température lente de 0.5°C/min a été imposée jusqu'à 600°C avec un temps de maintien de 1 heure suivi d'un refroidissement avec une vitesse de 1°C/min jusqu'à la température ambiante.



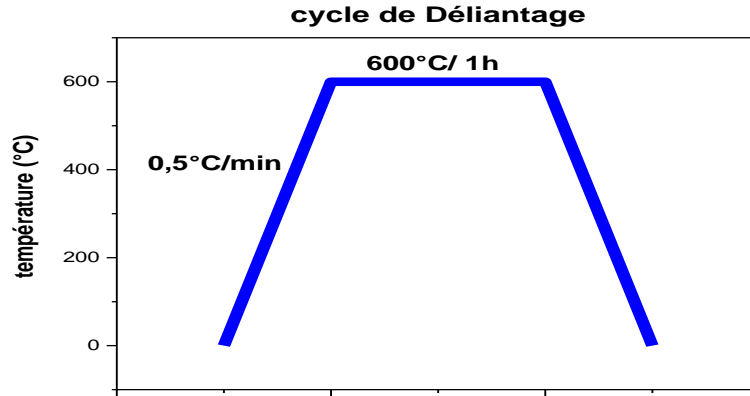


Figure IV.14 : Cycle de déliantage.

### b-Frittage conventionnel

Le frittage est la phase finale de l'élaboration des pastilles. Ce traitement active les réactions, les transformations microstructurales qui vont faire évoluer les propriétés physico-chimiques et mécaniques avec une conservation d'une certaine stabilité de forme et de dimensions. Le frittage est réalisé sous air à différentes températures (1400°C, 1500°C et 1600°C) avec deux temps de maintien différents. Le cycle thermique adopté est : Une vitesse de chauffe de 5°C/min, un palier de maintien de 1 heure et de 5 heures aux températures (1400°C, 1500°C et 1600°C) et une vitesse de refroidissement de 10°C/min (Figure IV.15).

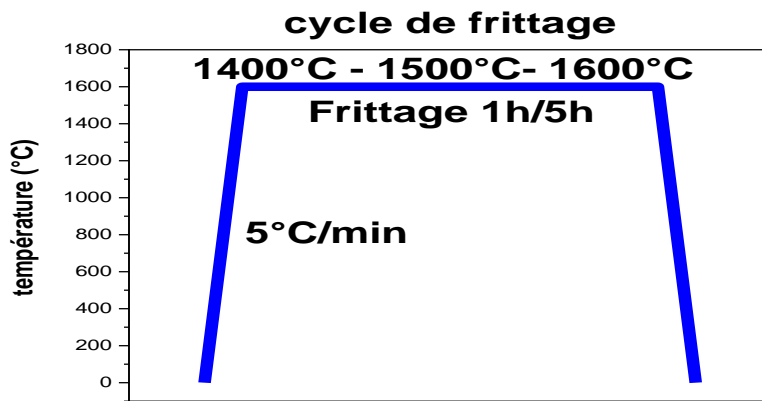


Figure IV.15 : Cycle de frittage.

L'organigramme de la **figure IV.16** résume les différentes étapes suivies lors de l'élaboration des échantillons jusqu'aux traitements thermiques.

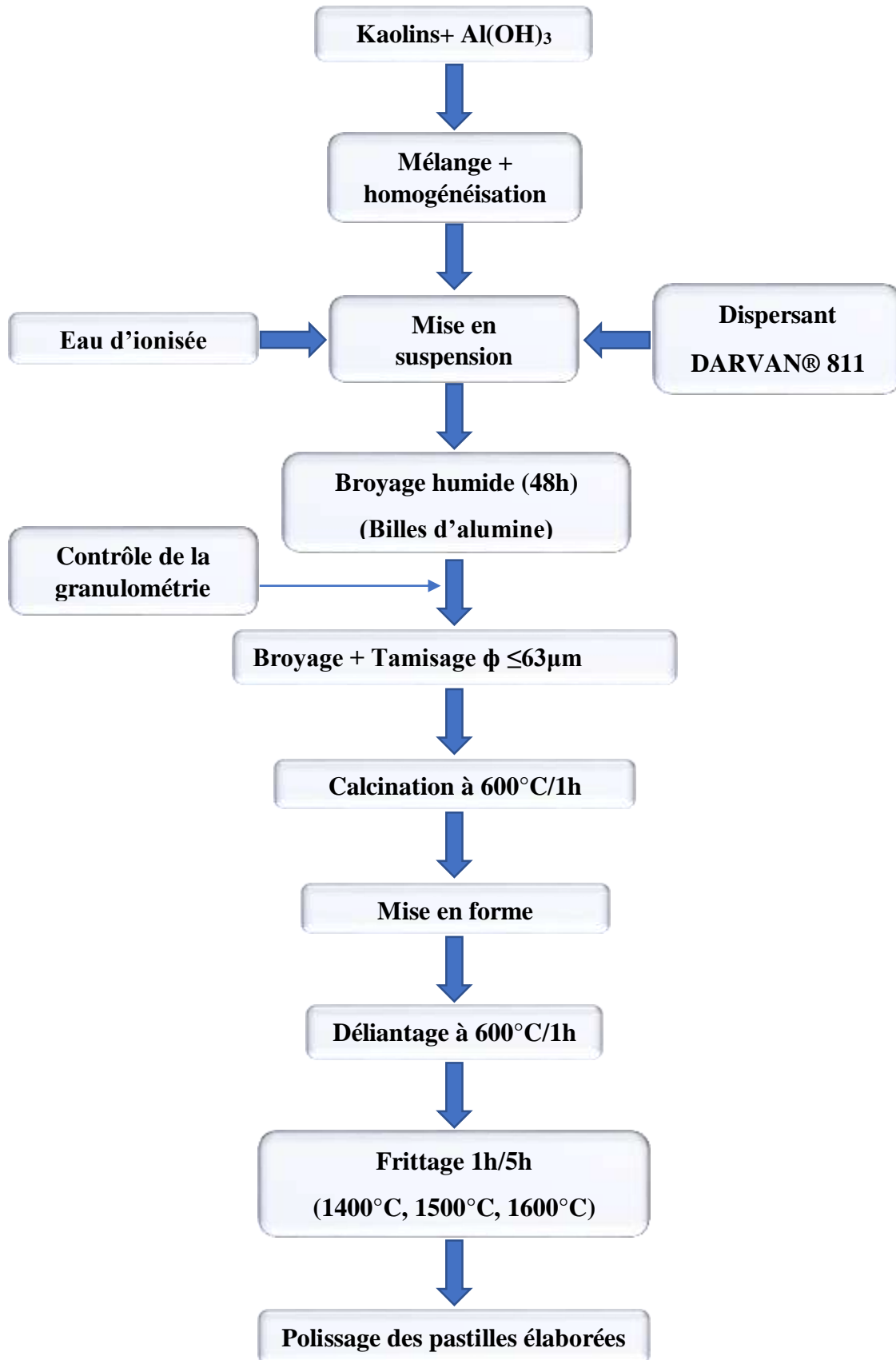


Figure IV.16 : Organigramme de différentes étapes suivies pour l'élaboration des échantillons.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'essentiel des techniques expérimentales utilisées. Les méthodes d'analyse physico-chimiques, thermiques, microstructurale, mécaniques et tribologique ont été passées en revue. Nous avons aussi décrit le mode opératoire suivi pour la préparation des nuances et des échantillons. Nous avons montré les étapes suivies pour l'obtention des 3 mélanges avec différents ajouts d'hydroxyde d'aluminium. Jusqu'à l'obtention d'une poudre avec une granulométrie  $< 2\mu\text{m}$ , grâce à la maîtrise de toutes ces conditions nous pourrions nous permettre d'accéder à la composition la plus optimale.

## Références bibliographiques

**[Anst 81] G. Anstis, R.P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall.**

A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements, *J. Am. Ceram. Soc* 64, 1981, 533–538.

**[ASTM 03] ASTM, C 1327–03**

Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, 2003.

**[Brya 00] G.W. Bryant, G.J. Browning, H. Emanuel, S.K. Gupta, R.P. Gupta, J.A. Lucas, T.F. Wall.**

Fusibility of blended coal ash, *Energy Fuels*, 14, 2000, 316–25.

**[Cook 95] S.G. Cook, J.E. King, J.A. Little.**

Surface and subsurface Vickers indentation cracks in SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and sialon ceramics, *Material Science and Technology*, 11 (11), 1995, 1093-1098.

**[Kalis 94] M.S. Kaliszewski, G. Behrens, A.H. Heuer.**

Indentation studies on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub>: I, development of indentation-induced cracks, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 (5), 1994, 1185-1193.

**[Kara 21] M.Ç Karakaya, N. Karakaya, A. Temel, F. Yavuz.**

Mineralogical and geochemical properties and genesis of kaolin and alunite deposits SE of Aksaray (Central Turkey). *Applied. Geochemistry*. 124, 2021, 104830.

**[Lamn 19] S. Lamnini, Z. Károly, E. Bódis, K. Balázs, C. Balázs.**

Influence of structure on the hardness and the toughening mechanism of the sintered 8YSZ/MWCNTs composites, *Ceramics International*, 45 (4), 2019, 5058-5065.

**[Laug 87] M. T. Laugier.**

New formula for indentation toughness in ceramics, *Journal of Materials Science Letters*, 6, 1987, 355-356.

**[Lawn 75] B.R. Lawn, M. V. Swain.**

Microfracture Beneath Point Indentations in Brittle Solids, *J. Mater Sci.*, 10, 1975, 113-22.

**[Lu 90] X. Lu.**

Phase Diagrams and Phase Transitions, University of Science and Technology China Press, Hefei, China, 1990.

**[Loub93] J.L. Loubet, M. Bauer, A. Tonck, S. Bec, B. GauthierManuel.**

Nanoindentation with a surface force apparatus, in *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructures*, Springer, 1993, 429-447.

**[Ma 18] D.J. Ma, L. Sun, L.Z. Wang, J. L. Wang.**

A new formula for evaluating indentation toughness in ceramics. *Experimental Mechanics*, 58 , 2018, 177–82.

**[Mie -08] G. Mie.**

Beigrade zur optik truber medien, speziell kolloidaler metallosungen,” *Ann. Phys.* (Leipzig) 25, 1908, 377–455.

**[Mutl 05] H. Mutlu, K. Sariiz,S. Kadir.**

Geochemistry and origin of the Şaphane alunite deposit, Western Anatolia, Turkey, *Ore Geology Reviews*, 26, 2005, 39-50.

**[Oliv 04] W.C. Oliver, G.M. Pharr.**

Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of materials research*, 19, 2004, 3-20.

**[Pert 03] A. Pertuz.**

L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus : dureté, ténacité et adhérence, Thèse de doctorat, 2003, Université de Lille.

**[Rena 09] C. Renac, C, F.Assassi.**

Formation of non-expandable 7Å halloysite during Eocene-Miocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria. A geochemical and stable-isotope study. *Sedimentary Geology*, 217, 140-153. 2009.

**[Sned 65] I.N. Sneddon.**

The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *International journal of engineering science*, 3, 1965, 47-57.

**[Yang 13] X. Yang, X.J. Liu, Z.R. Huang, X.M. Yao, G.L. Liu.**

Vickers indentation crack analysis of solid-phase-sintered silicon carbide ceramics, *Ceram. Int.*, 39, 2013, 841–845.

## **Chapitre V**

### **Caractérisations des matières premières et des pastilles commerciales.**

## Sommaire

Chapitre V. Caractérisations des matières premières et des pastilles commerciales .....	93
Introduction.....	93
V.1. Kaolins .....	93
V.1.1. Taux d'humidité.....	93
V.1.2. Analyses dimensionnelles des kaolins .....	94
V.1.3. Analyses thermiques des kaolins .....	96
V.1.3.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie .....	96
V.1.3.2. Variation des retraits linéaires des kaolins .....	98
V.1.4. Composition chimique des différents kaolins .....	100
V.1.5. Analyses minéralogiques des kaolins par DRX.....	101
V.1.6. Analyse par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (ATR-F.T.I.R) des kaolins.....	103
V.1.7. Morphologie des différents kaolins .....	105
V.1.8. Masses volumiques des kaolins .....	106
V.2. Hydroxyde d'aluminium .....	107
V.2.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie .....	107
V.2.2. Analyses minéralogiques de l'hydroxyde d'aluminium par DRX .....	108
V.2.3. Analyse dilatométrique de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ .....	109
V.2.4. Morphologie de l'hydroxyde d'aluminium amorphe.....	112
V.3. Pastilles commerciales .....	112
V.3.1. Analyse des phases par DRX.....	113
V.3.2. Caractérisation microstructurale des pastilles commerciales .....	114
V.3.3. Analyse de la surface des pastilles par AFM.....	119
V.3.4. Mesure de la densité apparente des pastilles commerciales.....	121
V.3.5. Mesure des propriétés élastiques des pastilles commerciales .....	122
V.3.6. Mesure de la dureté des pastilles commerciales .....	124
V.3.7. Mesure de la ténacité des pastilles commerciales.....	125
V.3.8. Mesure des propriétés tribologiques des pastilles commerciales .....	126
Conclusion .....	127
Références bibliographiques .....	127

## Chapitre V. Caractérisations des matières premières et des pastilles commerciales

### Introduction

Dans cette partie, nous allons présenter l'étude et la caractérisation physico-chimique du trihydrate d'aluminium amorphe commercial et les 3 kaolins naturels de Djebel Debbagh (DD1, DD2, DD3). Le choix de ces kaolins est lié au fait qu'ils renferment une quantité importante d'halloysite et de kaolinite. Ils contiennent un taux d'alumine intéressant qui est supérieur à 40% ce qui fait d'eux des candidats adéquats pour la suite de ce travail. Nous présentons aussi les résultats de la caractérisation des disques en céramique des mitigeurs de robinets. Les investigations sont faites sur leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques : Quantification des phases, composition chimique, densité, module de Young, dureté, ténacité, comportement tribologique (usure, frottement), caractérisation microstructurale (MEB, AFM). Les caractéristiques des pastilles commerciales serviront de références pour les échantillons à élaborer.

### V.1. Kaolins

#### V.1.1. Taux d'humidité

Pour révéler ce paramètre, nous avons séché une quantité de (1.5 g) de chaque kaolin utilisé dans cette étude dans une étuve à 100 °C pendant une durée totale de 10 jours jusqu'à ce que nous ayons aperçus que le poids des kaolins est resté constant. Pendant chaque jour les échantillons sont pesés. L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} * 100 \quad (\text{V.1})$$

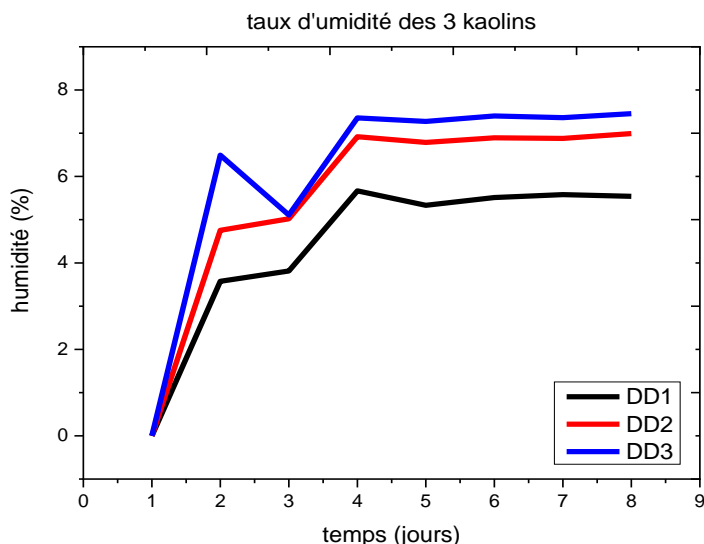
$m_0$  : Masse initiale des kaolins utilisés.

$m_1$  : Masse des kaolins après séchage.

La **figure V.1** montre le taux d'humidité dans les 3 types de kaolins utilisés dans cette étude. Nous constatons que le taux d'humidité est de l'ordre de 5.58 %, 6.99 % et de 7.45 % respectivement pour le DD1, DD2 et le DD3. Il s'agit d'un pourcentage normal pour une argile kaolinitique. Cela s'explique par la nature du kaolin de Djebel Debbagh qui contient



exclusivement 60% de kaolinite et 35% d'halloysite [Bouz 12]. L'halloysite avec sa morphologie qui se présente en feuillets enroulés en forme de cylindres ou de bâtonnets peuvent stockés énormément d'humidité.



**Figure V.1** : Taux d'humidité des 3 types de kaolins DD1, DD2 et DD3.

### V.1.2. Analyses dimensionnelles des kaolins

Avant malaxage des poudres et broyage par attrition, les trois kaolins sont broyés au mortier et tamisés. Les courbes de distributions granulométriques des différents kaolins sont représentées dans la **figure V.2**. Les granulométries sont comparées à partir des "quartiles"  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$  qui sont les tailles des particules (en  $\mu\text{m}$ ) aux ordonnées 10, 50 et 90 (**tableau V.1**). Un  $D_{50}$  de 16  $\mu\text{m}$  signifie que 50 % des particules ont un diamètre inférieur à 16  $\mu\text{m}$ .

Kaolins	DD1	DD2	DD3
$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	2.676	2.473	2.852
$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	16.058	14.05	16.181
$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	51.112	46.124	61.146

**Tableau V.1** : Résultats de l'analyse granulométrique des trois kaolins après un tamisage < 63 $\mu\text{m}$  donnant les diamètres correspondants.

Les trois kaolins sont composés d'au moins de 2 populations (distribution bimodale) dont une constituée de particules fines inférieure à 3  $\mu\text{m}$ .

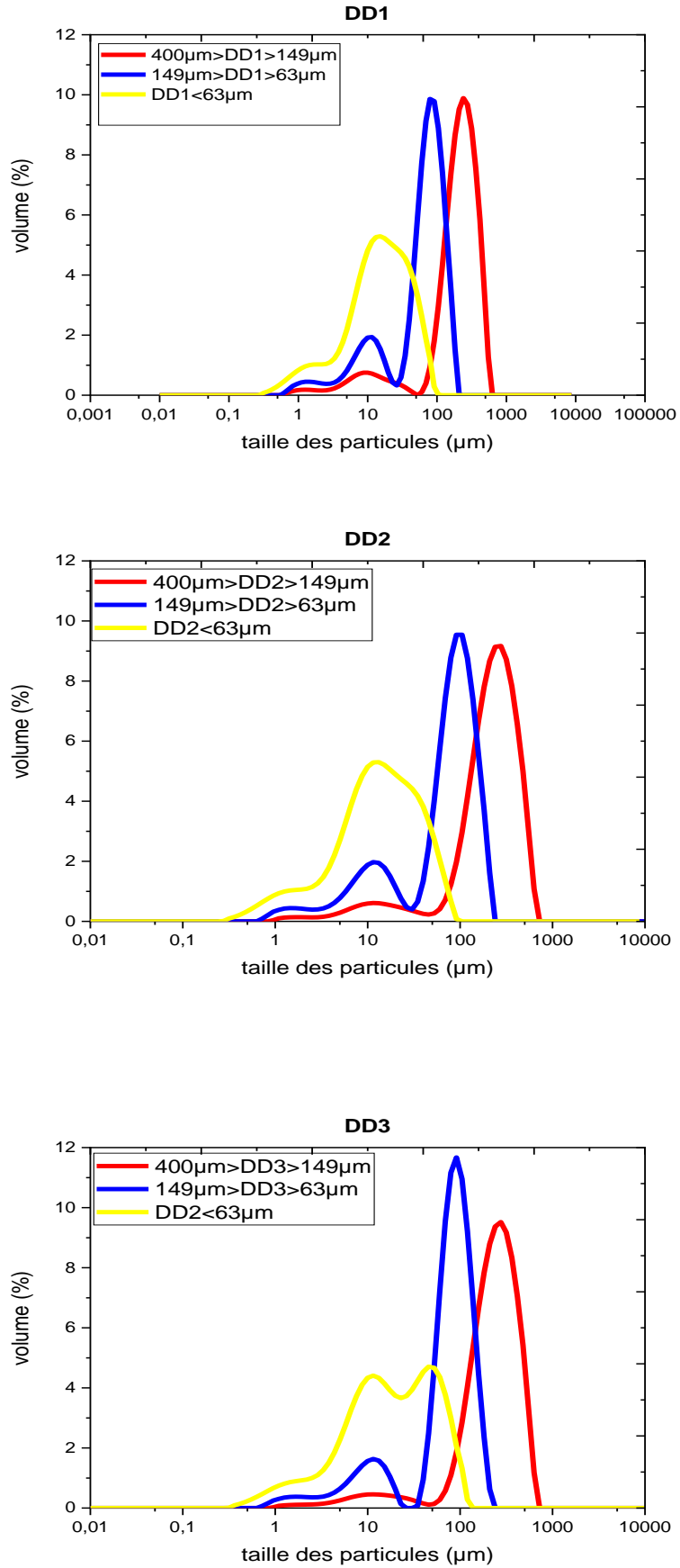


Figure V.2 : Distribution granulométrique des kaolins (% volumique).

Les kaolins broyés présentent un  $D_{50}$  inférieur à 17  $\mu\text{m}$ , un  $D_{90}$  avec un diamètre de particules inférieur à 63  $\mu\text{m}$  et un  $D_{10}$  inférieur à 3  $\mu\text{m}$ . Les trois kaolins ont un  $D_{10}$  qui ne dépasse pas les 3  $\mu\text{m}$ . Par contre, ils divergent avec une importante population de particules à 61.146  $\mu\text{m}$  dans le kaolin DD3, 46.124  $\mu\text{m}$  dans le DD2 et de 51.112  $\mu\text{m}$  dans le DD1 correspondant vraisemblablement à des agglomérats non dispersés.

De ces trois kaolins, nous notons que celui qui présente les particules les plus fines est la nuance DD2 alors que celui qui présente des particules plus au moins grosses est le kaolin DD3.

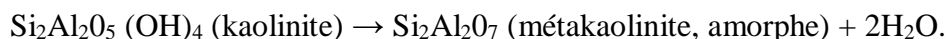
### V.1.3. Analyses thermiques des kaolins

#### V.1.3.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

Les courbes d'analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (ATD/ATG) des trois kaolins chauffés à une vitesse de 10°C/min entre l'ambiante et 1200 °C sont représentées dans la **figure V.3**. Les trois kaolins possèdent le même comportement. Ils présentent deux pics endothermiques et un pic exothermique. Nous retenons les observations suivantes :

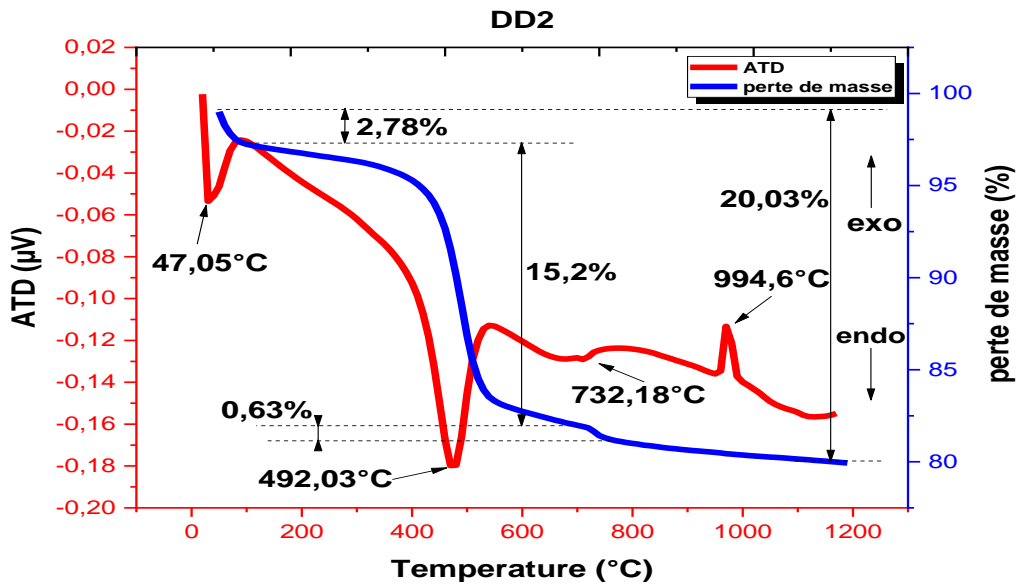
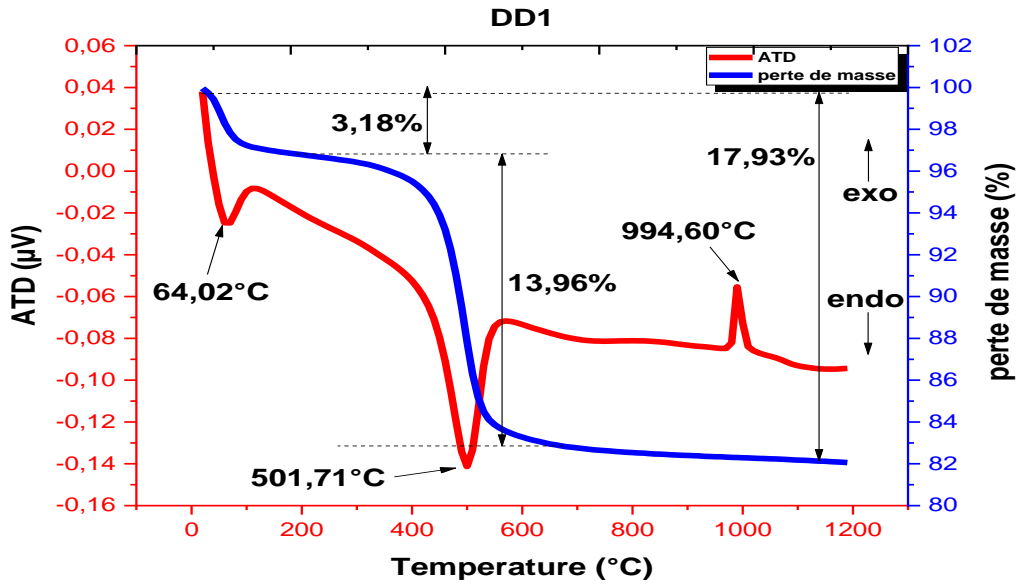
- Un premier pic endothermique, très net et bien centré entre  $T=47^\circ\text{C}$  et  $T=65^\circ\text{C}$  pour les 3 kaolins, est lié au départ de l'eau d'humidité résiduelle (eau de surface).
- Un second pic endothermique. Qui se situe à  $T=501.7^\circ\text{C}$  pour la nuance DD1 avec une perte de masse de 13.96 %, à  $T=492.03^\circ\text{C}$  pour le kaolin DD2 avec une perte de masse de 15.2 % et à  $T=487.19^\circ\text{C}$  pour le kaolin DD3 avec une perte de masse de 13.65%. Ces pics sont associés au dégagement de l'eau de structure ou à la déshydroxylation du kaolin suivant un mécanisme de diffusion qui aboutit à la formation de la metakaolinite.

L'essentiel des pertes de masse (de l'ordre de 13.5 % à 15 %) est enregistré dans l'intervalle 400 - 600°C lors de la déshydroxylation de la kaolinite selon la réaction :



- En plus de ces deux pics endothermiques, nous observons un autre pic endothermique seulement dans la nuance DD2 à une température de 732.18 °C avec une petite perte de masse de 0.63 %. Ce pic est associé à la décomposition du sulfate présent dans cette nuance [Lei 17] [Frost 06].
- Les courbes ATD des trois kaolins présentent un pic exothermique sans perte de masse, à partir de  $T=992.7^\circ\text{C}$  pour le DD3, à  $T=994.6^\circ\text{C}$  pour les kaolins DD1 et DD2. Ils correspondent à une réorganisation structurale de la metakaolinite pour aboutir à des composés cristallisés plus stables (spinelle et mullite).

Au cours du chauffage des trois kaolins entre l'ambiante et 1200 °C, la nuance DD1 a perdu 17.93 % en masse, le DD2 a perdu 20.03 % et le DD3 a perdu 20.89 %, cette différence est due aux impuretés et aux matières organiques présentes dans les kaolins naturels qui diffèrent d'un kaolin à l'autre.



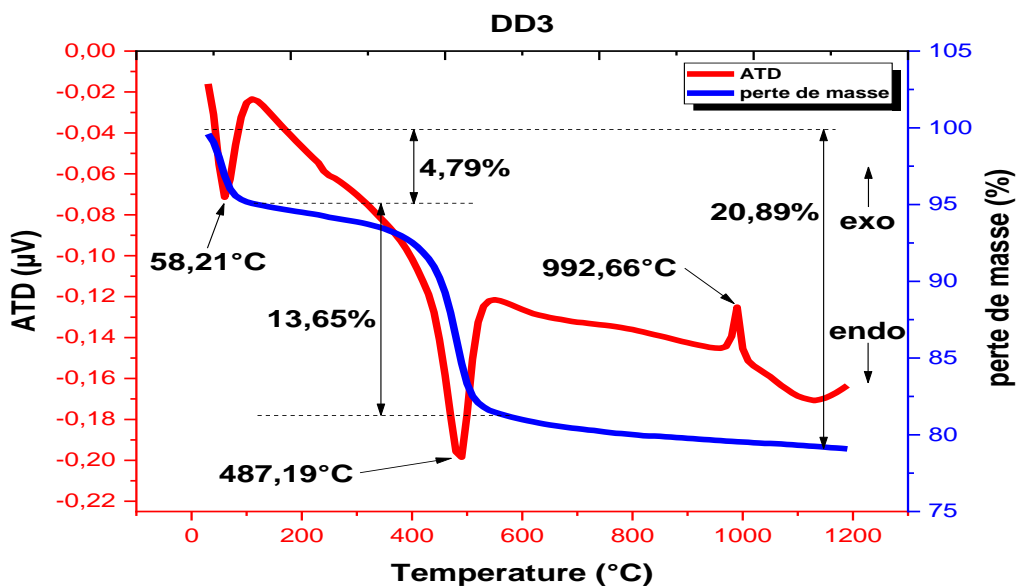


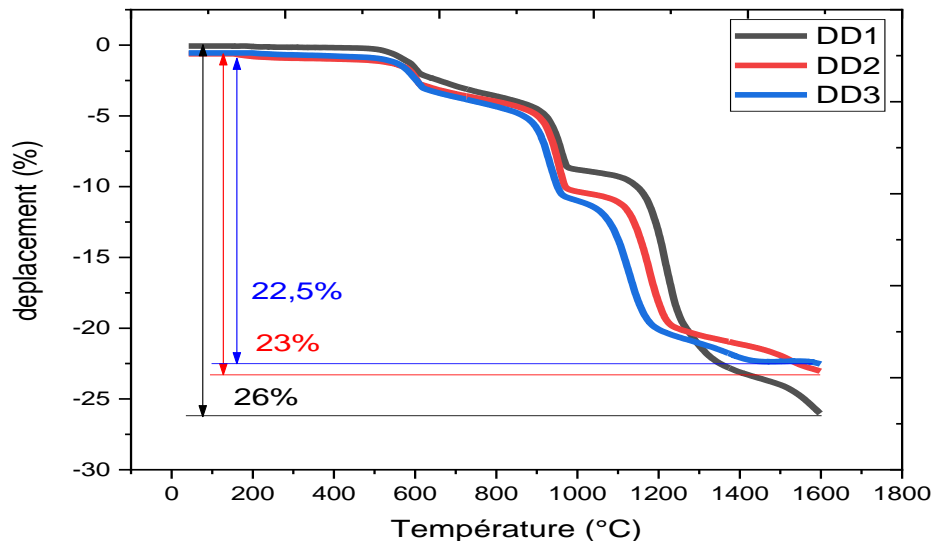
Figure V.3 : courbe ATD/ATG des 3 kaolins locaux étudiés.

#### V.1.3.2. Variation des retraits linéaires des kaolins

L'étude du retrait pendant le traitement thermique des 3 kaolins est présentée dans la **figure V.4**. L'analyse dilatométrique est effectuée sur des échantillons façonnés par pressage uniaxial, sous une pression de 200 MPa. Le retrait thermique des 3 kaolins est pratiquement linéaire jusqu'à  $T = 480$  °C, puis nous notons un retrait rapide d'une valeur de 2,05 % dans le cas de DD1 jusqu'à  $T = 613$  °C, 2,79 % pour DD2 jusqu'à  $T = 614$  °C et 3,05% pour DD3 jusqu'à  $T = 621$  °C. Ce retrait est la conséquence de la déshydroxylation des trois kaolins, c'est-à-dire la perte de l'eau de structure qui va provoquer une destruction de la structure des feuillets de la kaolinite. Cette déshydroxylation va transformer le kaolin en metakaolinite. La température maximale de la déshydroxylation dépend de nombreux facteurs, tels que le degré de désordre de la structure de la kaolinite [Cabre 83] [Heide 06], la pression et la pression partielle de la vapeur d'eau [Nahdi 02] [Lapid 98], la vitesse de chauffage [Castel 01], les traitements mécaniques et les traitements par ultrasons de l'échantillon [Krist 93] [Frost 03]. Après cette déshydroxylation, la morphologie cristalline est pseudo-hexagonale. Les variations dilatométriques ralentissent entre les températures 610 °C et 890 °C, dans cet intervalle, les kaolins subissent un retrait de 2,25 % pour le kaolin DD1 jusqu'à  $T = 892$  °C, 1,92% pour le kaolin DD2 jusqu'à  $T = 886$  °C et 1,89 % pour la nuance DD3 jusqu'à  $T = 859$  °C. Ce ralentissement peut se traduire par la restructuration de la metakaolinite [Mebre 19] aux alentours de  $T = 880$  °C -  $T = 900$  °C. Vers  $T = 965$  °C -  $T = 975$  °C, un fort retrait se produit, il est

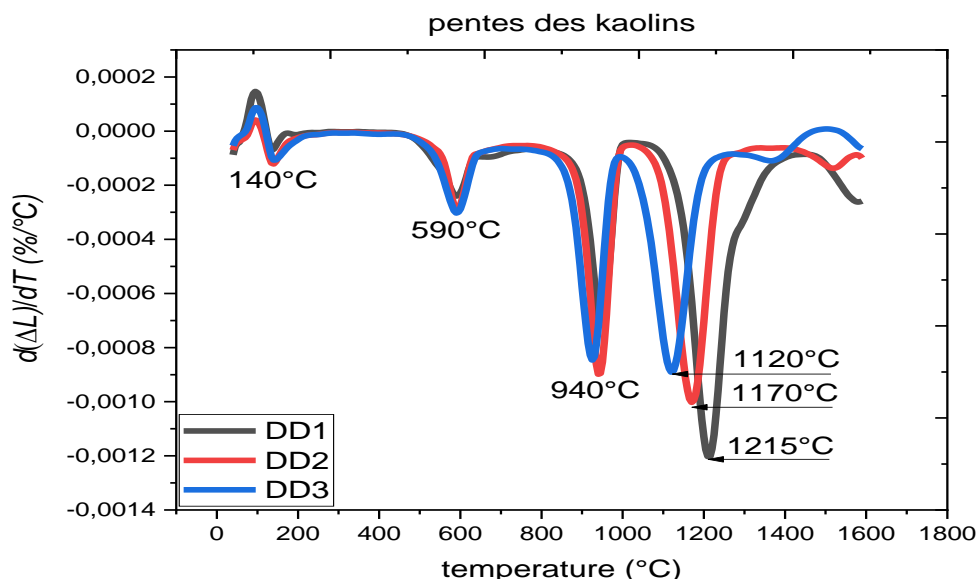
associé à la transformation de la metakaolinite en spinelle ( $\text{SiAl}_2\text{O}_5$ ) et en silice amorphe. Cette transformation se traduit par la combinaison des groupes  $\text{SiO}_4$  avec les groupes  $\text{AlO}_6$  pour former du spinelle Al-Si. Les valeurs des retraits sont de 4.13 % pour le kaolin DD1, 5.34 % pour le DD2 et de 5.57 % pour le DD3. Un ralentissement du retrait est observé entre les températures  $T=977\text{ °C}$  jusqu'à  $T=1116\text{ °C}$  avec un retrait de 0.75 % pour le DD1, de  $T=973\text{ °C}$  à  $T=1094\text{ °C}$  avec un retrait de 1.12 % pour le kaolin DD2 et entre  $T=965\text{ °C}$  et  $T=1040\text{ °C}$  avec un retrait de 0.82 % pour la nuance DD3. Ce retrait peut se traduire par le début de la formation de la mullite primaire. Le retrait le plus intense du cycle commence au-delà de  $T=1120\text{ °C}$  jusqu'à  $T=1348\text{ °C}$  pour le kaolin DD1 avec 13.01 % de retrait. Ce retrait intense est aussi observé entre  $T=1107\text{ °C}$  et  $T=1232\text{ °C}$  pour le DD2 avec 8.53 % de retrait et entre  $T=1053\text{ °C}$  et  $T=1200\text{ °C}$  pour le DD3 avec 8.58 % de retrait, ce retrait est synonyme de la transformation du spinelle en mullite primaire. Au-delà d'une température de  $1200\text{ °C}$ , nous observons un léger retrait qui est associé à la transformation de la silice amorphe en cristobalite et à la réorganisation des grains de mullite.

Le retrait total, dans le cas des 3 nuances de kaolin, enregistré entre la température ambiante jusqu'à  $1600\text{ °C}$  est de 26 % pour le kaolin DD1, 23 % pour la nuance DD2 et de 22.5 % pour le kaolin DD3.



**Figure V.4 :** Courbes dilatométriques des trois nuances de kaolin entre la température ambiante et  $1600\text{ °C}$ .

La **figure V.5** présente la pente (1<sup>ère</sup> dérivée) de la courbe de retrait des 3 nuances de kaolin entre l'ambiante et 1600 °C. Nous notons un pic à T= 140 °C qui correspond principalement à l'élimination des molécules d'eau adsorbées sur les surfaces externes des particules de la kaolinite et l'humidité incrustée à l'intérieur des feuillets enroulés de l'halloysite. La kaolinite et l'halloysite ne présentent aucune couche intermédiaire de cations ou d'eau naturellement intercalée. Le pic observé à T= 590 °C correspond à la déshydroxylation de la kaolinite pour conduire à la formation de la metakaolinite. Le pic apparu à T= 940 °C correspond à la formation du spinelle (SiAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et à la phase amorphe issue de la silice. Le dernier pic observé entre T= 1120 °C et T= 1250 °C est associé à la formation de la mullite primaire formée à partir de l'alumine issu de la décomposition du spinelle et de la phase amorphe de la silice.



**Figure V.5** : Première dérivée des courbes dilatométriques des trois kaolins.

#### V.1.4. Composition chimique des différents kaolins

Les analyses chimiques réalisées sur les 3 types de kaolins étudiés sont présentées dans le **tableau V.2**. Les kaolins de Djebel Debbagh se distinguent par leurs fortes teneurs en alumine (> 40%). De ce fait, ils sont d'une très bonne qualité pour la fabrication de céramiques techniques. Les 3 types de kaolins renferment des teneurs supérieures à 0.2 % en CaO, la teneur la plus importante est celle du DD3 avec 0.37 %. Le kaolin DD2 contient une teneur en SO<sub>3</sub> de 1.33 % et une teneur en K<sub>2</sub>O de 0.27 %, cela est dû à la présence d'une phase d'alunite qui donne sa coloration rosâtre. Le kaolin DD3 a une teneur de 2.34 % en oxyde de manganèse (MnO), pourcentage non négligeable qui cause la coloration grisâtre de cette nuance.

Seul le kaolin DD1 présente moins d'impureté par rapport aux deux autres kaolins avec une couleur blanchâtre

Le rapport silice/alumine des 3 types de kaolins étudiés se rapproche de la valeur théorique d'une kaolinite pure de formule  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , exprimé en pourcentage massique d'oxydes, cela donne :  $\text{SiO}_2 = 46,55 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,49 \%$  et  $\text{H}_2\text{O} = 13,96 \%$ . Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans ce cas va donner une valeur de 1,17 %, le kaolin DD1 présente une meilleure teneur en kaolinite.

Oxydes (%)	DD1	DD2	DD3
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	41,90	41,60	40,60
<b>SiO<sub>2</sub></b>	48,80	48,30	46,80
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,05	0,06	0,04
<b>MgO</b>	0,01	/	0,03
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,01	0,02	0,02
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,13	1,33	0,34
<b>Cl</b>	/	0,03	0,04
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,01	0,27	0,07
<b>CaO</b>	0,21	0,20	0,37
<b>MnO</b>	/	0,01	2,34
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,04	0,05	0,07
<b>NiO</b>	0,02	0,01	0,11
<b>ZnO</b>	0,01	0,01	0,09
<b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,05	0,06	0,06
<b>SrO</b>	/	0,02	/
<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,17	1,16	1,15

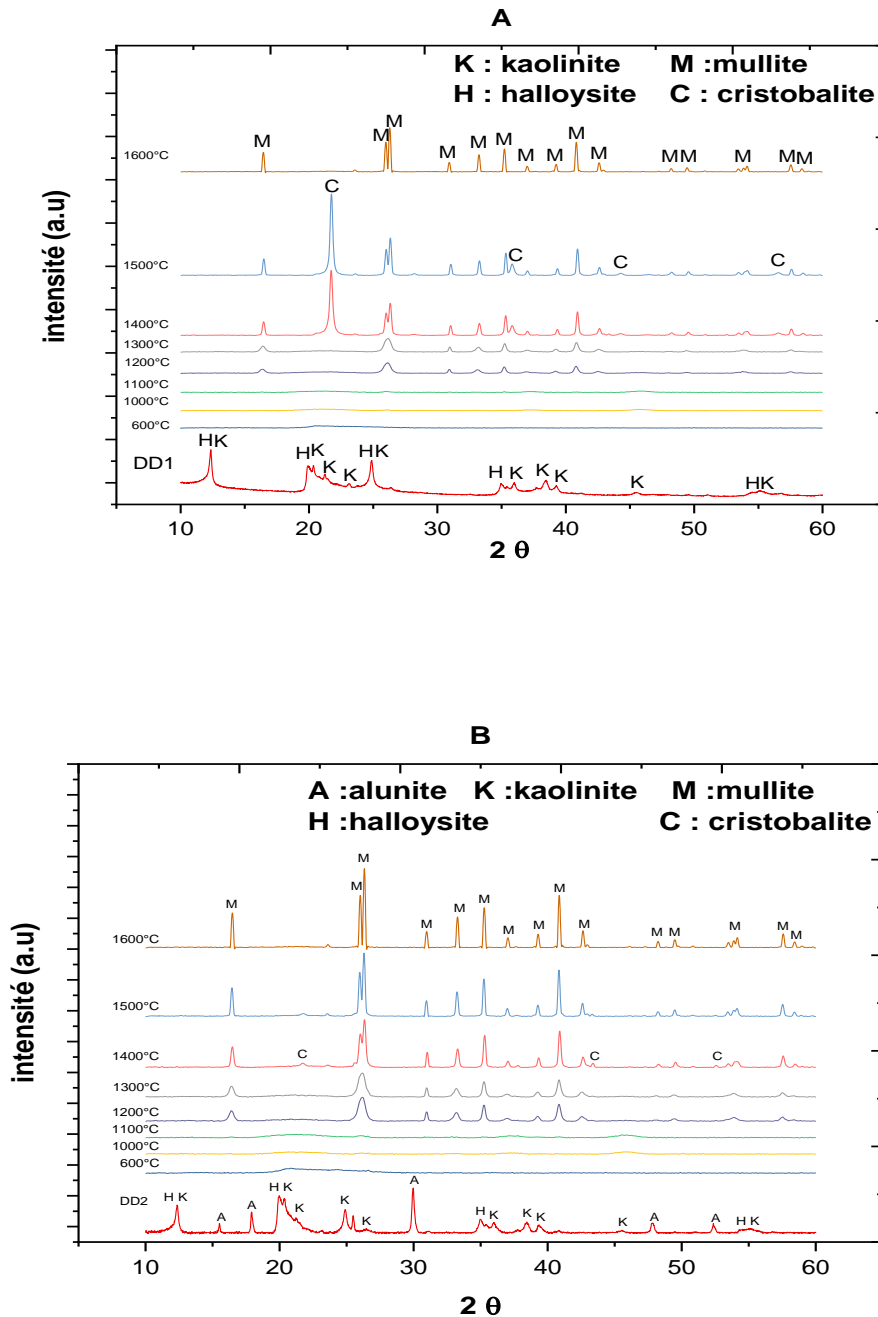
**Tableau V.2** : Compositions chimiques des différents kaolins.

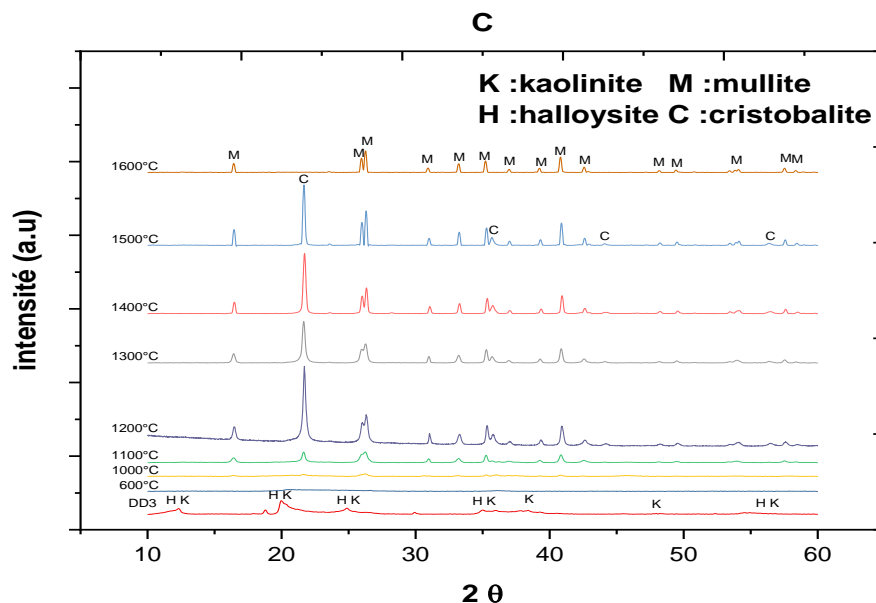
### V.1.5. Analyses minéralogiques des kaolins par DRX

Les spectres de diffraction des rayons X des 3 kaolins étudiés (**Figure V.6**), ont été obtenus sur des fractions brutes et tamisées à une granulométrie  $< 63 \mu\text{m}$ . Les phases présentes dans les 3 kaolins naturels à la température ambiante sont essentiellement la kaolinite et l'halloysite comme phases majeures, l'alunite comme phase mineure **IK** ( $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) qui se manifeste seulement dans la nuance DD2 et cela est due à la présence d'un peu plus de  $\text{K}_2\text{O}$  et de  $\text{SO}_3$



(tableau V.2) par rapport aux deux autres kaolins. Les deux phases majeures se trouvant dans les kaolins utilisés se transforment au-delà de  $T = 1200\text{ °C}$  en mullite et en cristobalite (puis en phase amorphe), après leur passage par une phase amorphe aux températures moyennes  $600\text{ °C} - 1000\text{ °C}$ . Au-delà de  $1500\text{ °C}$ , la cristobalite se transforme en phase vitreuse. Nous remarquons que le pic de la cristobalite est beaucoup plus intense dans la nuance DD1 et DD3 par rapport à la nuance DD2.





**Figure V.6** : Diagramme de diffraction des rayons X des 3 types de kaolins traités à différentes températures (a) : DD1, (b) : DD2 and (c) : DD3.

### V.1.6. Analyse par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (ATR-F.T.I.R) des kaolins

La **figure V.7** présente les spectres infrarouges des différents kaolins DD1, DD2 et DD3 que nous avons utilisés. Les spectres sont divisés en 2 zones principales. La première zone correspond aux bandes de fréquences élevées situées entre  $3750\text{ cm}^{-1}$  -  $3550\text{ cm}^{-1}$ , la seconde correspond aux fréquences plus faibles situées dans la zone des  $1200\text{ cm}^{-1}$  -  $600\text{ cm}^{-1}$ . Les grandes fréquences concernent les vibrations des hydroxyles O-H, en revanche les bandes des petites fréquences concernent les liaisons Al-OH, Si-O, Si-O-Si et Si-O-Al.

Dans la première zone, se trouve les vibrations de valence des groupements OH qui se traduisent par la présence de deux bandes d'absorption : La première est centrée sur la fréquence  $3694\text{ cm}^{-1}$ . Qui correspond aux bandes de vibrations des OH externes et la deuxième est centrée à  $3621\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux bandes de vibrations des OH interne. Nous observons dans la deuxième zone entre  $600\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  une bande IR a  $1117\text{ cm}^{-1}$ , attribuable à l'élongation de la liaison Si-O tandis que les bandes à  $1033\text{ cm}^{-1}$  et  $910\text{ cm}^{-1}$  sont causées par la liaison par étirement antisymétrique de Si-O-Si et à la déformation des liaisons de Al-O-H, respectivement [Frost 01] [Frost 02] [Case 82].

D'autres bandes à  $790\text{ cm}^{-1}$  et à  $750\text{ cm}^{-1}$ , plus réduites à une inflexion sont des bandes typiques des vibrations de la translation OH, ce qui permet de mettre en évidence la présence d'halloysite ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) [Frost 01] [Szc 15].

Une bande de faible intensité, centrée à  $2930\text{ cm}^{-1}$ , est aussi observée. Nous attribuons cette bande IR aux matières organiques présentes dans les kaolins naturels utilisés.

Pour mettre en évidence la différence entre un spectre IR d'halloysite et de kaolinite, une étude comparative a été rapportée par Cheng [Cheng 10]. Il a été noté que l'halloysite présente quatre bandes d'absorption centrées sur les fréquences  $3655\text{ cm}^{-1}$ ,  $3672\text{ cm}^{-1}$ ,  $3695\text{ cm}^{-1}$  (OH externes) et  $3620\text{ cm}^{-1}$  (OH interne). Par contre, le spectre infra-rouge de la kaolinite ne présente que deux pics centrés à  $3620\text{ cm}^{-1}$  (OH externes) et  $3695\text{ cm}^{-1}$  (OH interne). Il a été constaté aussi que l'halloysite possède d'autres bandes IR, par rapport à la kaolinite, aux fréquences  $790\text{ cm}^{-1}$  et à  $750\text{ cm}^{-1}$  comme celles observées sur la **figure V.7**. Nous déduisons que les kaolins étudiés ont une composition minéralogique mixte comportant de la kaolinite et de l'halloysite avec une quantité de kaolinite supérieure à celle de l'halloysite.

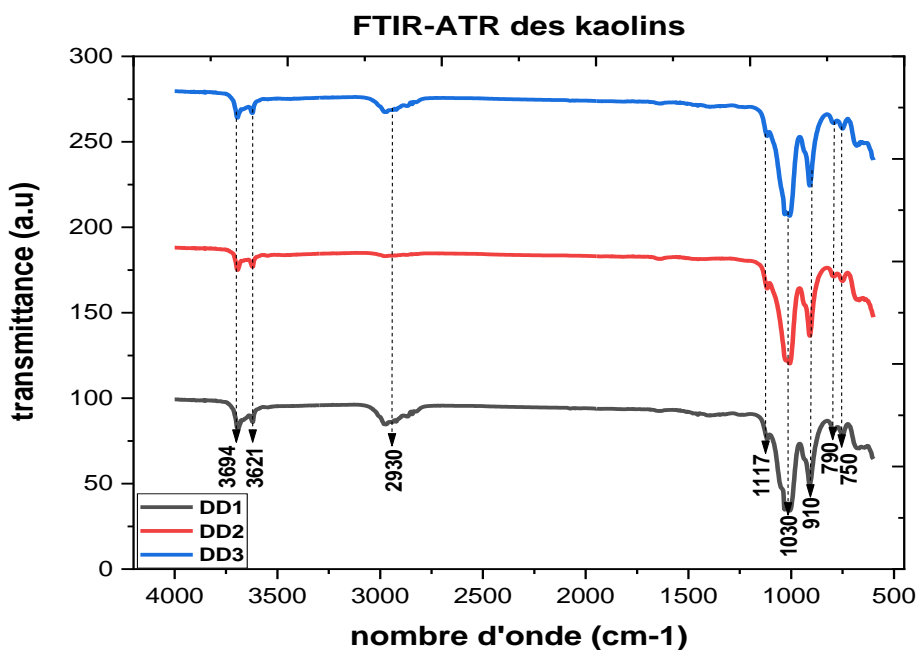
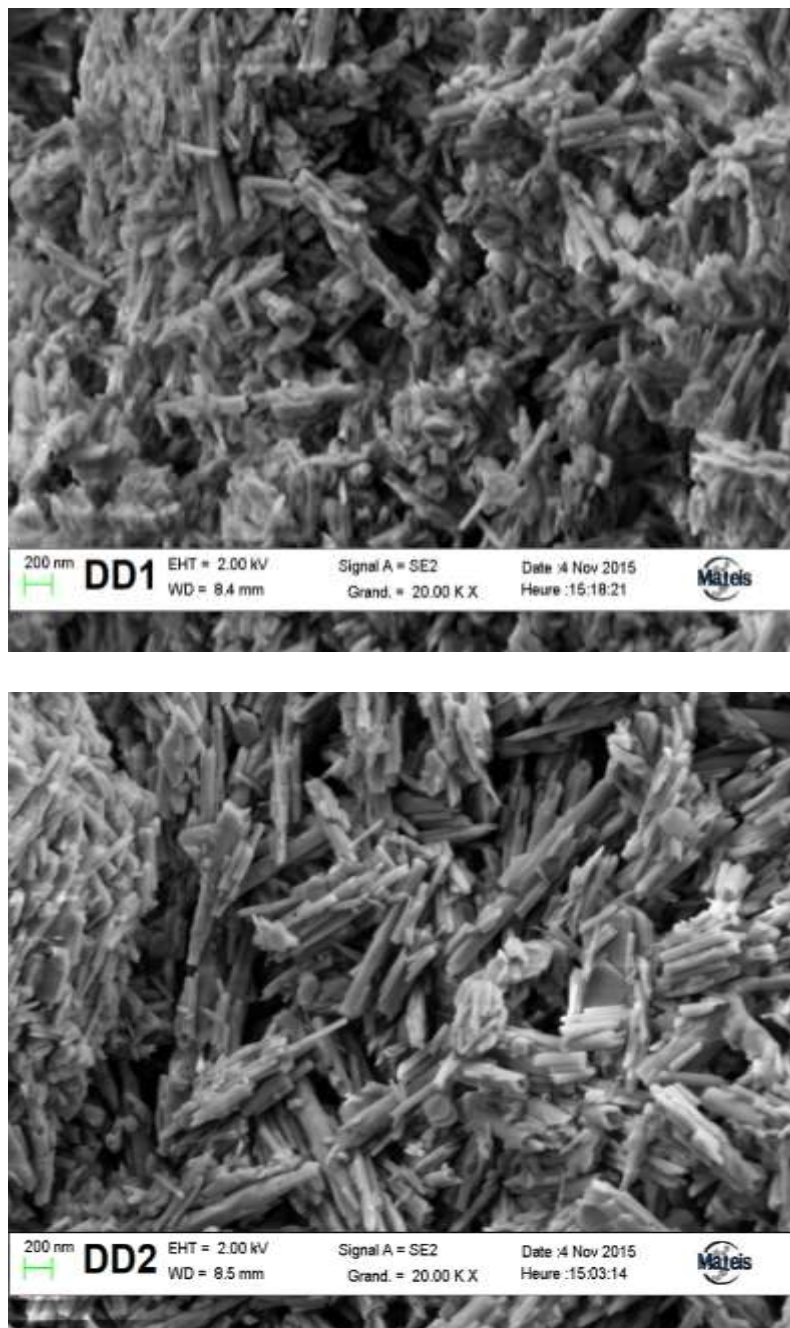


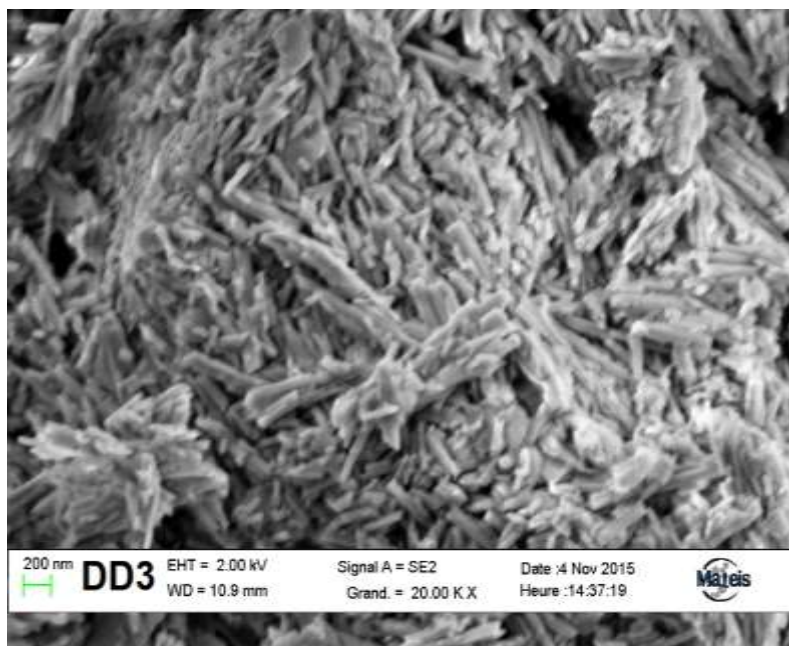
Figure V.7 : Spectre IR des kaolins étudiés.

### V.1.7. Morphologie des différents kaolins

Les observations microstructurales de la morphologie des cristaux des kaolins utilisés dans cette étude sont présentées dans la **figure V.8**. Nous observons que les grains se présentent sous forme d'agrégats de plaques allongées désordonnées qui correspondent à la morphologie des grains de la kaolinite et sous forme de feuillets enchevêtrés qui correspondent à la morphologie des grains de l'halloysite. La taille moyenne des cristaux composant les trois nuances de kaolins est presque la même, elle est d'environ 1200 nm pour la kaolinite et 620 nm pour l'halloysite.

Ni l'alunite, ni les matières organiques, ni d'autres phases n'ont pu être distinguées avec les observations au microscope électronique à balayage (MEB).





**Figure V.8 :** Images microstructurales des kaolins DD1, DD2 et DD3.

### V.1.8. Masses volumiques des kaolins

Les masses volumiques des trois nuances de kaolin ont été déterminées à l'aide d'un pycnomètre à hélium, étalonné et travaillant sous air comprimé. Les résultats sont résumés dans le **tableau V.3**.

Kaolins	DD1	DD2	DD3
Masses volumiques absolues (g /cm <sup>3</sup> )	2.56	2.56	2.57

**Tableau V.3 :** Valeurs des masses volumiques absolues des trois nuances de kaolins.

Les trois nuances de kaolins ont presque la même masse volumique absolue. Elle n'est ni proche de la masse volumique de l'alumine qui est de 3.95 g/cm<sup>3</sup>, ni celle de la silice qui est de 2.65g/cm<sup>3</sup>. Ces faibles valeurs de masses volumiques absolues sont probablement due à la présence des matières organiques qui ont des densités absolues beaucoup plus faibles.

## V.2. Hydroxyde d'aluminium

### V.2.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

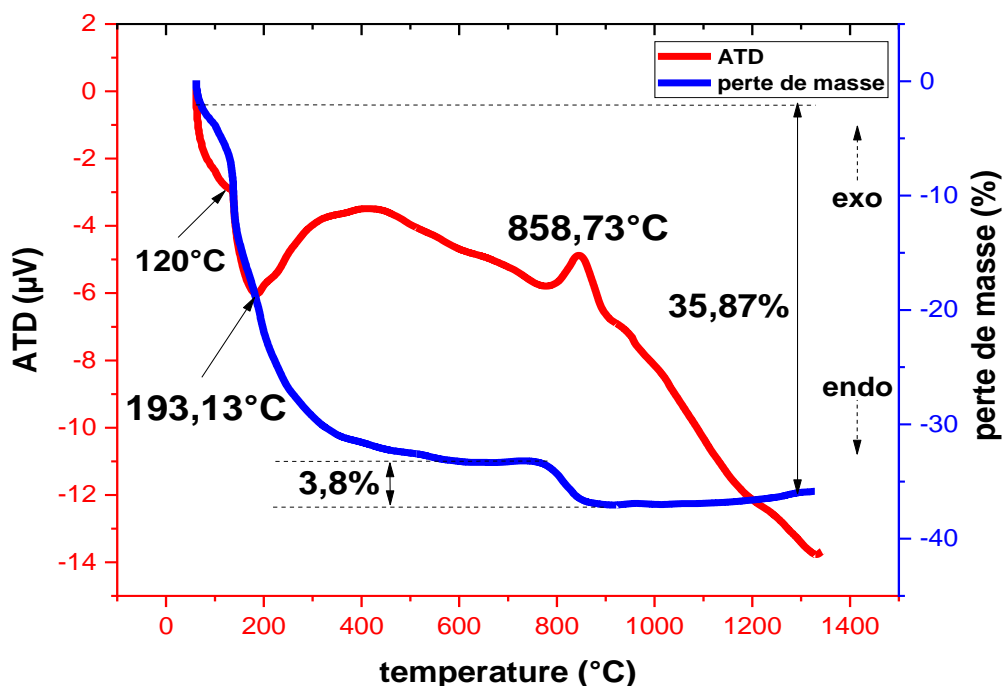
La courbe de l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie de la poudre l'hydroxyde d'aluminium amorphe a été réalisée entre l'ambiante et 1350 °C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min (**figure.V.9**), la courbe enregistrée présente plusieurs événements :

La courbe ATG du tri-hydroxyde d'aluminium montre une perte de masse totale d'environ 35,8 %, taux très proche de 34,6% (valeur théorique). Cette perte a lieu en deux étapes selon les phénomènes suivants :

La première perte de masse a lieu entre la température ambiante et 120 °C. Elle correspond à la libération de l'humidité adsorbée à la surface de la poudre [**Xu 14**]. La finesse de la poudre amorphe explique ce comportement, avec une grande surface spécifique, qui lui permet d'adsorber l'humidité de l'air ambiant.

La deuxième perte de masse est due au dégagement de l'eau structurelle en raison de la transformation de l'alumine trihydrate amorphe en oxy-hydroxyde d'aluminium. Cela s'explique par le large pic endothermique entre 100 et 500 °C, observé sur la courbe ATD. Selon l'étude de Li et al. [**Li 05**], l'hydroxyde d'aluminium amorphe subit généralement une déshydratation lente comme dans notre cas jusqu'à une température de 700 °C. Entre T= 800 °C et T= 900°C, nous notons une perte de masse de 3.8 %, correspondant à la déshydroxylation finale de l'oxy-hydroxyde d'aluminium pour former l'alumine de transition  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette transformation est mise en évidence par le pic exothermique centré vers T= 860°C, observé aussi par d'autres auteurs [**Tiffo 20**]. Cette perte de masse entre les températures 750 °C et 900 °C est due à la suppression des groupes hydroxyles dans le réseau Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La transformation de phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorphe en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristallin commence alors à se produire [**Webs 05**].

L'alumine de transition  $\gamma$  se transforme en alumine de transition  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puis en en alumine cristalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui débute vers 1200 °C.



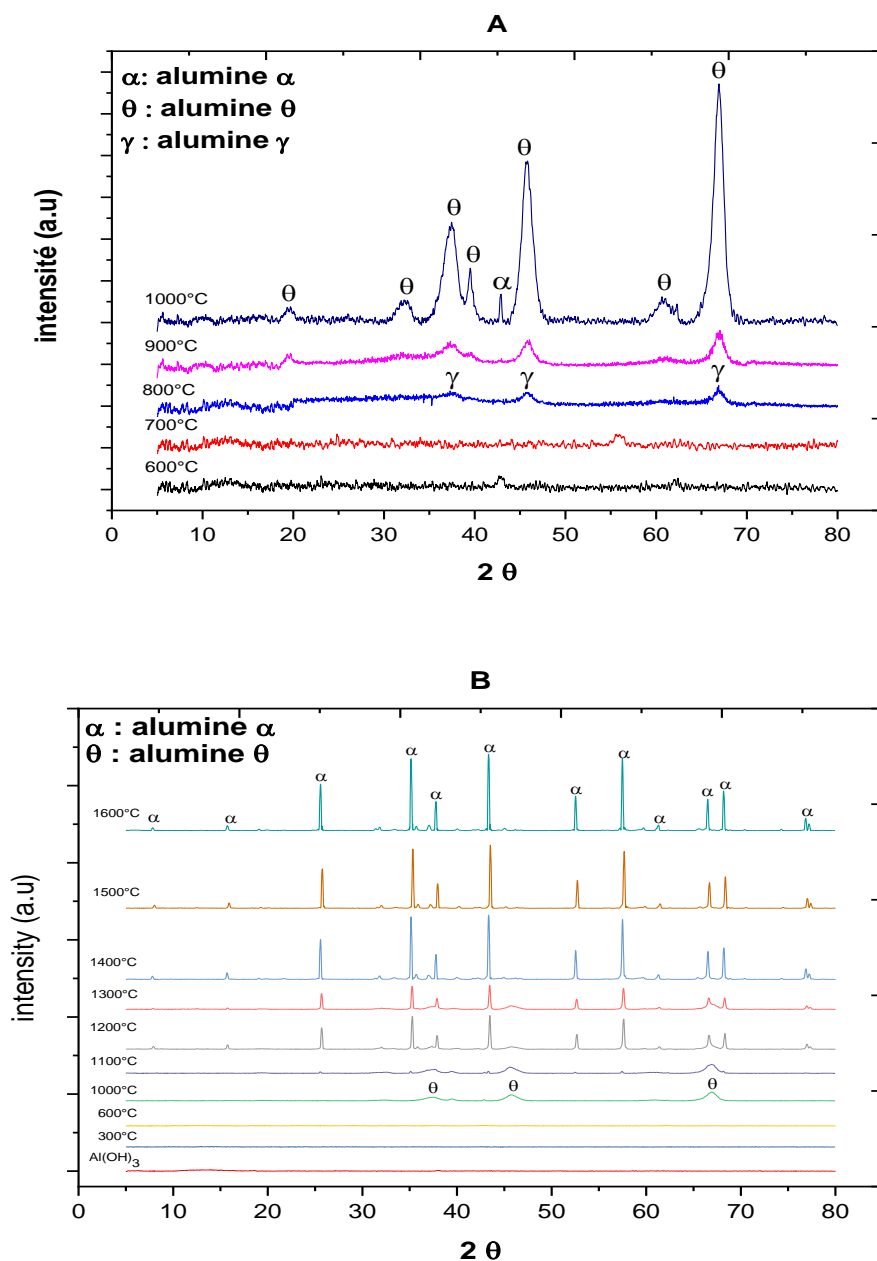
**Figure V.9** : Courbes des transformations thermiques ATD/ATG de l'hydroxyde d'aluminium amorphe.

### V.2.2. Analyses minéralogiques de l'hydroxyde d'aluminium par DRX

La **figure V.10** présente les spectres de diffraction des rayons X de l'hydroxyde d'aluminium entre l'ambiante et 1600 °C. Nous remarquons que l'hydroxyde d'aluminium à la température ambiante est complètement amorphe [Hsu 64] jusqu'à la température  $T = 800$  °C. Cela s'explique par le fait que le trihydroxyde d'aluminium a subi un broyage conduisant ainsi à ce que sa structure devienne désordonnée. Tsuchida [Tsuc 89] a démontré qu'un trihydrate d'aluminium, avec une structure cristalline, devient amorphe après seulement 4 heures de broyage par contre un monohydrate devient amorphe après 8 heures de broyage. L'hydroxyde d'aluminium garde sa structure amorphe jusqu'à  $T = 800$  °C (**figure V.10.a**), les alumines de transition telles que l'alumine  $\gamma$  commence à se former et qui se transforme à partir de  $T = 1000$  °C pour donner une autre alumine de transition de type  $\theta$  jusqu'à 1100 °C [Sato 85]. Au-delà de 1200 °C, seul la phase stable  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  est observée.

Sato [Sato 72] a démontré que l'hydroxyde d'aluminium amorphe se transforme thermiquement comme suit :

Hydroxyde d'aluminium amorphe  $\rightarrow$  alumine amorphe  $\rightarrow$  alumine  $\gamma$   $\rightarrow$  alumine  $\theta$   $\rightarrow$  alumine  $\alpha$



**Figure V.10** : Spectres de diffraction des rayons X de l'hydroxyde d'aluminium traité  
 (A) : Entre 600 °C et 1000 °C ; (B) : Entre l'ambiante et 1600 °C.

### V.2.3. Analyse dilatométrique de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub>

L'analyse dilatométrique effectuée sur des comprimés façonnés sous une pression uniaxiale de 100 MPa entre la température ambiante et 1600 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min est reportée sur la **figure V.11**.



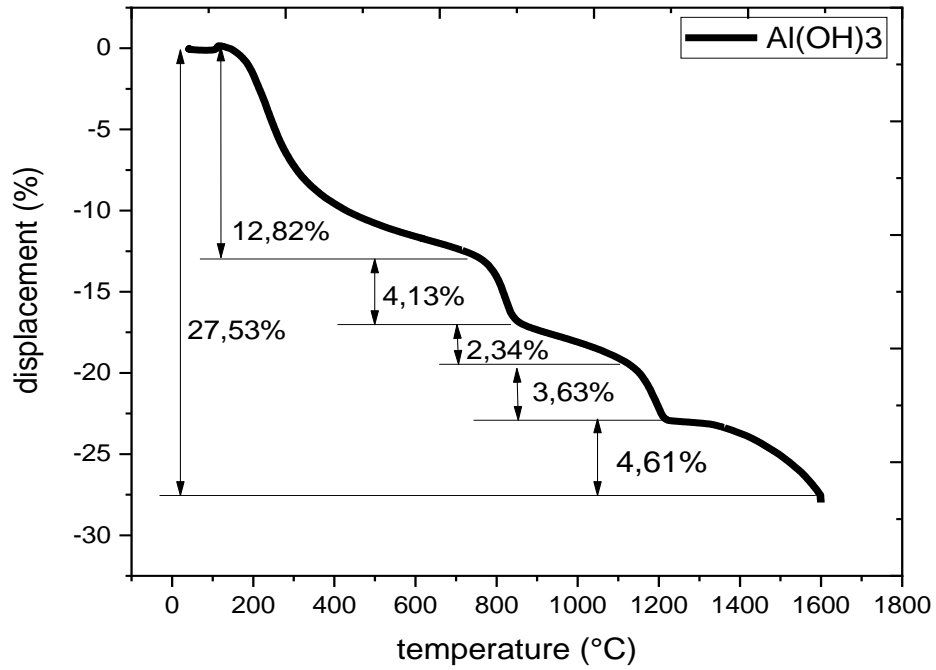
La dilatation du matériau jusqu'à 120 °C reste linéaire, à partir de cette température jusqu'à T= 750 °C, le matériau subi un retrait très accentué de l'ordre de 12.82 %. Ce retrait est la conséquence directe du début du dégagement de l'eau de structure et de la transformation du trihydrate en monohydrate. Nous notons que le retrait enregistré dans cette plage de température est le plus important de tout le cycle thermique réalisé. Entre les températures 750 °C et 860 °C, nous constatons un deuxième retrait de l'ordre de 4.13 %. Il est causé par le début de la transformation du monohydrate en alumine de transition comme nous l'avons constaté sur les spectres DRX (**figure V.10.a**), l'alumine  $\Upsilon$  se forme à partir de cette température. La structure désordonnée du matériau commence sa transformation en une structure ordonnée avec un empilement cubique à faces centrées, structure typique de la phase  $\Upsilon$ .

Entre les températures 860 °C et 1116 °C, nous observons un autre retrait qui correspond à la transformation de l'alumine  $\Upsilon$  en alumine  $\Theta$ . Ce retrait est évalué à 2.34 %, sans doute dans cette transformation la structure passe de cubique à faces centrées à une structure monoclinique. Cette structure dérive de celle du spinelle idéal et correspond à un réarrangement des cations dans une sous-structure anionique quasi-inchangée. Entre les températures 1116 °C et 1223 °C, un retrait d'une valeur de 3.63 % est observé, il correspond à la transformation de l'alumine  $\Theta$  à l'alumine  $\alpha$ , la phase de l'alumine la plus stable qui ne possède pas de propriétés d'adsorption et ne se réhydrate pas. Nous notons dans la bibliographie que cette transition de phase est observée vers 1050 °C [**Lamo 17**] avec un changement structural d'une symétrie monoclinique vers une structure hexagonale.

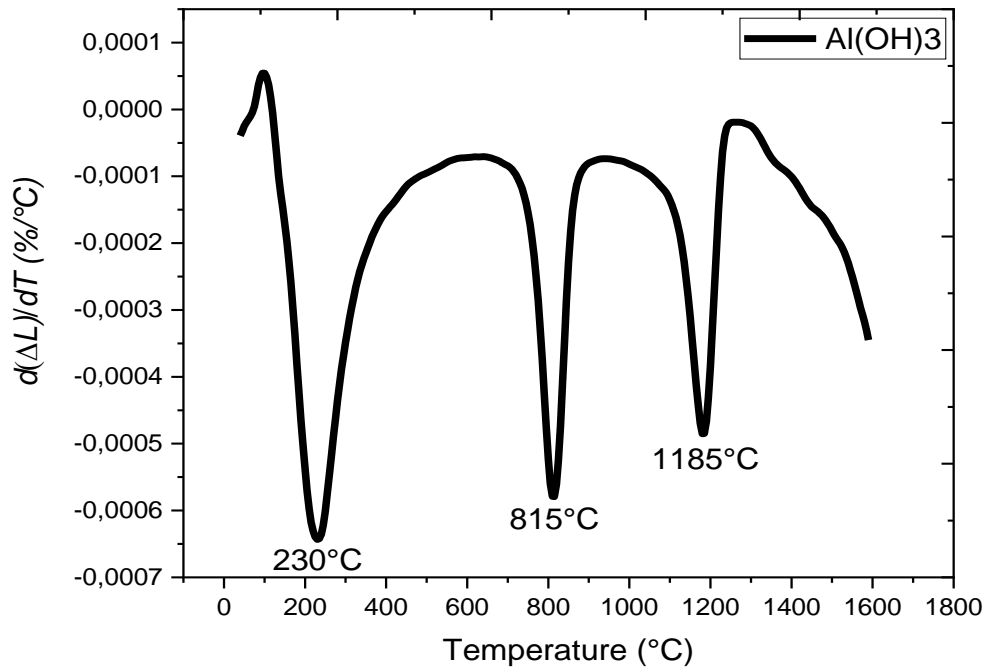
De la température 1223 °C jusqu'à 1600 °C nous observons un dernier retrait qui est lié au réarrangement des grains et à la densification du matériau par élimination des microporosités.

Au cours du cycle thermique, entre la température ambiante et 1600 °C, le matériau est passé par cinq étapes de retrait conduisant à un retrait total enregistré de 27.53 %.

La **figure V.12** présente la pente (1<sup>ère</sup> dérivée) de la courbe de retrait de l'hydroxyde d'aluminium entre la température ambiante et 1600 °C. Nous remarquons un pic vers T= 230 °C qui correspond au début de la déshydratation de l'hydroxyde. Nous notons un pic aux environs de T= 815 °C qui correspond à la fin de déshydroxylation et au début de formation des aluminés de transition. Un dernier pic est observé aux alentours de T= 1185 °C qui est dû au début de la formation de l'alumine  $\alpha$ , issue de l'alumine de transition  $\Theta$ .



**Figure V.11** : Courbe dilatométrique de l'hydroxyde d'aluminium enregistrée entre la température ambiante et 1600 °C.



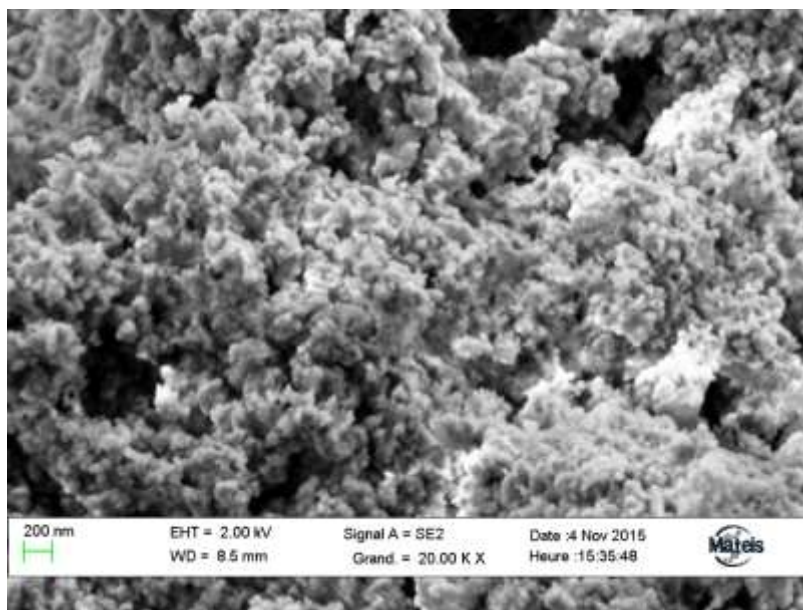
**Figure V.12** : Dérivée de la courbe dilatométrique de l'hydroxyde d'aluminium.

### V.2.4. Morphologie de l'hydroxyde d'aluminium amorphe

L'image MEB présentée dans la **figure V.13** montre la morphologie des cristaux de l'hydroxyde d'aluminium amorphe. Elle montre une répartition des agglomérats, la taille moyenne des grains est de l'ordre de 175 nm. La densité absolue de cette poudre est de 2.23 g/cm<sup>3</sup>. Le **tableau V.4** donne la composition chimique de la poudre de l'hydroxyde d'aluminium amorphe utilisée.

Éléments	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hydroxyde d'aluminium	72,90	1,15	1,20	1,32	0,01	0,50	0,03	0,04	0,45	0,04

**Tableau V.4** : Composition chimique de l'hydroxyde d'aluminium (mass %).



**Figure V.13** : Image microstructurale de l'hydroxyde d'aluminium amorphe.

### V.3. Pastilles commerciales

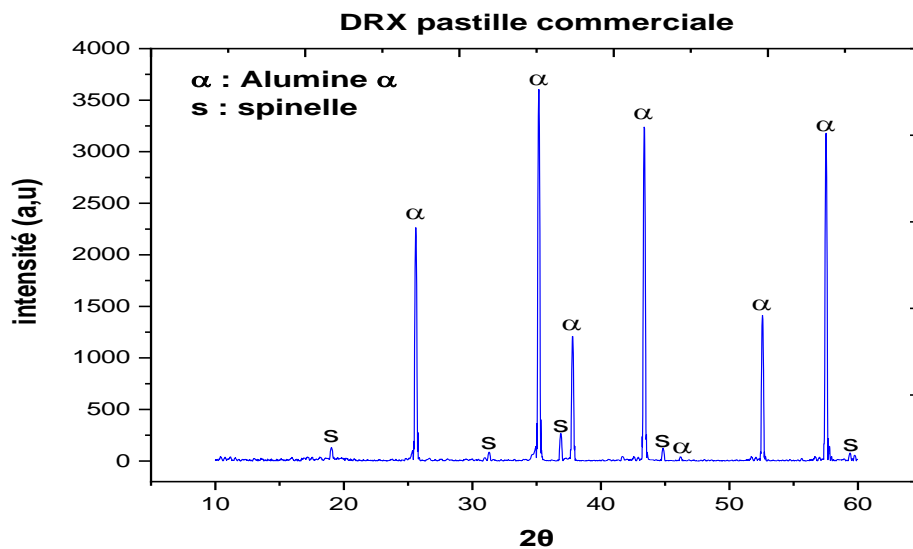
Deux jeux de disques en céramique sont caractérisés, l'un a déjà servi et l'autre est neuf (**Figure V.14**). Ils sont d'origine commerciale et importés, utilisées dans les mitigeurs par l'industrie nationale de robinetterie SANIAK (ex BCR de Ain El Kbira - Sétif). Actuellement, quelques 60 000 robinets à mitigeurs sont fabriqués annuellement par la société, ce chiffre est en augmentation constante.



**Figure V.14** : Pastilles commerciales en céramique étudiées.

### V.3.1. Analyse des phases par DRX

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des pastilles commerciales sont présentés dans la **Figure V.15**. Deux phases sont identifiées, l'alumine alpha ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en phase majoritaire et le spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) en phase minoritaire. La présence du spinelle est probablement due à l'ajout de l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ), qui est généralement utilisé dans l'élaboration des disques en céramiques des cartouches de mitigeurs de robinets afin de diminuer la température de frittage. Cela permet de contrôler la croissance des grains et d'offrir une surface fonctionnelle avec un faible coefficient de frottement et de friction en l'absence de lubrifiant [Trab 97]. Nous avons noté que les pastilles qui ont déjà servi et les pastilles neuves ont le même spectre DRX.



**Figure V.15** : Spectre de diffraction des rayons X des pastilles commerciales

Pour quantifier les phases identifiées (alumine et spinelle), dans les pastilles commerciales, nous avons utilisé comme moyen de traitement des spectres DRX, le logiciel DIFFRAC SUITE TOPAS en réalisant un affinement Rietveld. Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau V.5**.

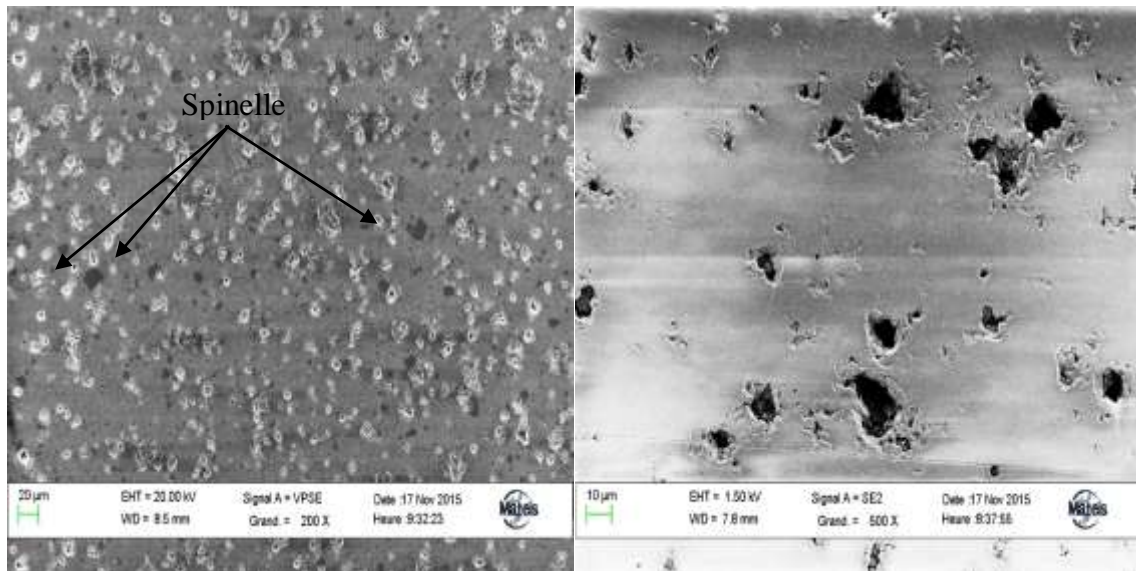
Compositions	Quantité en (% de masse)
Alumine (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	94.3 %
Spinelle (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	5.7 %

**Tableau V.5** : Quantification des phases identifiées.

### V.3.2. Caractérisation microstructurale des pastilles commerciales

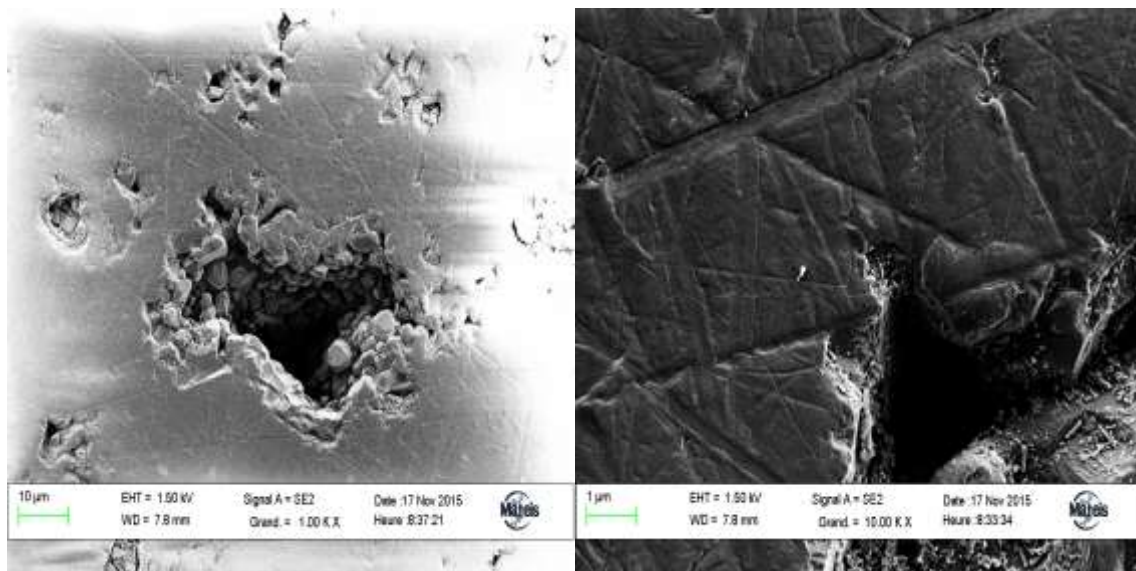
La **figure V.16** présente la microstructure de la surface des pastilles commerciales. Il est noté que dans la **figure V.16a**, la microstructure présente une structure biphasée en dispersoïdes dans la matrice d'alumine. La **figure V.16b** montre la présence de pores à la surface des pastilles. La taille moyenne de ces pores est d'environ 10 µm. La présence de ces pores a pour objectif d'assurer l'étanchéité entre les deux pastilles en contact, de façon à ce que les pores puissent emprisonner des gouttelettes d'eaux qui vont assurer une étanchéité. La **figure V.16c** révèle que la taille des grains est de l'ordre de  $\approx 3$  µm. Il est important de noter que l'ajout du MgO a inhibé la croissance des grains d'alumine lors du frittage. Plusieurs auteurs ont montré cela [**Ritti 06**] [**Shab 20**] [**Arab 19**]. La morphologie des grains est de forme aciculaire qui peut être typique de la morphologie de l'alumine  $\alpha$  [**Lamo 17**] [**Belg 14**], présente dans la structure en phase majoritaire. Cette forme de grain confirme que la température à laquelle les pastilles ont été frittées est limitée, surtout avec la présence des pores. Azar et al. [**Azar 08**] ont étudié une alumine de transition, mise en forme par pressage isostatique et une autre mise en forme par coulage en barbotine, les résultats obtenus sont de tels que la Micrographies MEB prises sur la surface de rupture des échantillons frittés à 1160 °C et 1200 °C, respectivement, pour les échantillons coulés en barbotine et pressés iso-statiquement, ont atteint l'achèvement de la formation de l'alumine  $\alpha$ . A T= 1400 °C la densification de l'alumine  $\alpha$  se produit et à 1700 °C le frittage est complètement achevé.

Les stries, dont la largeur est de quelques nanomètres, visibles sur les surfaces fonctionnelles des pastilles commerciales montrent que les faces ont subi une rectification et un polissage pour améliorer l'état de surface des faces fonctionnelles (**figure V.16d**).



(a)

(b)



(c)

(d)

**Figure V.16** : Microstructure de la surface des pastilles commerciales

Une coupe transversale a été procédée sur les pastilles commerciales (**figure V.17**) de façon à ce que la caractérisation microstructurale soit effectuée et de savoir si les dispersoïdes de spinelle ( $MgAl_2O_4$ ) ne sont pas seulement présents à la surface opérationnelle des pastilles. Après la découpe, les échantillons ont été polis sous les conditions qui sont présentées sur le **tableau V.6** :

Disque	Suspension	Durée (min)	Vitesse tête-plateau (tr/min)	Force (N)	Lubrifiant
Diamanté 200 $\mu m$		Jusqu'à planéité	150-60	35	Eau
Diamanté 125 $\mu m$		5	150-60	35	Eau
Diamanté 70 $\mu m$		5	150-60	35	Eau
Diamanté 30 $\mu m$		5	150-60	35	Eau
Diamanté 15 $\mu m$		5	150-60	35	Eau
Feutre	Diamantée polycristalline 9 $\mu m$	5	150-60	25	
Feutre	Diamantée polycristalline 3 $\mu m$	3	150-60	25	
Feutre	Diamantée polycristalline 1 $\mu m$	2	150-60	25	

**Tableau V.6** : Protocole de polissage des échantillons des pastilles commerciales

Les images microstructurales de la **figure V.4** montrent que les pastilles commerciales contiennent du spinelle dans toute leur structure. Nous remarquons aussi qu'il y'a de la porosité même dans le volume des pastilles.

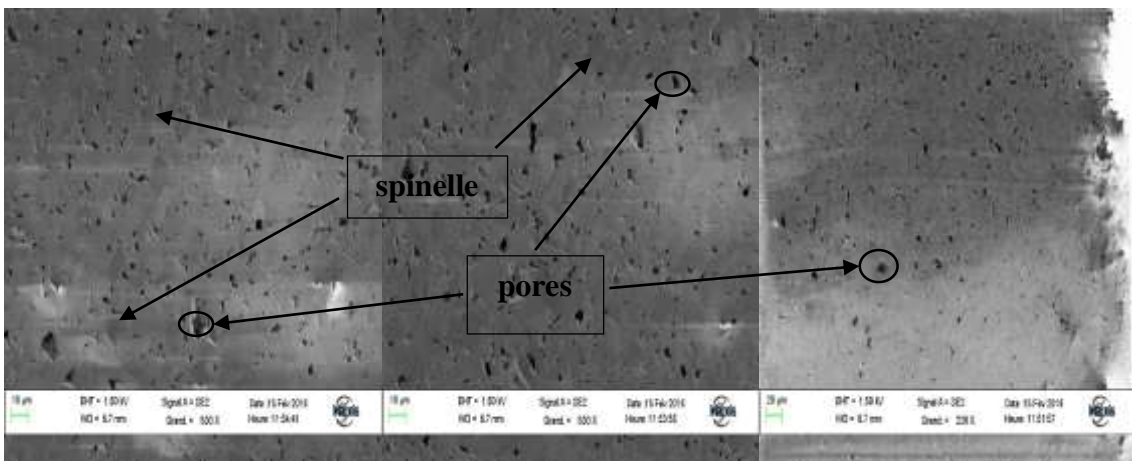
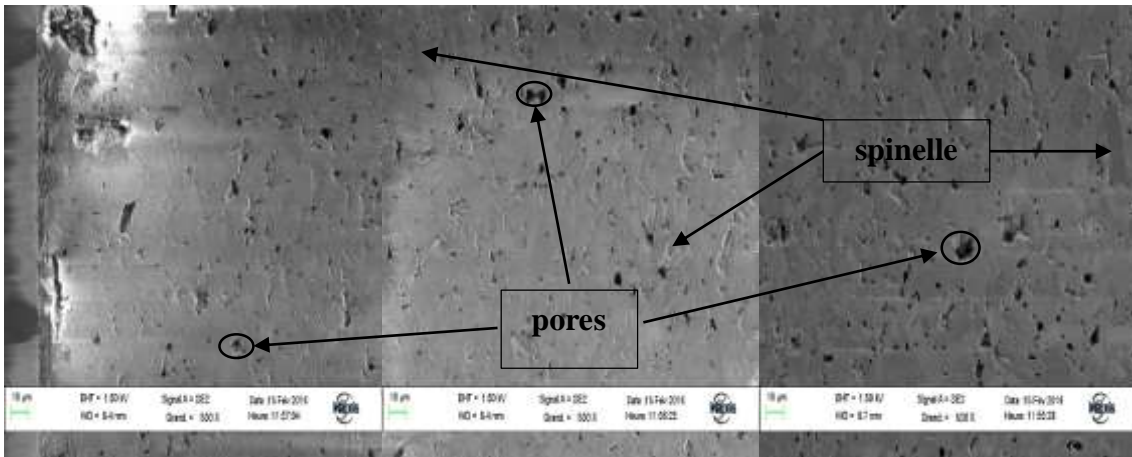
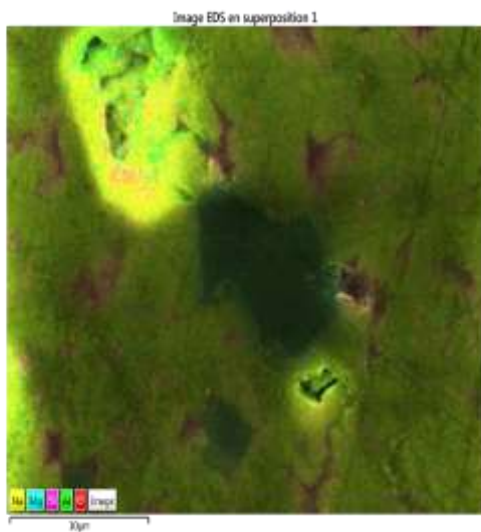
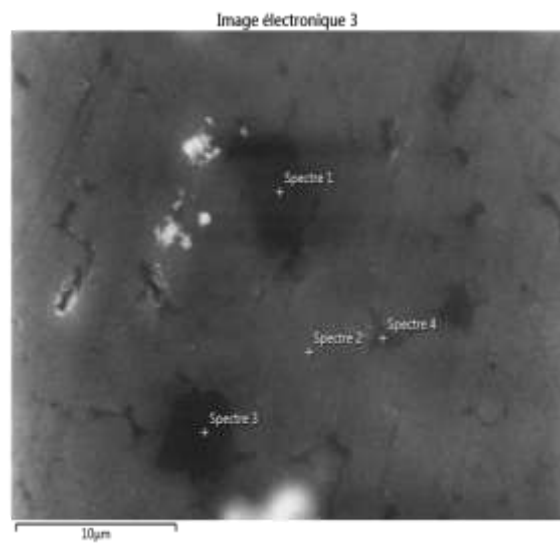


Figure V.17 : Microstructure MEB du cœur de la pastille commerciale.

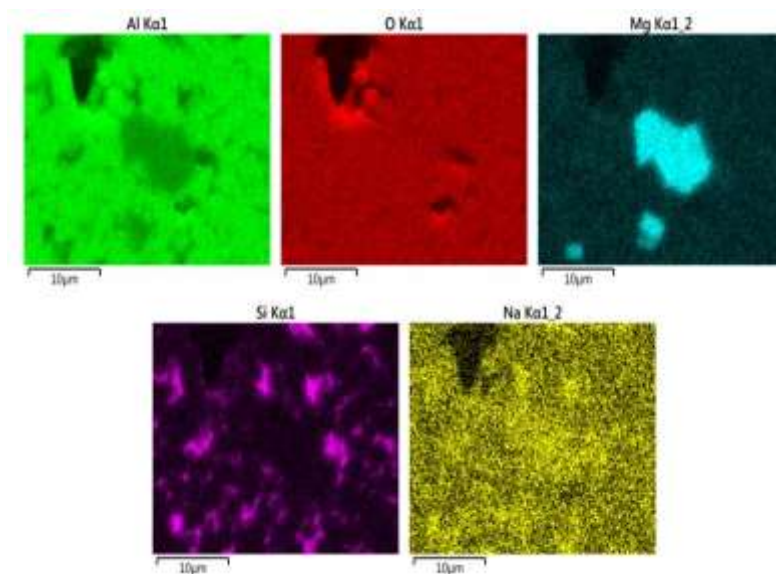


(a)



(b)





(C)

**Figure V.18** : Cartographie X de la surface de la pastille.

Une acquisition point par point de la surface des pastilles commerciales, sous forme de niveaux de couleurs attribuées à chaque élément, est effectué pour obtenir une cartographie EDS de la répartition des éléments. Avec un Analyseur EDS (X-max SDD 80 mm<sup>2</sup> d'Oxford Instruments), les résultats obtenus sont présentés dans la **figure V.18c**. Il est clairement montré que les éléments chimiques O, Al, Mg, Si et Na sont dispersés de façon hétérogène à la surface des pastilles.

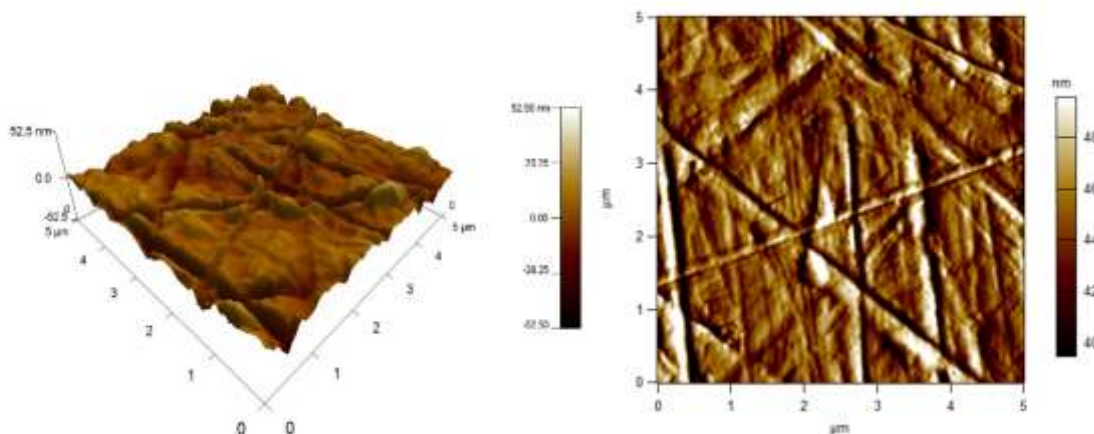
La **figure V.18a**, permet de visualiser la répartition des phases présentes dans la surface de l'échantillon. Les sites notés spectres 1, 2, 3 et 4 dans la **figure V.18b** sont examinés en couplage EDS pour la connaissance de la composition chimique de chaque site et pour confirmer la cartographie X de la **figure V.18a** et **figure V.18c**. Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau V.7**. L'analyse au point spectre 1 et 3 ont révélé que les dispersoïdes observés dans la structure sont du spinelle ( $MgAl_2O_5$ ), le spectre 2 confirme que la phase majoritaire est de l'alumine  $\alpha$  par contre le spectre 4 fait référence à ce que les éléments Ca, Na, Si et Ag sont des impuretés omniprésentes dans la composition de départ.

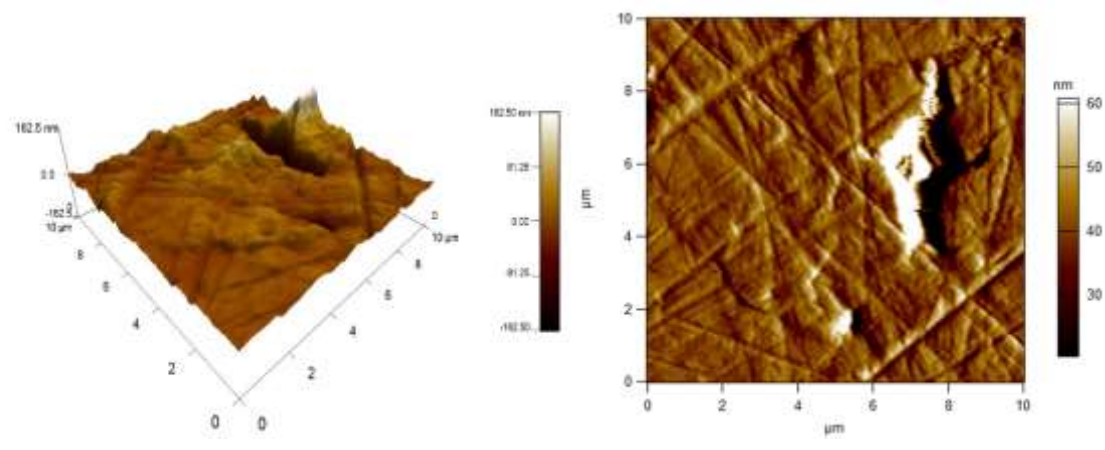
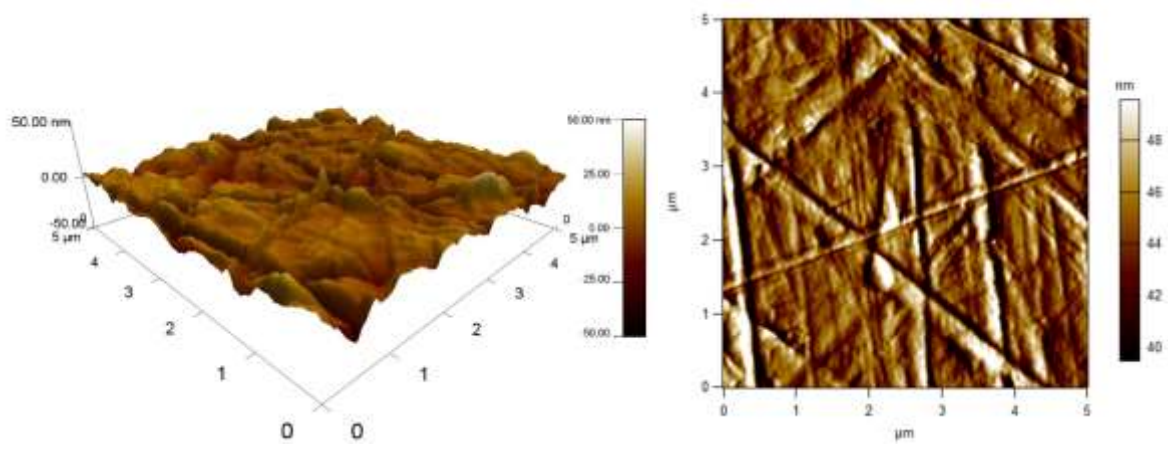
Zone analysé	Eléments chimiques (%)					
	Al	Mg	Si	Ag	Ca	Na
Spectre1	76.77	21.67	1.08	0.47	-	-
Spectre2	96.91	-	1.58	1.11	-	-
Spectre3	77.33	21.36	1.21	0.1	-	-
Spectre4	68.29	1.88	27.6	0.43	0.26	1.54

**Tableau V.7 :** Composition chimique en (%) des différentes zones à la surface de la pastille.

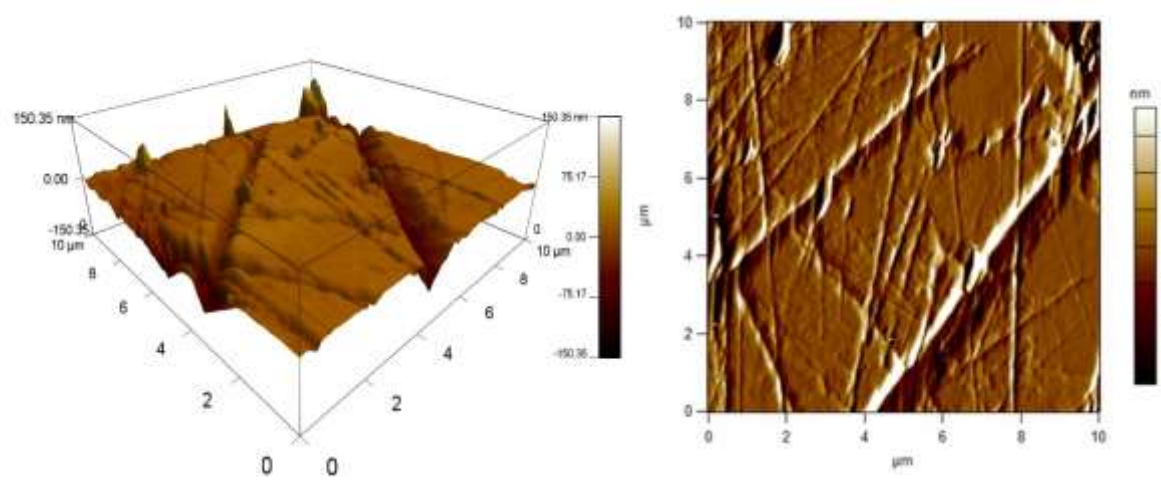
### V.3.3. Analyse de la surface des pastilles par AFM

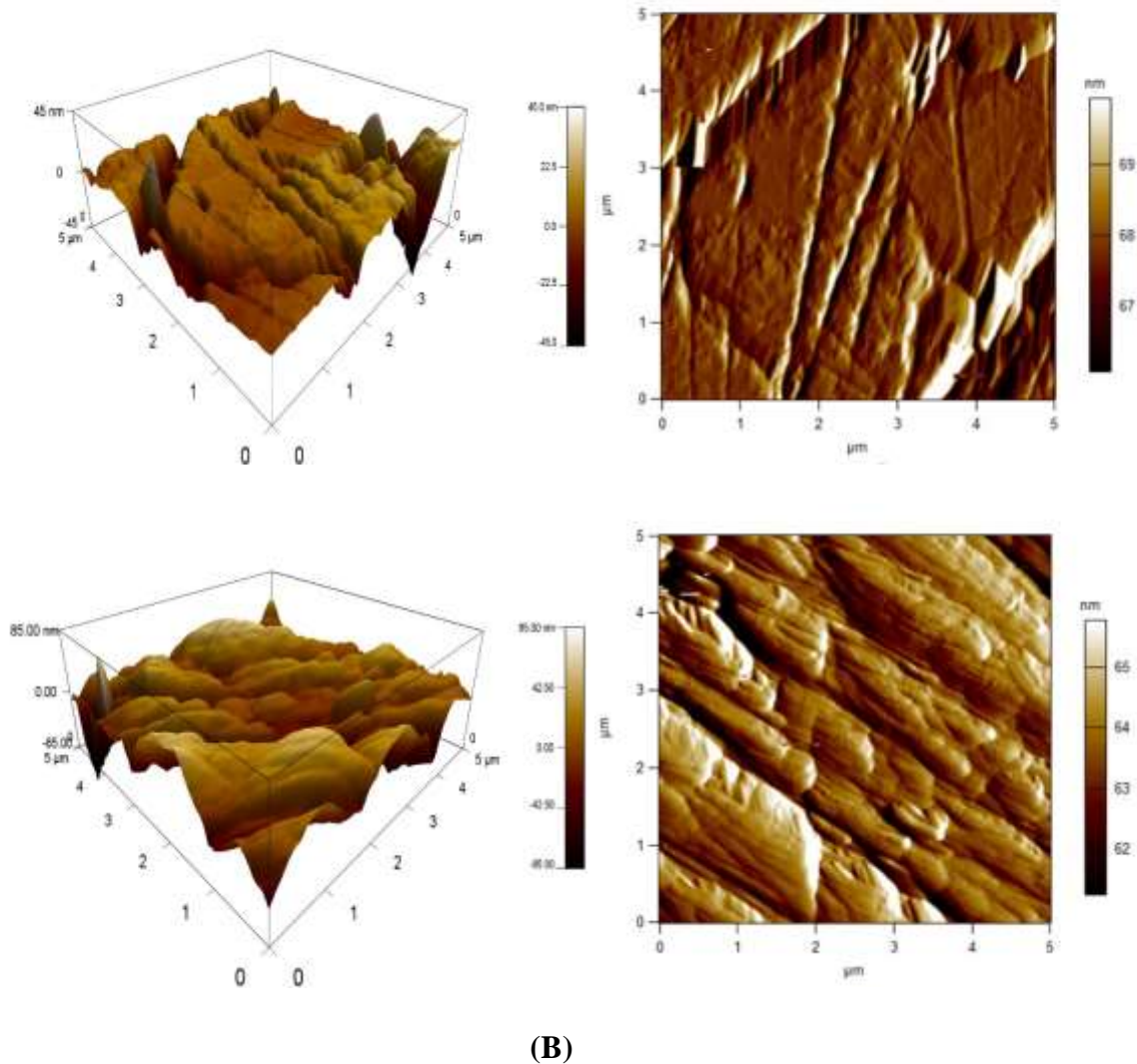
La **figure V.19** montre l'état de surface de la pastille commerciale obtenue par microscopie à force atomique (AFM). La zone contrôlée est de  $25 \mu\text{m}^2$  dans les deux pastilles. Nous constatons que la zone contrôlée comporte des ondulations, des stries de polissage, des rayures avec des profondeurs et des épaisseurs différentes. La pastille utilisée comporte des rayures qui ont une profondeur plus importante que celle de la pastille neuve. Cela est forcément du au frottement des pastilles l'une contre l'autre, il est à noter aussi que ces variations en profondeur et en épaisseur des rayures de la pastille utilisée sont seulement à une échelle nanométrique. Les images AFM des surfaces des pastilles montrent des pores de différentes tailles en longueur et en profondeur et sont orientés dans différentes directions. La rugosité varie d'une zone à une autre mais reste à l'échelle nanométrique. Cet aspect de la surface des pastilles est approprié pour le bon fonctionnement de la cartouche et assurer une meilleure étanchéité du système du mitigeur.





(A)



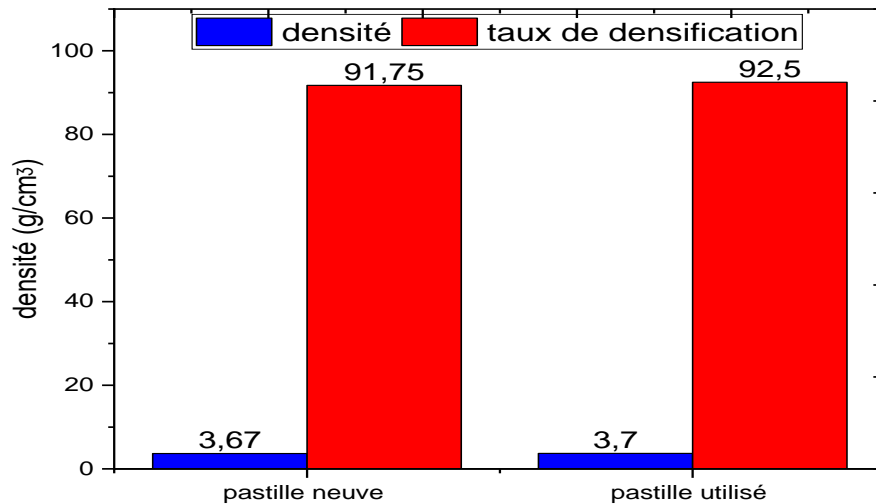


**Figure V.19** : Images AFM de la surface des pastilles commerciales, (A) : pastille neuve, (B) : pastille utilisée.

### V.3.4. Mesure de la densité apparente des pastilles commerciales

Les valeurs de la densité apparente et le taux de densification des pastilles neuves et utilisée sont présentées dans la **figure V.20**. Les mesures obtenues sont respectivement  $3.67 \text{ g/cm}^3$  et  $3.7 \text{ g/cm}^3$ . La différence de densité entre les deux pastilles est relativement négligeable. Les taux de densification des pastilles sont de 92.68 % et 93.04%. Ces valeurs ont été calculées par rapport à la teneur en alumine (94.3%) et en spinelle (5.7%), en tenant compte de la densité théorique de l'alumine qui est de l'ordre de  $3.987 \text{ g/cm}^3$  [Yala 14], et de celle du spinelle qui est de l'ordre  $3.6 \text{ g/cm}^3$  [Spus 16]. Cette diminution de densité par rapport à la densité théorique est causée probablement par l'existence des pores sur les pastilles. Cette porosité joue un rôle crucial sur le glissement des pastilles l'une par rapport à l'autre, de telle sorte à ce que les pores

emprisonnent une infime quantité d'eau qui va jouer le rôle d'un lubrifiant entre le glissement des deux pastilles.



**Figure V.20** : Densité et taux de densification de la pastille utilisée et de la pastille neuve.

### V.3.5. Mesure des propriétés élastiques des pastilles commerciales

Pour mesurer le coefficient de Poisson et le module de Young dans le cas des pastilles, présentés dans la **figure V.21**, nous avons adopté la méthode de mesure par ultrasons des constantes élastiques des solides. Nous avons utilisé deux transducteurs, un transducteur pour les mesures de vitesses de propagation des ondes acoustiques longitudinales (VL) et un autre pour celles transversales (VT). Un agent de couplage visqueux 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 réfléchiée sur le matériau. L'onde réfléchiée est ensuite détectée par le transducteur qui sert à la fois d'émetteur et de récepteur. Le signal est ensuite visualisé sur un oscilloscope de marque TELEDYNE LECROY modèle wavesurfer 3054 500 MHz, 4 GS/s. Le premier écho de l'onde réfléchiée est appelé écho d'interface qui ne sera pas pris en compte dans la mesure du temps de propagation de l'onde à l'intérieur de l'échantillon. Seuls les deux échos de fond qui sont situés après ont été considérés. L'écho reçu par le transducteur dans ce cas correspond donc à un aller-retour de l'onde dans l'échantillon. Les propriétés élastiques sont calculées à partir des expressions suivantes :

Pour calculer le temps ( $\tau$ ) entre deux échos successifs :

$$\tau = (\tau_1 + \tau_2) / 2 \quad (\text{V.2})$$

$\tau_2$  est le temps que fait l'onde pour un aller-retour donc pour avoir le temps entre deux échos successifs :

$$\tau_2 = \tau_2 / 2 \quad (\text{V.3})$$

Pour déduire la vitesse  $V_L$  et  $V_T$  des ondes ultrasonores :

$$V = \frac{2e}{\tau} \quad (\text{V.4})$$

Dont  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon.

$$V_L = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \sqrt{\frac{1-\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}} \quad (\text{V.5})$$

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{\rho}} * \sqrt{\frac{1}{2(1+\sigma)}} \quad (\text{V.6})$$

Avec :

$\rho$  : masse volumique de l'échantillon.

$E$  : module d'Young.

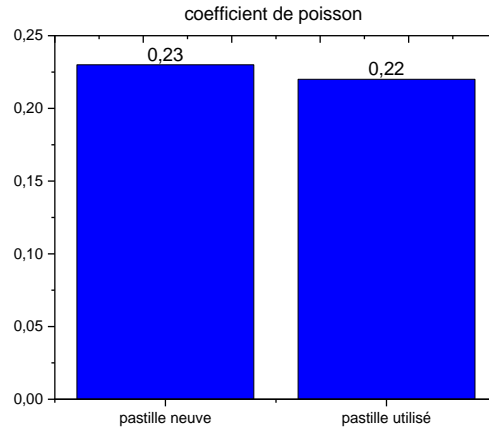
$\sigma$  : coefficient de poisson.

D'après l'équation de  $V_L$  et  $V_T$  on peut donner les expressions de  $E$  et  $\sigma$  :

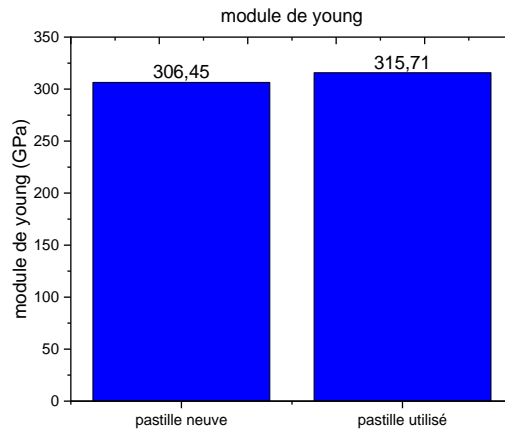
$$\sigma = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2V_L^2 - 2V_T^2} \quad (\text{V.7})$$

$$E = 2\rho V_T^2 (1 + \sigma) \quad (\text{V.8})$$

Les résultats obtenus lors du calcul du coefficient de Poisson et du module de Young sont présentés dans la **figure V.22a** et la **figure V.22b**. La porosité entraîne toujours une baisse du module de Young par rapport au matériau dense, le module d'élasticité sur une alumine dense est de l'ordre de 380 GPa [Latie 19]. La valeur du module de Young mesurée est expliquée dans ce cas par la formation du spinelle dans la microstructure de l'alumine, vu que le spinelle a des propriétés mécaniques moins bonnes que celles de l'alumine [Benai 16].



(a)



(b)

**Figure V.22** : Constantes élastiques des pastilles neuve et utilisée (a) : Coefficient de Poisson, (b) : Module de Young.

### V.3.6. Mesure de la dureté des pastilles commerciales

Les essais d'indentation instrumentée (**figure V.23**) ont été réalisés selon la méthode standardisée ASTM C 1327-03 et à différentes charges. La dureté a été mesurée à partir de la taille des empreintes résiduelles obtenues. La porosité ouverte très visible à la surface ont causé l'absence de fissuration radiale. Les charges d'indentation utilisées sont : 10 N, 30 N, 50 N et 100 N. Les résultats obtenus montrent que les valeurs de la dureté Vickers dans la pastille neuve augmentent avec l'augmentation de la charge jusqu'à 50 N, puis diminue à 100 N de 24.43 % par rapport à la dureté maximale enregistrée. Les valeurs moyennes de la dureté Vickers de la pastille neuve sont de l'ordre de 13.5 GPa et pour la pastille utilisée elle est de l'ordre 11.3

GPa ; l'usure semble être la cause. La dureté des pastilles est beaucoup plus faible par rapport à celle d'une alumine dense [Prak 16] [Krell 95].

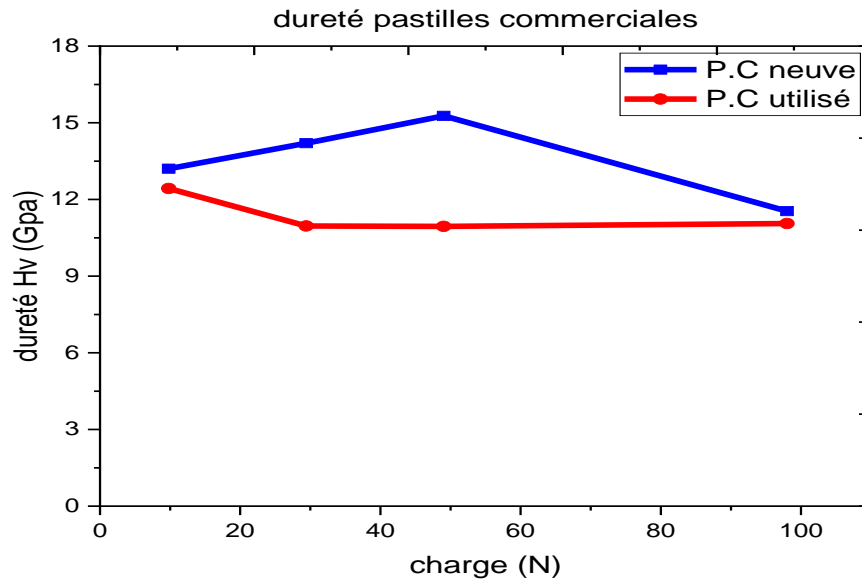


Figure V.23 : Dureté Vickers de la pastille neuve et de la pastille utilisée.

### V.3.7. Mesure de la ténacité des pastilles commerciales

Les courbes de la ténacité en fonction de la charge appliquée des pastilles commerciales sont présentées dans la **figure V.24**. Elles ont été déterminées par la méthode d'indentation Vickers. Il convient de noter que cette méthode n'a pas été utilisée comme méthode absolue mais comme moyen pour comparer entre les deux pastilles.

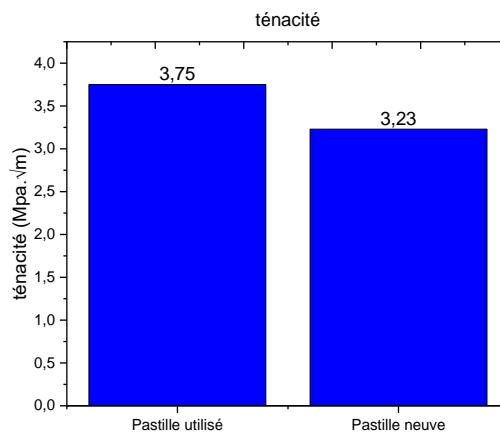
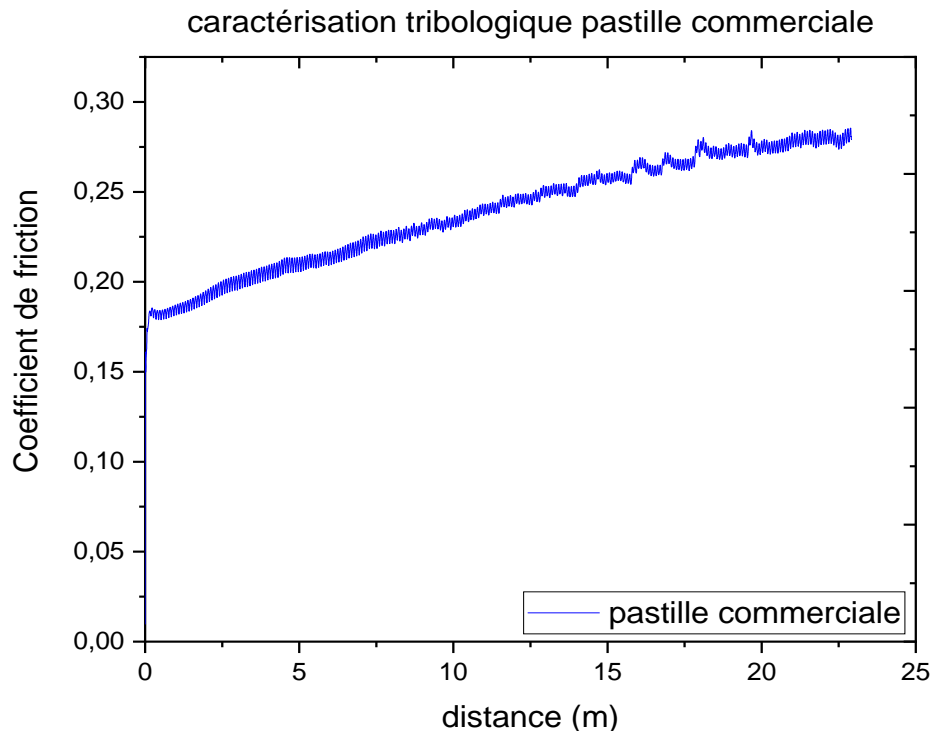


Figure V.24 : Ténacité de la pastille neuve et de la pastille utilisée.



### V.3.8. Mesure des propriétés tribologiques des pastilles commerciales

Dans la **figure V.25**, nous observons la courbe de l'évolution du coefficient de friction par rapport à la distance de glissement pour une pastille commerciale, testée sous les conditions présentées dans le **tableau V.2**. Nous observons qu'un coefficient de friction en régime permanent est atteint dès le début de l'essai où l'état d'équilibre est atteint. Après cela, le coefficient de frottement augmente régulièrement jusqu'à ce que sa valeur stationnaire soit atteinte après une distance parcourue de 20 m. Le comportement étudié peut être similaire aux résultats trouvés par Sasaki [Sasa 92] et Gee [Gee 94] qui ont révélé que l'alumine absorbe l'eau lorsqu'elle est placée dans un air humide formant une couche d'hydroxyde sur la surface qui réduira par conséquent le frottement et l'usure. Pour tous les essais réalisés à forte humidité, Pasaribu et al. [Pasa 05] a nettement démontré qu'une alumine aura son coefficient de frottement diminué avec seulement 40 % d'humidité. Le coefficient d'une alumine pure, avec une densité relative de 99 % avec une charge appliquée de 10N, et relevé dans un stade stationnaire est de l'ordre de 0.6 [Guit 17]. Comparé à celui de la pastille étudiée qui est aux mêmes conditions, la valeur moyenne est de 0.27 à un stade stationnaire de l'essai. Ces propriétés tribologiques, par rapport à une alumine dense, sont influencé par la présence de la porosité et par l'ajout de MgO supérieur à 2% (en masse) qui favorise la formation des pores.



**Figure V.25** : Coefficient de friction en fonction de la distance parcourue d'une pastille commerciale utilisée dans les robinets mitigeurs.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les matières de départ à savoir les trois kaolins naturels locaux et l'alumine trihydratée amorphe commerciale. Nous avons effectué les analyses physico-chimiques nécessaires. En général, les trois nuances de kaolin, mélange de kaolinite et d'halloysite, présentent le même comportement même avec une différences dans les impuretés qu'ils contiennent.

Nous avons aussi étudié les pastilles commerciales à base d'alumine et de spinelle, utilisées dans les mitigeurs de robinet. Nous avons étudié leurs microstructures et déterminé leurs caractéristiques mécaniques et tribologiques. Nous avons noté une porosité de l'ordre de 6%, qui retient des gouttelettes d'eau lors du fonctionnement du système, qui va favoriser l'étanchéité de la cartouche et la bonne lubrification entre les deux surfaces en glissement.

## Références bibliographiques

**[Arab 19] A. Arab, Z.D.I. Sktani, Q. Zhou, Z.A. Ahmad, P. Chen.**

Effect of MgO addition on the mechanical and dynamic properties of zirconia toughened alumina (ZTA) ceramics, *Materials*, 12 (15), 2019, 17–19.

**[Azar 08] M. Azar, P. Palmero, M. Lombardi, V. Garnier, L. Montanaro, G. Fantozzi, J. Chevalier.**

Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2008, 1121–1128.

**[Belg 14] H. Belghalem, M. Hamidouche, L. Gremillard, G. Fantozzi.**

Thermal shock resistance of two micro-structured alumina obtained by natural sintering and SPS, *Ceramics International*, 40, 2014, 619-627.

**[Benai 16] S. Benaissa, M. Hamidouche, M. Kolli, G. Bonnefont, G. Fantozzi.**

Characterization of nanostructured MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics fabricated by spark plasma sintering, *Ceram.Int.*, 42, 2016, 8839–8846.

**[Bouz 12] N. Bouzidi.**

Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson., thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012.

**[Cabre 83] J.G. Cabrera, M. Eddleston.**

Kinetics of dehydroxylation and evaluation of the crystallinity of kaolinite, *Thermochim. Acta.*, 70, 1983, 237–247.

**[Case 82] J.M. Cases, O. Lietard, J. Yvon, J.F. Delon.**

Étude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées, *Bulletin de minéralogie*, 105 (5), 1982, 439-455.

**[Castel 01] O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet, P. Blanchart.**

The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material, *Ceram. Int.*, 27, 2001, 517–522.

**[Cheng 10] H. Cheng, R.L. Frost, J. Yang, Q. Liu, J. He.**

Infrared and infrared emission spectroscopic study of typical Chinese kaolinite and halloysite, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 77, 2010, 1014–1020.

**[Frost 01] R.L. Frost, J. Kristof, J.M. Schmidt, J.T. Kloprogge,**

Raman spectroscopy of potassium acetate-intercalated kaolinites at liquid nitrogen temperature, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 57 (3), 2001, 603–609.

**[Frost 02] R.L. Frost, S.J. Van Der Gaast, M. Zbik, J.T. Kloprogge, G.N. Paroz.**

Birdwood kaolinite: a highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate an XRD, SEM and Raman spectroscopic study, *Applied Clay Science*, 20(4-5), 2002, 177-187.

**[Frost 03] R.L. Frost, E. Horváth, É. Makó, J. Kristóf, Á. Rédey.**

Slow transformation of mechanically dehydroxylated kaolinite to kaolinite—an aged mechanochemically activated formamide-intercalated kaolinite study, *Thermochim. Acta*, 408, 2003, 103–113.

**[Frost 06] R.L. Frost, D.L. Wain, R.A. Wills, A. Musemeci, W. Martens.**

A thermogravimetric study of the alunites of sodium, potassium and ammonium. *Thermochim. Acta*, 443(1), 2006, 56-61.

**[Gee 94] M.G. Gee.**

Wear testing and ceramics, *Proc Inst Mech Eng.*, 208, 1994, 153-166.

**[Guit 17] F. Guitierrez-Mora, R. Cano-Crepe, A. Rincon, R. Morreno, A. Dominguez-Rodriguez.**

Friction and wear behavior of alumina-based graphene and CNFs composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37, 2017, 3805–3812.

**[Heide 06] K. Heide, M. Foldvari.**

High temperature mass spectrometric gas-release studies of kaolinite  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  decomposition, *Thermochim. Acta*, 446, 2006, 106–112.

**[Hsu 64] P. H. Hsu, T.F. Bates.**

Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides. *Mineral Mang.* 33, 1964, 749.

**[Krell 95] A. Krell, P. Blank.**

Grain size dependence of hardness in dense submicrometer alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (4), 1995, 1118–1120.

**[Krist 93] É. Kristóf, A.Z. Juhász, I. Vassányi.**

The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behavior of kaolinite, *Clays Clay Miner.*, 41, 1993, 608–612.

**[Lamo 17] S. Lamouri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, H. Belhouchet, V. Garnier, G. Fantozzi, J.F. Trelkat.**

Control of the  $\gamma$ -alumina to  $\alpha$ -alumina phase transformation for an optimized alumina densification, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 56, 2017, 47-54.

**[Lapid 98] I. Lapidés, S. Yariv, N. Lahav, M. Dvorachek.**

Stabilizing of aqueous kaolinite suspensions by thermal vapour-pressure shock explosion treatment, *Thermochim. Acta*, 318, 1998, 251–263.

**[Latie 19] F.H. Latief, A. Chafidz, H. Junaedi, A. Alfozan, R. Khan.**

Effect of alumina contents on the physicomechanical properties of alumina reinforced polyester composites, *Adv. Polym Technol.*, 2019, 1–9.

**[Lei 17] Z. Lei, X. Li, Z. Li, J. Qu, Q. Zhang, J. Huang, H. Li, H.**

Potassium fixation and the separation from sodium through the formation of K-alunite using activated aluminum hydroxide. *Separation Science and Technology*, 52 (11), 2017, 1862–1868.

**[Li 05] H. Li, J. Addai-Mensah, J.C. Thomas, A.R. Gerson.**

The influence of Al (III) supersaturation and NaOH concentration on the rate of crystallization of Al(OH)<sub>3</sub> precursor particles from sodium aluminate solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 286, 2005, 511–519.

**[Mebre 19] A. Mebrek, H. Rezzag, S. Benayache, A. Azzi, Y. Taibi, S. Ladjama, N.**

**Touati, A. Grid, S. Bouchoucha.**

Effect of Chamotte on the structural and Microstructural characteristics of Mullite elaborated via reaction sintering of Algerian kaolin *J Mater Res Technol.*, 08 (5), 2019, 4010-4018.

**[Nahdi 02] K. Nahdi, P. Llewellyn, F. Rouquerol R.J., N.K. Ariguib, M.T. Ayedi.**

Controlled rate thermal analysis of kaolinite dehydroxylation: effect of water vapor pressure on the mechanism, *Thermochim. Acta*, 390, 2002, 123–132.

**[Pasa 05] H. Pasaribu, K. Reuver, D. Schipper, S. Ran, K. Wiratha, A. Winnubst, D.**

**Blank.**

Environmental effects on friction and wear of dry sliding zirconia and alumina ceramics doped with copper oxide, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 23 (4), 2005, 386–390.

**[Prak 16] M. Prakasam, D. Michau, O. Viraphong, A. Largeteau.**

Optimal sintering parameters for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> optoceramics with high transparency by spark plasma sintering, *Adv. Appl. Ceram.*, 115, 2016, 333–341.

**[Ritti 06] A. Rittidech, L. Portia, T. Bongkarn.**

The relationship between microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO ceramics. *Mater. Sci. Eng. A*, 438, 2006, 395-398.

**[Sasa 92] S. Sasaki.**

Effects of environment on friction and wear of ceramics. Bulletin of Mechanical Engineering Laboratory, Japan, 58, 1992.

**[Shab 20] S. Shabani, R. Naghizadeh, M. Fallah Vostakola, F. Golestanifard.**

The effect of MgO addition on the properties of alumina-based ceramic cores prepared via sol-gel process. J Sol-Gel Sci Technol., 96, 2020, 539–549.

**[Spus 16] T. Spusta, J. Svoboda, K. Maca.**

Study of pore closure during pressure-less sintering of advanced oxide ceramics, Acta Mater., 115, 2016, 347-353.

**[Sato 72] T. Sato.**

The thermal transformation of gelatinous aluminium hydroxide Z. Anorg, Allg. Chem. 391, 1972, 167-173.

**[Sato 85] T.Sato.**

Thermal decomposition of aluminium hydroxides to aluminas. Thermochemica Acta, 88 (1), 1985, 69–84.

**[Szcz 15] B. Szczepanik, P. Słomkiewicz, M. Gamuszek, K. Czech, D. Banas, A. Kubala-Kukus, I. Stabrawa.**

The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies. J. Mol. Struct., 1084, 2015, 16–22.

**[Tiffo 20] E. Tiffo, J.B.B. Mbah, P.D.B. Belibi, J.N.Y. Djobo, A. Elimbi.**

Physical and mechanical properties of unheated and heated kaolin based-geopolymers with partial replacement of aluminum hydroxide, Mat. Chem. and Phys., 239, 2020, 122103.

**[Trab 97] R. Trabelsi.**

Alumina based ceramic for sintering, method of manufacture and sliding parts obtained thereby. Patent US5658838 A. 19.08.1997.

**[Tsuc 89] T. Tsuchida, N. Ichikawa.**

Mechanochemical phenomena of gibbsite, bayerite and boehmite by grinding, *Reactivity of Solids*, 7, 1989, 207–217.

**[Webs 05] T.J. Webster, E.L. Hellenmeyer, R.L. Price.**

Increased osteoblast functions on theta  $\beta$  delta nanofiber alumina. *Biomaterials* 26, 2005, 953–60.

**[Xu 14] X. Xu, Y. Liu, Z. Li, Z. Lv, J. Song, M. He, Q. Wang, L. Yan, Z. Li.**

Thermal study of boehmite nanofibers with controlled particle size, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115, 2014, 1111–1117.

**[Yala 14] E. Yalamaç, A. Trapani, S. Akkurt.**

Sintering and microstructural investigation of gamma–alpha alumina powders. *Eng. Sci. Technol. Int. J.*, 17 (1), 2014, 2-7.

## **Chapitre VI**

### **Caractérisation des pastilles élaborées.**



## Sommaire

Chapitre VI. Caractérisation des pastilles élaborées .....	135
Introduction .....	135
VI.1. Caractérisation physico-chimique des pastilles élaborées .....	135
VI.1.1. Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques des compositions .....	135
VI.1.2 Caractérisation physique et dimensionnelle des compositions .....	138
VI.1.3. Densité et porosité .....	140
VI.1.4. Analyses minéralogiques des compositions par DRX.....	144
VI.1.5. Microstructure des pastilles élaborées .....	148
VI.1.6. Mécanisme de formation de la mullite secondaire à partir d'argile et d'alumine .....	153
VI-2- Caractérisation mécanique des pastilles .....	155
VI.2.1 Dureté Vickers .....	155
VI.2.2 Module de Young .....	157
VI.2.3. Ténacité .....	158
VI.2.4. Propriétés tribologiques .....	160
VI.2.4.1. Perte de masse .....	163
VI.2.4.2. Observation des pistes au MEB.....	164
VI.3- Etude comparative des propriétés des pastilles commerciales et des pastilles élaborées .....	168
Conclusion .....	169
Références bibliographiques .....	170

## Chapitre VI. Caractérisation des pastilles élaborées

### Introduction

Le présent chapitre est divisé en trois parties complémentaires. La première partie est consacrée aux propriétés physico-chimiques des différentes nuances des échantillons élaborés. Nous présentons les résultats des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (ATD-ATG), les analyses de retrait dimensionnel. Aussi nous présentons les résultats de l'étude microstructurale avec la détermination de la densité apparente et relative ainsi que la porosité apparente des échantillons, l'identification par DRX des phases formées et les observations microstructurales par MEB. Nous mettons l'accent sur l'étude du mécanisme de formation du composite mullite-alumine.

La deuxième partie du chapitre est consacrée à l'étude des propriétés mécaniques des échantillons élaborés. Nous présentons les résultats de la dureté mesurée par indentation instrumentée Vickers et le module de Young déterminé à partir des courbes charge-déplacement. Le calcul de la ténacité ainsi que les propriétés tribologiques et les observations MEB des pistes sont abordés dans cette partie.

La dernière partie de ce chapitre est réservée à l'étude comparative entre les propriétés mécaniques des pastilles commerciales en alumine et spinelle et des pastilles élaborées en composite mullite-alumine.

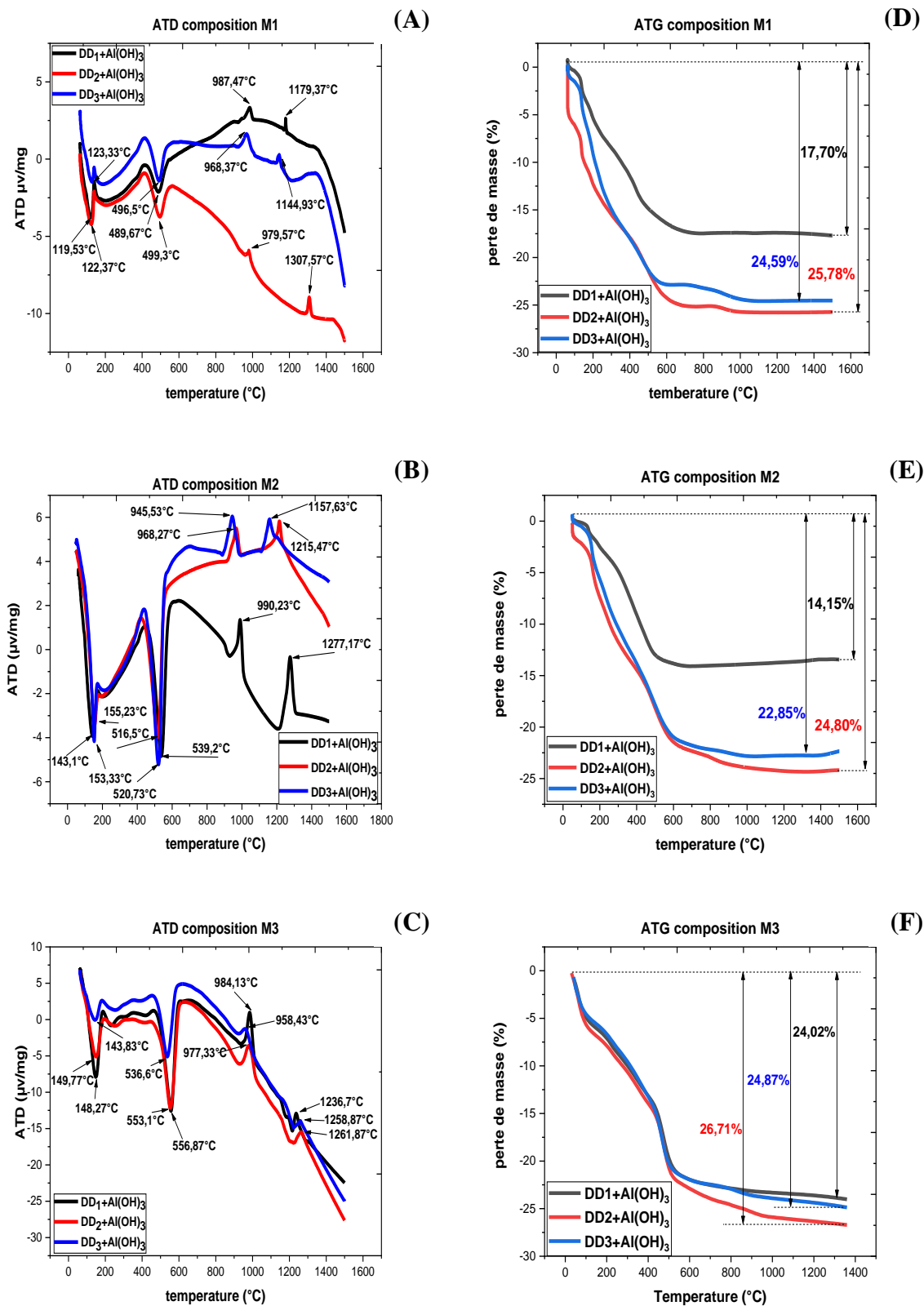
### VI.1. Caractérisation physico-chimique des pastilles élaborées

#### VI.1.1. Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques des compositions

La **figure VI.1** montre le comportement des compositions M1, M2 et M3 lors d'une analyse thermique (ATD/ATG) de la température ambiante jusqu'à 1500 °C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Les courbes ATD de la **figure (VI.1 A.B.C)** montrent deux pics endothermiques pour les trois mélanges M1, M2 et M3. Le premier pic est observé entre la température ambiante et T= 375 °C pour le mélange M1 et entre T= 20 °C jusqu'à T= 400 °C pour le mélange M2, alors qu'il s'étale de T= 20 °C jusqu'à T= 405 °C pour le mélange M3. Ces pics correspondent au départ de l'eau de surface des deux mélanges de poudres (kaolin + alumine tri-hydratée). Le deuxième pic endothermique qui est très intense se situe entre T= 410

°C et T= 565 °C pour le mélange M1, entre T= 410 °C et T= 612 °C pour le mélange M2 et de T= 425 °C jusqu'à T= 627 °C pour le mélange M3. Ce pic correspond en général à la déshydroxylation de la kaolinite et la formation de la métakaolinite [Sahn 08]. Ces transformations sont accompagnées par des pertes de masse, (courbe TG **figure VI.1 D.E.F**), de 17% pour le mélange DD1 + Al(OH)<sub>3</sub>, de 24.87% pour la mélange DD2 + Al(OH)<sub>3</sub>, et de 22.93% pour le mélange DD3 + Al(OH)<sub>3</sub> dans la composition M1. Des observations de perte en masse dans la composition M2 sont de l'ordre de 13.78%, 22.96%, et de 21.91% respectivement pour les mélanges DD1+Al(OH)<sub>3</sub>, DD2+Al(OH)<sub>3</sub>, et DD3+Al(OH)<sub>3</sub>. Concernant la composition M3, une perte de masse de 23.2%, 25.87%, et de 23.8% sont enregistrées respectivement pour les mélanges DD1+Al(OH)<sub>3</sub>, DD2+Al(OH)<sub>3</sub>, et DD3+Al(OH)<sub>3</sub>. Nous notons aussi deux pics exothermiques pour les trois compositions : Le premier pic se situe entre T= 930 °C et T=1007 °C pour la composition M1, entre T= 880°C et T= 1020°C pour la composition M2 et entre T= 914 °C et T= 1025 °C dans le cas de la composition M3. Ces pics sont associés à la formation de la mullite à partir de la métakaolinite et à la transformation de l'alumine de transition. Cette transformation est accompagnée par une perte de masse, elle est évaluée entre 0.7% et 1.66% pour la composition M1, entre 0.37% et 1.84% pour la composition M2, la composition M3 enregistre une valeur entre 0.82 % et 1.07. Cette perte de masse est due à la transformation de l'alumine amorphe en alumine α. Le deuxième pic exothermique, sans perte de masse, est observé entre 1116°C et 1331°C pour la composition M1, entre 1102°C et 1325°C pour la composition M2 et entre 1205°C et 1297°C pour la composition M3. Il correspond à la formation d'une mullite secondaire par précipitation à partir de la réaction entre l'alumine α formée à partir des transformations de l'hydroxyde d'aluminium et de l'excès de silice provenant du kaolin. Ce résultat rejoint ceux trouvés par d'autres chercheurs [Visw 03] [Charg 18] [Djan 11].

Au total, les mélanges M1, M2 et M3 composés à base de DD1 et de l'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)<sub>3</sub>) ont enregistrés une perte de masse respectivement de 17.7%, 14.15% et 24.02%. Les mélanges composés à base de DD2 et de l'hydroxyde d'aluminium ont enregistré une perte de 25.78%, 24.80% et 26.71% pour les trois compositions M1, M2 et M3. Dans le cas des trois nuances à base de DD3, nous avons noté une perte de masse de 24.59%, 22.85% et 24.87% respectivement pour les compositions M1, M2 et M3.

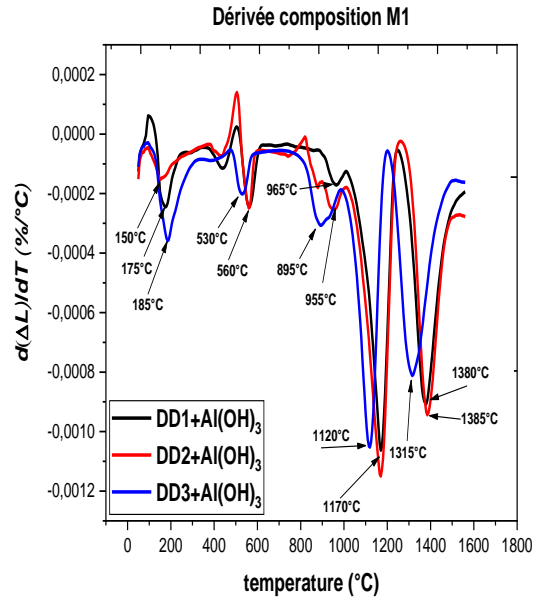
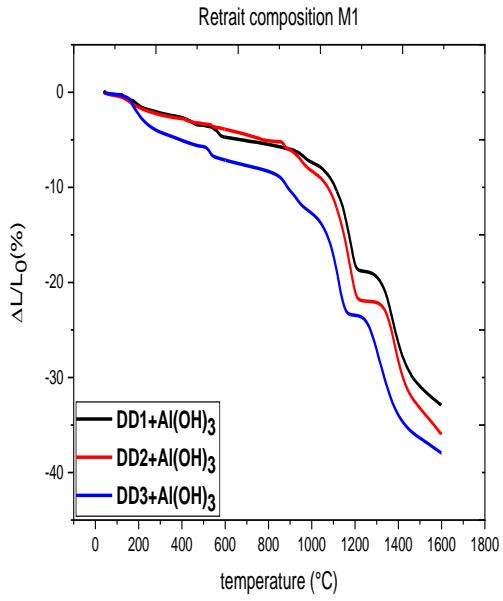


**Figure VI.1 :** ATD/ATG des compositions étudiées, (A) et (D) : Courbes ATD/ATG de la composition M1, (B) et (E) : Courbes ATD/ATG de la composition M2, et (C) et (E) : Courbes ATD/ATG de la composition M3.

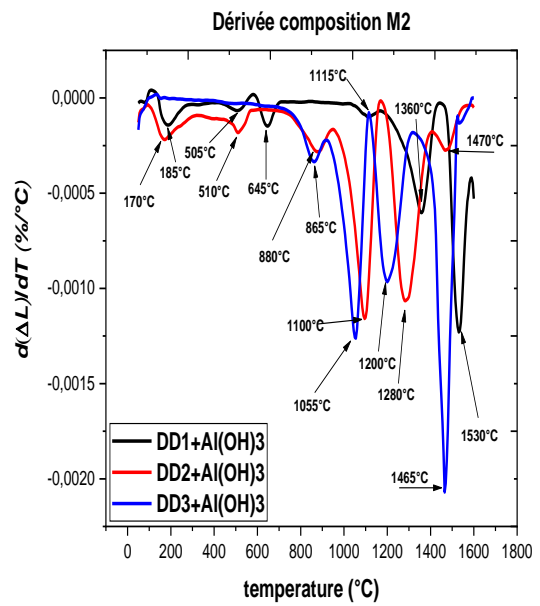
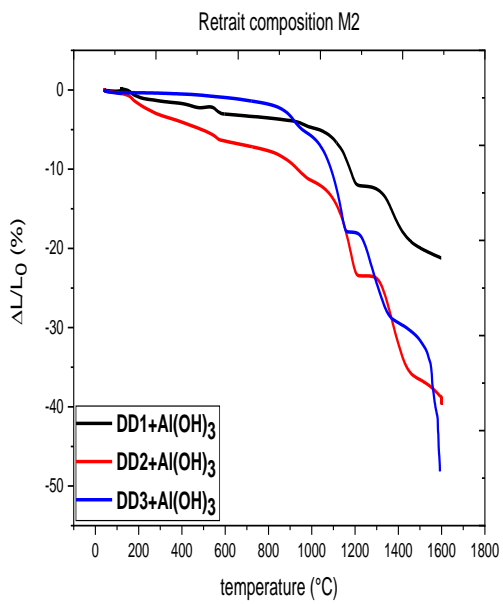
### VI.1.2 Caractérisation physique et dimensionnelle des compositions

La **figure VI.2** montre les courbes de retrait enregistrées pour les trois compositions étudiées M1, M2 et M3, de la température ambiante jusqu'à  $T = 1600\text{ °C}$  avec une vitesse de chauffe de  $5\text{ °C/min}$ . Nous observons des événements successifs jusqu'à  $T = 1200\text{ °C}$ . Le premier retrait a lieu entre  $T = 120\text{ °C}$  et  $T = 220\text{ °C}$ , où l'hydroxyde d'aluminium et le kaolin libèrent leur eau de surface. Le second retrait est enregistré entre  $T = 500\text{ °C}$  et  $T = 600\text{ °C}$ , où la kaolinite subit une déshydroxylation et se transforme en métakaolinite. A cet effet, les groupes hydroxyles sont évacués de la couche intermédiaire entre les couches de Si-O et Al-O dans les cristaux de la kaolinite [**Chen 00a**]. Le troisième retrait est observé entre  $T = 830\text{ °C}$  et  $T = 1000\text{ °C}$ , où la métakaolinite est transformée en une phase cristalline, dite mullite primaire [**Brin 59**]. Nous notons un important quatrième retrait qui s'étend de  $T = 1020\text{ °C}$  jusqu'à  $T = 1220\text{ °C}$ , causé par les transformations des alumines de transition en alumine- $\alpha$ , la plus stable des alumines et qui présente la densité la plus élevée. Dans cet intervalle de température, l'excès de silice issue des kaolins de départ est toujours présent. Le cinquième et dernier retrait commence au-delà de  $T = 1200\text{ °C}$  jusqu'à la fin du cycle de chauffage. Ce retrait est associé à la réaction de la phase vitreuse de silice, résultant de la vitrification de l'excès de silice du kaolin avec le corindon issu de l'hydroxyde d'aluminium amorphe pour former une autre mullite, dite secondaire.

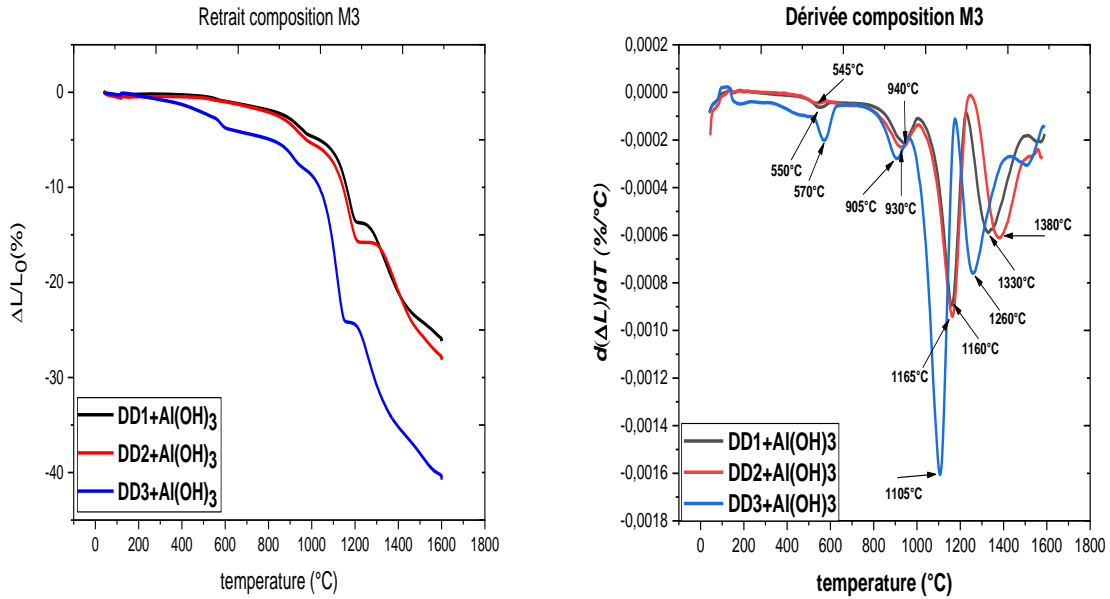
La première dérivée des courbes de retrait (**figure VI.2.A.B.C**) permet de mettre en évidence non seulement les différentes modifications mais aussi la réaction entre l'excès de la silice du kaolin et l'alumine cristalline résultant de l'hydroxyde d'aluminium amorphe. Les différentes transformations et réactions dépendent fortement des précurseurs des trois mélanges.



(A)



(B)



(C)

**Figure VI.2** : Courbes du retrait du compact cru et leurs premières dérivées dans le cas des trois compositions (A) : composition M1 ; (B) : composition M2 et (C) : composition M3.

### VI.1.3. Densité et porosité

Le **Tableau VI.1** regroupe les résultats de la densité apparente mesurée pour les différentes compositions frittées à différentes températures. Les valeurs de la composition M1 sont supérieures à celles des compositions M2 et M3, la première composition contient plus d'alumine. La densification des échantillons a lieu à des températures inférieures à 1600 °C à cause de la faible granulométrie des poudres de départ. La grande surface spécifique réduit les distances de diffusion, ce qui augmente la force motrice du frittage comme l'ont constaté aussi d'autres auteurs [**Sahn 08**].

La faible densité observée pour les mélanges frittés à  $T = 1400$  °C dans les deux compositions M1 et M2 et dans toutes les nuances de la composition M3, est due à la présence des composés avant la réaction (silice, alumine). Ceci prouve le non-achèvement de la réaction silice-alumine mais empêche également la diffusion d'accélérer le frittage. Ces résultats confirment ceux obtenus par Chantale Njiomou Djangang et al. [**Djan 14**].

La densité augmente avec l'augmentation de la température de frittage pour les différentes compositions étudiées, en raison de la fermeture des pores. Dans tous les cas, la densité est inférieure à la densité absolue de la mullite ( $3,16 \text{ g/cm}^3$ ), laissant présager une

porosité résiduelle, d'autant plus que la présence de dispersoïdes d'alumine devrait augmenter la densité.

<b>A- Frittage</b> <b>5 heures</b>	<b>Composition M1</b> <b>Densité apparente</b> <b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>			<b>Composition M2</b> <b>Densité apparente</b> <b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>			<b>Composition M3</b> <b>Densité apparente</b> <b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>		
	<b>1400 °C</b>	<b>1500 °C</b>	<b>1600 °C</b>	<b>1400 °C</b>	<b>1500 °C</b>	<b>1600 °C</b>	<b>1400 °C</b>	<b>1500 °C</b>	<b>1600 °C</b>
<b>DD<sub>1</sub> + Al(OH)<sub>3</sub></b>	2.97 ±0.02	3.06 ±0.05	3.07 ±0.01	2.95 ±0.04	3.03 ±0.04	2.98 ±0.02	2.83 ±0.06	2,85 ±0.02	2,84 ±0.04
<b>DD<sub>2</sub> + Al(OH)<sub>3</sub></b>	3 ±0.06	3.10 ±0.05	3.10 ±0.01	3.05 ±0.05	3.07 ±0.02	3.00 ±0.02	2.83 ±0.05	2,87 ±0.04	2,86 ±0.05
<b>DD<sub>3</sub> + Al(OH)<sub>3</sub></b>	3.06 ±0.04	3.10 ±0.01	3.06 ±0.02	3.03 ±0.03	3.02 ±0.01	2.98 ±0.01	2.80 ±0.03	2.81 ±0.06	2.84 ±0.03

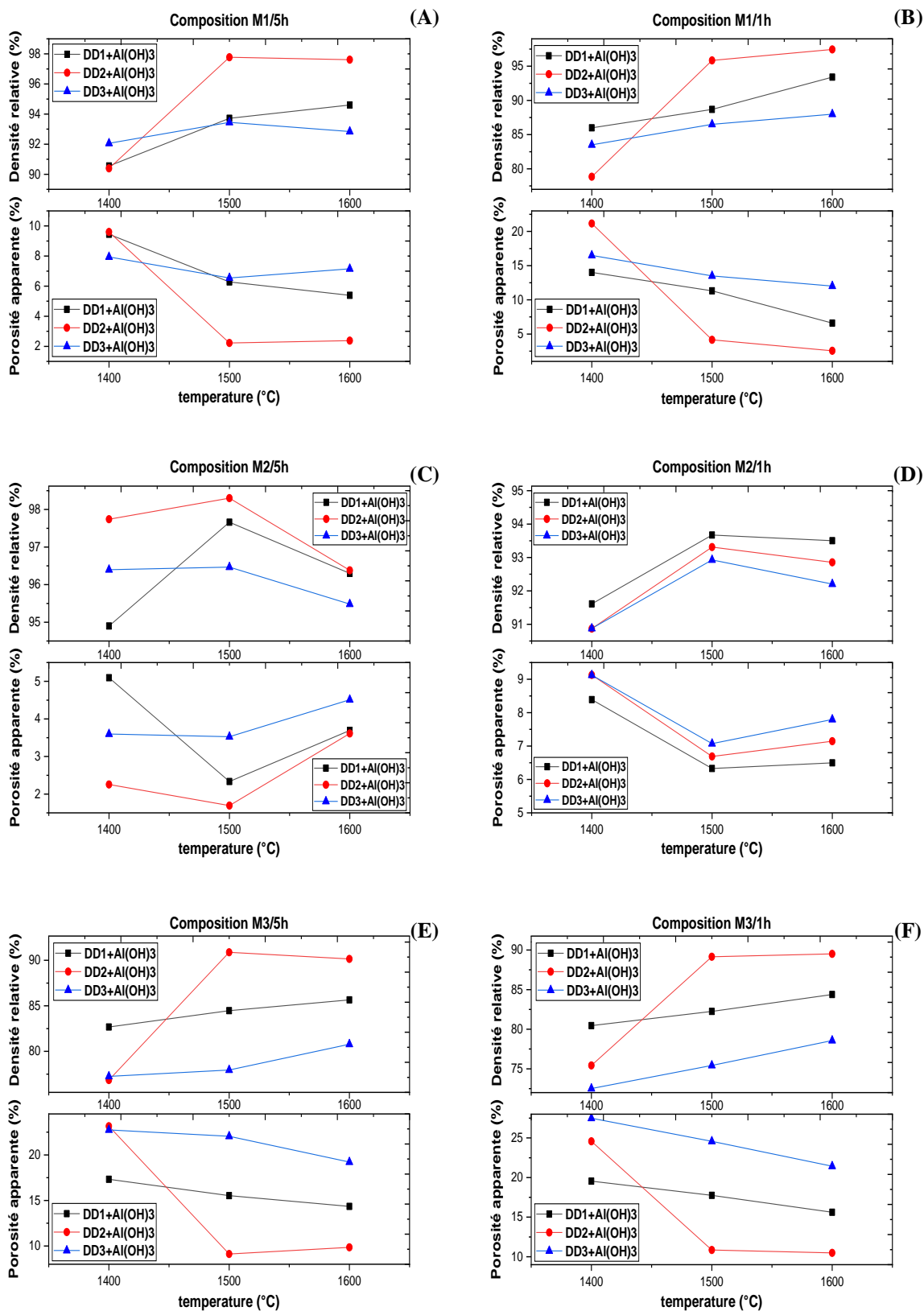
<b>B- Frittage</b> <b>1 heure</b>	<b>Composition M1</b> <b>Densité apparente</b> <b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>			<b>Composition M2</b> <b>Densité apparente</b> <b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>			<b>Composition M3</b> <b>Densité apparente</b> <b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>		
	<b>1400 °C</b>	<b>1500 °C</b>	<b>1600 °C</b>	<b>1400 °C</b>	<b>1500 °C</b>	<b>1600 °C</b>	<b>1400 °C</b>	<b>1500 °C</b>	<b>1600 °C</b>
<b>DD<sub>1</sub> + Al(OH)<sub>3</sub></b>	2.93 ±0.04	2.98 ±0.04	3.04 ±0.02	2.90 ±0.05	2.96 ±0.07	2.99 ±0.03	2.76 ±0.03	2,78 ±0.02	2,80 ±0.04
<b>DD<sub>2</sub> + Al(OH)<sub>3</sub></b>	2.89 ±0.05	3.03 ±0.02	3.07 ±0.02	2.96 ±0.02	3.04 ±0.04	3.02 ±0.03	2.78 ±0.06	2,82 ±0.04	2,84 ±0.05
<b>DD<sub>3</sub> + Al(OH)<sub>3</sub></b>	2.99 ±0.03	3.06 ±0.01	3.08 ±0.01	2.98 ±0.06	3.02 ±0.02	2.98 ±0.03	2.65 ±0.08	2.73 ±0.06	2.77 ±0.03

**Tableau VI.1** : Densité apparente : (A) : composition M1, M2 et M3 des échantillons frittés durant 5 heures ; (B) : composition M1, M2 et M3 des échantillons frittés durant à 1 heure.



La **figure VI.3** montre la densité relative et la porosité apparente du composite mullite-alumine obtenu par frittage réactif à différentes températures. Nous observons que les échantillons frittés à 1600 °C ont atteint des densités relatives comprises entre 93 % et 97,8 % pour la composition M1 frittée durant 5 heures, elle est comprise entre 88% à 97.4% pour les échantillons obtenus après un frittage d'une heure. Dans le cas de la composition M2, est de 95 %–96 % pour les échantillons frittés durant 5 heures et de 92.2% à 94.5% pour les échantillons frittés durant une heure. Nous notons que la composition M3 enregistre des densités apparentes inférieures à celles des compositions M1 et M2, pour les échantillons frittés à 1600 °C pendant 5 heures (80.8 % à 90 %) et (78.5 % à 89.5 %) pour les échantillons frittés durant une heure. Nous remarquons que la densité apparente a diminué entre  $T= 1500\text{ °C}$  et  $T= 1600\text{ °C}$  pour tous les échantillons de la composition M2 et cela pour tous les échantillons frittés pendant un frittage de 5 heures et ou d'une heure. Les valeurs de la densité relative les plus importantes enregistrées sont attribuées au composé  $\text{DD2} + \text{Al}(\text{OH})_3$  (~97,8%), dans la composition M1 (fritté durant 5heures), et les deux composés  $\text{DD1} + \text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{DD2} + \text{Al}(\text{OH})_3$  (~98%) dans la composition M2 frittée pendant 5 heures. Ceci est dû au taux de mullitisation important produit pour ces deux composés. En revanche, les composés contenant le kaolin référencés DD3 présentent systématiquement la densité relative la plus faible des trois compositions. En effet, le DD3 contient beaucoup plus de matières volatiles et d'impuretés que les deux autres kaolins, ce qui crée une porosité résiduelle qui n'est pas éliminée lors du processus de frittage.

La porosité apparente diminue avec l'augmentation de la température de frittage. D'autre part, dans la composition M2, nous observons qu'il y a une légère augmentation de la porosité et une diminution des densités relatives entre 1500 °C et 1600 °C, causées par un grossissement des grains par rapport à la composition M1 qui contient plus d'alumine en excès et moins de kaolin que la composition M2. Par contre, la composition M3 enregistre une porosité importante par rapport aux deux autres compositions à cause de la présence de beaucoup plus de kaolin.



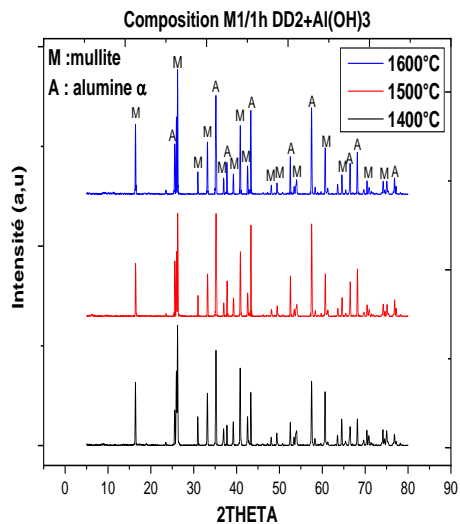
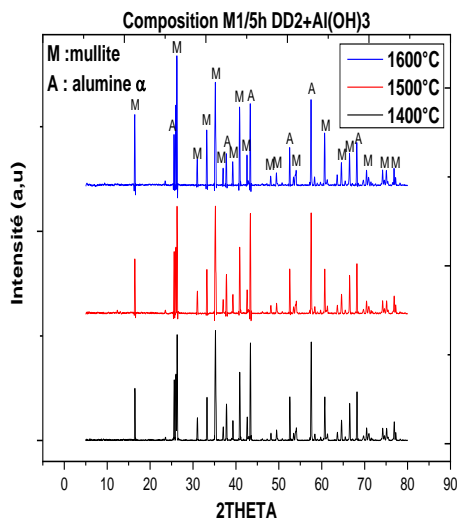
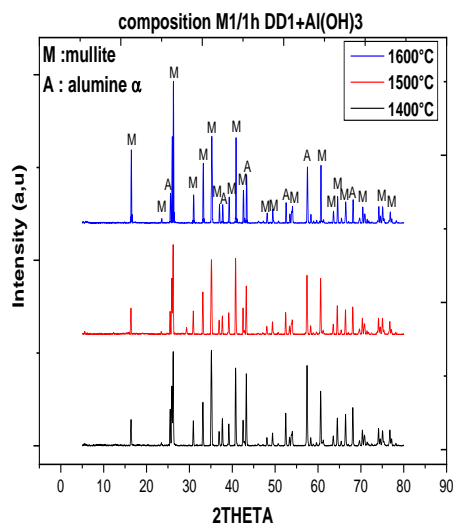
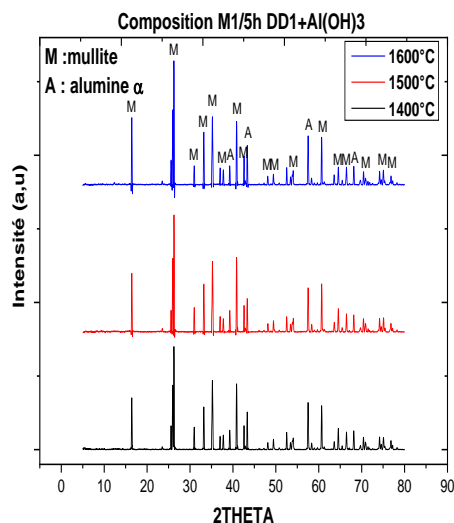
**Figure VI.3 :** Densité relative et porosité apparente des compositions : (A) : composition M1 fritté pendant 5 heures ; (B) : composition M1 frittée durant 1 heure ; (C) : composition M2 frittée durant 5 heures ; (D) : composition M2 frittée pendant 1 heure ; (E) : composition M3 frittée durant 5 heures ; (F) : composition M3 frittée durant 1 heure.

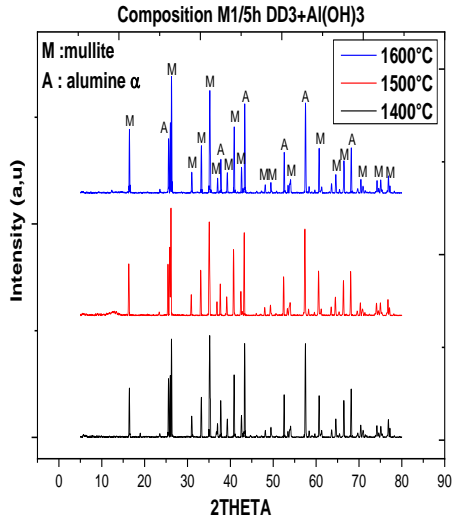
#### VI.1.4. Analyses minéralogiques des compositions par DRX

Dans la **Figure VI.4**, les diagrammes DRX des mélanges M1, M2 et M3 sont rassemblés, pour les frittés durant 1 heure et 5 heures à 1400 °C, 1500 °C et 1600 °C. Nous notons que la mullite est la phase principale prédominante. A ces températures de frittage, nous n'avons pas détecté de cristobalite qui s'est vitrifiée puis a réagi avec l'alumine pour former de la mullite secondaire. Dans le kaolin, pendant le traitement thermique ; la métakaolinite se transforme en mullite primaire. A partir de T= 1000 °C, avec l'augmentation de la température, la silice amorphe forme une phase cristobalite [Alve 16] [Xu 15]. Dans le mélange kaolin - alumine, l'alumine retarde la formation de la cristobalite, et la phase apparaît vers 1300–1400 °C [Liu 05]. La phase mullite va apparaître vers T= 1200 °C, ce qui devrait être de la mullite primaire formée à partir de la phase spinelle de la métakaolinite. De la silice et du verre riche en silice (riche en impuretés) se forment également dans cette plage de températures. A T= 1400 °C, la phase silice présente dans la métakaolinite est convertie en phase cristobalite. La diminution de l'intensité du pic d'alumine dans les diagrammes DRX au-delà de T= 1400 °C indique l'initiation de la mullitisation secondaire. L'absence de la phase cristobalite à 1400 °C indique que le mécanisme de formation de la mullite secondaire est déjà lancé à des températures inférieures à 1400 °C à partir de la silice amorphe qui a déjà réagi avec l'alumine. L'hydroxyde d'aluminium amorphe a formé des phases d'alumine de transition à une température supérieure à 500 °C (**figure VI.10**). Ces phases d'alumine de transition ont réagi directement avec la silice amorphe pour former de la mullite secondaire, Cette dernière est formée par un mécanisme de dissolution et de précipitation à travers la phase vitreuse de sorte que la formation de la cristobalite ne se manifeste pas, d'autres auteurs ont avancé le même type de mécanisme de formation de la mullite secondaire dans les systèmes kaolin - aluminés [Karh 17] [Behe 21]. La mullite est la phase dominante dans les échantillons frittés entre T= 1400 °C et T= 1600°C. Nous notons que, dans les deux compositions M1 et M2, de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reste encore jusqu'à T= 1600 °C, cela est dû à l'excès d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ajouté et qui n'a pas réagi car la phase vitreuse a été consommée dans la réaction. Par contre, dans le cas des échantillons référencés M2 DD1+Al(OH)<sub>3</sub> frittés durant 1 heure ou 5 heures et les échantillons de la composition M3, aucune trace d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ni une autre phase n'a été détectée mis à part la mullite. Cela signifie que la phase amorphe peut toujours coexister avec la mullite dans ces compositions (M2 (DD1+Al(OH)<sub>3</sub>) et M3.

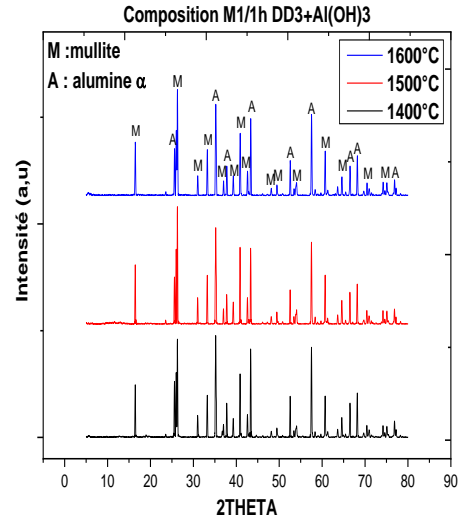
Pour les différentes compositions, nous avons observé que l'augmentation de la température de cuisson accélère la formation de la mullite secondaire. En effet, à partir de T=

1500 °C, la réaction alumine-silice vitreuse provenant du kaolin semble totalement consommée dans les compositions M1 et M2 (mis à part M2 DD1+Al(OH)<sub>3</sub>). La taille fine des grains d'alumine conjuguée à la présence des impuretés dans les kaolins de départ, favorise la diminution de la viscosité de la phase vitreuse à ces températures. Cela favorise la réaction de l'alumine avec la phase vitreuse pour former plus de mullite secondaire, par conséquent de la cristallisation totale du composé mullitique.

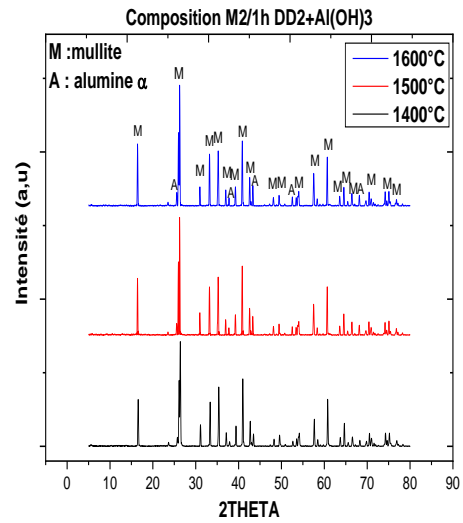
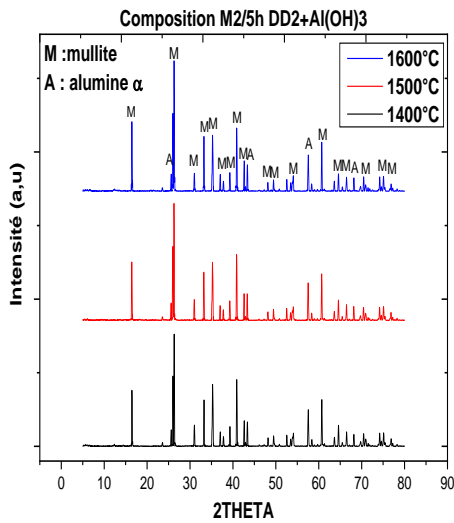
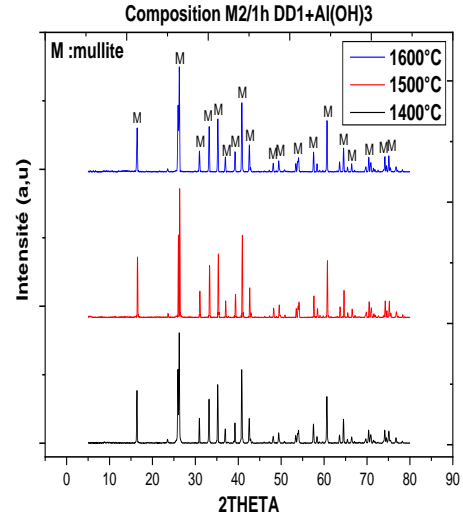
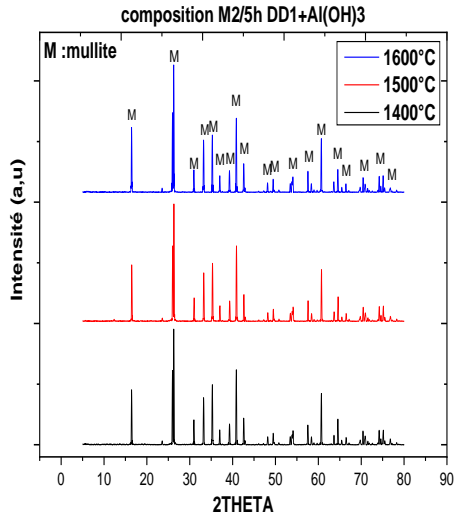


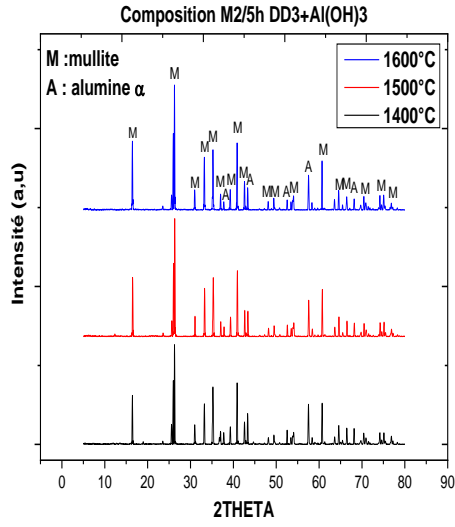


(A)

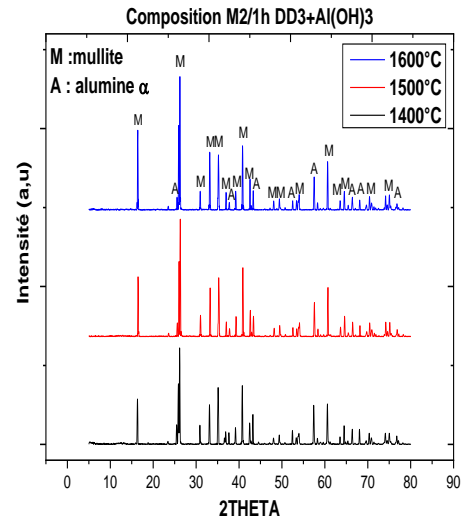


(B)

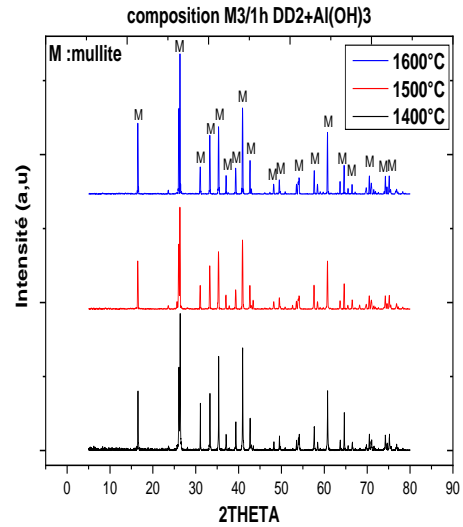
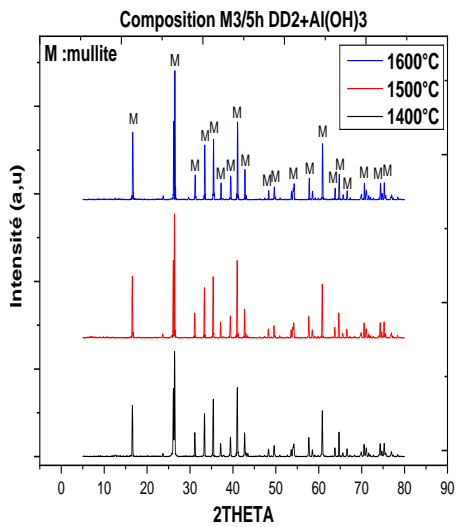
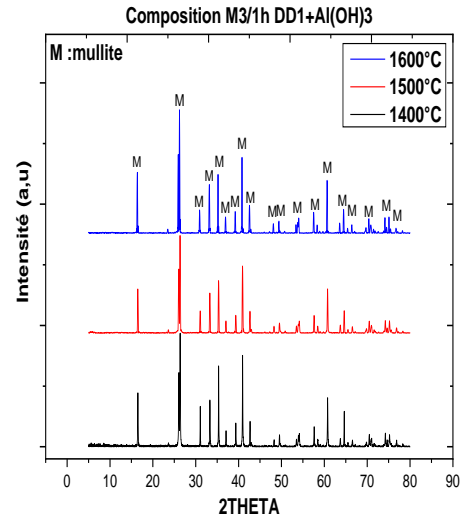
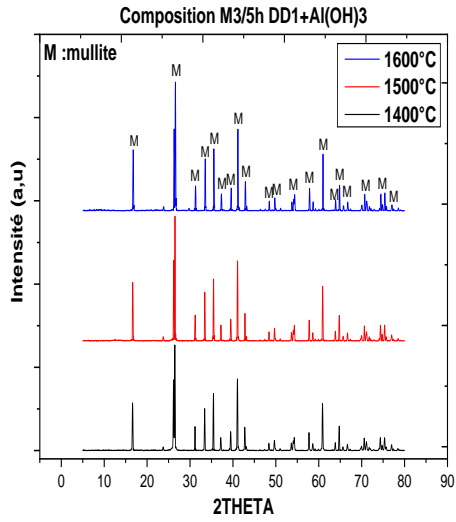


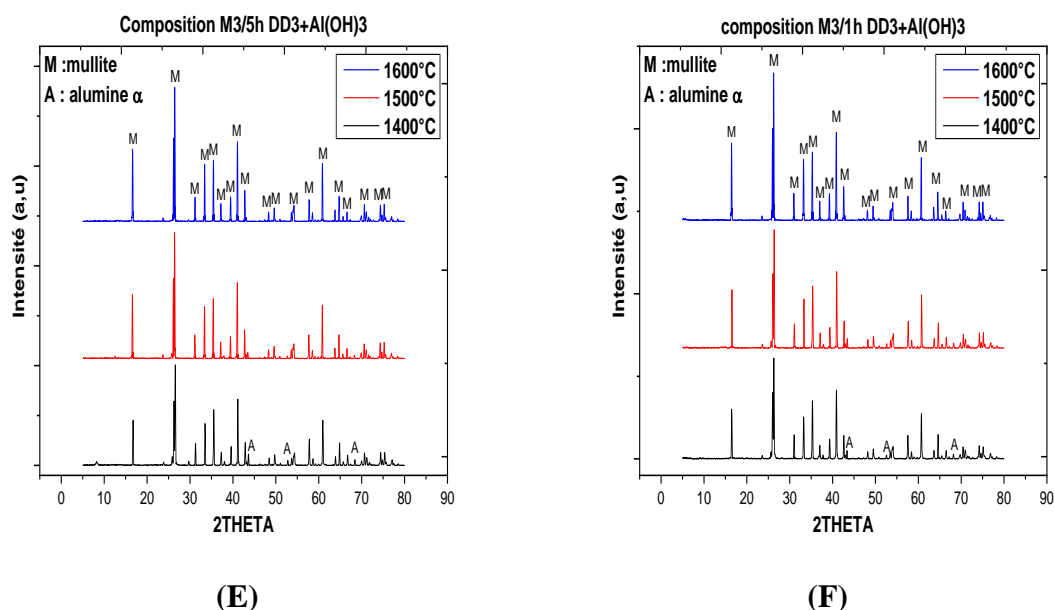


(C)



(D)





**Figure VI.4 :** Spectres de diffraction des rayons X des différentes compositions traités entre 1400 °C et 1600 °C : (A) : composition M1 frittée durant 5 heures ; (B) : composition M1 frittée pendant 1 heure ; (C) : composition M2 frittée durant 5 heures ; (D) : composition M2 frittée durant 1 heure ; (E) : composition M3 frittée pendant 5 heures ; (F) : composition M3 frittée durant 1 heure.

### VI.1.5. Microstructure des pastilles élaborées

La figures VI.5 montre les microstructures, obtenues par MEB, de quelques mélanges (kaolins – hydroxyde d'aluminium) frittés respectivement à  $T = 1400\text{ °C}$ ,  $T = 1500\text{ °C}$  et  $T = 1600\text{ °C}$  durant 5 heures et 1 heure. Nous notons la présence d'une forte porosité pour tous les mélanges frittés aux différentes températures. La morphologie des microstructures ne présente pas de différences significatives entre les deux mélanges M1 et M2 frittés à  $T = 1500\text{ °C}$  et  $T = 1600\text{ °C}$  pendant 5 heures. Par contre, la compositions M2-DD3+Al(OH)<sub>3</sub> et M3 présentent des grains de mullite primaire et secondaire dans une matrice de phase vitreuse. Il est observé aussi que la composition M3 présente une porosité considérable, ce qui signifie que la densification n'a pas eu lieu même dans les échantillons frittés à  $T = 1600\text{ °C}$  pendant 5h. Aussi, il a été constaté que tous les échantillons frittés à  $T = 1400\text{ °C}$  pendant 1 heure présentent une microstructure très hétérogène pleine de porosité.

Nous observons dans les structures des mélanges densifiés à  $T = 1500\text{ °C}$  et  $T = 1600\text{ °C}$  pendant 1 heure ou 5 heures, trois phases distinctes, à savoir :

- Une matrice formée de grains de mullite secondaire de forme aciculaire et à faible taille de grains ( $<1 \mu\text{m}$ ), résultant de la réaction de la silice du kaolin et de l'alumine. Ils sont de l'ordre de 100 à 200 nm dans le cas des mélanges M 1 et M2 combinés à DD1 et DD2.
- De grands cristaux de mullite primaire de forme très allongée formée à partir de la cristallisation finale de la kaolinite. Ils sont orientés aléatoirement et dispersés d'une manière uniforme dans la matrice des grains de mullite secondaire.
- Des grains d'alumine de quelques micromètres sous forme de plaquettes dispersées dans la matrice mullitique. Cette phase d'alumine provient de l'excès de l'ajout qui n'a pas réagi avec la silice du kaolin dans les compositions M1 et M2 (mis à part dans la composition DD1+Al(OH)<sub>3</sub>).

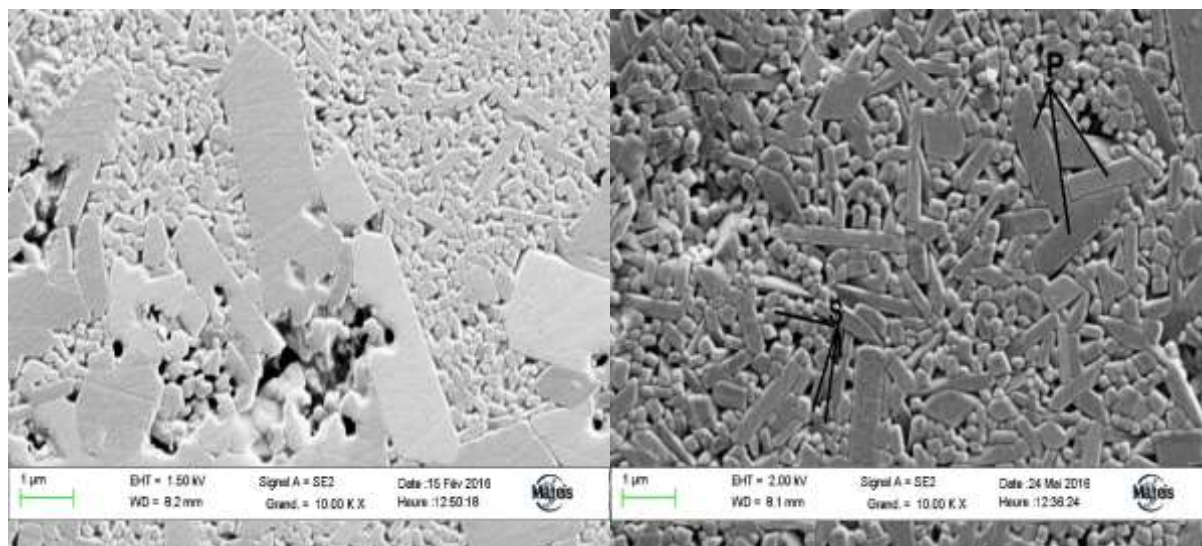
La structure des mélanges M1 et M3 avec du kaolin DD3 a conduit à une taille de grains plus importante. Cette croissance des cristallites pourrait être causée par l'incorporation dans la mullite de cations de Mn<sup>4+</sup>, présents comme impureté importante dans le kaolin DD3, par substitution à Al<sup>3+</sup> et Si<sup>4+</sup> [Bouz 12].

La mullitisation des mélanges cuits (kaolin + hydrate d'alumine) se produit à partir de la phase alumine – silice par nucléation et croissance dues à une réaction entre l'alumine issue de l'hydroxyde d'aluminium et la silice amorphe issue du kaolin. Le taux de croissance est contrôlé par la dissolution d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le SiO<sub>2</sub>. A des températures élevées, la mullite nucléé croitra à l'interface entre les particules d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> par diffusion d'Al<sup>3+</sup> et du Si<sup>4+</sup> via un réseau cristallin. Une dissolution rapide de l'alumine dans la phase siliceuse amorphe favorise la nucléation homogène et la croissance de la mullite à l'intérieur de la phase vitreuse résiduel [Klee 01]. Le mélange M1 de DD3 (avec un excès d'alumine) confirme ce mécanisme. En effet, certains grains d'alumine intra-granulaires sont restés emprisonnés dans des amas de mullite secondaire formée.

La présence de 2.34 % de MnO dans le kaolin DD3 favorise le frittage en phase liquide (petite quantité) dans le cas du mélange M2 (moins d'alumine) élaborés à partir de DD3 et cuit à T= 1600 °C durant 5h.

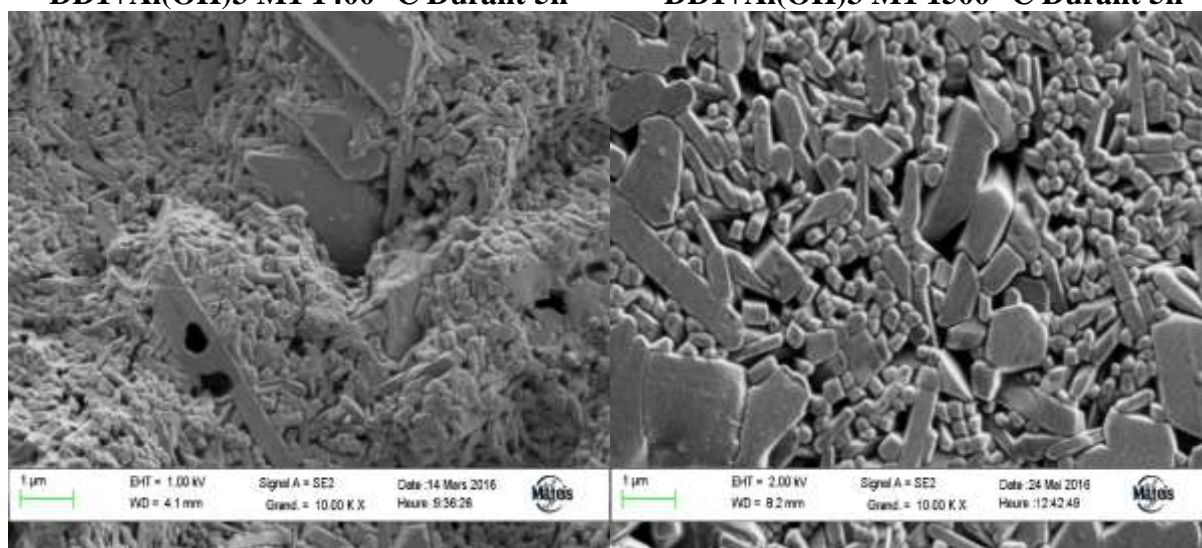
Les cristaux de la mullite secondaire peuvent aussi avoir une nucléation aux étapes de croissance ou aux défauts des surfaces de mullite primaire par nucléation hétérogène. Les marches nouvellement formées fournissent des sites idéaux pour la nucléation et le développement de la mullite, elles font croître la mullite secondaire le long des surfaces de la mullite primaire par couches jusqu'à ce que toutes les marches soient complètement recouvertes, ce qui entraîne un grossissement de la mullite primaire pour avoir finalement une forme colonnaire [Liu 97] [Cher 74].





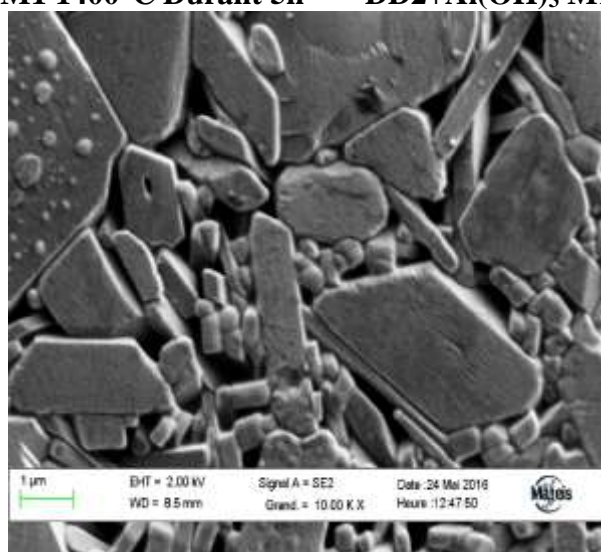
**DD1+Al(OH)<sub>3</sub> M1 1400 °C Durant 5h**

**DD1+Al(OH)<sub>3</sub> M1 1500 °C Durant 5h**



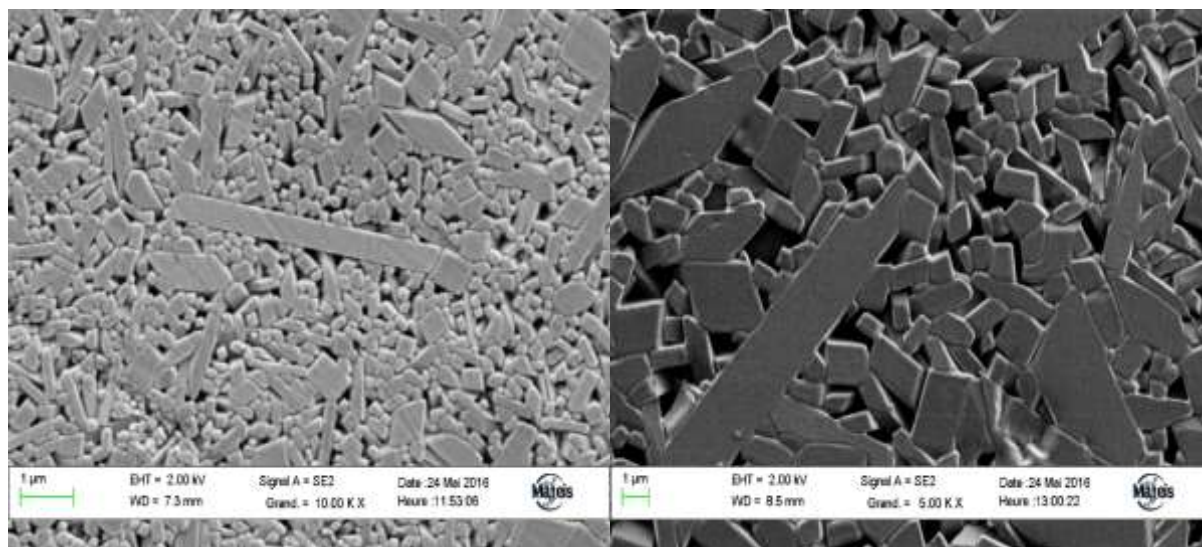
**DD2+Al(OH)<sub>3</sub> M1 1400°C Durant 5h**

**DD2+Al(OH)<sub>3</sub> M1 1500 °C Durant 5h**



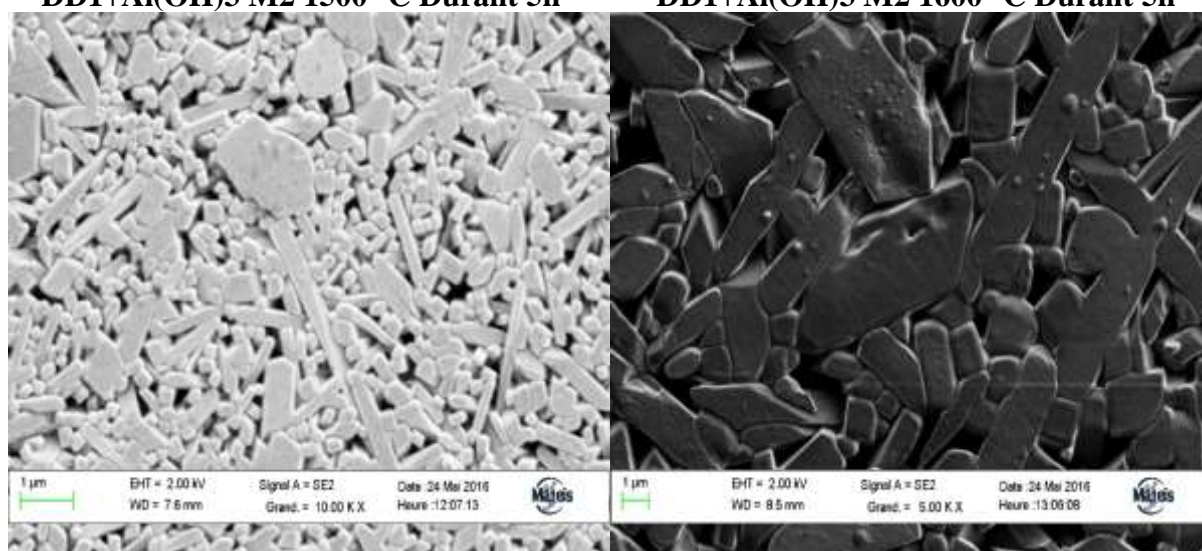
**DD3+Al(OH)<sub>3</sub> M1 1500 °C Durant 5h**

(A)



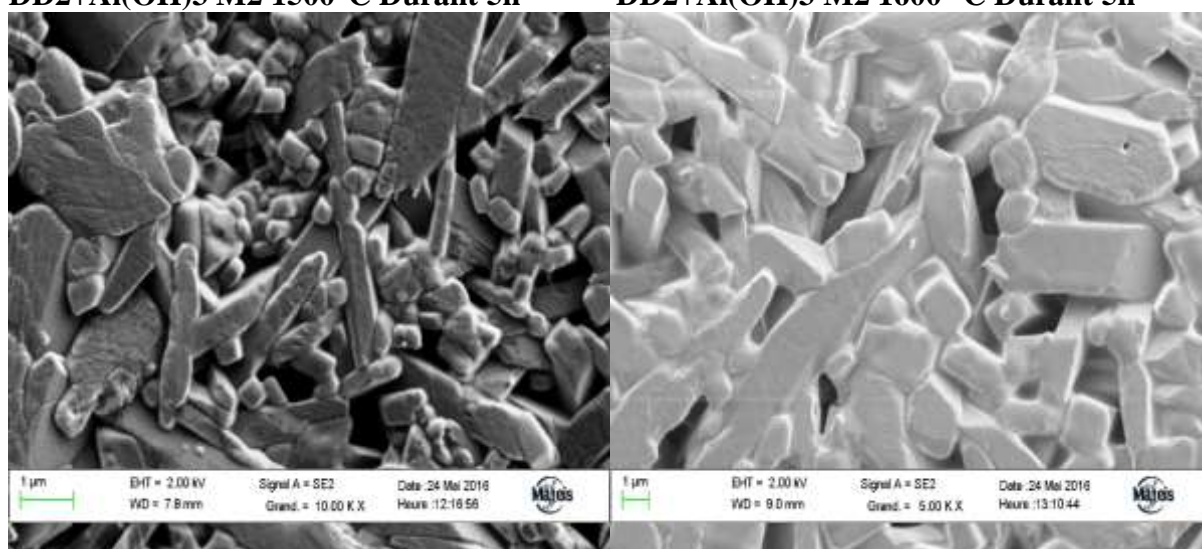
**DD1+Al(OH)3 M2 1500 °C Durant 5h**

**DD1+Al(OH)3 M2 1600 °C Durant 5h**



**DD2+Al(OH)3 M2 1500 °C Durant 5h**

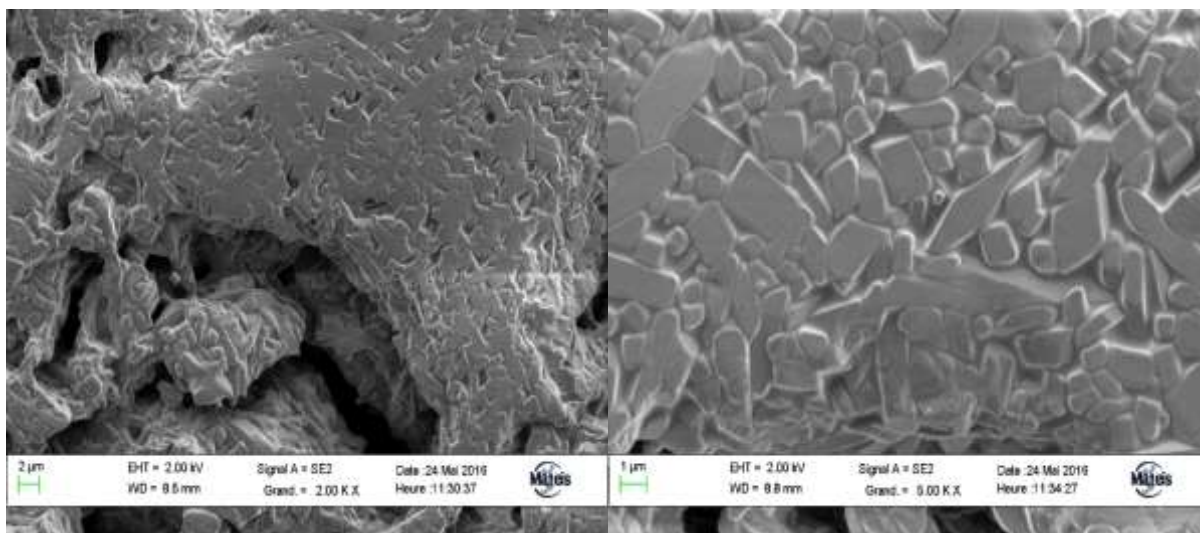
**DD2+Al(OH)3 M2 1600 °C Durant 5h**



**DD3+Al(OH)3 M2 1500 °C Durant 5h**

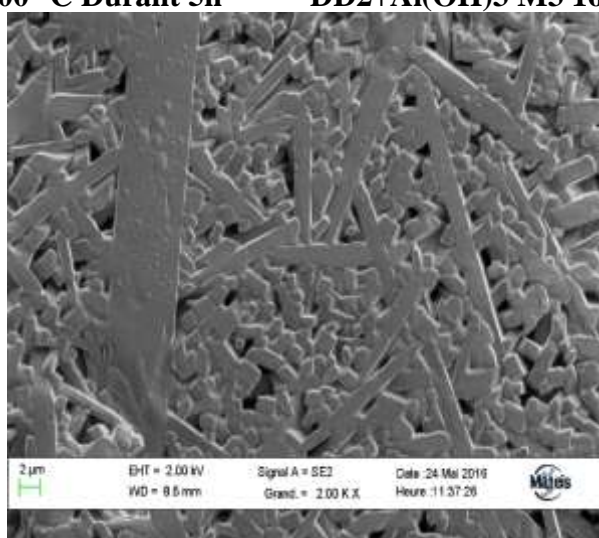
**DD3+Al(OH)3 M2 1600 °C Durant 5h**

(B)



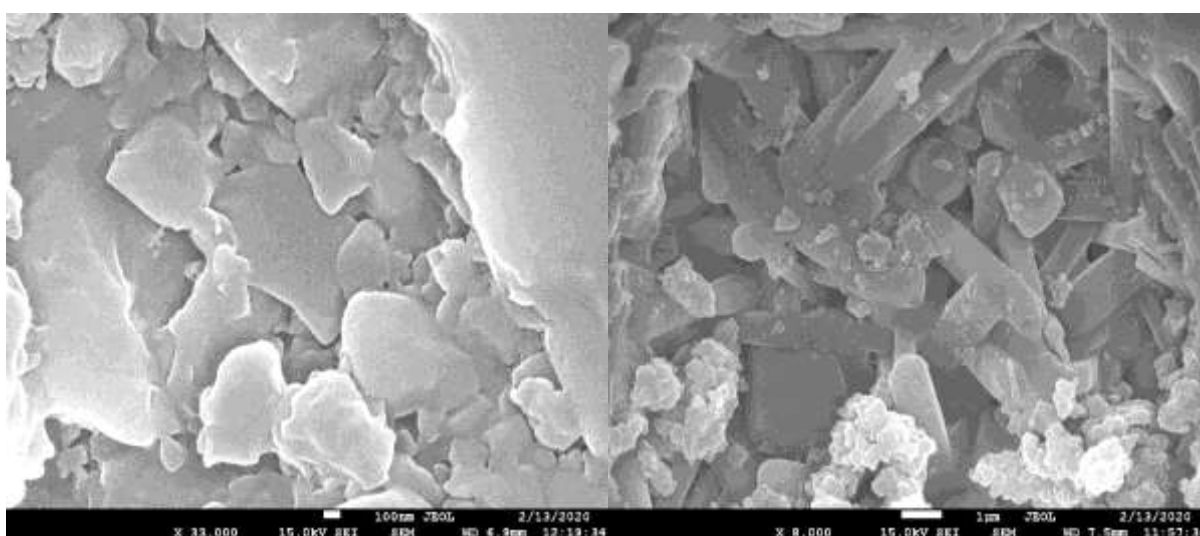
**DD1+Al(OH)<sub>3</sub> M3 1600 °C Durant 5h**

**DD2+Al(OH)<sub>3</sub> M3 1600 °C Durant 5h**



**DD3+Al(OH)<sub>3</sub> M3 1600 °C Durant 5h**

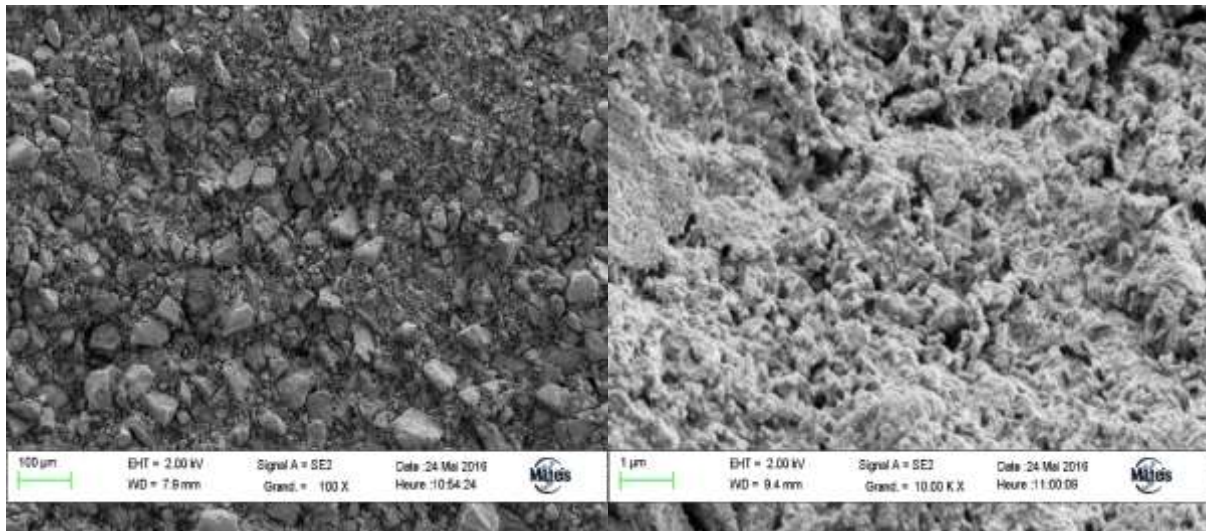
(C)



**DD1+Al(OH)<sub>3</sub> M2 1600 °C Durant 1h**

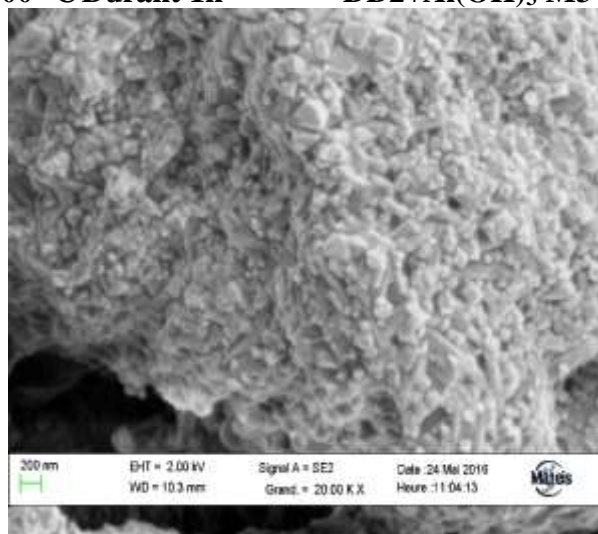
**DD3+Al(OH)<sub>3</sub> M2 1600 °C Durant 1h**

(D)



**DD1+Al(OH)<sub>3</sub> M3 1400 °C Durant 1h**

**DD2+Al(OH)<sub>3</sub> M3 1400 °C Durant 1h**



**DD3+Al(OH)<sub>3</sub> M3 1400 °C Durant 1h**

(E)

**Figure VI.5 :** Microstructure de quelques échantillons dans différentes compositions : (A) : composition M1/5h ; (B) : composition M2/5h ; (C) : composition M3/5h ; (D) : composition M2/1h ; (E) : composition M3/1h, P : mullite primaire, S : mullite secondaire.

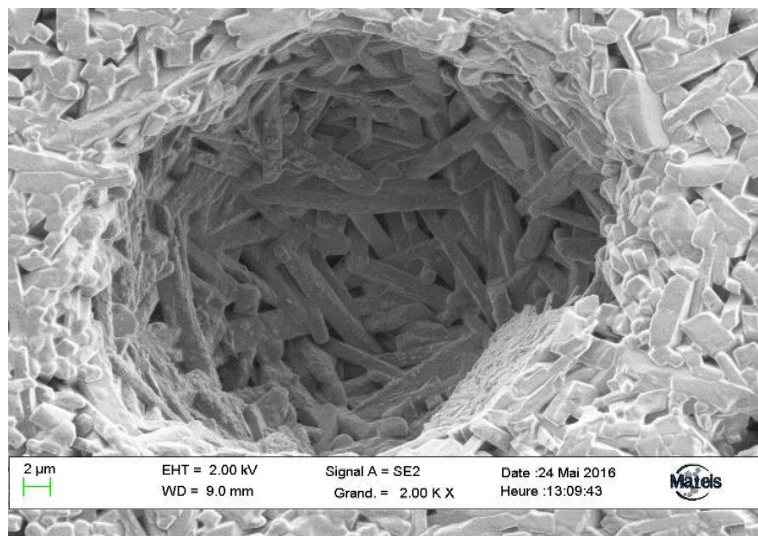
#### VI.1.6. Mécanisme de formation de la mullite secondaire à partir d'argile et d'alumine

Le mécanisme de formation de la mullite secondaire à partir de la silice du kaolin et de l'alumine trihydrate amorphe se déroule selon les étapes ci-après :

- La formation de l'alumine  $\alpha$  au-delà de 1100 °C.
- La transformation de la cristobalite en phase amorphe puis sa fusion à haute température.
- La dissolution de l'alumine  $\alpha$  dans la phase liquide de la silice amorphe riche en impureté.

La **Figure VI.6** illustre la microstructure de la mullite formée à partir de la silice du kaolin et de l'alumine résultant de l'hydroxyde d'aluminium. La silice se transforme en phase liquide aux hautes températures et réagit avec l'alumine qui s'est transformée en alumine  $\alpha$  à partir de  $T = 1100\text{ °C}$ . A ce stade, l'alumine se dissout dans la phase liquide de la silice pour former de la mullite secondaire de forme aciculaire allongée, issue du prolongement de la réaction entre l'alumine et la silice. Nous notons que cette réaction a donné lieu à des grains de mullite intra-granulaires observés dans les grains de mullite allongés avec une porosité laissée par la phase liquide de la silice amorphe, qui a totalement réagi avec l'alumine  $\alpha$ . Cette porosité est entourée de grains d'alumine (alumine  $\alpha$  en excès) qui n'ont pas réagi avec la phase liquide de la silice amorphe riche en impuretés. Ce type de mécanisme est observé dans les structures issues des mélanges d'argile et d'alumine en excès [**Kool 15**].

De ce fait, la mullite secondaire peut se former de différentes manières. La première voie est principalement par l'interdiffusion à l'état solide entre la silice et l'alumine, la deuxième voie est probablement la dissolution de l'alumine dans le verre contenant de la silice riche en impuretés et la précipitation ultérieure. Étant donné que le premier mécanisme est très lent à la pression atmosphérique, le second est donc le plus probable. La troisième méthode est la dissolution de l'alumine dans le liquide eutectique métastable formé à une température  $\geq 1500\text{ °C}$  et la précipitation subséquente [**Charg 18**] [**Chen 00b**]. Habituellement, la troisième méthode n'a pas lieu à une température autour de  $1400\text{ °C}$ . Guo et Li [**Guo 18**] qui ont étudié l'effet de différents types d'alumine sur le mécanisme de formation de la mullite secondaire ont constaté que l'hydroxyde d'aluminium a un effet considérable sur la formation et la teneur en mullite dans les échantillons qu'ils ont étudiés par rapport aux autres aluminés de transitions.



**Figure VI.6** : Image MEB d'une porosité issue de la réaction entre la phase vitreuse et l'alumine  $\alpha$ .

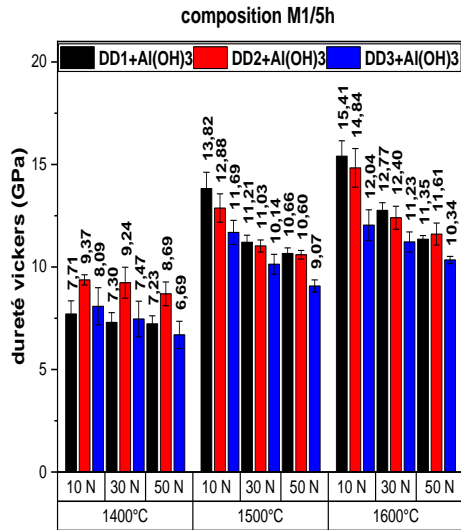
## VI-2- Caractérisation mécanique des pastilles

### VI.2.1 Dureté Vickers

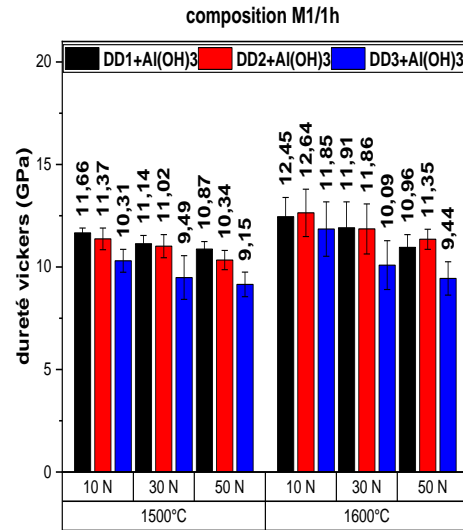
Les échantillons polis ont été caractérisés par indentation instrumentée de type Vickers. La **figure VI.7** montre la variation de la dureté Vickers en fonction de la charge d'indentation pour les différents échantillons frittés à différentes températures : 1400 °C, 1500 °C et 1600 °C pendant 5 heures pour les deux compositions M1 et M2, 1500 °C et 1600 °C pour les échantillons frittés pendant 1 heure. Il a été noté que les échantillons frittés à 1400 °C pendant 1 heure et tous les échantillons de la composition M3 n'ont pas pu être caractérisés mécaniquement car la densification n'est pas complète du fait que les réactions ne sont pas terminées à cette température.

Pour les échantillons indentés, nous observons que la dureté Vickers diminue avec l'augmentation de la charge d'indentation et augmente avec la température et la durée de frittage. La dureté des échantillons frittés pendant 5 heures est relativement plus importante que celles des frittés pendant 1 heure. L'augmentation est due à la croissance anisotropiques des grains et à une meilleure densification du composite alumine-mullite [**Naga 11**]. La diminution de la dureté est attribuée à l'influence de la porosité qui est plus importante dans les échantillons frittés pendant 1 heure. Les composites mullite-alumine étudiés présentent une dureté plus élevée par rapport à celles de la mullite.

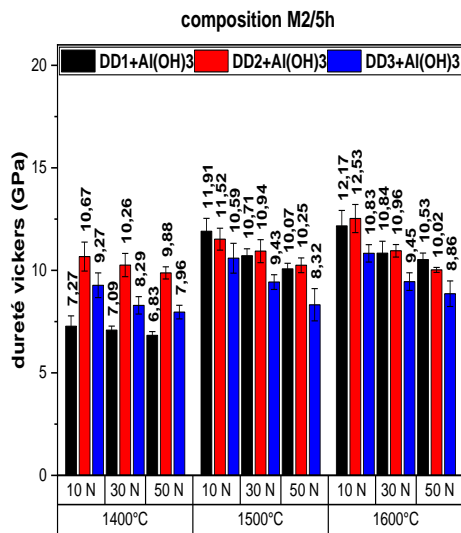
Les valeurs de la dureté les plus élevée dans les deux compositions sont attribuées à la composition M1, causées par la présence de la phase d'alumine  $\alpha$  qui est plus importante que dans la composition M2, et fait augmenter considérablement la dureté des échantillons étudiés. Il est enregistré pour la nuance DD1+Al(OH)<sub>3</sub> de la composition M1 la valeur de dureté la plus élevée, avec une augmentation de dureté observée pour les températures de frittage de 1400 °C et 1500 °C d'environ 43% et de 10% entre 1500 °C et 1600 °C. Nous notons qu'entre 1500 °C et 1600 °C, l'évolution de la structure ne change pas beaucoup.



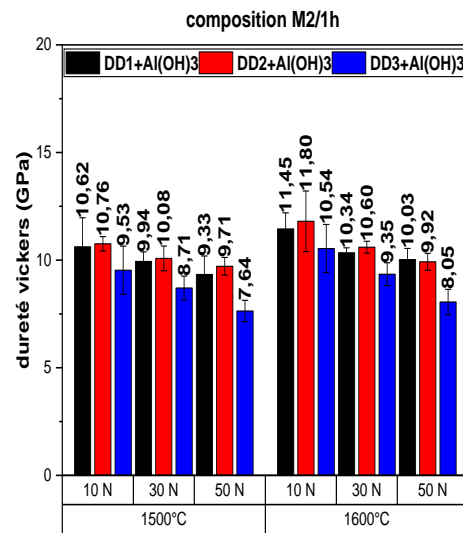
(A)



(B)



(C)



(D)

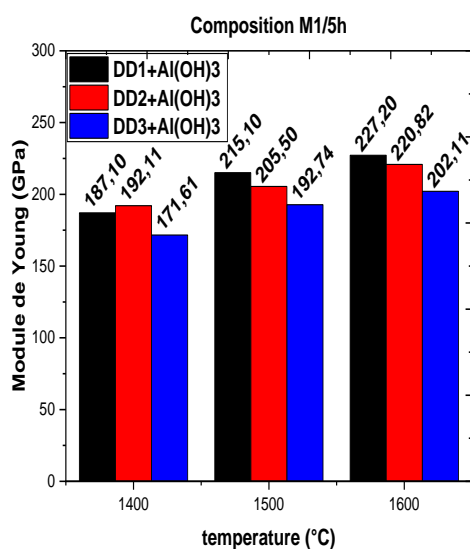
Figure VI.7 : Dureté Vickers en fonction de la charge et de la température :

(A) : composition M1/ 5h ; (B) : composition M1/ 1 h ; (C) : composition M2/ 5 h

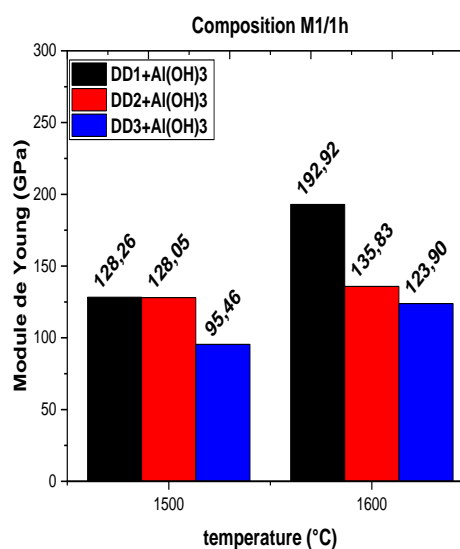
(D) : composition M2/ 1 h

## VI.2.2 Module de Young

La **Figure VI.8** illustre les valeurs du module d'élasticité déterminées à partir des courbes force-déplacement enregistrées lors de l'indentation instrumentée, pour les frittés à différentes températures dans le cas des compositions M1 et M2. Le module d'élasticité augmente avec l'augmentation de la température de frittage. Nous avons enregistré une valeur maximale de 227 GPa pour les frittés à 1600 °C pour la nuance DD1+Al(OH)<sub>3</sub> de la composition M1 et une valeur de 220 GPa pour la nuance DD2+Al(OH)<sub>3</sub>. Nous avons enregistré la plus faible valeur de 92 GPa pour la nuance DD3+Al(OH)<sub>3</sub> de la composition M2 frittée à 1500 °C pendant 1 heure. Nous notons que les deux nuances DD1+Al(OH)<sub>3</sub> et DD2+Al(OH)<sub>3</sub> de la composition M2 présentent le même comportement avec une valeur maximale de 197 GPa pour l'échantillon fritté à 1600°C pour la nuance DD1+Al(OH)<sub>3</sub>. Les valeurs enregistrées pour les compositions des frittés durant 5 heures sont similaires aux valeurs trouvées dans la littérature [**Burg 10**] [**Lee 94**]. Nous remarquons que les valeurs du module de Young de la composition M1 sont supérieures à celles enregistrées dans la composition M2 à cause de la différence des deux nuances dans leurs teneurs en alumine.

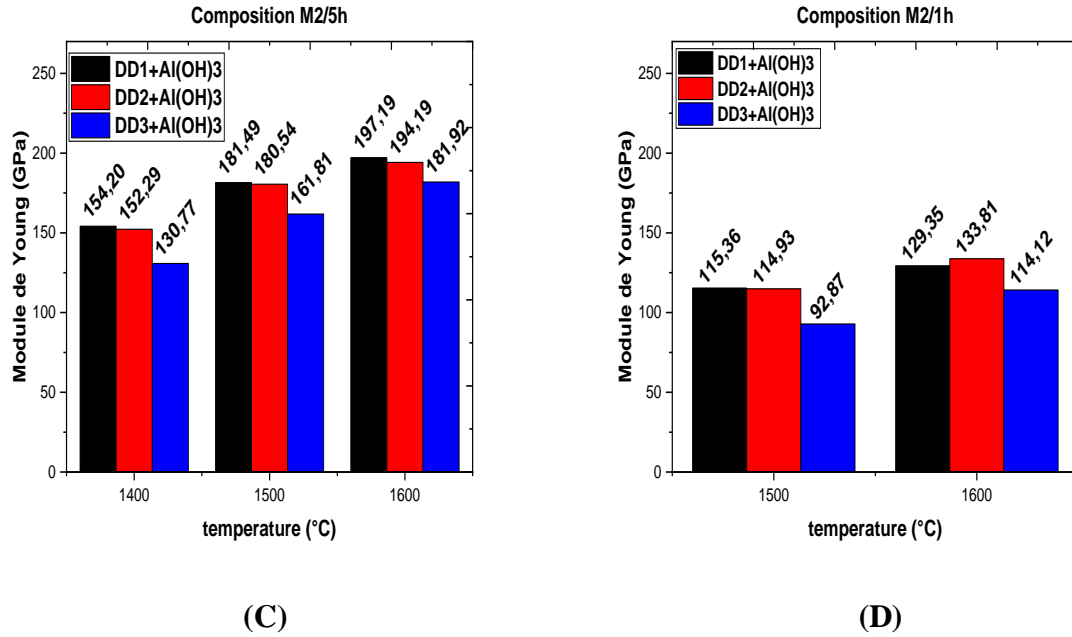


(A)



(B)



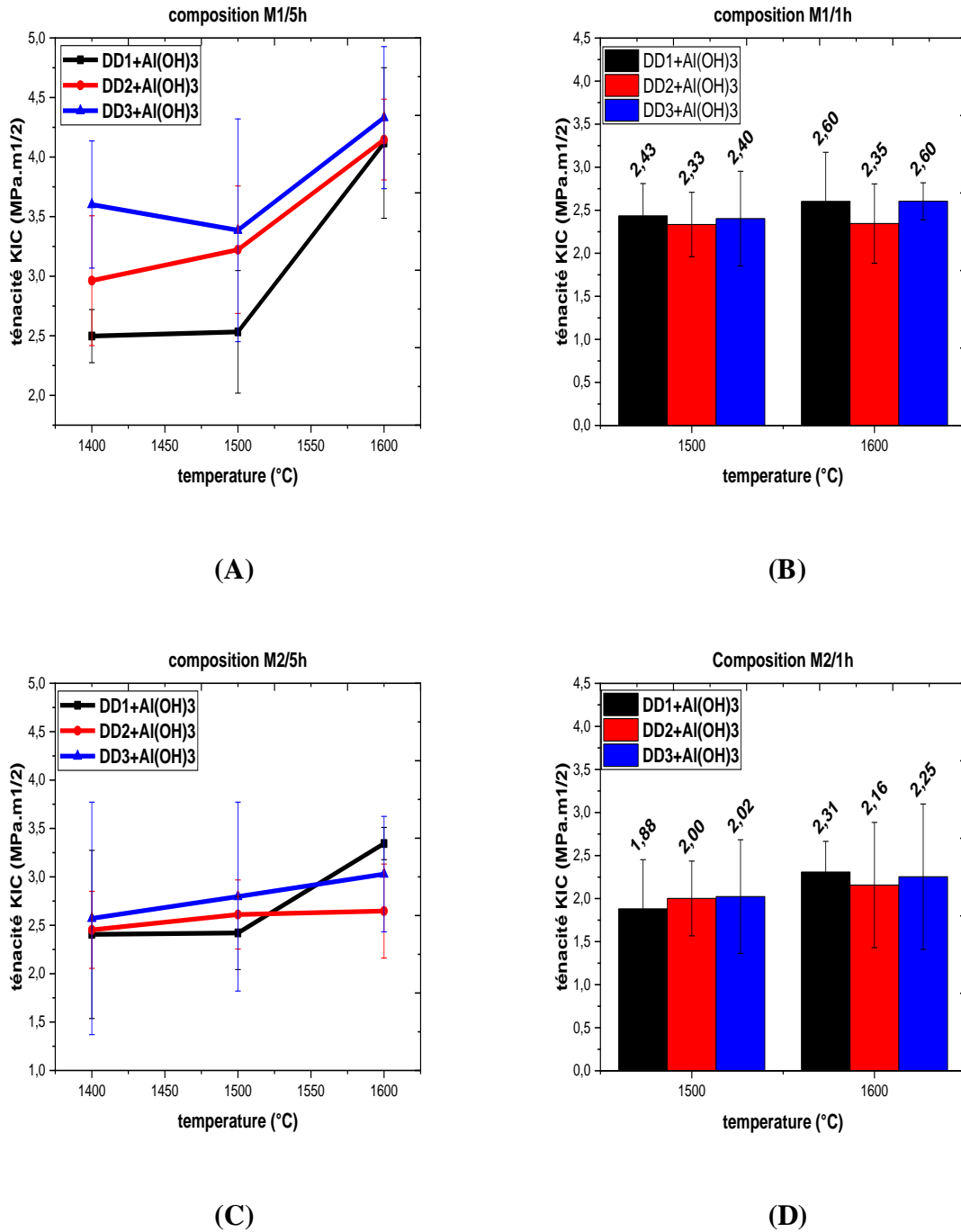


**Figure VI.8 :** Module d'élasticité des compositions M1 et M2 en fonction de la température de frittage : (A) : composition M1/5heures ; (B) : composition M1/1heure ; (C) : composition M2/5heures ; (D) : composition M2/1heure.

### VI.2.3. Ténacité

La **figure VI.9** présente les valeurs de la ténacité en fonction de la température de frittage. Elles sont déterminées à partir des fissures radiales qui émergent des coins des indentations Vickers. Les valeurs trouvées pour les échantillons DD1+Al(OH)<sub>3</sub>, DD2+Al(OH)<sub>3</sub> et DD3+Al(OH)<sub>3</sub> de la compositions M1 frittés durant 5 heures à 1600 °C sont respectivement 4,12, 4,15 et 4,33 MPa.m<sup>1/2</sup>. Par contre, nous avons enregistré les valeurs 2.60 MPa.m<sup>1/2</sup> pour les nuances DD1+Al(OH)<sub>3</sub> et DD3+Al(OH)<sub>3</sub> et un K<sub>1c</sub> = 2.35 MPa.m<sup>1/2</sup> pour la nuance DD2+Al(OH)<sub>3</sub>. Les K<sub>1c</sub> de 3,34, 2,65 et 3,03 MPa.m<sup>1/2</sup> sont respectivement les valeurs enregistrées pour les échantillons DD1+Al(OH)<sub>3</sub>, DD2+Al(OH)<sub>3</sub> et DD3+Al(OH)<sub>3</sub> de la composition M2/5 heures et les ténacités de 2.1, 2.16 et 2.25 MPa.m<sup>1/2</sup> de la composition M2 frittée durant 1 heure pour les 3 nuances. Nous notons que la ténacité augmente avec l'augmentation de la teneur en alumine dans tous les échantillons. Les ténacités trouvées correspondant à la composition M1 frittée durant 5 heures sont nettement supérieures à celles rapportées dans la littérature [Chen 00b] [Wang 07]. Par contre, les valeurs de la ténacité correspondant à la composition M2 sont proches à celles mentionnées dans la bibliographie [Igle 18]. Cette augmentation de la ténacité, remarquée dans notre étude, est causée par la présence des pores qui causent la propagation des fissures en zigzag en raison de la déviation

du fond de fissure au niveau des pores alors que la propagation dans les échantillons denses se produit en ligne droite comme il a été trouvé par d'autres auteurs [Ghah 15].



**Figure VI.9 :** Ténacité des compositions M1 et M2 en fonction de la température de frittage : (A) : composition M1/ frittée durant 5 heures ; (B) : composition M1/ frittée pendant 1 heure ; (C) : composition M2/ frittée durant 5 heures ; (D) : composition M2/ frittée durant 1 heure.

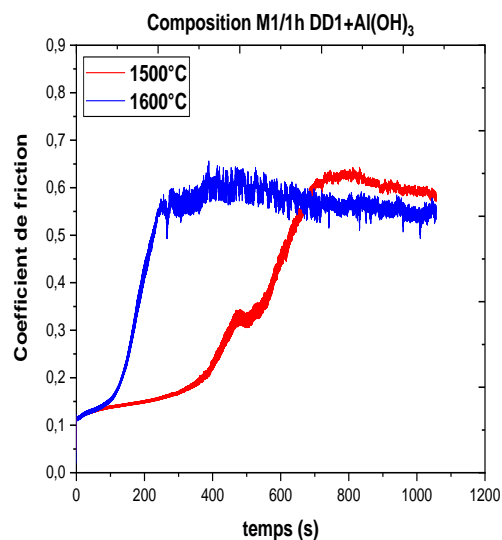
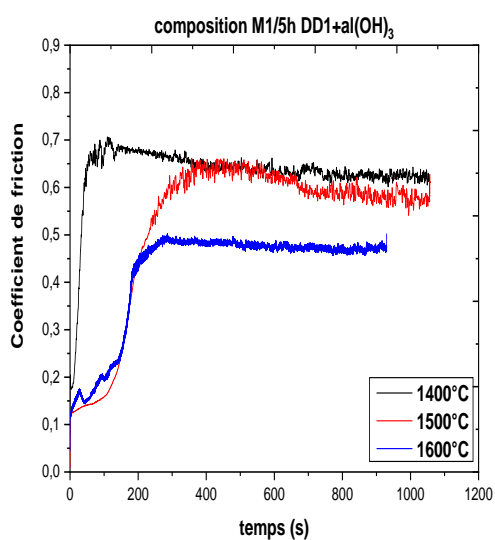
#### VI.2.4. Propriétés tribologiques

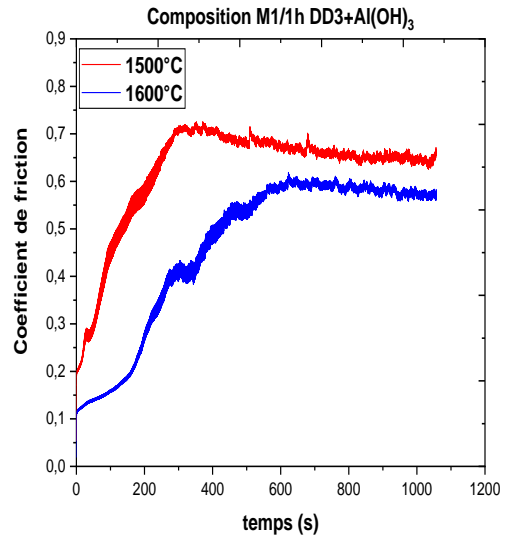
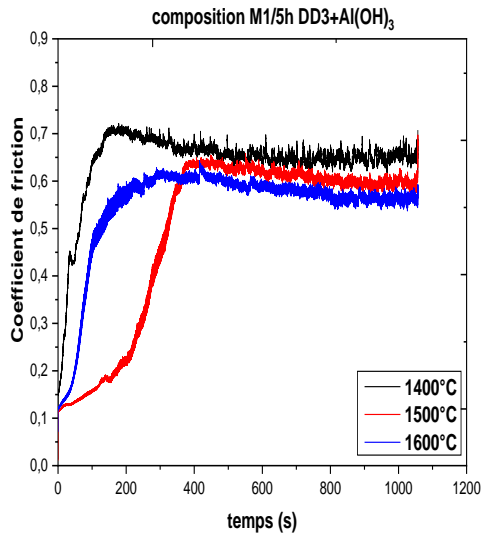
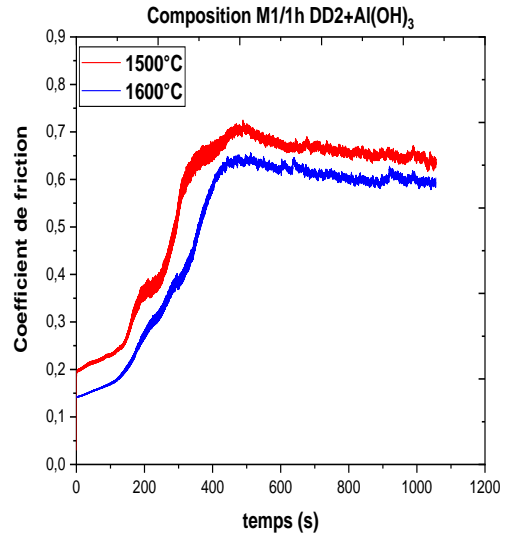
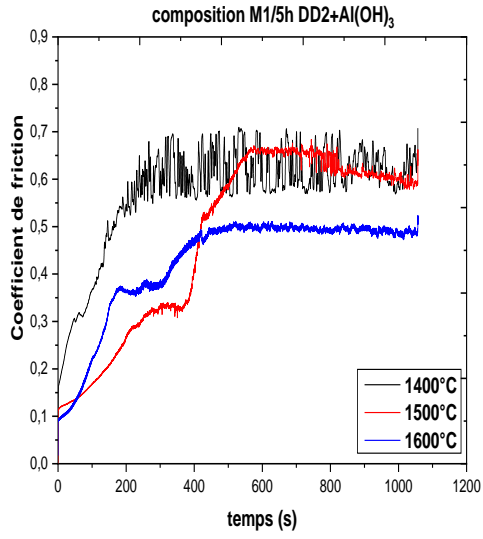
La **Figure VI.10** montre la variation du coefficient de frottement en fonction du temps pour les pastilles frittées à différentes températures durant 5 heures et 1 heure pour les deux compositions M1 et M2. Nous notons que la courbe enregistrée présente une allure différente dans chaque composition et pour les différentes températures de frittage. Nous observons que pratiquement toutes les courbes des différentes nuances évoluent avec deux stades. Le premier est un stade transitoire où il est distingué que le coefficient de frottement présente une très grande instabilité et un deuxième stade qui commence entre 130-460 secondes, pour la plupart des échantillons testés, où nous observons la stabilité du coefficient de frottement. Cependant, nous remarquons que les nuances de la composition M2 suivent les mêmes stades que dans la composition M1, sauf pour la nuance DD1+Al(OH)<sub>3</sub> frittée à 1500 °C qui présente une transition directe vers un coefficient de frottement stable. Le **tableau VI.2** regroupe les valeurs moyennes du coefficient de frottement de tous les échantillons testés, en prenant en considération le stade transitoire et le stade de stabilité du coefficient de frottement. Les valeurs enregistrées pour la majorité des échantillons varient entre 0.4 et 0.7. Les valeurs des compositions M1 et M2, frittés durant 5 heures, présentent un coefficient de frottement intéressant par rapport aux échantillons frittés pendant 1 heure. Cela s'explique par le fait qu'ils sont plus denses. Les nuances de la composition M2 présentent les mêmes stades que la composition M1 sauf pour la nuance DD1+Al(OH)<sub>3</sub> frittée à 1500 °C pendant 5 heures et 1 heure et la nuance DD2+Al(OH)<sub>3</sub> frittée à 1500 °C pendant 1 heure qui présentent une transition directe vers un coefficient de frottement stable. Le coefficient de frottement des échantillons de la composition M1 frittés à 1600 °C ont un coefficient de frottement inférieur à ceux des échantillons frittés à 1400 °C et à 1500 °C. Cela est causé par la différence des taux d'alumine  $\alpha$  dans les deux compositions qui a une influence directe sur le coefficient de frottement. En effet, lorsque la dureté diminue le coefficient de frottement augmente [**Desp 08**].

L'usure par glissement dans les céramiques se produit principalement par fracture [**Fisc 00**]. Cependant, elle peut être modifiée sensiblement par des phénomènes tribo-chimiques qui dépendent des propriétés chimiques du matériau et aussi des conditions ambiantes telles que l'humidité ou la présence de liquides.

	Coefficient de frottement									
	Composition M1					Composition M2				
	5 heures			1 heure		5 heures			1 heure	
	1400 °C	1500 °C	1600 °C	1500 °C	1600 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C	1500 °C	1600 °C
<b>DD1+Al(OH)<sub>3</sub></b>	0,531 ±0,114	0,524 ±0,212	0,422 ±0,116	0,377 ±0,216	0,496 ±0,194	0,522 ±0,109	0,622 ±0,021	0,723 ±0,148	0,664 ±0,056	0,435 ±0,279
<b>DD2+Al(OH)<sub>3</sub></b>	0,573 ±0,195	0,476 ±0,217	0,425 ±0,129	0,492 ±0,188	0,560 ±0,192	0,522 ±0,109	0,403 ±0,172	0,522 ±0,241	0,579 ±0,021	0,494 ±0,243
<b>DD3+Al(OH)<sub>3</sub></b>	0,640 ±0,089	0,494 ±0,192	0,546 ±0,126	0,621 ±0,142	0,462 ±0,184	0,611 ±0,071	0,272 ±0,185	0,393 ±0,256	0,226 ±0,139	0,216 ±0,109

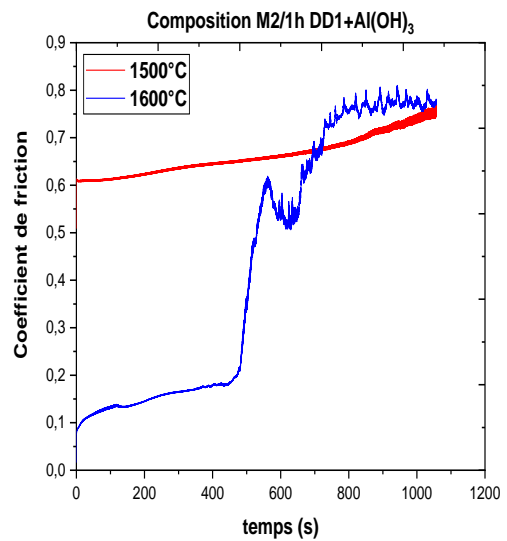
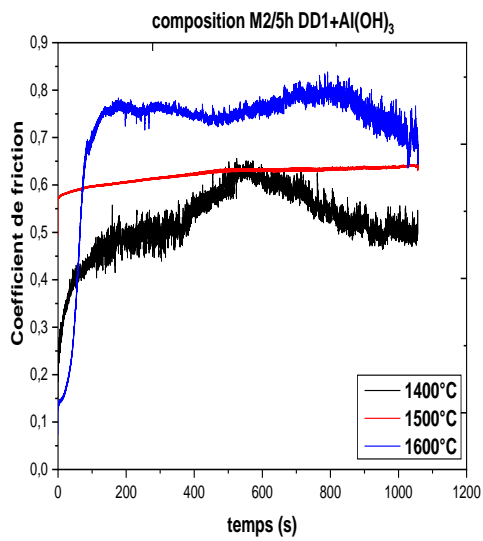
Tableau VI.2 : Moyennes du coefficient de frottement des différents échantillons testés.

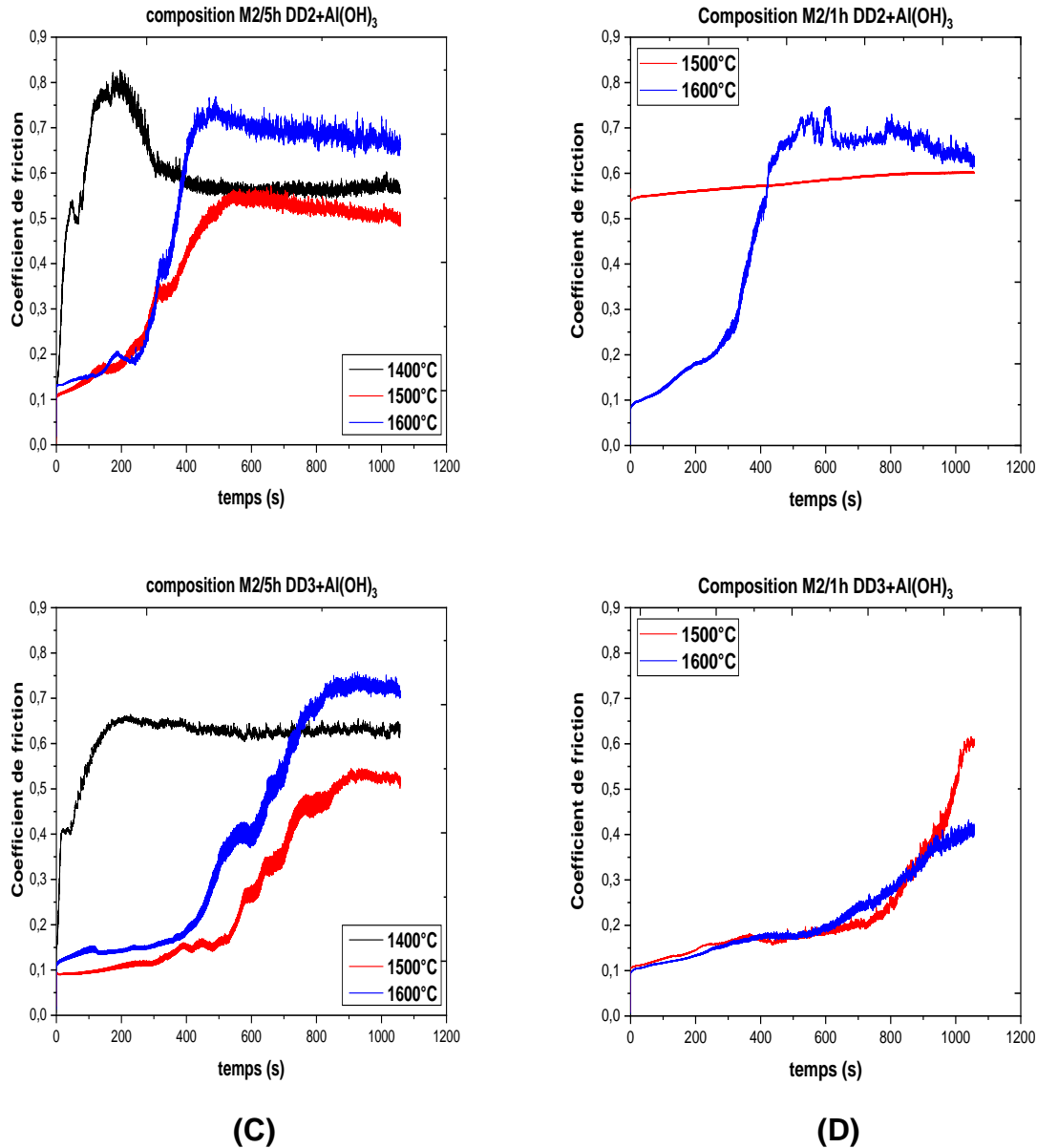




(A)

(B)

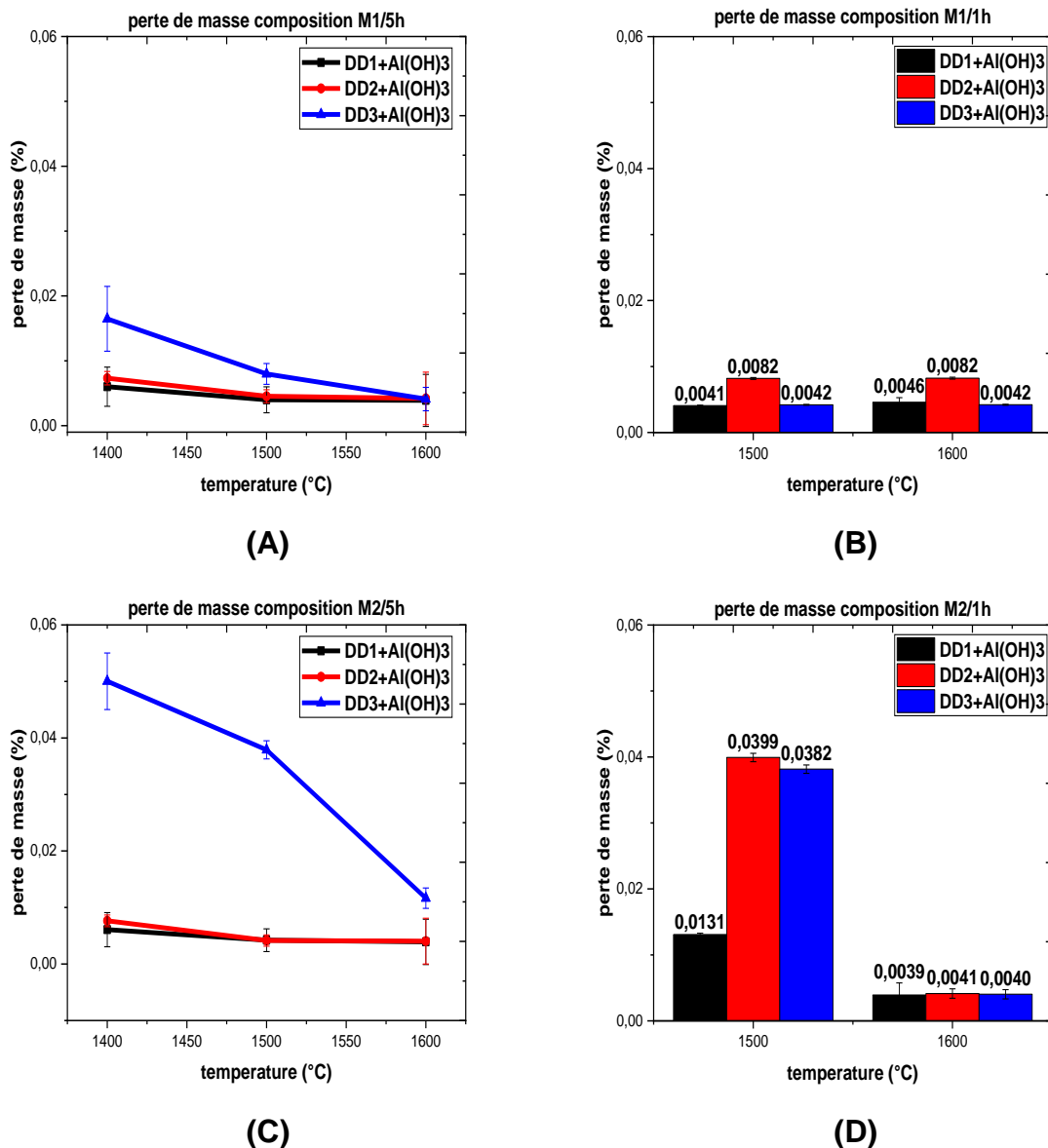




**Figure VI.10** : Variation du coefficient de frottement en fonction du temps à différentes températures pour : (A) : composition M1/ 5 heures ; (B) : composition M1/1 heure ; (C) : composition M2/ 5 heures ; (D) : composition M2/ 1 heure.

#### VI.2.4.1. Perte de masse

La **Figure VI.11** montre l'évolution de la perte de masse des échantillons frittés à 1400°C, 1500°C et 1600°C entre 1 heure et 5 heures pour les deux compositions M1 et M2 après les tests tribologiques. La perte de masse diminue avec l'augmentation de la température de frittage. L'évolution de la perte de masse est pratiquement linéaire pour les deux nuances DD1 et DD2. La perte de masse a une relation directe avec la dureté des échantillons, si la dureté augmente la perte en masse diminue.



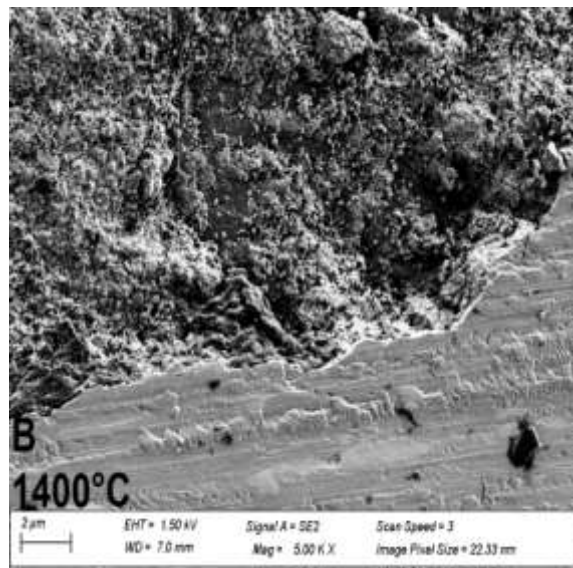
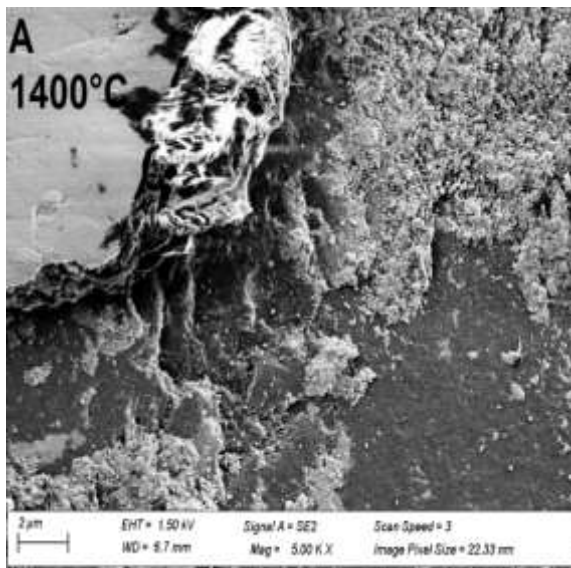
**Figure VI.11 :** Evolution de la perte de masse relative enregistrée après les tests tribologiques  
 : (A) : composition M1/ 5 heures ; (B) : composition M1/ 1 heure ;  
 (C) : composition M2/ 5 heures ; (D) : composition M2/ 1 heure.

#### VI.2.4.2. Observation des pistes au MEB

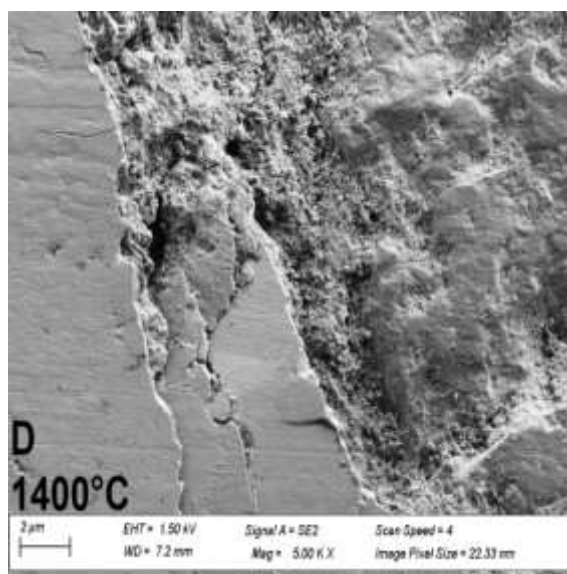
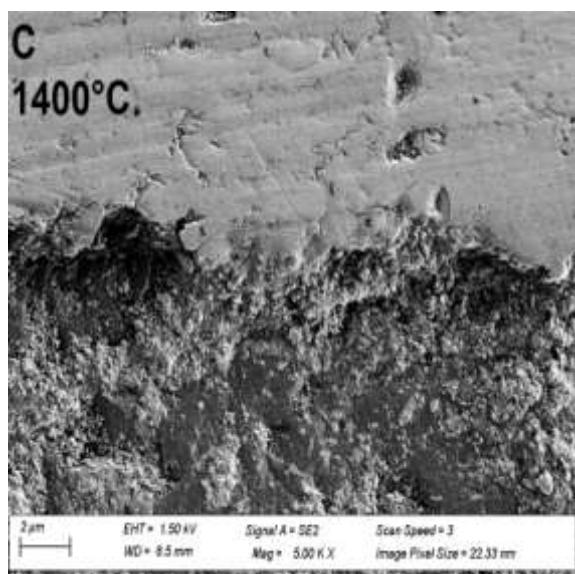
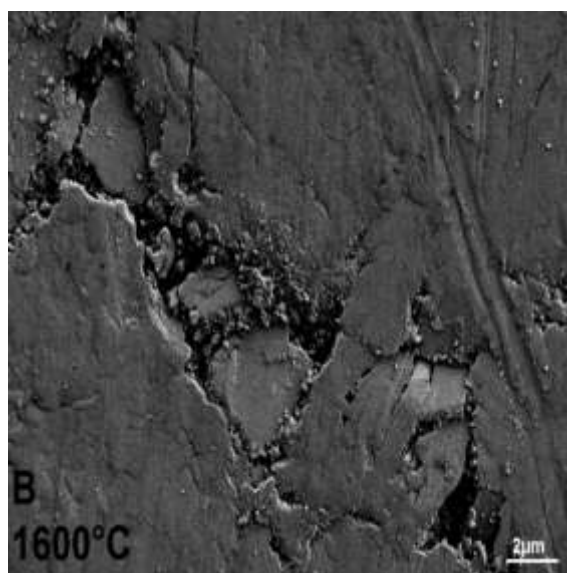
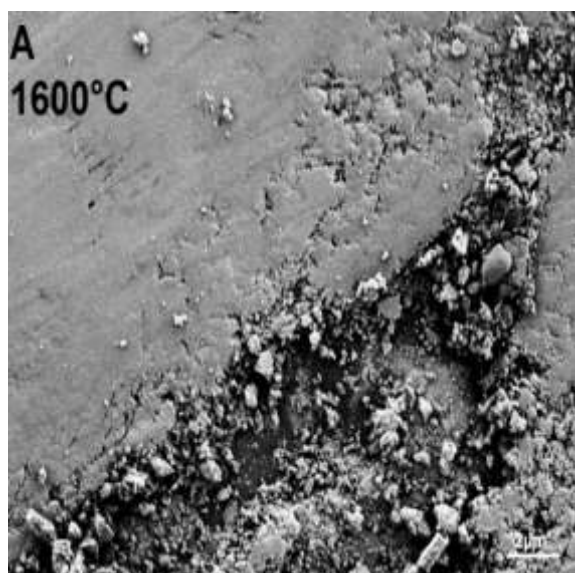
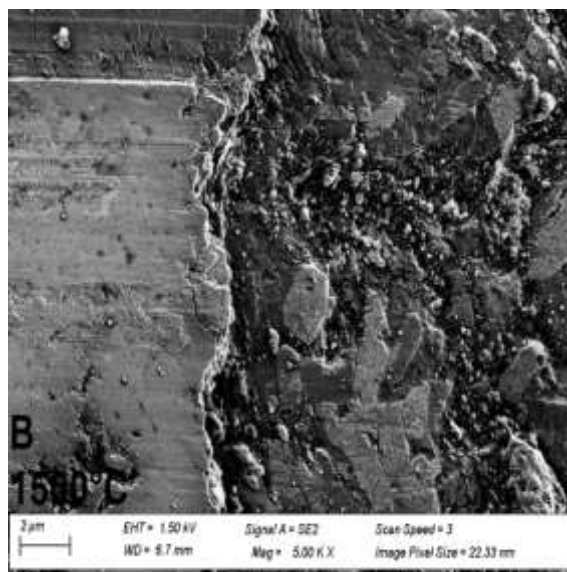
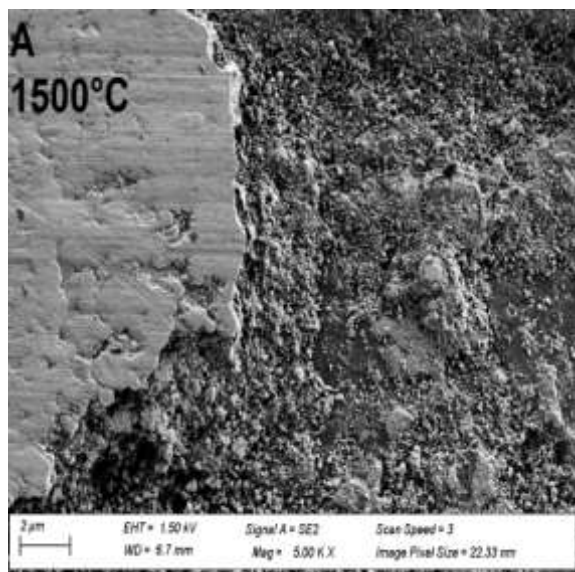
Pour les observations des pistes au microscope électronique à balayage, nous avons seulement sélectionnés les échantillons qui ont des caractéristiques mécaniques intéressantes, c'est-à-dire les échantillons frittés durant 5 heures pour les deux compositions M1 et M2. La **figure VI.12** montre les morphologies des surfaces usées pour les échantillons frittés durant 5 heures aux températures 1400 °C, 1500 °C et 1600 °C des compositions M1 et M2. Les régions

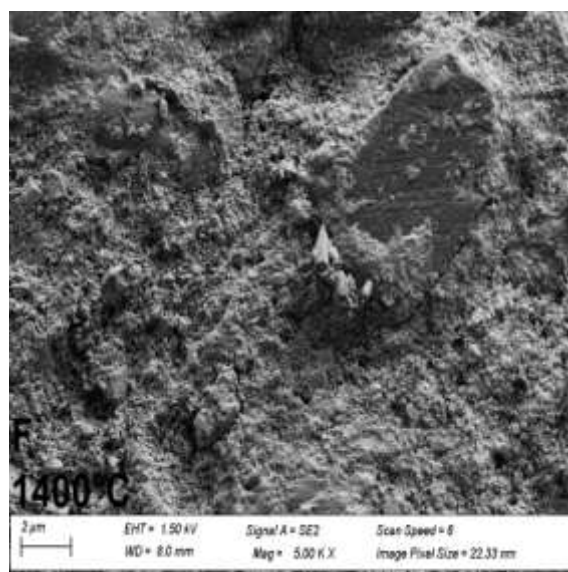
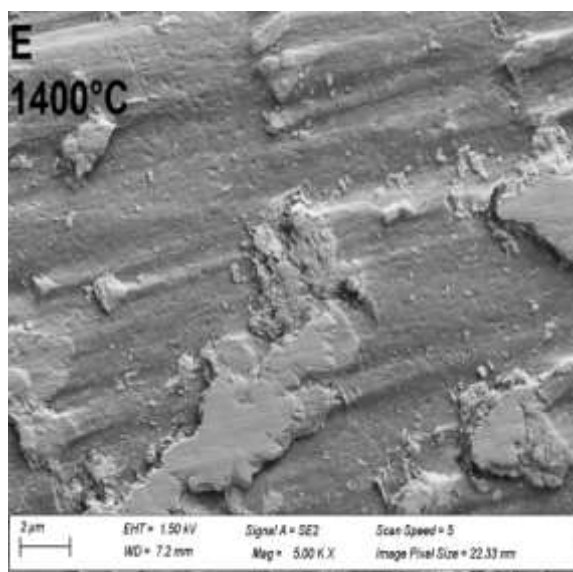
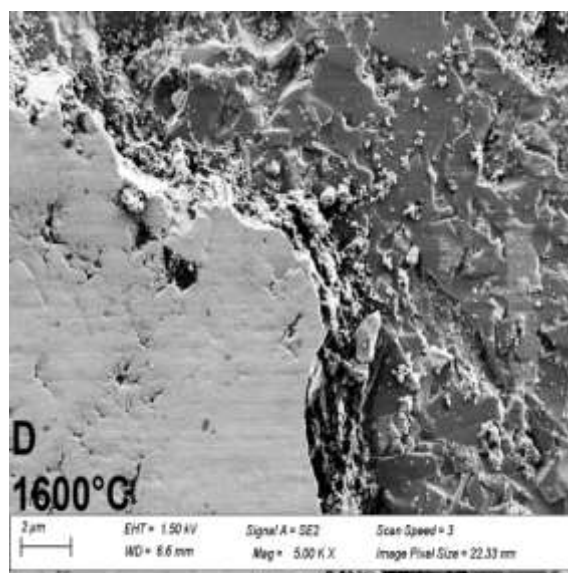
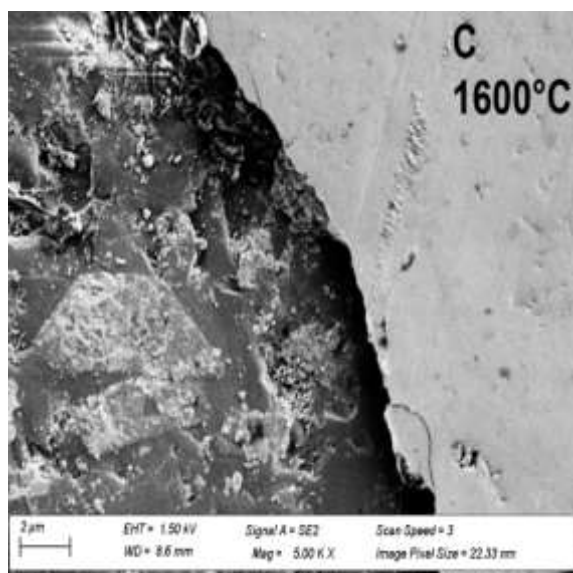
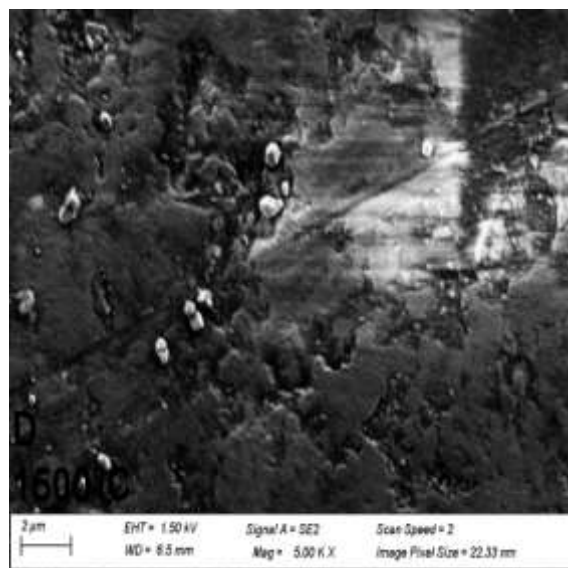
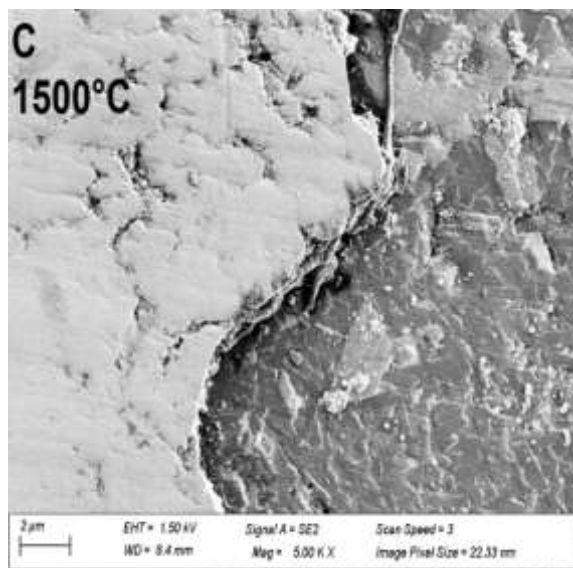
des surfaces usées montrent deux apparences distinctes. La première zone est sans fracture avec des rayures et rainures parallèles à la direction de glissement, qui sont clairement visibles sur les images MEB, aux surfaces usées formées par des déformations plastiques comme il a été rapporté par d'autres chercheurs [Takt 05]. La deuxième région est rugueuse avec des fissures, causées par les contraintes cycliques de contact, qui se sont propagés parallèlement et perpendiculairement à la direction du frottement. Par fatigue, elles se transforment en un craquement jusqu'à engendrer des arrachements des gains de la surface.

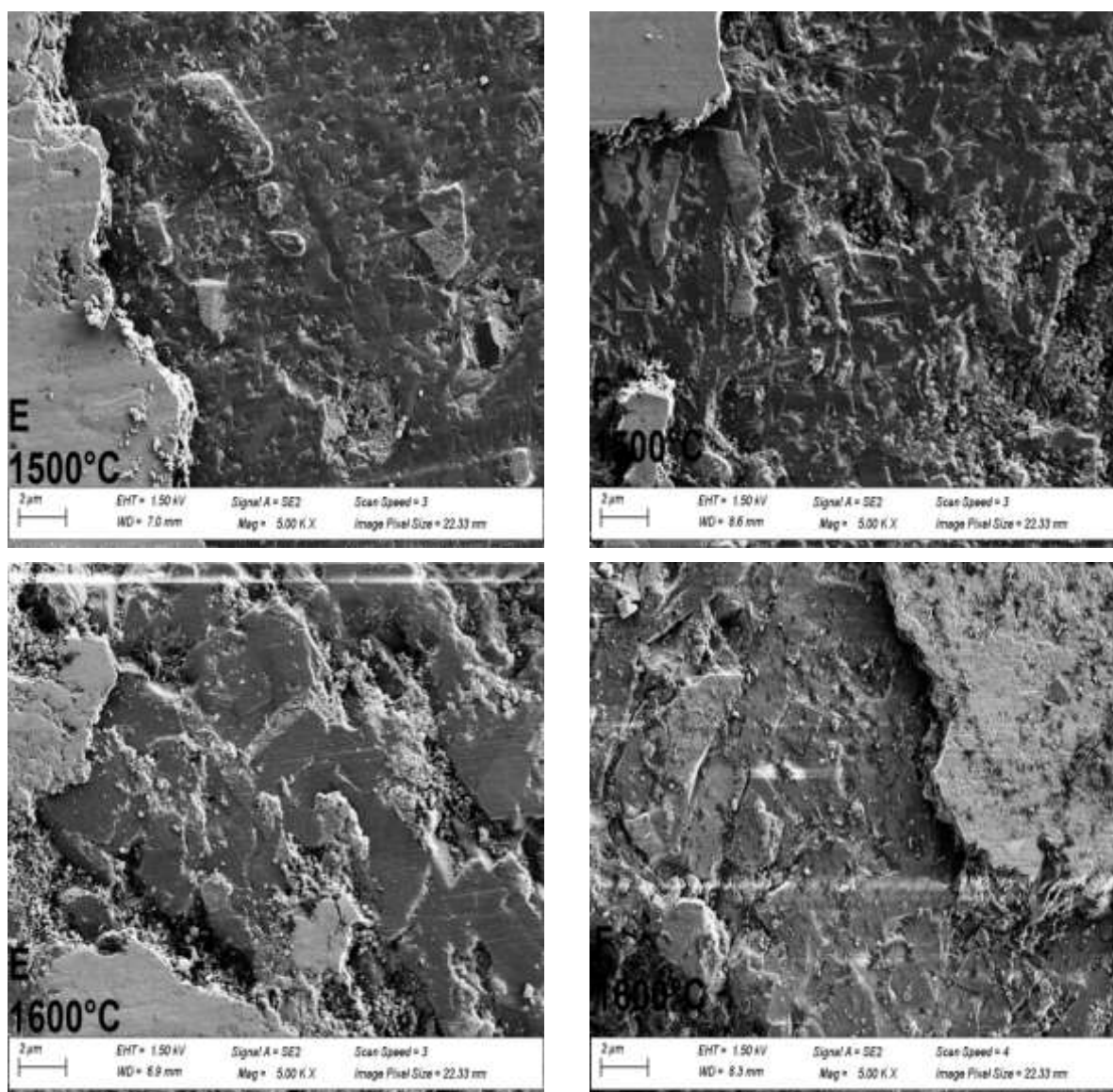
Il est aussi clairement visible, dans les images des échantillons de la composition M1 **Figure VI.12 (A). (B). (C)**, que des surfaces usées présentent une déformation plastique importante que celles des échantillons de la composition M2. Cette dernière présente des sillons plus importants par rapport à la composition M1. Cela est fortement justifié par la présence de plus d'alumine dans la composition M1 qui présente un comportement d'usure identique à ce qui est mentionné dans la bibliographie [Luo 08]. Le faible coefficient de frottement et les taux d'usure de l'alumine ne se produisent que lorsque la rugosité de surface est inférieure à  $0,02 \mu\text{m}$ , c'est-à-dire que la taille des grains est inférieure à  $4 \mu\text{m}$  avec une distribution granulométrique très étroite. Si la rugosité est supérieure à  $0,02 \mu\text{m}$ , de gros grains peuvent être arrachés ce qui entraînera une usure très rapide des surfaces porteuses [Popa 13].











**Figure VI.12 :** Images MEB montrant les morphologies des surfaces usées des pistes tribologiques des échantillons : (A) : DD1+Al(OH)<sub>3</sub> M1 ; (B) : DD2+Al(OH)<sub>3</sub> M1 ; (C): DD3+Al(OH)<sub>3</sub> M1; (D): DD1+Al(OH)<sub>3</sub> M2; (E): DD2+Al(OH)<sub>3</sub> M2; (F) : DD3+Al(OH)<sub>3</sub> M2.

### VI.3- Etude comparative des propriétés des pastilles commerciales et des pastilles élaborées

Le **tableau VI.3** regroupe les propriétés mécaniques de la pastille commerciale et des pastilles élaborées. A titre comparatif, la pastille commerciale composée d'alumine majoritairement et de spinelle présente de meilleures propriétés par rapport aux pastilles élaborées en composite mullite-alumine. Il est évident que les propriétés de la pastille commerciale sont les plus appropriées pour une utilisation dans les cartouches des mitigeurs de

robinet. Les propriétés des nuances DD1+Al(OH)<sub>3</sub>, DD2+Al(OH)<sub>3</sub> et DD3+Al(OH)<sub>3</sub> des composition M1 et M2 frittées à 1500 °C pendant 5 heures peuvent remplir leurs rôles de pastilles en céramique dans les cartouches des robinet-mitigeurs.

Propriétés	P.C	Pastilles élaborés Composition M1														
		5 heures									1 heures					
		DD1+Al(OH) <sub>3</sub>			DD2+Al(OH) <sub>3</sub>			DD3+Al(OH) <sub>3</sub>			DD1+Al(OH) <sub>3</sub>		DD2+Al(OH) <sub>3</sub>		DD3+Al(OH) <sub>3</sub>	
		1400 °C	1500 °C	1600 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C	1500 °C	1600 °C	1500 °C	1600 °C	1500 °C	1600 °C
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3,7															
Module de Young (GPa)	306	187	215	227	192	205	220	171	192	202	128	192	128	135	95	123
Dureté (GPa)	15,27	7,71	13,8 2	15,4 1	9,37	12,8 8	14,8 4	8,09	11,6 9	12,0 4	11,66	12,45	11,37	12,64	10,31	11,85
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	3,75	2,50	2,53	4,12	2,96	3,22	4,15	3,60	3,39	4,33	2,43	2,60	2,33	2,35	2,40	2,60
Coefficient de frottement	0,24	0,53	0,52	0,42	0,57	0,48	0,43	0,64	0,49	0,55	0,38	0,50	0,49	0,56	0,62	0,46
Propriétés	P.C	Pastilles élaborés Composition M2														
		5 heures									1 heures					
		DD1+Al(OH) <sub>3</sub>			DD2+Al(OH) <sub>3</sub>			DD3+Al(OH) <sub>3</sub>			DD1+Al(OH) <sub>3</sub>		DD2+Al(OH) <sub>3</sub>		DD3+Al(OH) <sub>3</sub>	
		1400 °C	1500 °C	1600 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C	1500 °C	1600 °C	1500 °C	1600 °C	1500 °C	1600 °C
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3,7															
Module de Young (GPa)	306	154	181	197	152	180	194	130	161	181	115	129	114	133	92	114
Dureté (GPa)	15,27	7,27	11,9 1	12,1 7	10,6 7	11,5 2	12,5 3	9,27	11,5 2	10,8 3	11,91	12,17	11,52	12,53	10,59	10,83
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	3,75	2,41	2,42	3,35	2,45	2,61	2,65	2,57	2,8	3,02	1,88	2,31	2,00	2,16	2,02	2,25
Coefficient de frottement	0,24	0,52	0,62	0,72	0,52	0,40	0,52	0,61	0,27	0,39	0,66	0,44	0,58	0,49	0,23	0,21

**Tableau VI.3 :** Propriétés mécaniques de la pastille commerciale en comparaison avec les pastilles élaborées dans différentes conditions pour les compositions M1 et M2.

## Conclusion

Les courbes ATD-ATG des différentes nuances de mélanges kaolin – alumine présentent plusieurs évènements. Des pics endothermiques sont observés entre 25 °C et 180 °C et entre 405 °C et 608 °C qui correspondent respectivement au dégagement de l'eau de surface, de l'eau de structure et à la formation de la métakaolinite. Les pics exothermiques visibles entre 880 °C et 1027 °C et entre 1114 °C et 1334 °C correspondent respectivement à la formation de la mullite primaire à partir de la métakaolinite et de la mullite secondaire par réaction de la silice du kaolin et de l'alumine.

Les résultats des retraits thermiques suivent les mêmes transformations observées sur les courbes ATD-ATG. La densité mesurée augmente avec l'augmentation de la température de frittage et le taux de d'ajout de l'hydroxyde d'alumine. Les indentifications minéralogiques par DRX des pastilles traitées à haute température révèlent la présence de la mullite en phase majeur et du corindon en phase mineur. Les microstructures observées montrent la formation d'une mullite aciculaire très fine avec présence d'une importante porosité. Les propriétés mécaniques (dureté, Module de Young et ténacité) augmentent avec le taux de cristallisation de la mullite et de l'alumine ainsi qu'en fonction de la température de frittage. Le coefficient de frottement des pastilles élaborées varie entre 0.4 et 0.7. Les résultats des pastilles élaborées lors d'un frittage de 5 heures pour les compositions M1 et M2 sont nettement meilleurs que ceux des pastilles frittées durant 1 heure.

## Références bibliographiques

**[Alve 16] H.P.A. Alves, J.B. Silva, L.F.A. Campos, S.M. Torres, R.P.S. Dutra, D.A.**

**Macedo**

Preparation of mullite based ceramics from clay–kaolin waste mixtures, *Ceram. Int.*, 42, 2016, 19086-19090.

**[Behe 21] P. S. Behera, S. Bhattacharyya.**

Effect of different alumina sources on phase formation and densification of single-phase mullite ceramic – Reference clay alumina system, *Materials Today Communications*, 26, 2021, 101818.

**[Bouz 12] N. Bouzidi**

Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Saint-Etienne, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012, 116.

**[Brin 59] G.M. Brindley, M. Nakahira.**

Kaolinite–mullite reaction series: I–III, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (7),1959, 311– 314.

**[Burg 10] O. Burgos-Montes, R. Moreno, C. Baudín.**

Effect of mullite additions on the fracture mode of alumina, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 2010, 857–863.

**[Charg 18] F. Chargui, M. Hamidouche, H. Belhouchet, Y. Jorand, R. Doufnoune, G.**

**Fantozzi.**

Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* (2018).

**[Chen 00a] C.Y.Chen, G.S.Lan, W.H.Tuan.**

Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceramics International*, 26 (7), 2000, 715-720.

**[Chen 00b] C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan.**

Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2000, 2519-2525.

**[Cher 74] A.A. Chernov.**

Stability of faceted shapes, *J. Cryst. Growth*, 24–25, 1974, 11-31.

**[Desp 08] Y.Desplanques, G.Degallaix.**

Tribologie Couplages Multiphysiques, PPUR Presses Polytechniques et Universitaires Romandes , 2008, 336, ISBN-13:978-2880747756.

**[Djan 11] C.N. Djanganga, E. Kamseu, M. KorNdikontar, G.L. Nana, J. Soro, U.C. Melo, A. Elimbi, P. Blanchart, D. Njopwouo.**

Sintering behaviour of porous ceramic kaolin–corundum composites: phase evolution and densification, *Mater. Sci. Eng. A* 528, 2011, 8311–8318.

**[Djan 14] C. N Djangang, A. B Tchamba, E. Kamseu, U.C. Melo, A. Elimbi, A.M. Ferrari, C. Leonelli.**

Reaction sintering and microstructural evolution in metakaolin-metastable alumina composites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 117, 2014, 1035-1045.

**[Fisc 00] T.E. Fischer, Z. Zhu, H. Kim.**

Genesis and role of wear debris in sliding wear of ceramics, *Wear*, 245, 2000, 53–60.

**[Ghah 15] D. Ghahremani, T. Ebadzadeh, A. Maghsodipour.**

Spark plasma sintering of mullite: relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters, *Ceramics International*, 41, 2015, 6409–16.

**[Guo 18] H. Guo, W. Li.**

Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal types on morphologies, formation mechanisms of mullite and properties of porous mullite ceramics based on kyanite, *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (2), 2018, 679-686.

**[Igle 18] P.G. De la Iglesia, O. García-Moreno, J.L. Menéndez, A.H. De Aza, I. Álvarez-Clemares, R. Torrecillas.**

Microstructural development and mechanical performance of mullite-alumina and hibonite-alumina ceramics with controlled addition of a glass phase, *Ceramics International*, 44 (2), 2018, 2292-2299.

**[Karh 17] M. Karhu, J. Lagerbom, P. Kivikytö-Reponen, A. Ismailov, E. Levänen.**

Reaction heat utilization in aluminosilicate-based ceramics synthesis and sintering, *J. Ceram. Sci. Technol.*, 8, 2017, 101-112.

**[Klee 01] H.-J. Kleebe, F. Siegelin, T. Straubinger, G. Ziegler.**

Conversion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2001, 2521-2533.

**[Kool 15] A.Kool, P.Thakur, B.Bagchi, N.A.Hoque, S.Das.**

Mechanical, dielectric and photo-luminescence properties of alumina–mullite composite derived from natural Ganges clay, *Appl. Clay Sci.*, 114, 2015, 349–358.

**[Lee 94] W. E. Lee, W. M. Rainforth.**

*Ceramic Microstructures: Property, Control by Processing.* Chapman and Hall, London, UK, 1994.

**[Liu 97] X.Y. Liu, K. Maiw, K. Tsukamoto.**

Heterogeneous two-dimensional nucleation and growth kinetics, *J. Chem. Phys.*, 106 (5), 1997, 1870-1879.

**[Liu 05] K.-C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J.S. Moya, S. Aza.**

Time-Temperature-Transformation curves for kaolinite-alpha-alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 2005, 1545-1552.

**[Luo 08] H.H. Luo, F.C. Zhang, S.G. Roberts.**

Wear resistance of reaction sintered alumina/mullite composites. *Mat Sci Eng A*, 478, 2008, 270–275.

**[Naga 11] S.M. Naga, A. El-Maghraby.**

Preparation and characterization of porous fibrous mullite bodies doped with TiO<sub>2</sub>, Mater. Charact., 62, 2011, 174–180.

**[Popa 13] K. C. Popat, T.A. Desai.**

Alumina. Biomaterials Science, 2013, 162–166.

**[Sahn 08] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot, F. Valdivieso.**

Algerian kaolinite used for mullite formation, Applied clay science, 38, 2008, 304–310.

**[Takt 05] S. Taktak, M.S. Baspinar.**

Wear and friction behaviour of alumina/mullite composite by sol-gel infiltration technique, Materials and Design, 26, 2005, 459–464.

**[Visw 03] V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian.**

Effect of MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and boehmite additives on the sintering behavior of mullite formed from kaolinite-reactive alumina, J. Mater. Process. Technol. 142, 2003, 275–281.

**[Wang 07] J. Wang, H.M. Kou, X.J. Liu, Y.B. Pan, J.K. Guo.**

Reinforcement of mullite matrix with multi-walled carbon nanotubes, Ceramics International, 33, 2007, 719–22.

**[Xu 15] X. Xu, X. Lao, J. Wu, Y. Zhang, X. Xu, K. Li.**

Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing, Appl. Clay Sci., 115, 2015, 76-86.



**Conclusion générale.**

## Conclusion générale

A travers cette thèse de doctorat, nous avons visé comme objectif principal, le développement de céramiques techniques à usage industriel, pour une utilisation dans les cartouches des mitigeurs de robinets, à base de mullite et d'alumine. Nous nous sommes concentrés sur l'élaboration du matériau en lui-même et non la forme et les dimensions des disques. L'élaboration des structures de ces céramiques étaient en premier lieu à base de matières premières naturelles locales composées de 3 types d'argile kaoliniques, notés respectivement DD1, DD2 et DD3, extraite du gisement de Djebel Debbagh (Nord-Est de l'Algérie). Ces kaolins diffèrent entre eux par leurs teneurs en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Silice, impuretés. L'alumine utilisée est un hydroxyde d'aluminium amorphe commercial, son choix est justifié pour sa bonne réactivité chimique.

L'essentiel des travaux réalisés sont résumés comme suit :

- L'analyse et la caractérisation des matières premières de départ (kaolins : DD1, DD2 et DD3) et de l'hydroxyde d'aluminium amorphe commercial,
- La caractérisation du matériau de référence constituant les disques céramiques des cartouches des mitigeurs de robinets utilisés par la société locale de robinetterie SANIAK
- L'élaboration de la céramique de type mullite-alumine à partir des mélanges de Kaolins et de l'hydroxyde d'aluminium amorphe dans différentes conditions (compositions, température et temps de frittage).
- La caractérisation physico-chimique et mécanique des pastilles élaborées (composite céramique – céramique de type mullite - alumine).

La caractérisation physico-chimique des 3 kaolins a montré que le taux d'humidité des trois kaolins varie entre 5.5% et 7.5%. La granulométrie des trois nuances est à gros grains. Les teneurs en alumine et en silice ainsi que les impuretés diffèrent d'un kaolin à l'autre, mais elles restent proches. Les analyses microstructurales ont révélé que les kaolins sont composés de kaolinite et d'halloysite. La densité absolue des 3 nuances est de l'ordre de  $2.56 \text{ g/cm}^3$ . Les courbes d'analyse thermique des 3 types de kaolins ont montré une succession de transformations thermiques : la kaolinite et l'halloysite se transforme en métakaolinite à une température supérieure à  $480 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette métakaolinite se transforme par une réorganisation structurale en spinelle puis en mullite à des températures supérieures à  $990 \text{ }^\circ\text{C}$ . La nuance DD2 a montré une transformation ayant lieu vers  $730 \text{ }^\circ\text{C}$ , associée à la décomposition des sulfates

présents dans le DD2, observés par DRX dans la phase alunite. A partir de 1100 °C, tous les kaolins sont transformés en mullite et cristobalite. Au-delà de 1400 °C, cette dernière disparaît pour donner lieu à une phase vitreuse.

Concernant l'hydroxyde d'aluminium, sa densité absolue est de l'ordre de 2.23 g/cm<sup>3</sup>, sa granulométrie a une taille moyenne d'environ 6 µm. La composition chimique est constituée de près de 73% d'alumine, les analyses minéralogiques effectuées par DRX à la température ambiante n'ont révélé aucune phase cristalline. C'est à partir de la température de 800°C que les alumines de transition ont pris place selon le cycle de transformation suivant :



L'analyse thermique différentielle a confirmé cette transformation qui débute au-delà de 800 °C avec une importante perte de masse.

Comme référence, nous avons caractérisé deux jeux de disques en céramique extraits des cartouches de mitigeurs de la robinetterie SANIAK (ex BCR de Ain El Kbir - Sétif). L'une des pastilles est neuve alors que l'autre a déjà servi. Ils présentent une densité apparente de 3,7 g/cm<sup>3</sup>. Les analyses minéralogiques ont montré que ces disques sont majoritairement composés d'alumine  $\alpha$  et de spinelle (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) en phase mineur. La quantification des deux phases a révélé qu'ils sont constitués à 94.3% d'alumine  $\alpha$  et 5.7% de spinelle. La cartographie EDS a confirmé la présence des deux phases. La microstructure de la surface et en coupe transversale a permis de confirmer la présence de ces deux phases avec l'existence des pores en surface et en volume. La caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) a montré l'existence des stries et rayures ainsi que des pores à la surface des pastilles. Du point de vue technologique, ils sont nécessaires pour garantir le bon fonctionnement des pastilles pour garder une étanchéité optimale de la cartouche. Les caractéristiques mécaniques des disques de référence ont donné un coefficient de Poisson de 0.23 et un module d'élasticité compris entre 306 GPa et 315 GPa, une dureté moyenne dans l'intervalle de 11.3 GPa et 13.5 GPa et une ténacité entre 3.23 MPa. $\sqrt{m}$  et 3.75 MPa. $\sqrt{m}$ . Le coefficient de frottement des pastilles en phase stationnaire est de l'ordre de 0.27, l'ajout d'une quantité supérieure à 2% en MgO a joué un rôle important dans la formation des pores pour permettre la création d'un mécanisme de lubrification en service dans le glissement des deux disques l'une sur l'autre conduisant ainsi l'ensemble de la cartouche à une étanchéité efficace.

Les courbes d'analyse thermiques des mélanges kaolin – alumine tri-hydraté a monté qu'à partir de 1145 °C un nouveau pic exothermique apparaît, par rapport aux courbes ATD des kaolins seuls. Ce pic est synonyme de la formation d'une mullite secondaire issue de la décomposition et la précipitation de l'alumine dans le liquide vitreux formé par l'excès de silice du kaolin. La densité apparente obtenue des mélanges frittés varie entre 2.65 g/cm<sup>3</sup> et 3.08 g/cm<sup>3</sup> pour les échantillons frittés durant une heure, et entre 2.80 g/cm<sup>3</sup> et 3.1 g/cm<sup>3</sup> pour les échantillons frittés pendant 5 heures. La densité relative a augmenté avec l'augmentation de la température de frittage. Les échantillons frittés à 1600°C ont atteint des densités relatives comprises entre 80.8 % à 97,8 % pour un frittage de 5 heures et 78.5% à 97.4% avec un frittage d'une heure. Les valeurs les plus élevées enregistrées pour la densité relative sont celles des composés DD2 + Al (OH)<sub>3</sub> (~97,8%) pour la composition M1/5heures, et les deux composés DD1 + Al (OH)<sub>3</sub> et DD2 + Al(OH)<sub>3</sub> (~98%) pour la composition M2/5heures. Les analyses minéralogiques des échantillons ont montré que les compositions M1 et M2 présentent des pics de mullite majoritairement et quelques pics d'alumine qui n'a pas eu la chance de réagir avec la silice. Les compositions M2 DD1+Al(OH)<sub>3</sub> et M3 présentent seulement des pics de mullite. La microstructure des échantillons élaborés a dévoilé la présence de la mullite primaire sous forme d'aiguilles allongées et des petits cristaux aciculaires de mullite secondaire avec la présence d'une importante porosité qui est amplifié dans les échantillons de la composition M3.

Dans la partie caractérisation mécanique nous avons trouvé que les compositions M1 et M2 frittées à 1600°C pendant une heure et 5 heures ont enregistré un module de Young compris entre 92 GPa et 227 GPa, une dureté respective de 7.71 GPa et 15.48 GPa et une ténacité de 1.88 MPa. $\sqrt{m}$  et 4.15 MPa. $\sqrt{m}$ . Le coefficient de frottement enregistré a conduit à des valeurs comprises entre 0.21 et 0.72 comme moyenne en stade transitoire et en stade stationnaire.

En perspective, nous envisageons d'étudier les échantillons présentant les caractéristiques optimales en vue de voir la possibilité de la substitution de l'hydroxyde d'aluminium amorphe par une alumine locale de synthèse issue du recyclage qui sera plus disponible et à moindre cout. De plus, nous envisageons de faire des études plus approfondies par d'autre techniques tribologiques pour mieux comprendre leur comportement dans divers environnements. L'ensemble de ces recherches font partie des travaux à entreprendre dans le but de diversifier et d'élargir le domaine d'utilisation de la mullite élaborées localement à partir du kaolin

**Thesis: Elaboration and characterization of structural ceramics based on local materials destined for tap mixers**

Name: **BELLA** First name: **Mohamed Liamine** Directed by: **Mohamed HAMIDOUCHE**  
**Laurent GREMILLARD**

**Abstract:**

Through this study, we characterized ceramic discs from an imported commercial cartridge, used by SANIAK-BCR valves (Setif). We used the following techniques: X-ray diffraction (XRD) which allowed us to identify the phases present (alumina, spinel). The analysis of the microstructure by SEM led to the knowledge of the size of the grains and the pores. The instrumented indentation technique allowed the determination of hardness (~ 12 GPa), toughness (~ 4 MPa. $\sqrt{m}$ ), the determination of the Poisson's ratio and the elastic modulus (~300GPa) were made by Ultrasonic Resonance Spectroscopy. The bulk density (~ 3.6 g / cm<sup>3</sup>) was measured by Archimedes method. The surface finish was studied with an atomic force microscope (AFM).

We have also produced a mullite from Algerian kaolins (DD1, DD2, and DD3) located in Djebel Debbagh (North-East of Algeria) and a commercial alumina trihydrate. The aluminum tri-hydroxide Al (OH)<sub>3</sub> used (marketed by sigma-Aldrich) has an average size D<sub>50</sub> = 6  $\mu$ m. The crude kaolins are mixed in three compositions referenced M1, M2 and M3, then reduced to an average particle size of D<sub>50</sub> = 2  $\mu$ m. To achieve this grain size, we used different grinding techniques. The starting powders were analyzed with different techniques (TDA / TGA, XRD, SEM, etc.). Next, we shaped the samples by uniaxial pressing. The sintering conditions (temperature and holding time) were varied.

The samples produced under different conditions were characterized. The essential properties measured and studied are: microstructure (grain shape (acicular), grain size, density (2.65 ~ 3.1 g / cm<sup>3</sup>), porosity (27-2%), mechanical resistance such as hardness (9.3 ~ 15.5GPa) and toughness. The tribological properties (friction coefficient) as well as the morphology of the tracks. The results obtained were analyzed and discussed.

**Key words:** clay, kaolin, mullite, amorphous aluminum hydroxide, mullite-alumina composite.

**Thèse : Elaboration et caractérisation de céramiques structurales à base de matériaux locaux destinés aux mitigeurs de robinets**

**Nom : BELLA Prénom : Mohamed Liamine Encadreur : Mohamed HAMIDOUCHE**

**Laurent GREMILLARD**

**Résumé :**

A travers cette étude, nous avons caractérisé des disques en céramiques d'une cartouche, d'un mitigeur de robinet, commerciale d'importation utilisées par la robinetterie SANIAK-BCR (Sétif). Nous avons utilisé les techniques suivantes : La diffraction des rayons X (DRX) qui nous a permis d'identifier les phases présentes (alumine, spinelle). L'analyse de la microstructure par MEB a conduit à la connaissance de la taille des grains et des pores. La technique d'indentation instrumentée a permis la détermination de la dureté (~12 GPa) et de la ténacité (~ 4 MPa. $\sqrt{m}$ ), la détermination du coefficient de poisson et du module d'élasticité (~300GPa) ont été réalisés par Spectroscopie de résonance ultrasonore. La densité apparente (~3.6 g/cm<sup>3</sup>) a été mesurée par la méthode d'Archimède. L'état de surface a été étudié avec un microscope à force atomique (AFM).

Nous avons élaboré une mullite à partir de kaolins algériens (DD1, DD2, et DD3) situés à Djebel Debbagh (Nord-Est d'Algérie) et d'un trihydrate alumine commerciale. Le trihydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub> utilisé (commercialisé par sigma-Aldrich), présente une taille moyenne D<sub>50</sub> = 6 µm. Les kaolins bruts sont mélangés avec le trihydroxyde d'aluminium en trois compositions référencés M1, M2 et M3, puis réduits à une granulométrie moyenne de D<sub>50</sub> = 2 µm. Pour atteindre cette taille de grains, nous avons utilisé différentes techniques de broyage. Les poudres de départ ont été analysées avec différentes techniques (ATD/ATG, DRX, MEB, ...). Ensuite, nous avons mise en forme des échantillons par pressage uniaxial. Les conditions de frittage (température et temps de maintien) ont été variées.

Les échantillons élaborés dans différentes conditions ont été caractérisés. Les propriétés essentielles mesurées et étudiées sont : la microstructure (forme des grains (aciculaire) taille de grains, densité (2.65~3.1 g/cm<sup>3</sup>), porosité (27-2%), la résistance mécanique telle que la dureté (9.3~15.5GPa) et la ténacité. Les propriétés tribologiques (coefficient de frottement) ainsi que la morphologie des pistes. Les résultats obtenus ont été analysés et discutés.

**Mots clés :** argile, kaolin, mullite, hydroxyde d'aluminium amorphe, composite mullite alumine.