

UNIVERSITE DE LIMOGES
ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé
FACULTE des Sciences et Techniques

Année : 2004

Thèse N° 53 - 2004

Thèse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

NANA KOUMTOUDJI LECOMTE Gisèle Laure

Le 08 décembre 2004

**Transformations thermiques, organisation structurale
et frittage des composés kaolinite-muscovite**

Thèse dirigée par M. BLANCHART Philippe

JURY :

M. BONNET J.P.	ENSCI Limoges	Président
Mme LERICHE A.	Université de Valenciennes	Rapporteur
M. YVON J.	Université de Nancy	Rapporteur
M. BLANCHART P.	ENSCI Limoges	Examineur
M. NJOPWOUO D.	Université de Yaoundé I	Examineur
M. PATEYRON B.	Université de Limoges	Examineur

Dédicaces

Cette thèse est dédiée

A la mémoire de mon frère DJOHO KOUMTOUDJI Jean Jacques

A mon père KOUYMTOUDJI Jacques,

A ma mère TANKEU Pauline,

A ma grand-mère NGUEYA

A mes frères et sœurs, oncles et tantes et tout le reste de ma famille

A mon mari LECOMTE Gilles

Et à mon fils LECOMTE Dorian Djoho

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire du Groupe des Matériaux Hétérogènes de l'ENSCI de Limoges, sous la direction de Monsieur BLANCHART P., Maître de Conférences HDR. Je tiens à le remercier pour ses conseils très enrichissants. Je suis très reconnaissante envers le Ministère de la Recherche pour m'avoir accordé leur confiance en finançant ce travail de recherche (Allocation de recherche N°172-2001).

Mes remerciements vont également au Professeur BONNET J.P., Directeur du Laboratoire GEMH pour son accueil, sa simplicité, son soutien aussi bien scientifique que moral tout au long de ces trois années de recherche.

Je remercie Madame LERICHE A. et Monsieur YVON J., Professeurs, respectivement à l'Université de Valenciennes et à l'Université de Nancy, qui ont accepté de consacrer leur temps précieux pour juger ce travail.

Je tiens à remercier Messieurs NJOPWOUO D. et PATEYRON B., respectivement Professeur à l'Université de Yaoundé I et Ingénieur Chercheur à l'Université de Limoges, pour leur participation au jury.

Ce travail a pu être achevé grâce aux participations de :

- Messieurs SOULESTIN B et CARLUE P., pour les expériences de microscopie en transmission.

- Messieurs GUINNEBRETIERE R. et LAVAL J.P., qui m'ont conseillé et guidé lors des analyses de structure par diffraction aux rayons X.

- Monsieur ROSSIGNOL F. pour son encadrement sur la technique d'AFM.

- Monsieur JUMAS J.C. de l'Université de Montpellier pour les expériences de diffraction aux rayons X avec anticathode en Molybdène.

- Monsieur YVON J. Professeur à l'Université de Nancy pour la fourniture du mica muscovite.

- Monsieur SMITH D. pour les explications sur les mesures de conductivité thermique.

- Madame PAGNOUX Cécile pour ses conseils et son aide sur les procédés de mise en solution et la transmission de connaissances.

- Tout le personnel technique de l'ENSCI, DEGOT S., BLANCHET S., LABORDERIE G., VIANA M., LAROUDIE B., CHAULANGES S., le personnel administratif, le service informatique en particulier L. et Caillon J.P. et les autres membres de l'ENSCI qui ont permis de près ou de loin l'aboutissement de ce travail.

- Madame PEYRAT G. de l'Ecole Doctorale Science Technique et Santé pour son accueil chaleureux et sa disponibilité.

- Madame BATHIAS P. au secrétariat du GEMH pour son dévouement et sa disponibilité.

Je remercie spécialement tous mes collègues thésards et stagiaires pour la bonne ambiance qui règne au sein du Laboratoire et leur esprit convivial et solidaire que j'ai apprécié pendant ces quelques années de thèse.

Merci à tous mes amis et relations : Edwige Y., Stéphanie et Eddy, Mireille, Edwige M., etc. qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Recherches bibliographiques	4
<i>I.1. Généralités sur la kaolinite</i>	<i>4</i>
I.1.1. Structure et composition chimique	4
<i>I.2. Le mica muscovite</i>	<i>7</i>
<i>I.3. Moyens d'investigation des minéraux argileux</i>	<i>9</i>
I.3.1. Analyses thermiques	9
I.3.1.1. Analyse thermique différentielle (ATD).....	9
I.3.1.2. Analyse thermique gravimétrique(ATG).....	16
I.3.2. Caractérisations structurales et microstructurales	18
I.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	18
I.3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET)	
.....	20
I.3.3. Le frittage des céramiques	22
I.3.3.1. Porosimétrie mercure.....	22
I.3.3.2. Mesure de surface spécifique.....	24
I.3.3.3. Analyse thermique dilatométrique.....	25
I.3.3.4. Frittage en phase solide	28
I.3.3.5. Frittage avec phase liquide	29
I.3.3.6. Frittage par flux visqueux	30
I.3.4. Identification des mécanismes de frittage.....	34
I.3.4.1. Méthode d'étude en isotherme	34
I.3.4.2. Méthodes anisothermes.....	35
<i>I.4. Conclusion</i>	<i>40</i>
<i>Bibliographie</i>	<i>40</i>
Chapitre II : Matières premières et méthodes expérimentales	45
<i>II.1. Matériaux utilisés</i>	<i>45</i>
II.1.1. La kaolinite	45
II.1.2. La muscovite	47

II.2. Moyens d'investigation mis en œuvre	49
II.2.1. Analyse ICP-AES	49
II.2.2. Analyses thermiques différentielle et gravimétrie	50
II.2.3. La diffraction des rayons X	52
II.2.3.1. Montage Debye-Scherrer à détecteur courbe INEL CPS 120	53
II.2.3.2. Dispositif Bragg-Brentano	54
II.2.4. Microscopie électronique	56
II.2.4.1. MEB – EDS	56
II.2.4.2. MET	56
II.2.5. Surface spécifique	57
II.2.6. Porosimétrie	57
II.2.7. Dilatométrie : étude du frittage	58
II.2.7.1. Dilatomètre classique à tige poussoir horizontale (DI24)	58
II.2.7.2. Le dilatomètre optique	58
II.3. Conclusion	60
Bibliographie	61

Chapitre III. : Simulation des sections reliant les points eutectique (985°C) et péritectique (1140°C) ternaires au point de composition de la mullite dans le système ternaire SiO₂-Al₂O₃-K₂O	62
III.1. Contexte bibliographique de l'étude	62
III.2. Procédure expérimentale	65
III.3. Description de la méthode de Modélisation thermodynamique utilisée	67
III.4. Résultats et discussion	71
III.4.1. Section A : Point eutectique à 985°C – Mullite	71
III.4.1.1. Résultats expérimentaux	71
III.4.1.2. Simulation thermodynamique	73
III.4.2. Section B : Point péritectique à 1140°C – Mullite	78
III.5. Conclusion	79
Bibliographie	79

Chapitre IV : Etude des interactions kaolinite-muscovite à haute température	82
<i>IV.1. Introduction</i>	<i>82</i>
<i>IV.2. Matériaux et procédure expérimentale.....</i>	<i>83</i>
<i>IV.3. Cas du kaolin</i>	<i>84</i>
IV.3.1. Aspect qualitatif	84
IV.3.2. Analyses quantitatives des courbes ATD du kaolin kga-1b.....	85
<i>IV.3.2.1. Application de la méthode par calcul d'aire.....</i>	<i>85</i>
<i>IV.3.2.2. Approche anisotherme par la méthode de Kissinger.....</i>	<i>88</i>
<i>IV.3.2.3. Discussion sur la signification de l'énergie d'activation de réorganisation structurale obtenue par la méthode de Kissinger.....</i>	<i>89</i>
<i>IV.4. Cas de la muscovite.....</i>	<i>95</i>
IV.4.1. Aspect qualitatif	95
IV.4.2. Analyse quantitative	96
<i>IV.5. Comportement des mélanges kaolinite–muscovite.....</i>	<i>96</i>
IV.5.1. Comportement thermique des mélanges modèles.....	96
<i>IV.5.1.1. Aspect qualitatif.....</i>	<i>97</i>
<i>IV.5.1.2. Analyse quantitative</i>	<i>98</i>
IV.5.2. Comportement thermique des mélanges de minéraux	99
<i>IV.5.2.1. Processus de déshydroxylation ($T \leq 900^{\circ}\text{C}$).....</i>	<i>100</i>
<i>IV.5.2.2. Réorganisation structurale de la métakaolinite ($900 < T < 1000^{\circ}\text{C}$). ..</i>	<i>104</i>
<i>IV.5.2.3. Transformations au delà de 1100°C.....</i>	<i>109</i>
<i>IV.6. Conclusion</i>	<i>111</i>
<i>Bibliographie.....</i>	<i>112</i>

Chapitre V : Etude de la réorganisation structurale à l'interface kaolinite-muscovite par analyse des fonctions de distribution de paires atomiques	115
<i>V.1. Introduction.....</i>	<i>115</i>
<i>V.2. Quelques notions sur l'affinement de structure par les courbes PDF ...</i>	<i>117</i>
<i>V.3. Expérimentation.....</i>	<i>119</i>

<i>V.4. Résultats</i>	121
<i>V.5. Discussion</i>	126
<i>V.6. Conclusion</i>	132
<i>Bibliographie</i>	133

Chapitre VI : Etude du frittage des associations

kaolinite-muscovite	137
<i>VI.1. Objectifs</i>	137
<i>VI.2. Etudes préliminaires</i>	138
VI.2.1. Choix du procédé d'élaboration	138
VI.2.2. Formulation : choix du dispersant	139
<i>VI.3. Etude du frittage du kaolin Kga-1b</i>	141
VI.3.1. Etude du frittage lors des traitements thermiques anisothermes.....	147
VI.3.1.1. Anisotropie de densification en condition anisotherme.....	148
VI.3.1.2. Evaluation des énergies d'activation de frittage	149
VI.3.1.3. Discussion	153
VI.3.2. Etude du frittage par les méthodes isothermes	155
VI.3.2.1. Etude de l'anisotropie du frittage	155
VI.3.2.2. Détermination des paramètres caractéristiques des mécanismes impliqués dans le frittage.....	158
VI.3.3. Traitement par le modèle du flux visqueux de Scherer.....	163
VI.3.3.1. Préliminaires à l'application du modèle de Scherer	163
VI.3.3.2. Test de la validité du modèle de Scherer au frittage du kaolin.....	167
VI.3.4. Discussion.....	169
VI.3.4.1. Approche proposée pour la compréhension de l'évolution du frittage du kaolin kga-1b	171
<i>VI.4. Etude du frittage de la muscovite (MBH)</i>	174
<i>VI.5. Etude du frittage des composés kaolinite-muscovite</i>	177
VI.5.1. Détermination des paramètres de frittage des composés kaolinite-muscovite.....	182
VI.5.1.1. Méthodes anisothermes	182
VI.5.1.2. Méthodes isothermes	183

VI.5.2. Discussion.....	185
<i>VI.5.2.1. Effet de la composition sur la densification</i>	<i>185</i>
<i>VI.5.2.2. Mécanismes de densification possibles.....</i>	<i>185</i>
VI.6. Conclusion	189
<i>Bibliographie.....</i>	<i>191</i>
Conclusion générale.....	196
Annexe 1.....	200
Annexe 2.....	202
Annexe 3.....	205
Annexe 4.....	206

Introduction générale

Face aux développements sans cesse croissants et aux nombreuses innovations qui apparaissent dans l'industrie céramique, le domaine des céramiques de grande diffusion, dont les matériaux du bâtiment, conserve toujours les plus grandes parts du marché mondial des céramiques. La prédominance durable de ces matériaux est favorisée par le faible coût de production de ces céramiques. Ce sont en majorité des céramiques silicatées, constituées de matières premières minérales, dont les argiles, qui sont abondantes et disponibles à faible coût. Les matières premières argileuses présentent des caractéristiques physico-chimiques et technologiques particulièrement adaptées à la fabrication des céramiques par des procédés divers, en utilisant aussi bien les voies sèche (pressage), plastique (extrusion) et humide (coulage, dépôt par électrophorèse, etc.).

Parmi tous les minéraux des matières premières argileuses, la kaolinite reste l'un des plus fréquemment utilisé et souhaité pour la fabrication des céramiques de grande diffusion (Figure 1 (a)) mais également des céramiques techniques (Figure 1 (b)).

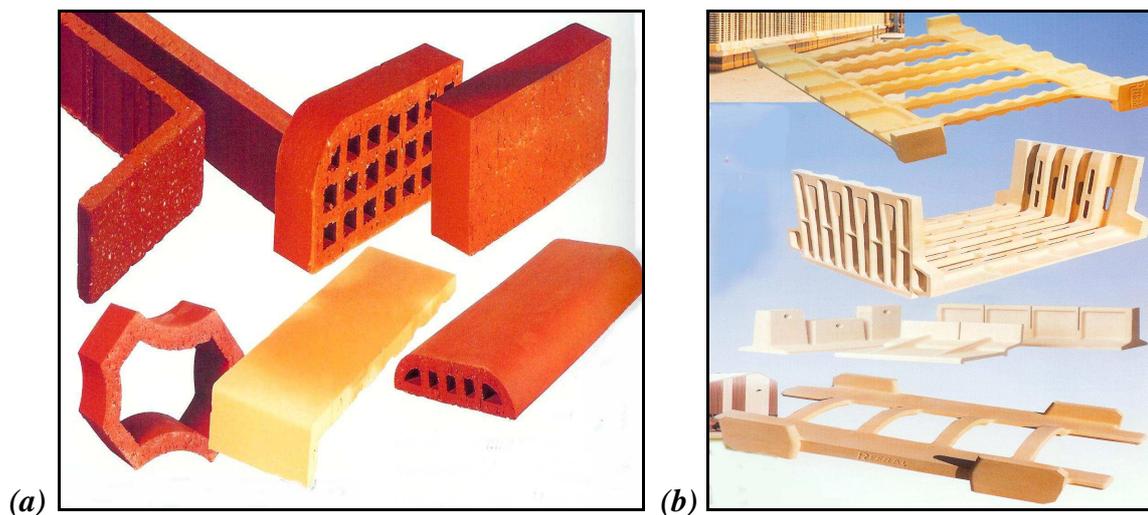


Figure 1 : Illustration de céramiques de grande diffusion (a) et réfractaires (b) à base d'argiles kaolinitiques.

Les processus naturels de formation des argiles font que la kaolinite est généralement associée à d'autres minéraux argileux et plastiques ou non argileux, comme le quartz, les feldspaths ou divers oxydes et oxy-hydroxydes de métaux en proportions variables. De ce fait, il est parfois nécessaire de purifier ces argiles dites kaolinitiques pour obtenir un matériau plus concentré en kaolinite (comme le kaolin qui peut contenir plus de 80% en masse de kaolinite). Cependant, le degré à atteindre pour la purification par sélection des minéraux dépend surtout de l'application finale de la matière première et aussi du coût des procédés de purification. Ainsi, pour l'élaboration des céramiques de grande diffusion telles que les carreaux, les tuiles ou les briques, le kaolin et les argiles utilisés contiennent des quantités non négligeables des minéraux muscovite et/ou illite. Les matières premières de ce type sont abondantes dans la nature et sont désignées sous l'appellation d'argiles kaolino-illitiques.

La transformation des matières premières initiales en produits céramiques se fait par un traitement thermique plus ou moins rapide (frittage classique et frittage rapide) au cours duquel se produisent des transformations structurales et microstructurales qui vont conférer aux produits finaux leurs propriétés physico-chimiques particulières. De ce fait, il est important de maîtriser les transformations thermiques pour mieux contrôler la qualité des céramiques ainsi produites. A cet effet, des études ont déjà été réalisées et reportées dans la littérature, sur le comportement thermique de la kaolinite et de la muscovite lors du frittage. En particulier, plusieurs travaux de thèses ont porté sur l'étude de types variés de kaolins et il est apparu que les mélanges avec des minéraux autre que la kaolinite ou avec de faibles teneurs en impuretés telles que le fer peuvent fortement influencer les transformations thermiques. Ainsi, il semblerait que le rôle de la présence de muscovite sur le frittage des céramiques à base de kaolinite soit très significatif et peu connu jusqu'à présent. C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail de thèse. Il décrit l'étude macroscopique et locale des interactions kaolinite-muscovite lors du frittage, pour contribuer à une meilleure compréhension du frittage des céramiques de grande diffusion.

Les matières premières minérales sont des mélanges naturels complexes de minéraux dont le comportement dépend en premier lieu des compositions chimique, minéralogique et de la morphologie des phases. Néanmoins ces paramètres ne sont pas suffisants et une connaissance très approfondie des caractéristiques physico-chimiques et structurales est aussi nécessaire. Compte tenu de ce caractère complexe, il nous a semblé essentiel de travailler avec des matières premières de grande pureté, pour assurer la représentativité de nos expérimentations. Il a aussi paru nécessaire d'utiliser des mélanges reconstitués des minéraux

kaolinite et muscovite, pour obtenir des composés pouvant être considérés comme idéaux. Ce travail peut servir de point de départ pour l'élaboration d'un modèle de frittage adapté aux matériaux phyllosilicatés. Il a aussi pour objet de montrer qu'il est possible de favoriser la formation de microstructures organisées de mullite à l'interface des minéraux kaolinite et muscovite.

Le travail effectué au cours de ces trois années de thèse est présenté à travers six chapitres.

Les deux premiers chapitres sont consacrés la bibliographie sur les minéraux kaolinite et muscovite (Chapitre I) ainsi qu'à une description des matières premières utilisées et des moyens d'investigation utilisés (Chapitre II).

Le chapitre III présente l'étude des mélanges idéaux équivalents aux mélanges kaolinite-muscovite réels, qui s'inscrivent dans le diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$.

Le chapitre IV décrit le comportement thermique de la kaolinite et de la muscovite pris séparément en comparaison celui des mélanges réels et idéaux de kaolinite-muscovite. Cette partie permet de dégager le rôle de la présence de muscovite sur les transformations thermiques propres à la kaolinite.

Le chapitre V présente une étude des transformations structurales à l'interface des feuillets de la kaolinite et de la muscovite, pour former de la mullite. Il est montré que la croissance des cristallites de mullite est favorisée par un mécanisme d'épitaxie en surface de la forme haute température de la muscovite.

Le chapitre VI détaille les mécanismes de frittage des mélanges kaolinite-muscovite, en utilisant plusieurs modélisations de la littérature. Cette démarche permet de mettre en évidence les limites de ces méthodes et de proposer les modifications à nécessaire à un futur modèle de frittage des phyllosilicates. Cette approche contribue à la compréhension du traitement thermique des céramiques élaborées à partir de matières premières phyllosilicatées.

I. Recherches bibliographiques

Le marché des céramiques de grande diffusion est toujours resté stable malgré les fluctuations de la conjoncture économique. Cette tendance est en grande partie liée à l'amélioration des procédés de production et une volonté forte de maîtriser les propriétés des matériaux avant et après frittage. Les céramiques usuelles sont souvent élaborées à partir d'argiles de type kaolino-illitique, il convient donc d'étudier le comportement individuel de chacun de ces minéraux argileux et les interactions qui apparaissent lorsqu'ils sont associés.

Afin de réaliser ce travail, il est nécessaire de faire des rappels bibliographiques sur les minéraux kaolinite et mica-muscovite ainsi que sur les méthodes de caractérisation généralement utilisées pour leur étude.

I.1. Généralités sur la kaolinite

I.1.1. Structure et composition chimique

La kaolinite est un phyllosilicate 1 : 1 dioctaédrique qui est constitué d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique siliceuse en alternance avec une couche octaédrique alumineuse. La distance basale du feuillet élémentaire varie de 7,1 à 7,4 Å et la formule structurale est $2[\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4]$ (Figure I.1a).

Chaque tétraèdre SiO_4 de la couche tétraédrique est relié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets, le quatrième sommet étant lié à la couche octaédrique sous-jacente. Cette dernière est formée par la superposition de deux plans anioniques qui délimitent trois types de sites octaédriques non équivalents, désignés A, B et C, qui sont disposés suivant une géométrie hexagonale. L'un de ces sites reste vacant afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet.

La position des sites vacants permet de différencier la kaolinite des autres minéraux appartenant à cette même famille. Ainsi, une kaolinite idéale est caractérisée par un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres alors que, par exemple, la dickite est constituée par une alternance de feuillets inoccupés de type B et de type C.

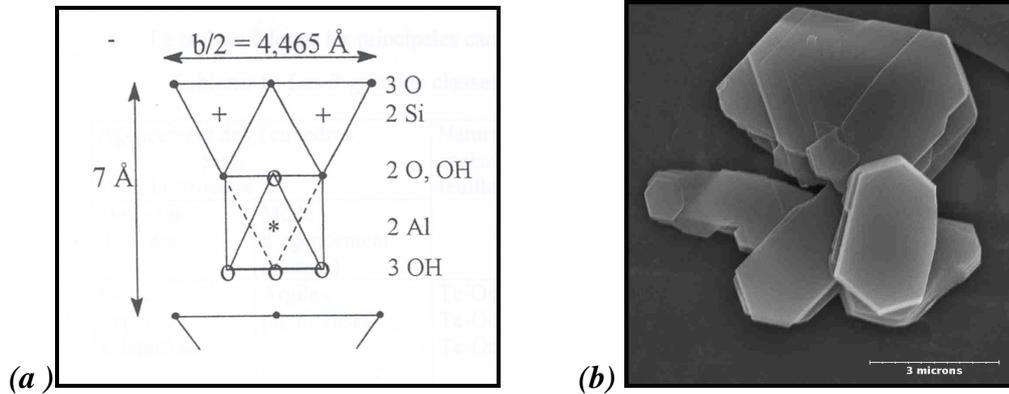


Figure I.1 : structure (a) et morphologie (b) d'une kaolinite bien cristallisée.

En absence de défauts, le réseau de la kaolinite est tri-périodique et appartient au système triclinique. Son groupe spatial est C1 et ses paramètres cristallographiques, d'après l'affinement structural de Bish et Von Dreele, sont les suivants¹ :

$$\begin{aligned}
 a &= 5,155 \text{ \AA} & b &= 8,945 \text{ \AA} & c &= 7,405 \text{ \AA} \\
 \alpha &= 91,70^\circ & \beta &= 104,86^\circ & \gamma &= 89,82^\circ
 \end{aligned}$$

Les liaisons au sein du feuillet sont de type ionocovalentes², sachant que les liaisons Si-O ont un caractère covalent plus marqué que les liaisons Al-O qui sont essentiellement ioniques. Par contre les liaisons interfeuillets sont réalisées par des ponts hydrogène et des forces d'attraction de Van Der Waals³. Cependant, Zamama⁴ parle surtout des forces d'attraction électrostatiques entre les deux surfaces de feuillets de polarité opposée⁵. La composition chimique massique d'une kaolinite pure correspondant à la formule structurale est :

$$\text{SiO}_2 = 46,5\% ; \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = 39,5\% ; \quad \text{H}_2\text{O} = 13,9\%.$$

La kaolinite se présente au MEB sous forme de plaquettes hexagonales (Figure I.1b) de dimensions variables entre 0,3 et 10 μm de diamètre et 0,05 à 2 μm d'épaisseur. Elle a une grande surface spécifique comprise entre 10 et 100 m^2/g et une

masse volumique d'environ 2,6 g/cm³. Cette structure particulière et les propriétés physico-chimiques de sa surface permettent à ce phyllosilicate de former avec l'eau des suspensions colloïdales et des pâtes plastiques très utilisées dans l'industrie des céramiques silicatées. Cependant, à l'état naturel, la kaolinite se trouve associée à d'autres minéraux, notamment du quartz, des feldspaths et des micas en quantité variable et quelquefois gênante. Des oxydes et hydroxydes de fer et/ou d'aluminium, des carbonates d'alcalino-terreux et des matières organiques sont également présents mais en faible proportion. C'est pour cette raison que les argiles constituées en majorité de kaolinite sont appelées argiles kaolinitiques dans l'industrie, le terme "kaolin" étant réservé au produit issu de la purification de ces argiles, et dans lesquels la proportion de kaolinite dépasse 80% en masse. Ces argiles kaolinitiques, issues de la décomposition des feldspaths par des processus géochimiques, peuvent être classées pour leur utilisation dans l'industrie céramique en fonction de leur teneur en alumine après cuisson comme suit :

- les argiles à faible teneur en alumine, Al₂O₃ < 30% en masse, destinées à la poterie ;
- les argiles à forte teneur en alumine, de 35 à 40% en masse, riches en kaolinite parfois associée à un autre minéral argileux ;
- les argiles réfractaires, avec Al₂O₃ > 40% en masse.

Tableau I.1 : Compositions en pourcentage massique de mélanges utilisés pour l'élaboration de quelques céramiques.

Produits	Température de cuisson (°C)	Kaolin	Argiles réfractaires	Argiles kaolinitiques blanches	Argiles kaolino-illitiques	Argiles à grès et poterie	Chamotte.
Réfractaires	1400-1600		50-90				10-50
Porcelaines	1300-1400	30-50					
Carreaux	1000-1250				40-80		
Sanitaires	1200-1280				10-30	10-30	20-50
Vitreous	1200-1280	15-25		20-30			
Faïence	900-1200	0-25			20-60		
Poterie	900-1100				0-25	20-60	0-50

Le Tableau I.1 présente la formulation de quelques céramiques silicatées. Il apparaît que les argiles kaolinitiques et le kaolin sont utilisés dans une large gamme de produits et subissent des traitements thermiques allant de 900°C jusqu'à 1400°C. au cours de cette cuisson, la kaolinite, minéral principal, subit diverses transformations irréversibles qui confèrent aux produits finaux leurs propriétés mécaniques, physiques et chimiques. Ces transformations conduisent au delà de 1300°C à la formation de la mullite et de la cristobalite comme phases cristallines d'après le diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

I.2. Le mica muscovite

La muscovite appartient à la famille des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques, caractérisée par un empilement régulier de feuillets constitués d'une couche octaédrique alumineuse prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (Figure I.2a). Chaque couche tétraédrique forme un pavage bidimensionnel constitué d'anneaux hexagonaux de six tétraèdres partageant chacun trois sommets avec les tétraèdres voisins. Les oxygènes ainsi partagés sont dits « oxygènes pontants ». Le quatrième sommet de chaque tétraèdre assure la liaison avec un cation de la couche octaédrique. Ainsi, chaque octaèdre comporte deux groupements hydroxyles (OH) et quatre oxygènes apicaux.

Cependant, les substitutions se font plus souvent dans ce type de phyllites contrairement au cas de la kaolinite. Dans le cas particulier de la muscovite, il y a une substitution partielle des ions silicium en site tétraédrique par les ions aluminium. Ce phénomène entraîne un déficit de charge du feuillet qui est compensé par la présence d'ions potassium dans l'espace interfoliaire^{6,7}. Cette situation conduit à une distance basale du feuillet élémentaire comprise entre 9,9 et 10,1Å. Il apparaît que la muscovite de formule structurale $2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{K}]$, se rapproche assez de l'illite (muscovite β) de formule structurale $2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{KNa}]$. En effet, cette dernière est issue de la décomposition du mica potassique, c'est ainsi que ces deux minéraux sont très souvent associés et se retrouvent également dans les gisements de kaolinite pour constituer les argiles kaolinitiques ou kaolino-illitiques suivant leurs proportions relatives. La présence d'ions magnésium et/ou sodium permet donc de différencier ces deux structures ainsi que leurs distances basales qui sont légèrement différentes.

La muscovite idéale est bipériodique, cristallise dans un système monoclinique et présente plusieurs polytypes dont le plus stable^{8,9} est le polytype 2M1. Elle appartient au groupe spatial C2/c et présente les paramètres cristallographiques suivants d'après Yoger et al¹⁰ :

$$\begin{array}{lll}
 a = 5,189 \text{ \AA} & b = 8,995 \text{ \AA} & c = 20,097 \text{ \AA} \\
 \alpha = 90^\circ & \beta = 95,18^\circ & \gamma = 90^\circ
 \end{array}$$

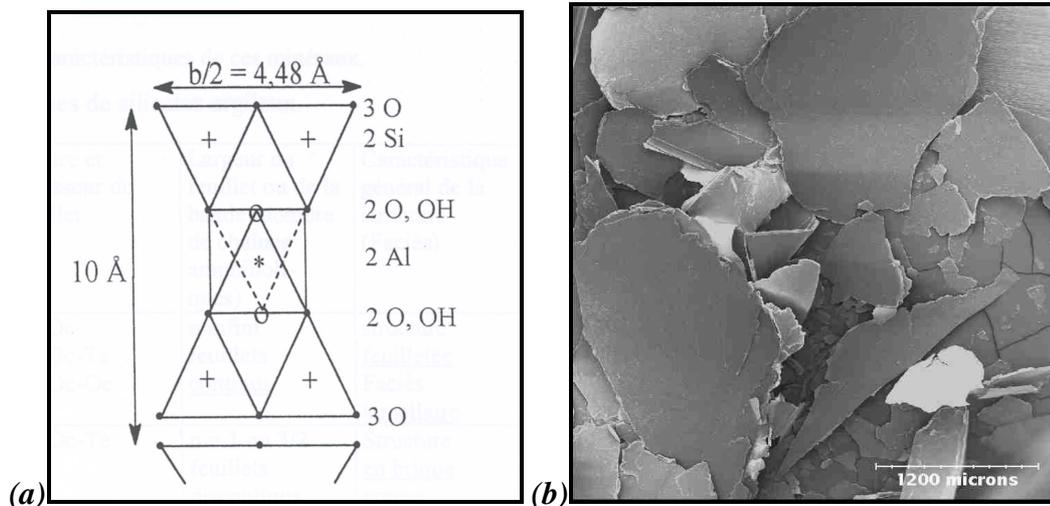


Figure I.2 : structure (a) et morphologie (b) d'un mica muscovite.

Les liaisons au sein des feuillets sont identiques au cas de la kaolinite citée plus haut alors que les liaisons interfeuillets sont assurées par l'attraction électrostatique entre les feuillets et les ions potassium et sont de ce fait plus fortes par rapport au cas de la kaolinite⁶. Une muscovite pure présente la composition chimique massique ci-dessous :

$$\text{SiO}_2 = 45,2\% ; \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = 38,4\% ; \quad \text{K}_2\text{O} = 11,8\% ; \quad \text{H}_2\text{O} = 4,5\%.$$

Comme la plupart des phyllosilicates, la muscovite se présente au MEB sous forme de plaquettes, ces dernières sont plus grandes¹¹ (Figure I.2b) que celles de la kaolinite et peuvent même atteindre un diamètre de 15 mm et une épaisseur de 1 mm. De plus, la muscovite présente une anisotropie des propriétés, notamment optiques, suivant les axes cristallographiques a et b. De ce fait, en plus de son utilisation fréquente pour l'élaboration de céramiques de grande diffusion, elle sert également à la fabrication de céramiques

techniques. Des gisements de muscovite de pureté élevée se situent globalement en Inde (région de Bihar), au Portugal, aux Etats Unis d'Amérique, en Nouvelle Zélande, etc. Par ailleurs elle forme parfois des interstratifiés en association avec la montmorillonite.

Compte tenu de l'association fréquente de la muscovite avec la kaolinite dans les gisements exploités pour l'industrie céramique, il y a une certaine modification des propriétés du produit final suivant les proportions relatives de ces deux minéraux qui interagissent à partir d'une certaine température lors du traitement thermique. Aussi, il devient important de suivre le comportement de ces minéraux lors de la cuisson à l'aide de différentes techniques de caractérisation dont quelques-unes sont présentées dans la suite de ce document.

I.3. Moyens d'investigation des minéraux argileux

I.3.1. Analyses thermiques

Ces techniques de caractérisation sont adaptées pour l'étude des transformations qui se produisent avec une consommation ou une libération d'énergie associée ou non à une perte de masse. Les plus couramment utilisées sont l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermique gravimétrique (ATG).

I.3.1.1. Analyse thermique différentielle (ATD)

Elle est basée sur la mesure de la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence en fonction du temps ou de la température de l'échantillon¹². C'est ainsi qu'elle permet tout d'abord de distinguer les transformations endothermiques, les transformations exothermiques et les phénomènes invariants (se produisant à températures fixes). En ce qui concerne les minéraux argileux qui subissent des déshydroxylations au cours du traitement thermique, l'ATD peut permettre dans certains cas d'identifier les phases présentes et même de les quantifier si les transformations ne s'effectuent pas dans la même zone de température. Par exemple, les déshydroxylations de la kaolinite et de la muscovite ont été beaucoup étudiées dans la littérature^{13,14,15,d16}, ce qui a permis de mieux comprendre et contrôler les mécanismes mis en jeu lors de ces transformations. La Figure I.3 présente des courbes ATD type d'une kaolinite et d'un mica muscovite. Il apparaît notamment pour la kaolinite :

- un large pic endothermique entre 400 et 700°C lié à sa déshydroxylation pour donner la métakaolinite,
- un phénomène exothermique situé vers 980°C associé à la réorganisation structurale de la métakaolinite,
- un épaulement exothermique à 1250°C dû à la formation de la mullite secondaire et de la cristobalite.

Quant à la muscovite, elle présente deux accidents endothermiques. Le premier, situé entre 800 et 900°C, est lié à sa déshydroxylation pour donner la muscovite haute température (qui se transforme progressivement en orthose entre 1000 et 1140°C). Tandis que le second accident thermique, situé vers 1140°C, est lié à la formation du liquide péritectique issu de la fusion non congruente de l'orthose¹⁷.

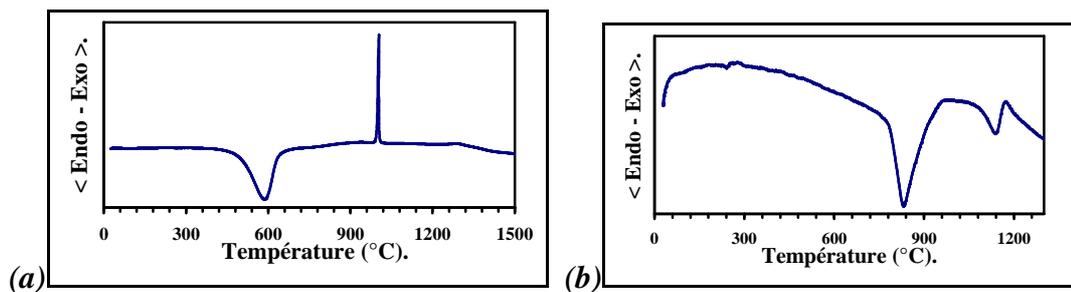


Figure I.3 : courbes ATD des minéraux argileux kaolinite (a) et muscovite (b).

Néanmoins, il faut être très attentif aux conditions expérimentales lors de la conduite de mesures ATD pour que les résultats puissent être exploitables. En effet, cette technique est très sensible à divers facteurs¹² tels que :

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

Certaines études^{16,18} ont montré par exemple qu'un long broyage de la muscovite entraîne le décalage du pic de déshydroxylation vers les basses températures ainsi qu'une diminution de son intensité. Une autre étude¹⁹ a montré que le dopage du kaolin par le fer pouvait conduire à la disparition complète du pic exothermique à 980°C.

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

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

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

La théorie de Kessis est la plus utilisée dans ce cadre et sera développée dans ce chapitre. Cependant une autre théorie, plutôt basée sur l'utilisation de la température du maximum du pic, a été élaborée par Kissinger et est également beaucoup utilisée pour l'étude cinétique des réactions par ATD anisotherme. Cette dernière méthode est présentée de façon détaillée un peu plus loin dans ce chapitre.

Théorie de Kessis^{20,12}

Cette théorie ne considère que le transfert de chaleur à l'échantillon. Pour cela, Kessis prend le cas de deux échantillons situés au sein d'un bloc de grande capacité calorifique et dont la température T_3 varie en fonction du temps suivant une loi bien définie. L'un de ces échantillons sert de référence (cellule 2), leurs températures respectives sont T_1 et T_2 et leurs capacités calorifiques C_1 et C_2 . Les échanges thermiques entre le bloc et les échantillons sont supposés régis par des coefficients d'échange superficiel K_1 et K_2 . Quant au couplage qui existe entre les deux cellules, il est représenté

par le paramètre K supposé constant tandis que le différentiel de température ΔT est donné par " $T_1 - T_2$ ".

L'échantillon 1 peut subir un phénomène thermique $dq = \varphi(t) dt$. En admettant que la chaleur spécifique C_1 retrouve sa valeur initiale après ce phénomène, les équations d'échange superficiel s'écrivent :

$$C_1 \frac{dT_1}{dt} = K_1(T_3 - T_1) + k(T_2 - T_1) + \varphi \quad (I.2)$$

$$C_2 \frac{dT_2}{dt} = K_2(T_3 - T_2) + k(T_1 - T_2) \quad (I.3)$$

Les constantes de temps des échantillons sont données par :

$$\theta_1 = \frac{C_1}{K_1} \quad \text{et} \quad \theta_2 = \frac{C_2}{K_2} \quad (I.4)$$

Les coefficients des couplages se traduisent par :

$$r_1 = \frac{k}{K_1} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{k}{K_2} \quad (I.5)$$

L'introduction des équations (I.4) et (I.5) dans l'expression (I.2) conduit aux relations (I.6) et (I.7) suivantes :

$$\theta_1 \frac{dT_1}{dt} + (1 + r_1)T_1 - r_1T_2 = T_3 + \frac{\varphi}{K_1} \quad (I.6)$$

$$\theta_2 \frac{dT_2}{dt} + (1 + r_2)T_2 - r_2T_1 = T_3 \quad (I.7)$$

Pour simplifier les calculs, un modèle sans couplage ($r_i = 0$) peut alors être considéré. Comme le bloc suit une loi de chauffe linéaire ($T_3 = \beta t$) et que les températures à l'instant initial sont T_{10} , T_{20} et T_{30} et l'origine de température T_{30} est nulle, les équations (I.6) et (I.7) deviennent :

$$\theta_1 \frac{dT_1}{dt} + T_1 = \beta t + \frac{\varphi}{K_1} \quad (I.8)$$

$$\theta_2 \frac{dT_2}{dt} + T_2 = \beta t \quad (I.9)$$

Lorsque aucune réaction n'a lieu, l'intégration des expressions (I.8) et (I.9) précédentes donne :

$$T_1 = \beta t - \beta\theta_1 + (\beta\theta_1 + T_{10})e^{(-\frac{t}{\theta_1})} \quad (I.10)$$

$$T_2 = \beta t - \beta\theta_2 + (\beta\theta_2 + T_{20})e^{(-\frac{t}{\theta_2})} \quad (I.11)$$

Il apparaît alors clairement qu'après un régime transitoire, la température au sein des échantillons croît linéairement avec un retard par rapport à celle du bloc, d'où l'équation (I.12) :

$$\Delta T = T_1 - T_2 = \beta(\theta_2 - \theta_1) + (\beta\theta_1 + T_{10})e^{(-\frac{t}{\theta_1})} - (\beta\theta_2 + T_{20})e^{(-\frac{t}{\theta_2})} \quad (I.12)$$

Le signal différentiel présente alors une ligne de base horizontale $(\Delta T)_B = \beta(\theta_1 - \theta_2)$.

Pour garder une ligne de base horizontale, il est donc important d'utiliser un régime de chauffe parfaitement linéaire et de bien équilibrer les constantes de temps des deux cellules par le choix d'une référence ayant une chaleur spécifique convenable.

Si le système considéré ici est supposé suivre un régime permanent à l'instant zéro et qu'une réaction se déclenche au sein de l'échantillon 1, le signal différentiel va évoluer comme sur la Figure I.4 dans le cas d'une transformation endothermique. A la fin de ce phénomène, le signal rejoint sa ligne de base selon un régime transitoire ne comportant que le terme exponentiel. A l'instant F, le régime permanent est donc rétabli et les expressions (I.8) et (I.9) s'appliquent dans ce cas. La soustraction de ces équations conduit à la relation (I.13) qui suit :

$$\theta_1 \frac{d\Delta T}{dt} + \Delta T - \frac{dT_2}{dt}(\theta_2 - \theta_1) = \frac{\varphi}{K_1} \quad (I.13)$$

Après introduction du signal différentiel $(\Delta T)_R$ dans l'expression ci-dessus et son intégration de 0 à F toujours dans l'hypothèse du régime permanent, la relation (I.13) devient :

$$\theta_1 [(\Delta T)_R]_0^F + \int_0^F (\Delta T)_H dt = \frac{1}{K_1} \int_0^F \varphi(t) dt \quad (I.14)$$

Le premier terme de cette équation est nul tandis que le second représente l'aire du pic, ce qui montre bien que cette dernière est proportionnelle à l'effet thermique de l'échantillon comme dans l'expression générale :

$$m\Delta H = K_1 \int_0^F (\Delta T)_H dt \quad (I.15)$$

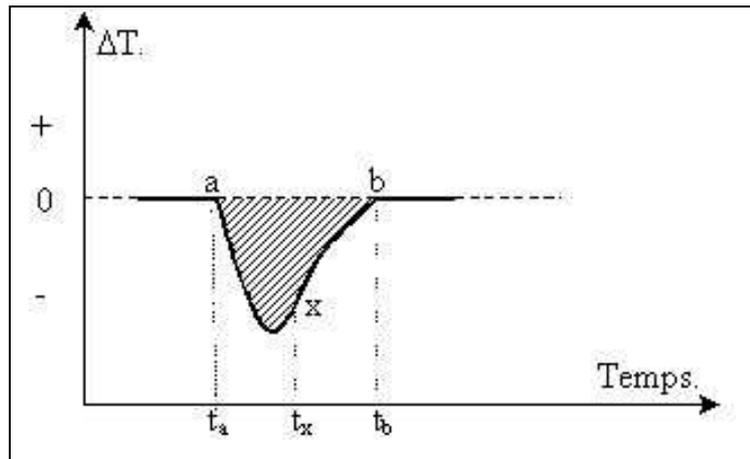


Figure I.4 : Allure idéale d'un pic ATD pour une réaction endothermique.

Un raisonnement identique réalisé en considérant le couplage des deux cellules et un changement de ligne de base (cas de phénomènes invariants) ; montre toujours une relation de proportionnalité. Cependant, la constante de proportionnalité est plus grande, ce qui réduit la sensibilité de l'appareil.

Rappel sur la théorie de Kissinger²¹

Soit la réaction chimique suivante :



Les entités chimiques X et Y sont sous forme solide et l'entité chimique Z sous forme gazeuse. Cette réaction peut être suivie en thermogravimétrie différentielle qui fournit à chaque instant la vitesse de la transformation. Pour cela, l'équation d'Arrhénius (équation I-16) est généralement employée :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (I.16)$$

Avec :

α = degré de transformation,

T = température absolue,

T = temps, A = facteur de fréquence,

R = constante des gaz parfaits,

E = énergie d'activation de la réaction et n = ordre de la réaction.

$(1-\alpha)$ représente la fraction non transformée qui s'exprime aussi comme suit :

$$1-\alpha = \frac{m}{m_0} \quad (I.17)$$

Sachant que m_0 représente la masse initiale de l'entité X et m sa masse à l'instant t .

Comme le régime de chauffe est supposé linéaire en ATD, la vitesse d'échauffement ($\beta = \frac{dT}{dt}$) est constante. En prenant en compte cette considération, l'intégration de la relation d'Arrhénius (équation I.16) suivie d'un développement en série limité au second ordre donne l'expression :

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{ART}{E\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \left(1 - \frac{2RT}{2} \right) \quad (I.18)$$

La théorie de Kissinger utilise cette équation (I.18) et se base sur la similitude des courbes d'ATD et de thermogravimétrie différentielle (TGD) issue des travaux de Murray et White ainsi que de Sewell. En effet, ils admettent que le maximum du pic ATD correspond au maximum du pic de TGD et de ce fait, au maximum de la vitesse de réaction, l'équation I.19 doit être vérifiée.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = 0 \quad (I.19)$$

Après différenciation de l'équation (I-16) et combinaison avec la relation (I.19), il vient :

$$\frac{E\beta}{RT^2} = An[1 - \alpha]_m^{n-1} e^{\left(\frac{E}{RT_m}\right)} \quad (I.20)$$

Où T_m et β sont respectivement la température au maximum de la vitesse de réaction et la vitesse d'échauffement utilisée.

Par la suite, les équations (I.18) et (I.20) sont combinées et donnent la relation (I.21) :

$$n[1 - \alpha]_m^{n-1} = 1 + (n - 1) \frac{2RT_m}{E} \quad (I.21)$$

En considérant le terme $2RT_m/E$ petit devant l'unité, l'équation (I.21) devient :

$$n[1 - \alpha]_m^{n-1} \approx 1 \quad (I.22)$$

Ainsi, l'introduction de la relation (I.22) dans l'expression (I.20) conduit à :

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = A \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \quad (I.23).$$

Le tracé de $\log\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = f\left(\frac{1}{T_m}\right)$ donne une droite de pente $(-E/R)$. Après le calcul de l'énergie d'activation, le facteur de fréquence est déduit d'après l'équation I.23.

Il faut néanmoins préciser que les paramètres cinétiques déterminés ici sont caractéristiques d'un processus hétérogène complexe et non de la réaction chimique proprement dite. De ce fait, il faut travailler dans des conditions expérimentales strictement définies avec une gamme de vitesses d'échauffement assez étroite.

I.3.1.2. Analyse thermique gravimétrique (ATG)

Cette technique de caractérisation permet de suivre les variations de masse d'un échantillon lors d'un traitement thermique. Elle est utile pour l'étude des réactions qui se font avec volatilisation de certains constituants ou combinaison avec une phase gazeuse. Sa mise en œuvre est également simple et les informations données sont très souvent complémentaires de celles de l'ATD. C'est pour cette raison que le développement de montages ATD – ATG couplés s'est accru ces dernières années.

Le traitement thermique des argiles entraîne l'élimination de matières organiques et la décomposition de certains minéraux souvent associés ainsi que le départ d'eau physiquement liée (déshydratation) et chimiquement liée (déshydroxylation). L'ATG peut donc être utilisée dans ce cas pour suivre l'influence du cycle thermique, de l'atmosphère et d'additifs sur la perte de masse d'un composé¹⁷.

Chaque phyllosilicate est caractérisé par un domaine de déshydroxylation particulier (Figure I.5), de ce fait, les mesures d'ATG peuvent servir pour une analyse qualitative et même quantitative dans les cas favorables. Très souvent les résultats ainsi obtenus permettent une étude de la cinétique des réactions concernées. Ainsi, la déshydroxylation de la kaolinite a fait l'objet de nombreuses études^{22,23,24,25}. Globalement, il est apparu que la déshydroxylation de la kaolinite est une réaction complexe gouvernée par des mécanismes de diffusion bidimensionnelle et tridimensionnelle. Brindley²³ a également montré l'influence très significative de l'humidité de l'enceinte de travail sur cette réaction. La connaissance de ces multiples paramètres a donc permis une nette amélioration de la qualité et de la production des céramiques de grande diffusion à base de kaolinite.

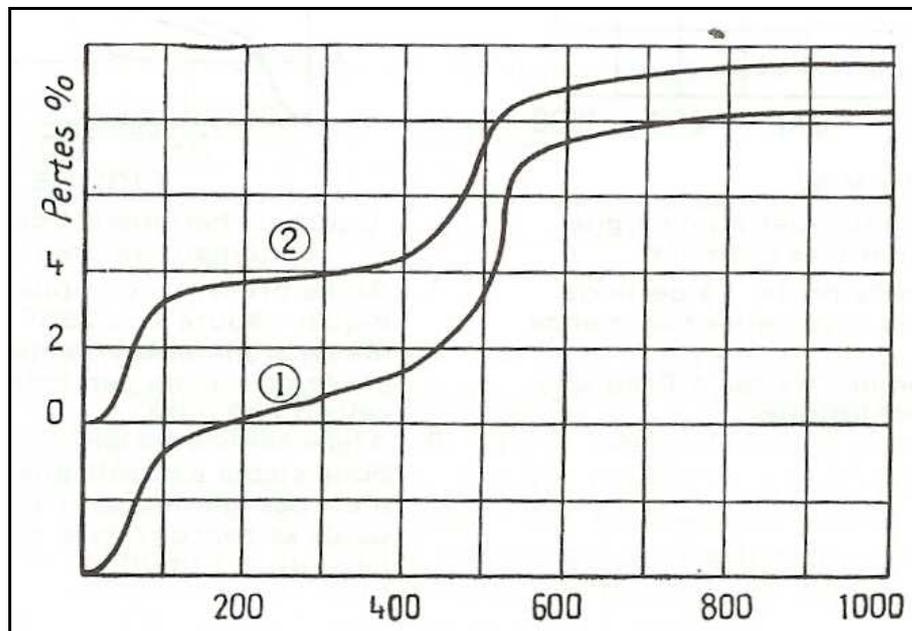


Figure I.5 : Courbes thermogravimétriques types d'argiles kaolino-illitiques¹⁷ (1) à prédominance kaolinique et (2) à prédominance illitique.

I.3.2. Caractérisations structurales et microstructurales

I.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique de caractérisation est adaptée pour l'étude de composés ordonnés à l'échelle atomique. Elle permet alors d'identifier les phases cristallines, de calculer leur degré de cristallinité et de déterminer les paramètres de maille associés. Ces applications sont possibles grâce à l'interférence des rayons X avec la matière²⁶.

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

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (I.24).$$

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

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

Cependant, la diffraction des rayons X peut également être exploitée de façon quantitative. En effet, il existe diverses méthodes d'analyse quantitative par DRX qui utilisent soit un standard interne soit un standard externe ainsi que d'autres méthodes sans standard. Mais la complexité des compositions chimiques et minéralogiques des argiles rend l'utilisation de ces méthodes délicate. Néanmoins, la méthode du standard interne donne des résultats satisfaisants pour l'analyse quantitative des mélanges de plusieurs phases par DRX. Une description plus détaillée de cette méthode sera présentée en annexe I.

Les minéraux argileux comportent très souvent des défauts cristallins, ce qui est notamment le cas des kaolinites et des phases micacées. Les diagrammes de rayons X sont aussi utilisés dans ce cas pour déterminer le degré de cristallinité et caractériser ainsi l'état d'ordre et/ou de désordre de ces phases. La transformation des raies intenses et fines en raies diffuses est une caractéristique de l'augmentation du désordre dans la kaolinite comme l'illustre la Figure I.6. Notamment l'argile des Charentes est beaucoup moins cristallisée que celle de Keokuk qui présente des pics de diffraction très bien définis.

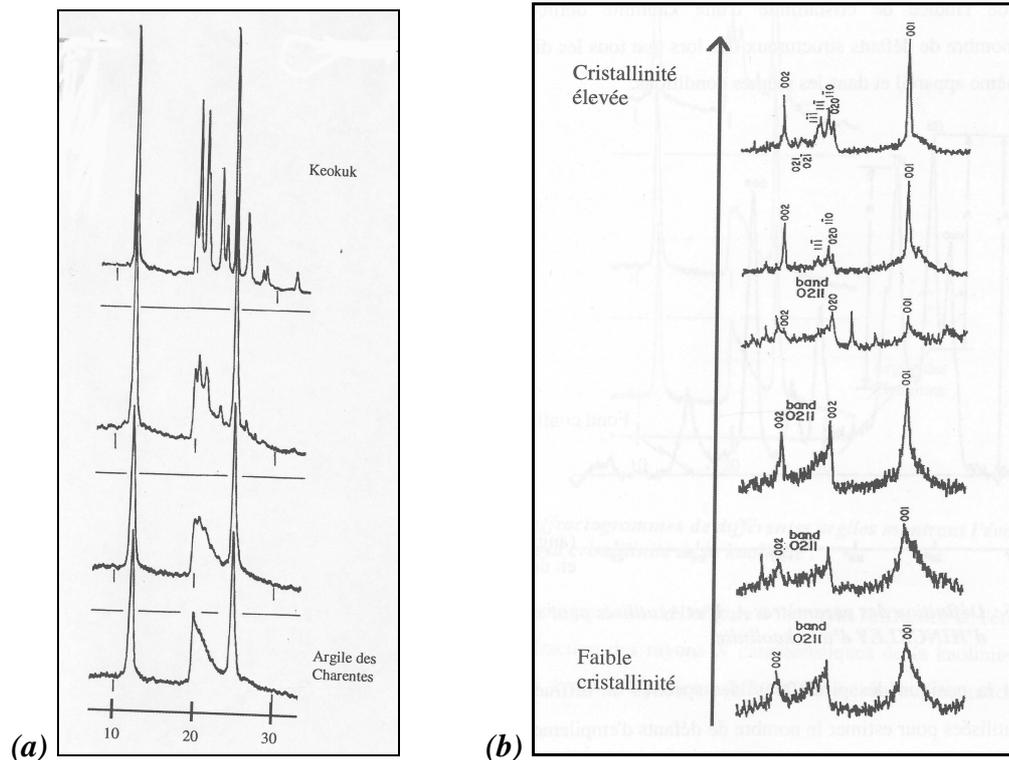


Figure I.6 : Diagrammes de diffraction de différents kaolins montrant : (a) l'évolution de la cristallinité de la kaolinite et (b) l'influence des défauts d'empilements sur la forme des réflexions (001) et (002) de la kaolinite⁶.

De nombreuses relations empiriques ont été établies pour estimer ce désordre cristallin. Elles utilisent l'intensité, la hauteur et la forme des pics de diffraction des bandes (hk0) dans le cas de la kaolinite et la largeur à mi-hauteur des raies (002) et (004) des phases micacées. Pour ces dernières, leur structure sera plus stable à haute température lorsque le désordre sera faible. L'indice de cristallinité le plus utilisé pour les kaolinites est celui de Hinckley²⁷, car il est sensible à l'ensemble des défauts présents dans le plan (a,b).

Les largeurs à mi-hauteur des raies (001) et (002) de la kaolinite et celles des raies (002) et (004) des phases micacées sont utilisées pour calculer le nombre de feuillets par domaine cohérent à l'aide de l'équation de Scherrer²⁸ :

$$L = \frac{K\lambda}{d_{001} \times \beta \cos \theta} \quad (I.25)$$

Dans cette relation, β est la largeur à mi-hauteur du pic après déduction de la contribution de l'appareillage, θ représente l'angle de diffraction, d_{001} est la distance interfeuillets qui vaut 7,15 Å pour la kaolinite, λ désigne la longueur d'onde du faisceau incident et $K = 0,91$.

Le nombre moyen de feuillets par domaine cohérent pour une kaolinite bien cristallisée est d'environ 75 tandis qu'il vaut 20 pour une illite bien cristallisée. Certains auteurs²⁹ se sont basés sur cette méthode pour distinguer une illite, caractérisée par la relation $0.6 P \Delta 2\Theta P 1$, d'une muscovite qui est toujours mieux cristallisée avec $\Delta 2\Theta = 0,2$.

I.3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET)

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

L'observation MEB des céramiques permet notamment de suivre l'évolution de la microstructure avec la température, de détecter l'apparition de nouvelles phases si le contraste chimique le permet. Très souvent, cet appareillage est couplé à un analyseur à dispersion d'énergie ou de longueur d'onde. Ce dernier montage permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives des phases constitutives grâce aux rayons X émis lors du retour à l'équilibre après l'interaction électron-matière. La résolution usuelle du MEB

est de l'ordre de 50 nm d'où la nécessité de recourir au MET pour l'observation d'objets nanométriques.

Le microscope électronique en transmission, en plus de la simple observation, donne accès à l'observation des sections de l'espace réciproque d'un matériau. Ceci permet donc de rendre compte des états transitoires à différents stades d'une transformation³⁰. Cependant, il faut être prudent quant à la généralisation d'une observation à l'ensemble de l'échantillon. En effet, compte tenu de la taille des échantillons, le comportement observé peut être très localisé ou dû à des impuretés. L'application de cette technique est délicate pour les minéraux argileux puisque ceux-ci sont très sensibles à l'effet combiné du vide et des échauffements locaux dus au faisceau d'électrons³¹. C'est le cas pour la kaolinite qui subit une déshydroxylation au cours de l'observation au MET, caractérisée par la perte totale du cliché de diffraction électronique³². Cependant, il a été montré que l'augmentation de la tension d'accélération des électrons permet de diminuer l'interaction électron-matière, et donc de résoudre le problème de l'observation des phyllosilicates. C'est ainsi que la séquence de transformation kaolinite-métakaolinite-mullite a pu être étudiée par microscopie électronique en transmission^{30,33,34,35}. La désorganisation de la structure de la kaolinite entre 400 et 700°C pour donner la métakaolinite est illustrée par la Figure I.7((a) et (b)). Cette métakaolinite reste désordonnée jusqu'à 1000°C, mais la présence d'anneaux de diffusion sur les clichés de diffraction électronique, laisse supposer l'existence d'une certaine organisation à très courte distance. Contrairement à la kaolinite, la muscovite conserve son organisation structurale jusqu'à 1000°C comme le montrent les clichés de diffraction électronique de la (Figure I.8 (a) et (b)).

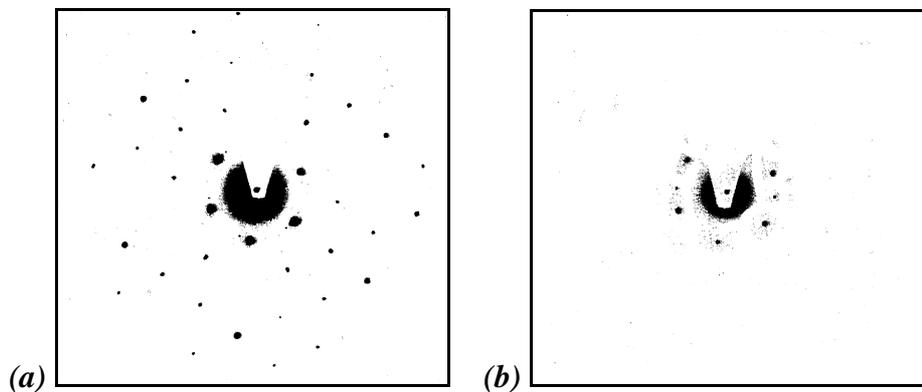


Figure I.7 : Clichés de diffraction électronique de la kaolinite (a) à 400°C et de la métakaolinite (b) à 700°C. Plans v à l'axe c

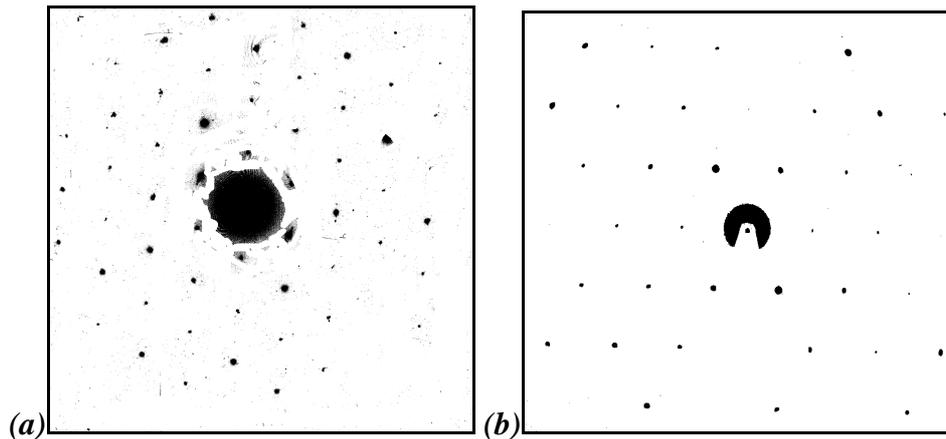


Figure I.8 : Clichés de diffraction électronique de la muscovite à 25°C (a) et à 1000°C (b). Plans ν à l'axe c .

I.3.3. Le frittage des céramiques

Le frittage peut être défini comme le phénomène qui permet de passer d'un compact de poudre à un produit dense sous l'effet d'un traitement thermique. Ce processus s'effectue par le biais de divers mécanismes de transport de matière qui varient d'un composé à un autre sous l'effet du cycle thermique utilisé. Après la présentation des techniques usuelles utilisées pour caractériser le frittage, nous décrirons les représentations théoriques nécessaires à l'étude du frittage des minéraux argileux et quelques modèles développés pour l'étude du frittage des céramiques.

I.3.3.1. Porosimétrie mercure

Les mesures de porosimétrie sont indispensables pour l'étude du frittage d'un matériau. En effet, la densification est caractérisée par une élimination progressive de la porosité qui se traduit par une diminution du volume global caractérisée par un retrait en dilatométrie. Ce type de retrait est purement lié à la densification du matériau étudié, ce qui n'est pas toujours le cas des autres retraits observés en dilatométrie, d'où la complémentarité de ces deux techniques.

Il existe différentes méthodes de détermination de la porosimétrie dont les plus courantes sont :

- les mesures par adsorption de gaz avec les méthodes de Conway Pierce et celle de Cronston Inkley ;

- les mesures de porosimétrie par imprégnation de mercure ;
- les mesures par imprégnation dans l'eau ou un liquide non réactif, basées sur la poussée d'Archimède.

La plus communément utilisées est la mesure de porosimétrie au mercure. Celle-ci est basée sur la loi qui gouverne la pénétration d'un liquide dans les pores par capillarité. Pour les liquides non mouillants comme le mercure et des pores supposés cylindriques, cette loi s'exprime à travers la relation de Washburn suivante :

$$D = -(1/p)4\gamma \cos \alpha \quad (I.26)$$

Où D représente le diamètre des pores, p, la pression appliquée, γ la tension de surface du mercure et α l'angle de contact solide-liquide.

Le volume de mercure pénétrant dans les pores en fonction de la pression appliquée est l'unique information permettant de caractériser la structure poreuse. Malgré le fait que les pores dans les matériaux réels ne soient pas cylindriques en général, l'équation de Washburn est quand même acceptée à titre comparatif. Le paramètre principal qui est la tension de surface du mercure vis à vis du matériau varie avec son degré de pureté. Sa valeur moyenne est de 480 dynes/cm. L'angle de contact mercure-solide dépend de la composition du solide et varie entre 139 et 141°.

L'intrusion de mercure augmente avec la pression appliquée. Des étapes successives caractéristiques sont généralement observées :

- les pores les plus volumineux sont d'abord détectés ;
- ensuite vient un palier caractéristique de l'interconnexion des pores ;
- pour terminer, il y a la caractérisation de la porosité fine pour les très hautes pressions.

Lors de la dépressurisation, le mercure ne ressort pas complètement des pores en raison de leur tortuosité. L'application de la relation de Washburn indique alors une porosité plus grossière que lors de l'intrusion de mercure. Cette différence qui se traduit par une hystérèse peut être attribuée à une diminution de l'angle de contact. Elle permet de caractériser l'irrégularité de la structure poreuse qui emprisonne une partie du mercure.

Cette technique est simple à mettre en œuvre et à exploiter, elle permet d'accéder à la porosité grossière et moyenne dans une gamme de tailles de pores comprises entre 75 Å et 300 µm.

I.3.3.2. Mesure de surface spécifique

L'évolution de la surface spécifique avec la température est une information complémentaire pour l'étude du frittage. Une diminution de cette grandeur n'est pas toujours synonyme de densification, puisqu'un simple grossissement de grains se fait toujours avec diminution de surface spécifique. De ce fait, la corrélation entre les mesures de dilatométrie, de porosimétrie et de surface spécifique permettra de discerner les processus impliqués aux différentes étapes du frittage ainsi que les mécanismes de densification.

L'évaluation de la surface spécifique des phyllosilicates est quelque peu problématique. En effet, la procédure généralement employée pour ces mesures repose sur la théorie d'adsorption multicouche de Brunauer, Emmet et Teller (BET) qui est adaptée à l'analyse de l'adsorption d'un gaz non polaire sur des solides non poreux. Pour remplir ces conditions, il est important d'éliminer tout le gaz adsorbé par chauffage avant toute mesure de l'isotherme d'adsorption du gaz non polaire (très souvent l'azote). Or un tel traitement appliqué aux minéraux argileux conduit à un rapprochement des plaquettes, rendant ainsi inaccessible une portion de surface non négligeable. De ce fait, la surface spécifique d'un phyllosilicate mesurée par adsorption d'azote n'est pas caractéristique de la surface totale puisqu'elle dépend de la préparation de l'échantillon et des caractéristiques des surfaces interfeuillettes. C'est pour cette raison que d'autres méthodes de mesure, utilisant des molécules polaires comme l'eau ou l'éthylène glycol, ont été développées. Elles utilisent néanmoins l'équation de BET pour le calcul du recouvrement des surfaces par une couche unique et continue (X_m). L'équation BET adaptée au cas des liquides polaires est présentée de la façon suivante :

$$\frac{X}{X_m} = \frac{CR}{(1-R)[1+(c-1)R]} \quad \text{où} \quad R = P/P_0 \quad (I.27).$$

Avec :

P, la pression de gaz au dessus de la surface de l'échantillon ;

P₀, la pression de référence prise égale à la tension de vapeur saturante de l'adsorbable à la température d'adsorption :

X, la masse d'eau adsorbée par 1 g d'échantillon à la pression relative R ;

X_m, masse d'eau nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire toute la surface de 1 g d'échantillon ;

C, constante qui est fonction de l'énergie molaire d'adsorption de la première couche de l'adsorbat.

Le réarrangement de la relation (I.27) donne :

$$\frac{R}{X(1-R)} = \frac{1}{X_m C} + \left[\frac{C-1}{X_m C} \right] R \quad (I.28)$$

Le tracé de $R/X(1-R) = f(R)$ donne une droite de pente $(C-1)/X_m C$ et d'ordonnée à l'origine $1/X_m C$.

La valeur de la surface spécifique de la kaolinite dépend de la méthode de mesure. L'utilisation de l'azote comme gaz d'adsorption permet d'accéder aux surfaces externes des domaines cohérents et des valeurs de 10 à 25 m²/g sont généralement obtenues. Par contre, l'utilisation de l'eau ou d'autres liquides polaires permet d'accéder en plus aux surfaces interfoliaires et dans ce cas, des valeurs de l'ordre de 100 m²/g sont atteintes. Compte tenu de la morphologie particulière de ce minéral argileux, cette surface peut être séparée en deux composantes : une surface basale s_b liée aux faces (001) et une surface latérale s_l.

I.3.3.3. Analyse thermique dilatométrique

Lorsqu'un matériau homogène est chauffé, son énergie interne augmente sous l'effet du mouvement brownien qui augmente avec la température. L'augmentation moyenne des distances inter-atomiques induites peut être reliée à la température par le coefficient de dilatation. Ce dernier est évalué à partir de mesures de dilatation linéaire de l'échantillon suivant les relations :

$$\alpha_L = \frac{dL}{LdT} \quad (I.29) \quad \text{et} \quad \alpha_V = \frac{dV}{VdT} \quad (I.30)$$

Où α_L et α_V désignent respectivement les coefficients de dilatation linéaire et volumique, L représente la longueur, V le volume et T la température.

Cependant, le coefficient de dilatation d'un matériau évolue également avec les transformations structurales et microstructurales qui se produisent lors de la montée en température. Ainsi, pour un cristal donné, le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement à basse température puis atteint un palier au delà d'une température dite de Debye qui est caractéristique du matériau. Ceci s'explique par l'accroissement du nombre de défauts de structure avec la température³⁶. Par ailleurs, ces variations du coefficient de dilatation thermique se font parallèlement à celles de la chaleur spécifique ; car l'augmentation de volume spécifique due aux vibrations du réseau est liée à l'augmentation du contenu énergétique global.

Lorsque les matériaux étudiés sont isotropes, le coefficient de dilatation volumique moyen dans un intervalle de température limité est lié au coefficient de dilatation linéaire par l'équation (I-31).

$$1 + \alpha_V \Delta T = 1 + 3\alpha_L \Delta T + 3(\alpha_L \Delta T)^2 + (\alpha_L \Delta T)^3 \quad (\text{I.31})$$

α_L étant petit, un développement limité au premier ordre conduit à :

$$\alpha_V = 3\alpha_L \quad (\text{I.32})$$

Dans le cas de matériaux anisotropes (quartz, albite, graphite, carbonate de calcium, zircon, etc), le coefficient de dilatation thermique n'est pas le même suivant les différents axes cristallographiques. Cet effet peut s'atténuer à haute température et le rapport entre les coefficients de dilatation selon des axes différents tend vers l'unité.

Les matériaux céramiques sont constitués de diverses phases cristallines et/ou amorphes distribuées a priori de façon aléatoire dans la microstructure et présentent de ce fait une évolution assez complexe du coefficient de dilatation lors d'un traitement thermique. Il peut s'avérer que chacune de ces phases cristallines prise isolément se comporte comme un matériau anisotrope, dès lors il risque de se former des micro-fissures lors du refroidissement, liées à la présence de contraintes locales. Cependant, ces phases peuvent constituer des domaines de petite taille avec des liaisons inter-granulaires suffisamment fortes pour ne laisser subsister que des micro-contraintes localisées. Le processus de frittage est aussi à l'origine de variations importantes de volume qui sont

observées par dilatométrie. De façon générale, elle peut être représentée par l'expression (I.33) qui relie le comportement global du matériau au comportement individuel des phases constitutives.

$$\alpha_{(\text{résultant})} = (\alpha_1 K_1 F_1 / \rho_1 + \alpha_2 K_2 F_2 / \rho_2 + \dots)(K_1 F_1 / \rho_1 + K_2 F_2 / \rho_2 + \dots) \quad (\text{I.33})$$

Dans cette équation, α_i , K_i , F_i et ρ_i sont respectivement le coefficient de dilatation, le module d'élasticité, la fraction massique et la densité de la phase i . L'application de cette équation a été satisfaisante dans de nombreux cas comme celui des composites métal-céramiques (Figure I.9) pour lesquels les interactions entre phases sont très faibles.

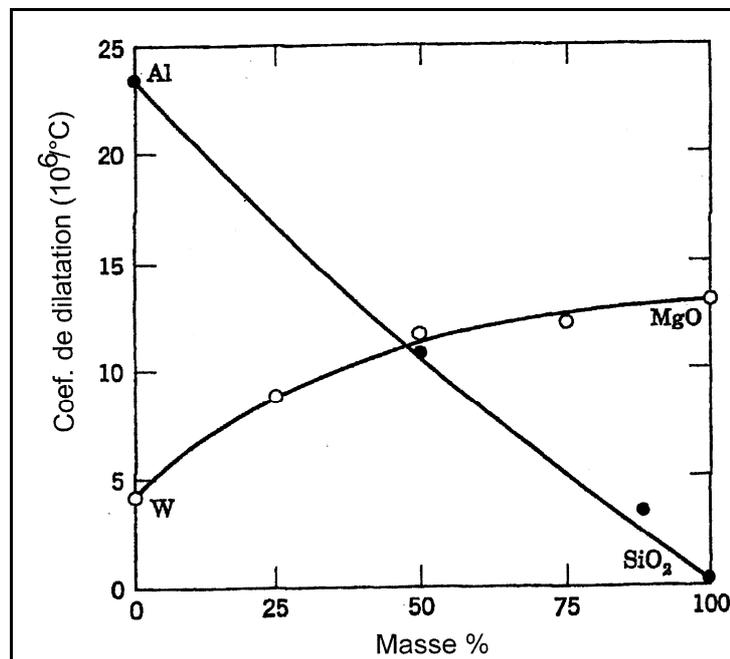


Figure I.9 : Mise en évidence de la bonne adéquation de l'équation I.31 dans le cas de poudres de verre à base d'oxydes³⁶. Les traits pleins représentent la courbe théorique.

Il ressort de tout ce qui précède qu'une mesure de dilatométrie fournira de nombreuses informations précieuses sur le comportement d'un matériau lors du frittage. Ces mesures peuvent s'effectuer lors de cycles isothermes ou à vitesse de chauffe constante et avec une contrainte appliquée variable. Ainsi, la dilatométrie rend accessible les paramètres de densification, ce qui permet d'identifier les mécanismes prépondérants à chaque stade de frittage ainsi que les énergies d'activation associées.

I.3.3.4. Frittage en phase solide^{36,37}

Au cours de ce type de frittage, tous les constituants restent à l'état solide et la densification résulte alors de la soudure et du changement de la forme des grains. La densification, lorsqu'elle a lieu au cours du frittage en phase solide, se produit en trois étapes d'après la courbe isotherme de l'évolution de la densité relative en fonction du temps (Figure I.10) :

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

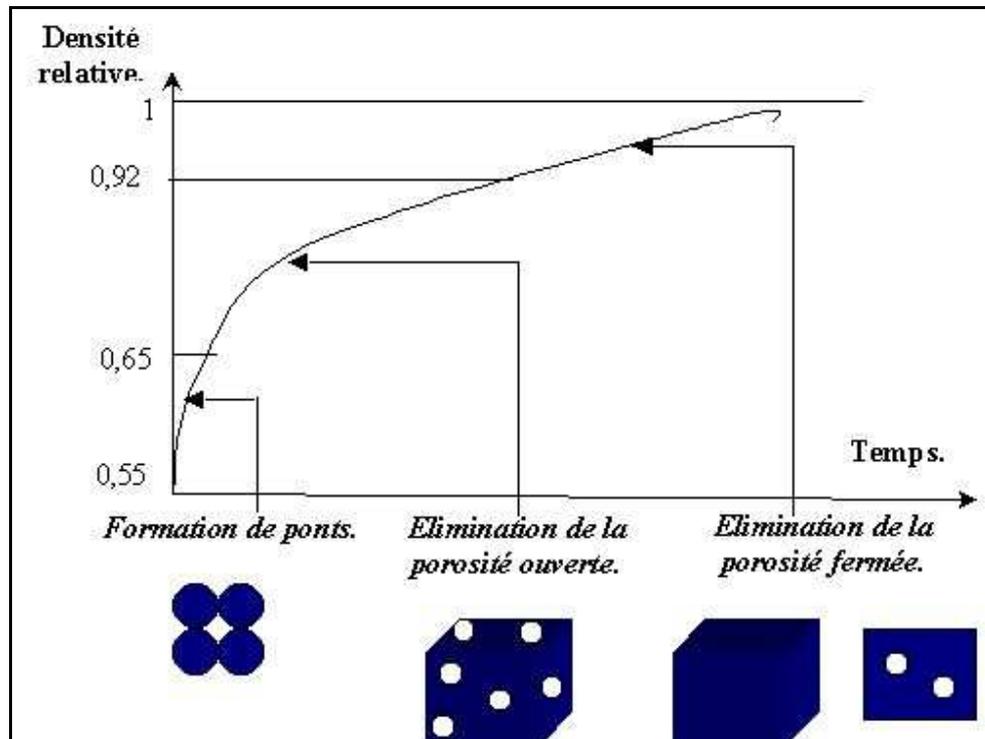


Figure I.10 : Représentation schématique des étapes du frittage en phase solide.

Plusieurs mécanismes de transport de la matière vers le pont peuvent intervenir lors de la première étape du frittage, ce sont :

- les transports gazeux par évaporation-condensation ou par diffusion gazeuse qui conduisent la matière de la surface des grains vers le pont ;
- la diffusion superficielle de la matière issue de la surface des grains ;
- la diffusion en volume de la matière issue de la surface des grains ;
- la diffusion en volume de la matière issue des joints de grains ;
- la diffusion aux joints de grains de la matière issue des joints de grains ;
- la déformation plastique dans le volume.

Dans tous les cas, les transports gazeux et les transports superficiels conduisent à une simple consolidation de la pièce tandis que les diffusions en volume et aux joints de grains permettent en plus une densification de la pièce.

I.3.3.5. Frittage avec phase liquide^{17,36,37,38}

Ce procédé d'élaboration est utilisé depuis le début du 20^{ième} siècle pour la réalisation d'alliages lourds (W-Ni, W-Ni-Cu, etc.). Plusieurs études ont été réalisées sur les principes du frittage en phase liquide, mais, il reste des zones d'ombre à cause de la complexité des systèmes étudiés. Pour ce qui est des mélanges de matières premières argileuses, il y a d'abord une étape de pré-frittage jusqu'à 950°C. Chaque minéral argileux évolue alors de façon individuelle, les interactions n'intervenant qu'au delà de cette température. La présence d'alcalin ou d'alcalino-terreux dans les formulations initiales peut modifier fortement la température d'apparition d'une phase liquide dans les céramiques au cours du frittage. Cette dernière, même en très faible quantité, va accentuer fortement les phénomènes de densification. On peut distinguer globalement trois étapes lors du frittage en présence d'une phase liquide comme indiqué dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Etapes du frittage avec phase liquide.

<p>Initial. : Réarrangement</p>	<p><i>Formation de liquide, Apparition des forces capillaires Redistribution des grains</i></p>
<p>Intermédiaire : Dissolution - précipitation</p>	<p><i>Diminution de l'énergie interfaciale, Dissolution des grains, Précipitation en surface</i></p>
<p>Final : coalescence</p>	<p><i>Facettisation et grossissement des grains (mûrissement d'Ostwald et coalescence), Diminution de la porosité globale, Grossissement des pores (mûrissement d'Ostwald + coalescence)</i></p>

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

I.3.3.6. Frittage par flux visqueux

Dans certains cas, le frittage de produits céramiques se fait par flux visqueux. En effet, si lors du traitement thermique il se forme une grande quantité de phase amorphe de viscosité relativement faible (entre 10^9 et 10^4 dPa.s) sans présence de phase liquide, la densification se fait par déplacement de toute la matière (écoulement visqueux) et la vitesse de ce mouvement dépendra de la viscosité de la phase amorphe impliquée. C'est le cas du kaolin pur jusqu'à 1500°C et de nombreuses céramiques élaborées à partir de matières premières argileuses. Divers modèles, dont les principaux sont décrits ci-dessous, ont été développés pour décrire le frittage en flux visqueux.

1.3.3.6.1. Modèle de Frenkel^{36,39}

Ce modèle décrit les premiers stades de frittage d'un compact de particules sphériques monodisperses et permet d'accéder à la vitesse de retrait de deux particules identiques dont les centres sont équidistants de leur point de contact. Il apparaît que l'énergie libérée lors de la réduction de la surface des particules est utilisée pour l'écoulement visqueux qui conduit à la densification. La variation dimensionnelle ($\Delta L/L_0$) et la variation de densité avec le temps ($\rho(t)$) sont reliées aux caractéristiques du matériau par les équations suivantes :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8r\eta(T)} t^{(1+y)} \quad (I.34)$$

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left(1 - \frac{3t\gamma}{8r\eta(T)}\right)^{-3} \quad (I.35)$$

Avec, L_0 la longueur initiale de l'échantillon, ΔL le retrait linéaire après un temps t , $\eta(T)$ la loi de viscosité en fonction de la température, γ l'énergie de l'interface verre-vapeur, r , le rayon initial des particules, ρ_0 la densité initiale en cru et ρ_g la densité du verre. Sachant que y est très petit devant l'unité.

Le modèle de Frenkel s'applique jusqu'à des retraits linéaires de l'ordre de 10%, donc pour des compacts de densité relative de 0,6. La limite de validité se situe vers une densité relative d'environ 0,8. Cependant il y a une déviation non négligeable lorsque les particules étudiées ne sont pas sphériques, d'où la nécessité d'introduire un facteur de forme (k). De plus, comme l'application des deux équations de Frenkel suppose un frittage isotrope, il faudrait un arrangement cubique des particules avec six voisines chacune. Or, il a été constaté que le nombre de particules autour d'une particule (formation des ponts) variait de 3 à 8 suivant le système considéré, d'où la nécessité d'étudier chaque cas séparément.

1.3.3.6.2. Modèle de Mackenzie-Shuttleworth^{36,39}

La méthode développée ici permet d'étudier le stade final du frittage (densités relatives supérieures à 0,9) dans le cas de produits à pores sphériques monodisperses unimodaux. L'équation suivante permet alors de déterminer la vitesse de densification :

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{\gamma}{a(t)\rho(t)} \quad (I.36)$$

Dans cette équation, "a" représente le rayon des pores. Une approximation de cette équation est très souvent utilisée en considérant "a₀" le rayon des pores au temps t = 0 au lieu de "a", ce qui conduit à l'expression :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)}(1-\rho) \quad (I.37)$$

I.3.3.6.3. Modèle de Scherer^{39,40,41}

Les deux modèles précédents ne permettent pas une étude complète du frittage puisque les valeurs de densités relatives allant de 0,8 à 0,9 ne sont pas traitées. Une solution a été apportée par Scherer, dont le modèle permet de travailler sur le frittage des matériaux dont les densités relatives évoluent à partir de 0,15 jusqu'à 0,94. Scherer considère pour son modèle un réseau cubique de particules cylindriques interconnectées (leur arrangement est typique de la structure de gels séchés) présenté sur la Figure I.11. Les calculs sont basés sur le même principe que ceux de Frenkel. Ce modèle est aussi bien applicable au frittage des matériaux peu denses qu'à celui de matériaux très denses et reste très peu sensible à la géométrie des particules étudiées dans la plupart des cas. Dans l'empilement considéré par Scherer, la phase solide est sous la forme de cylindre de rayon a qui s'entrecroisent en délimitant des pores de diamètre L. Ces deux grandeurs sont liées au diamètre (d) des pores à l'intérieur du cube par la relation suivante :

$$\pi d^2 4 = (L - 2a) \quad (I.38)$$

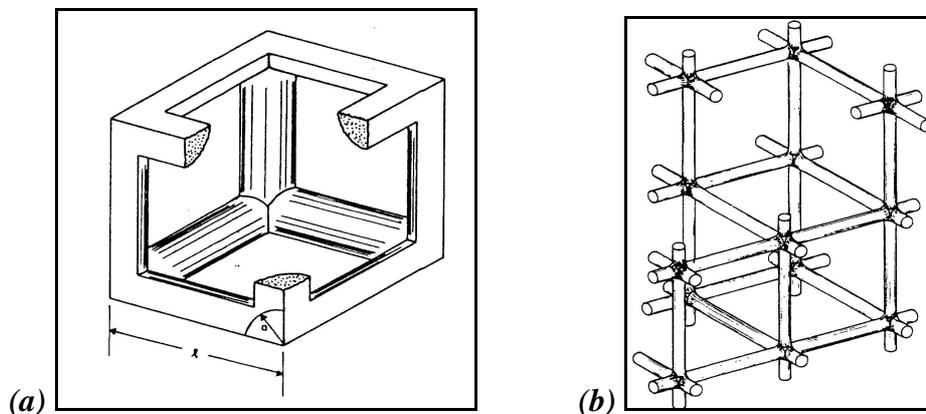


Figure I.11 : Représentation schématique de la cellule élémentaire de Scherer (a) et de la structure des gels correspondante (b).

Après diverses considérations et approximations, Scherer parvient à exprimer les variations théoriques de la compacité ρ/ρ_b en fonction du temps réduit $K_*(t-t_0)$ (Figure I.12a). ρ est la masse volumique apparente du matériau au temps t , ρ_b est la masse volumique théorique de solide et t_0 désigne le temps hypothétique pour lequel $a/L = 0$. K est une constante qui s'exprime comme suit :

$$K = (\gamma / \eta L_0) * (\rho_b / \rho_0)^{1/3} \quad (I.39)$$

Dans cette relation, γ représente l'énergie de surface, η la viscosité, L_0 la valeur initiale de L et ρ_0 la valeur initiale de la masse volumique du matériau étudié.

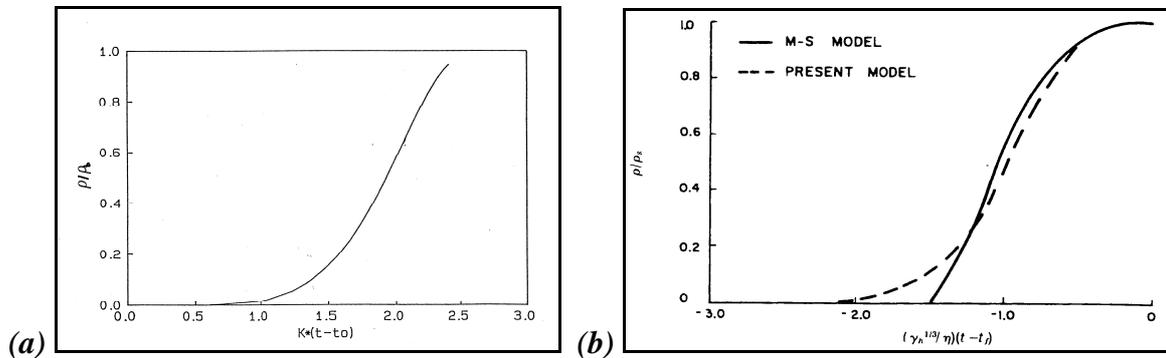


Figure I.12 : Courbe théorique de l'évolution de la compacité avec le temps réduit suivant le modèle de Scherer (a) et comparaison des modèles de Scherer et de Mackenzie-Shuttleworth (b).

La cohérence entre des données expérimentales $\rho/\rho_b = f(t)$ avec le modèle de Scherer peut être testée en étudiant la fonction qui lie le temps expérimental au temps réduit $K_*(t-t_0)$, déterminé à partir de la Figure I.12(a) et des valeurs de compacités mesurées. l'accord entre ces deux aspects sera marqué par des variations linéaires de $K_*(t-t_0)$ avec le temps t .

I.3.3.6.4. "Modèle à clusters"³⁹

C'est une combinaison des modèles de Frenkel et de Mackenzie-Shuttleworth afin d'étudier le frittage de compacts à particules multimodales. Il se compose de trois principales étapes de frittage :

- une première étape purement de type Frenkel ;
- une seconde étape de type mixte Frenkel/Mackenzie-Shuttleworth ;
- une troisième et dernière étape purement de type Mackenzie-Shuttleworth.

Ce modèle repose sur le fait que dans un compact à particules multimodales, les plus petites particules se regroupent préférentiellement dans les espaces laissés par les plus grosses. Ainsi, le retrait global de l'échantillon est la somme des retraits des différents clusters. Chaque cluster est constitué de particules de même taille et fritte de façon indépendante, suivant le modèle de Frenkel ou celui de Mackenzie-Shuttleworth.

I.3.4. Identification des mécanismes de frittage

I.3.4.1. Méthode d'étude en isotherme

D'après différents auteurs, l'énergie d'activation est un bon indicateur de l'aptitude au frittage d'un composé. En effet, elle représente l'énergie qu'il faut fournir pour entretenir une certaine vitesse de densification. Elle peut être évaluée par des méthodes aussi bien isothermes qu'anisothermes via des mesures dilatométriques.

Il s'agit dans ce paragraphe de suivre le retrait de l'échantillon en régime aléatoire à plusieurs températures. Par la suite, l'exposant caractéristique n_i du phénomène qui gouverne le frittage isotherme est déterminé à partir de l'équation :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = K_{(T_i)}^{n_i} t^{n_i} \quad (I.40)$$

Qui devient par transformée logarithmique :

$$\ln\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) = n_i * \ln(K_{(T_i)}) + n_i * \ln(t) \quad (I.41)$$

Avec :

$$K_{(T_i)} = \frac{K\gamma\Omega D_0}{RG_m^\alpha} * \frac{1}{T_i} * \exp\left(-\frac{Q}{RT_i}\right) \quad (I.42)$$

Ainsi, le tracé du logarithme du retrait en fonction du logarithme du temps donne une droite de pente n_i . Pour accéder à l'énergie d'activation apparente, il faut dans un premier temps déterminer $K(T_i)$ par extrapolation de la droite d'équation (I.41.) à $\ln(t) = 0$. Ensuite, le logarithme de la relation (I.42) conduit à l'expression suivante :

$$\ln(K_{(T_i)}) = \ln\left(\frac{K\gamma\Omega D_0}{RG_m^\alpha}\right) + \ln\left(\frac{1}{T_i}\right) - \frac{Q}{RT_i} \quad (I.43)$$

En négligeant la variation de $1/T_i$ par rapport à celle de l'exponentielle, il suffit de poser $K' = \ln\left(\frac{K\gamma\Omega D_0}{RG_m^\alpha}\right) + \ln\left(\frac{1}{T_i}\right)$ pour arriver à la relation :

$$\ln(K_{(T_i)}) = K' - \frac{Q}{RT_i} \quad (I.44)$$

De ce fait, le tracé du logarithme de $K(T_i)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T_i$) conduit approximativement à une droite dont la pente permet de calculer l'énergie apparente d'activation du processus de densification impliqué.

Cette méthode présente l'inconvénient majeur de nécessiter beaucoup d'essais pour déterminer le paramètre n avec précision. Ce problème résulte de la difficulté d'appréciation du moment où la température se stabilise, conduisant ainsi à une incertitude sur l'origine des courbes de retrait en isotherme.

I.3.4.2. Méthodes anisothermes

I.3.4.2.1. Méthode des sauts de température

Elle a été mise au point par J.E. Dorn pour l'étude du fluage. Elle consiste simplement à mesurer la vitesse de retrait d'un échantillon avant et après qu'il ait subi un saut de température et de déduire l'énergie apparente d'activation du rapport des valeurs ainsi obtenues.

Le protocole expérimental se résume en la réalisation d'un premier régime isotherme à la température T_1 permettant d'avoir la relation (I.46) après différenciation de l'équation (I.45). Par la suite, le même traitement est effectué sur un second régime

isotherme à la température T_2 après un incrément rapide et avec comme condition $\Delta T = T_2 - T_1 \leq 30^\circ\text{C}$. Les expressions (I.46) et (I.47) sont alors obtenues.

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^m = \frac{K\gamma\Omega D_0}{RTG_m^\alpha} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot t \quad (\text{I.45})$$

$$v_1 = \frac{d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_1}{dt} = \frac{K\gamma\Omega D_0}{RG_{m_1}^\alpha} \cdot \frac{1}{T_1} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right) \cdot \frac{\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_1^{1-m_1}}{m_1} \quad (\text{I.46})$$

$$v_2 = \frac{d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_2}{dt} = \frac{K\gamma\Omega D_0}{RG_{m_2}^\alpha} \cdot \frac{1}{T_2} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_2}\right) \cdot \frac{\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_2^{1-m_2}}{m_2} \quad (\text{I.47})$$

Le rapport des équations (I.46) et (I.47) conduit à la relation (I.48) en considérant les hypothèses suivantes vérifiées :

- la cinétique de retrait est activée uniquement par la température,
- la microstructure évolue très peu durant le saut de température, ce qui signifie que

$$G_{m_1}^\alpha = G_{m_2}^\alpha, \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_1 = \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_2 \text{ et } m_1 = m_2$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \exp\left(\frac{Q \cdot (T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}\right) \quad (\text{I.48})$$

Dés lors, l'énergie d'activation est donnée par :

$$Q = R \cdot \frac{T_1 T_2}{(T_1 - T_2)} \cdot \ln\left(\frac{T_1 v_1}{T_2 v_2}\right) \quad (\text{I.49})$$

I.3.4.2.2. Méthodes à vitesses constantes de montée en température (VCMT ou CRH)

Ces méthodes ont été développées afin de s'affranchir des inconvénients de l'étude du retrait en régime isotherme. Elles comportent comme principale hypothèse le fait que lors du chauffage d'un échantillon, chaque combinaison (température, retrait) peut être assimilée à un retrait en régime isotherme (relation (I.50)).

$$\left[\frac{d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)}{dt} \right]_{\text{VCMT}} \approx \left[\frac{d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)}{dt} \right]_{\text{Isotherme}} \quad (\text{I.50})$$

Bien que cette relation ne soit pas démontrable mathématiquement, elle a été mise en évidence de façon expérimentale par Woolfrey et Bannister⁴². Ces deux auteurs après de nombreuses études ont proposé une équation qui régit le stade initial du frittage selon la technique dite à vitesse de chauffe constante (Constant Rate of Heating ou CRH) de la forme :

$$d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) / dt = k / \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^n \quad (\text{I.51})$$

$\Delta L/L_0$ représente le retrait linéaire; L_0 et L sont les longueurs initiale et finale de l'échantillon ; t désigne le temps tandis que n est une constante relative au mécanisme prépondérant lors du frittage. Par ailleurs, il se trouve que :

$$k = k_0 \exp(-E / RT) \quad (\text{I.52})$$

k caractérisant le mécanisme de frittage et la géométrie de l'échantillon. Dans le cas d'un frittage par flux visqueux, le facteur k est de la forme :

$$k = 3\gamma / 8r\eta \quad \text{pour } n = 0. \quad (\text{I.53})$$

Si les particules sont sphériques et le frittage se fait par diffusion volumique, alors $n = 1$ et k devient :

$$k = 1,95 \gamma \Omega D_v / z r^3 T \quad (\text{I.54})$$

Si par contre le frittage se fait par diffusion aux joints de grains, $n = 2,1$ et k prend la forme:

$$k = 0,48 \gamma \Omega D_b / z r^4 T \quad (\text{I.55})$$

Dans ces équations, η représente la viscosité, γ désigne l'énergie de surface, D_v et D_b sont les coefficients de diffusion volumique et aux joints de grains, Ω est le volume d'une particule (un ion ou un atome) en tant que facteur de diffusion limitant, z représente la constante de Boltzmann, r représente le diamètre de la particule et T la température absolue.

La vitesse de montée en température (β) s'exprime comme suit :

$$\beta = dT/dt \quad (I.56)$$

L'introduction des équations (I.52) et (I.56) dans la relation (I.51) donne :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{n+1} = \left[\frac{(n+1)}{\beta}\right] \int_{T_0}^T k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (I.57)$$

E et R étant respectivement l'énergie d'activation et la constante des gaz parfaits. Le retrait au début de la montée en température étant négligeable, la relation précédente devient :

$$\int_{T_0}^T k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT = \int_0^T k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (I.58)$$

Lorsque $E \gg RT$, l'équation ci-dessus devient :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{n+1} = \left[k_0 RT^2 (n+1) / \beta E\right] \exp(-E/RT) \quad (I.59)$$

La relation précédente peut alors se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{n+1} = \beta^{-1} C^* \quad (I.60)$$

Avec :

$$C^* = \frac{k_0 RT^2 (n+1)}{E} \exp(-E/RT) \quad (I.61)$$

La courbe $\ln(DL/L_0) = f(1/T)$ permet d'obtenir une droite de pente $(-E/(n+1)R)$. Cette procédure donne des résultats très satisfaisants en comparaison avec d'autres procédures. Elle reste dans la limite de précision aussi bien pour le frittage par flux visqueux (K_0 constant et $n = 0$) que pour le frittage par diffusion en phase solide⁴³. Par la suite, les paramètres E et n sont déterminés en suivant l'une des deux méthodologies suivantes :

- évaluer E par la méthode de Dorn et calculer n en utilisant la pente $(-E/(n+1)R)$;

- réaliser le tracé $\ln[\ln(\Delta L/L_0)] = f(\beta)$ à une température donnée pour obtenir une droite de pente $(-1/(n+1))$, donnant ainsi la valeur de n dont la substitution dans la pente $(-E/(n+1)R)$ permet d'évaluer l'énergie apparente d'activation E .

Certains auteurs⁴⁴ préfèrent utiliser le tracé de $\ln(\Delta L/L_{0T})$ en fonction de $(1/T)$ pour déterminer l'énergie d'activation apparente tandis que d'autres⁴³ conseillent plutôt la caractérisation du stade initial du frittage à l'aide des formes dérivées de l'équation (I.60). Nous ne développerons pas ces méthodes puisque nous ne les avons pas utilisées.

Les paramètres E et n étant évalués, l'introduction de la valeur de k_0 appropriée⁴⁵ dans l'expression (I.60) permet de déterminer le coefficient de diffusion D caractéristique du mécanisme de frittage. Quelques valeurs de n et k_0 pour certaines géométries et mécanismes de frittage sont consignées dans le Tableau I.3.

Cette méthode présente des limites lorsqu'il y a coexistence de deux ou plusieurs mécanismes de frittage dans un domaine de température. Il y a alors écart de la linéarité ou changement de pente s'il s'agit d'une zone de passage d'un mécanisme diffusionnel à un autre. Cependant elle a conduit à des résultats expérimentaux en accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes pour plusieurs matériaux (alumine, verres, etc.), d'où la justification de son utilisation.

Tableau I.3 : Valeurs de K et n pour différents modèles de frittage⁴⁵

$(d(\Delta L/L_0)/dt = K/(\Delta L/L_0)^n)$.

Géométrie de contact	Diffusion en volume		Diffusion aux joints de grains	
	$Kr^3kT/D_v\gamma\Omega$	n	$Kr^4kT/D_b\gamma\Omega\delta$	n
Sphère-Sphère	1,95 – 0,96	1,00 – 1,08	0,48 – 1,00	2,00 – 2,12
Sphère-Plan	3,32	0,99	2,75	1,96
Cône-Plan à 160°	0,86	1,17	0,43	2,20
Pyramide-Pyramide	11,40	2,00	4,80	3,00
Pyramide-Plan	9,50	2,00	5,80	3,00

I.4. Conclusion

Il ressort de ce bilan bibliographique que les minéraux argileux kaolinite et muscovite sont des composés à structure cristalline assez complexe. Cependant, l'abondance de gisements kaolino-illitique et l'utilisation de ces phyllosilicates en industrie céramique justifie l'intérêt apporté à leur étude dans la littérature afin de mieux contrôler la qualité finale des produits ainsi élaborés. A cet effet, diverses techniques de caractérisation du comportement aussi bien macroscopique que local de ces phyllosilicates, sont associées pour obtenir un maximum d'informations sur leurs évolutions structurales et microstructurales ainsi que sur les interactions effectives entre minéraux argileux lors du frittage des céramiques de grande diffusion.

Toutefois, une attention particulière doit être portée sur la préparation des échantillons ainsi que sur les conditions expérimentales afin d'optimiser la reproductibilité et la validité des résultats expérimentaux. Par la suite, il est important d'utiliser les différentes théories développées dans la littérature pour bien exploiter ces résultats et aboutir à des conclusions valides.

Références bibliographiques

¹ BISH D.L. AND VON DREELE R., "Rietveld refinement of non hydrogen atomic positions in kaolinite.," Clays and Clay Minerals, 1989, Vol 37, pp 289 - 296.

² PAULING L., "Nature de la liaison chimique.," Traduction Desmaroux, Paris : Presses Universitaires de France, 1949.

³ WIECKOWSKI T. AND WIEWOVA A., "New approach to the problem of interlayer bonding in kaolinite.," Clays and Clay Minerals, 1976, Vol 24, pp 219 - 223.

⁴ ZAMMA M., Contribution à l'étude structurale de la dickite et de la kaolinite par spectrométrie d'absorption infrarouge., Thèse de doctorat d'université, Nancy : Université de Nancy, 1984.

⁵ CARTY W.M., "The colloidal nature of kaolinite.," The American Ceramic Society Bulletin, 1999, Vol 78, N°38, pp 72 - 76.

⁶ BRINDLEY G.W. AND BROWN G., "Crystals structures of clay minerals and their X-ray identification.," London : Mineralogical Society, 1980, 495 p.

⁷ BAILEY S.W., "Crystal Chemistry of the true micas.," Mineralogical Society of America, 1984, Vol 13, pp 13 - 60.

⁸ BARLOW S.G. AND MANNING D.A.C., "Influence of time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica.," British Ceramic Transactions, 1999, Vol 98, N°3, pp 122 - 126.

⁹ AMOURIC M., "Le phénomène de polytypisme : l'exemple des micas.," in DECARREAU A. Ed. Matériaux argileux Structure, propriétés et applications., Paris: Société Française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 1990, pp 239 - 271.

¹⁰ YOGER H.S. AND EUGSTER H.P., "Synthetic and natural muscovites.," Geochimica et Cosmochimica Acta, 1955, Vol 8, pp 225 - 280.

¹¹ HANYKYR V., EDEROVA J., TREVICEK Z. AND SRANK J., "Isothermal dehydroxylation of muscovite mica.," Thermochimica Acta, 1985, Vol 93, pp 517 - 520.

¹² ROLLET A-P. AND BOUAZIZ R., "L'analyse thermique. Les changements de phases.," T.1 Paris : Gauthiers-Villars, 1972, 357 p.

¹³ KRISTOF J., VASSANYI I., NEMECZ E. AND INCZÉDY J., "Study of the dehydroxylation of clay minerals using continous selective water detector.," Thermochimica Acta, 1985, Vol 93, pp 625 - 628.

¹⁴ DION P., ALCOVER J-F., BERGAYA F., ORTEGA A., LLEWELLYN P.L. AND ROUQUEROL F., "Kinetic study by controlled-transformation rate thermal analysis of the dehydroxylation of kaolinite.," Clays and Clay Minerals, 1998, Vol 33, pp 269 - 276.

¹⁵ GONON M. FANTOZZI G., OSMANI H., HAMIDOUCHE M., MADJOUBI M-A., LOUCIF K. AND BOUAOUADJA N., "Etude de la transformation de trois nuances de kaolin en fonction de la température.," Silicates Industriels, 2000, Vol 65, pp 119 - 124.

¹⁶ PÉREZ-MAQUEDA L.A., BLANES J.M., PASCUAL J. AND PÉREZ-RODRIGUEZ, "The influence of sonication on the thermal behaviour of muscovite and biotite.," Journal of The European Ceramic Society, 2004, Vol. 24, N°9, pp 2793 - 2801.

¹⁷ JOUENNE C.A., "Traité de céramiques et matériaux minéraux.," Paris: Editions Septima, 1990, 657p.

- ¹⁸ PAPIRER E., ECKHARDT A., MULLER F AND YVON J., "Grinding of muscovite : influence of the grinding medium.," Journal of Materials Science, 1990, Vol 25, pp 5109 - 5117.
- ¹⁹ SORO N.S., Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite., Thèse de doctorat d'université, Limoges : Université de Limoges, 12 Juin 2003, 158 p.
- ²⁰ BOCHARDT H.J. AND DANIELS F., "The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics.," Appllication of Differential Thermal Analysis, 1957, Vol 79, pp 41 - 46.
- ²¹ ROLLET A-P. AND BOUAZIZ R., "L'analyse thermique. l'analyse des processus chimiques.", T.2; Paris : Gauthier-Villars, 1972, pp 454 - 457.
- ²² TOUSSAINT F., FRIPIAT J.J. AND GASTUCHE M.C., "Dehydroxylation of kaolinite, I. Kinetics.," Journal of Physical Chemistry, 1963, Vol 67, pp 26 - 30.
- ²³ BRINDLEY G.W., SHARP J.H., PATTERSON J.H. AND NARAHARI ACHAR B.N., "Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, I. Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of kaolinite.," The American Mineralogist, 1967, Vol 52, pp 201 - 211.
- ²⁴ JOHNSON B. AND KESSLER F., "Kaolinite dehydroxylation kinetics.," Journal of the American Ceramic Society, 1969, Vol 52, N°4, pp 199 - 204.
- ²⁵ HORVATH I., "Kinetic and compensation effect in kaolinite dehydroxylation.," Thermochemica Acta, 1985, Vol 85, pp 198.
- ²⁶ GUINEBRETIERE R., "Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins." Paris : Hermès Sciences Publications & Lavoisier, 2002, 287 p.
- ²⁷ HINCKLEY D.N., "Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of coastal plain of Georgia and South Carolina.," Proceedings of the 11th National Conference on Clays and Clay Minerals, 1962, pp 229 - 235.
- ²⁸ GUINIER A., "Théorie et techniques de la radiocristallographie." 3^{ème} édition, Paris : Dunod, 1956.
- ²⁹ SHIROZU H. AND HIGASHI S., "X-ray examination of sericite minerals associated with the Kuroko deposits.," Clay Science, 1972, Vol 4, pp 137 - 142.
- ³⁰ SRIKRISHMA K., THOMAS G., MARTINEZ R., LORNAL M.P., DE AZA S. AND MOYA J.S., "Kaolinite-Mullite reaction series : a TEM study.," Journal of Materials Science, 1990, Vol 25, pp 607 - 612.

- ³¹ RAUTUREAU M. AND STEINBERG M., "Détermination de la composition et de l'homogénéité des phyllosilicates par microscopie électronique analytique à balayage (STEM).," Journal de Microscopie Electronique, 1985, Vol 20, pp 181 - 192.
- ³² DION P., Déshydroxylation de la kaolinite par Analyse Thermique à Vitesse de Transformation Contrôlée. Etude de la métakaolinite., Thèse de doctorat d'université, Limoges : Université d'Orléans, 1994, 118 p.
- ³³ OKADA K., OTSUKA N. AND OSSAKA J., "Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence.," Journal of American Ceramic Society, 1986, Vol 69, N°10, C-251-C - 253.
- ³⁴ BERGAYA F., DION P., ALCOVER J-F., CLINARD C. AND TCHOUBAR D., "TEM study of kaolinite decomposition by controlled-rate thermal analysis.," Journal of Materials Science, 1996, Vol 31, pp 5069 - 5075.
- ³⁵ LEE S., KIM Y.J. AND MOON H-S., "Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron microscope.," Journal of American Ceramic Society, 1999, Vol 82, N°10, pp 2841 - 2848.
- ³⁶ KINGERY W.D., BOWEN H.K. AND UHLMANN D.R., "Introduction to ceramics.," London: JohnWiley & Sons Inc., 1976, 1032 p.
- ³⁷ BERNACHE-ASSOLLANT D., "Le frittage.," in BERNACHE-ASSOLLANT D ED. Chimie-physique du frittage., Paris : Editions Hermès, 1993, pp 163 – 327.
- ³⁸ BOCH P., "Frittage et microstructure des céramiques.," in BOCH P Ed. Matériaux et Processus Céramiques., Paris : Editions Hermès Sciences Publications, 2001, pp 75 - 112.
- ³⁹ PRADO M.O. AND ZANOTTO E.D., "Glass sintering with concurrent crystallization.," C. R. Chimie, 2002, Vol. 5, pp 773 - 786.
- ⁴⁰ SCHERER G.W AND BACHMAN D.L., "Sintering of low-density glasses : II, Experimental study.," Journal of the American Ceramic Society, 1977, Vol. 60, N°5-6, pp 239 - 243.
- ⁴¹ DOLET N., Etudes des paramètres régissant le frittage et les propriétés des céramiques denses à base de SnO₂., Thèse de doctorat d'université, Bordeaux : Université de Bordeaux I, 24 Avril 1992, 155 p.
- ⁴² WOOLFREY J.L. AND BANNISTER M.J., "Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering.," Journal of the American Ceramic Society, 1972, Vol 55, N°8, 391 - 394.

⁴³ YOUNG W.S., RASMUSSEN S. AND CUTTLER I.B., "[Partie du livre (facultatif)]," Ultrafine-grain ceramics., Edited by BURKE J.J., REED N.L. AND WEISS V., Syracuse N.Y.: Syracuse University Press, 1970, pp 185 - 202.

⁴⁴ YOUNG W.S. AND CUTLER I.B., "Initial sintering with constant rates of heating.," Journal of the American Ceramic Society. 1970, Vol 53, N°12, pp 659 - 663.

⁴⁵ BANNISTER M.J., "Shape sensitivity of initial sintering equations.," Journal of the American Ceramic Society. 1968, Vol 51, N°10, pp 548 - 553.

II. Matières premières et méthodes expérimentales

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. La kaolinite

Le minéral kaolinite idéal du point de vue chimique et structural est rare dans la nature. Pour ce travail, nous avons recherché un kaolin aussi proche que possible du cas idéal. La source de kaolinite est un kaolin issu de Géorgie aux Etats Unis d'Amérique et désigné Kga-1b. Les compositions chimique et minéralogique de ce kaolin sont présentées dans le Tableau II.1 et sont en parfait accord avec celles indiquées dans la littérature¹. L'analyse chimique a été réalisée par ICP-AES (Induced Coupled Plasma Atomic Emission spectrometry) après une mise en solution par voie liquide assistée par micro-ondes. Les données obtenues ont été combinées à celles issues de l'analyse par diffraction des rayons X pour déterminer les compositions minéralogiques qualitative et quantitative. Le protocole utilisé pour les différentes analyses sera décrit plus loin de façon détaillée.

Le diagramme de diffraction des rayons X du kaolin Kga-1b (Figure II.1) est très similaire à celui de la kaolinite idéale (fiche JCPDS N°80-0886). Sa composition minéralogique montre qu'il contient près de 96 % de kaolinite. L'observation au MEB de la poudre telle que reçue (Figure II.2) laisse apparaître des plaquettes hexagonales dont la taille moyenne est de l'ordre du micron. Cette dernière caractéristique est en accord avec l'analyse granulométrique qui indique une taille de particules pas très uniforme et centrée à 2 μm . Cependant, cette poudre a été broyée avant utilisation afin d'avoir une distribution de taille unimodale.

Tableau II.1 : Compositions minéralogiques et chimiques (% massique) du kaolin Kga-1b.

	Kga-1b	
	Chimique (%)	Minéralogique (%)
SiO ₂	44,2	<i>Kaolinite = 96</i>
Al ₂ O ₃	39,6	
Fe ₂ O ₃	0,2	
TiO ₂	1,4	<i>Quartz < 1</i>
MgO	0,03	
Na ₂ O	0,01	<i>Anatase > 1</i>
K ₂ O	0,05	
P ₂ O ₅	0,03	<i>Gibbsite > 2</i>
Perte au feu à 1000°C	13,78	

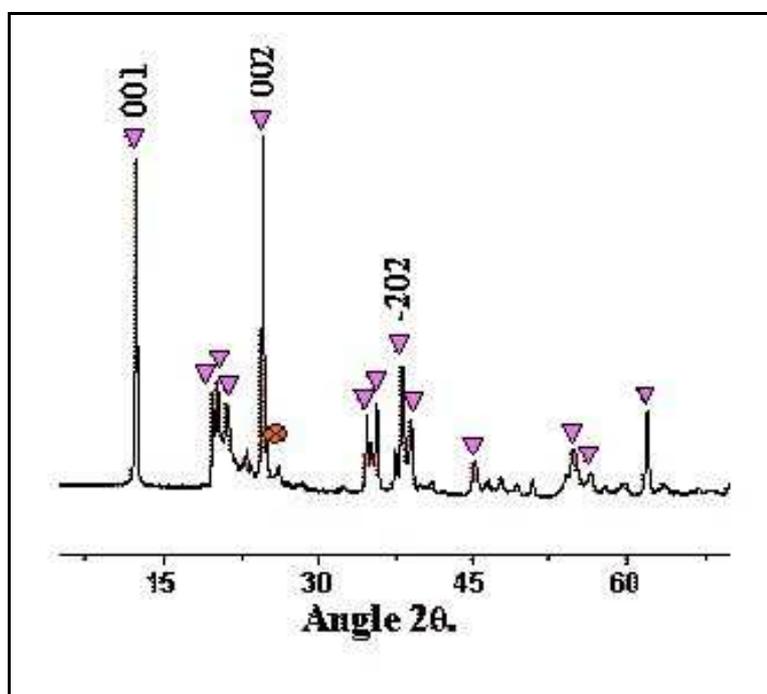


Figure II.1 : Diagramme de diffraction du kaolin Kga-1b (▼ = kaolinite, ⊗ = anatase).

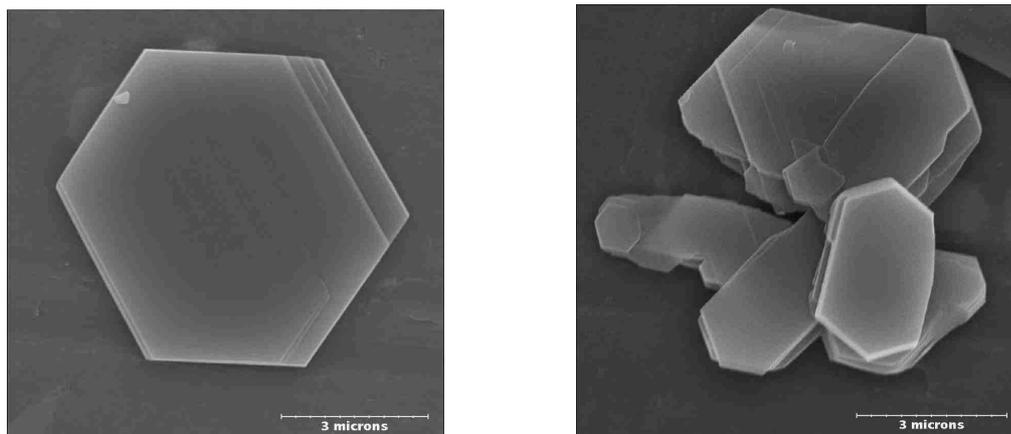


Figure II.2 : Images MEB des particules de kaolinite du kaolin Kga-1b.

II.1.2. La muscovite

Deux matériaux ont été sélectionnés comme source de muscovite :

- un mica potassique (désigné MBH) issu de la région de Bihar en Inde et fourni par le Laboratoire d'Environnement et de Minéralogie (LEM) de l'Université de Nancy,
- un mica potassique (désigné MDS) se présentant sous forme de disques clivés de diamètre 1 mm et d'épaisseur de 100 μm fournis par la société SCIENTEC.

Les caractéristiques chimiques et minéralogiques du mica MBH sont consignées dans le Tableau II.2. Ces données issues de l'analyse par ICP-AES et celles obtenues par diffraction des rayons X (Figure II.3) sont comparables à la composition chimique idéale de la muscovite (fiche JCPDS N°84-1306 de la muscovite 2M1), ce qui indique clairement que ce mica est une muscovite quasi pure. L'observation MEB de la poudre telle que reçue est illustrée par la Figure II.4, qui montre que cette muscovite est constituée d'agglomérats de larges plaquettes hexagonales. La taille moyenne dans le plan des particules est de l'ordre de 2 μm .

Tableau II.2 : Compositions chimiques et minéralogiques (% en masse) des muscovites utilisées.

	Mica MBH <i>Muscovite ≈98,5%</i>	Mica MDS <i>Muscovite ≈ 92%</i>	Muscovite idéale (100%)
Composition chimique (%)			
SiO ₂	45,40	50	45,4
Al ₂ O ₃	37,01	30	38,5
Fe ₂ O ₃	1,50	1,8	-
TiO ₂	-	-	-
MgO	0,1	-	-
Na ₂ O	0,5	3,5	-
K ₂ O	11,8	10,16	11,8
P ₂ O ₅	-	-	-
Perte au feu à 1000°C	4,3	4,0	4,3

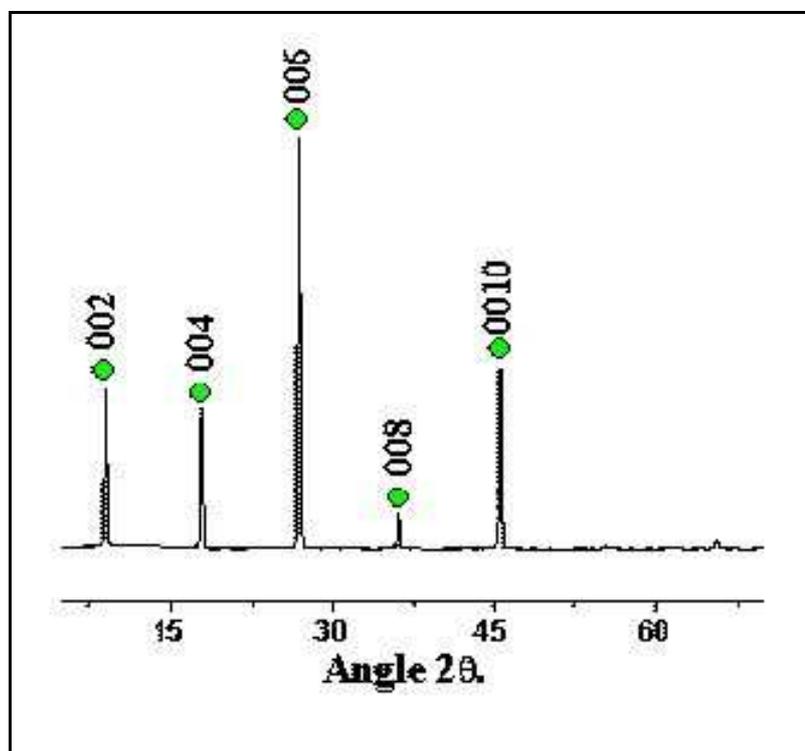


Figure II.3 : Diagramme de diffraction de la muscovite MBH. ◆ = muscovite.

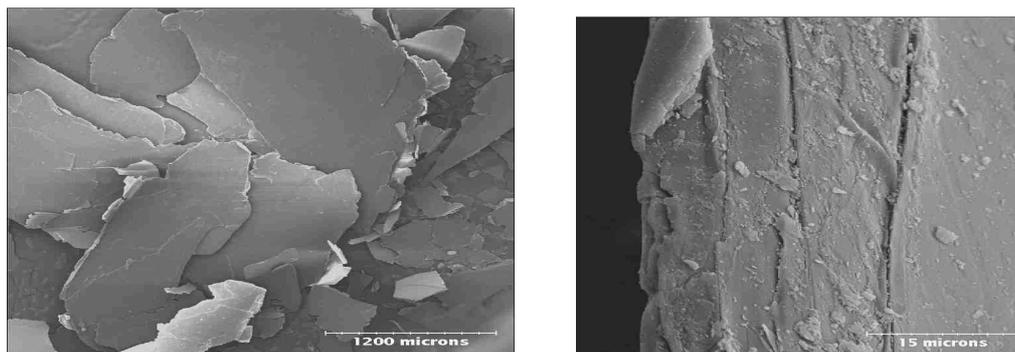


Figure II.4 : Observation MEB du mica MBH.

Les disques de muscovite MDS sont moins purs que l'échantillon MBH comme le montre le Tableau II.2. Le diagramme de diffraction du mica MDS (Figure II.5) montre une intensification relative des raies (001) en raison de l'orientation des disques dans le plan de diffraction.

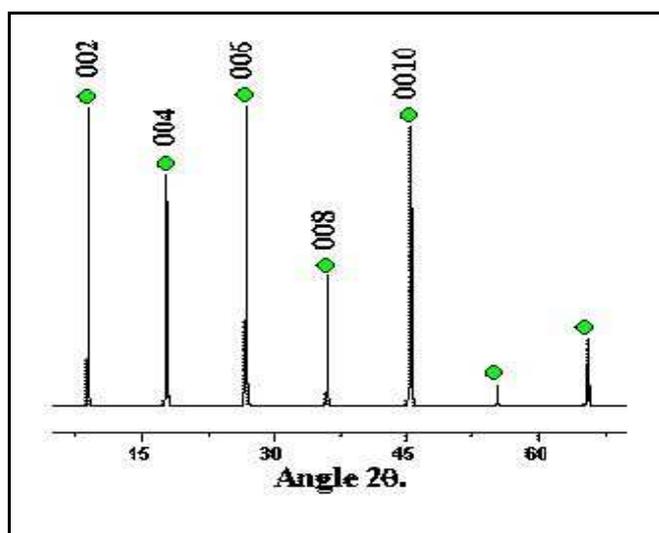


Figure II.5 : Diagramme de diffraction du mica MDS tel que reçu. \blacklozenge = muscovite

II.2. Moyens d'investigation mis en œuvre

II.2.1. Analyse ICP-AES

La caractérisation chimique qualitative et quantitative des différents matériaux a été réalisée par analyse ICP après une mise en solution en voie liquide assistée par micro-ondes. Cette étape est très importante pour l'obtention de résultats reproductibles. La petite quantité de matière prélevée doit être représentative de l'ensemble du matériau, ce

qui implique la nécessité d'un broyage fin des poudres. De même, il faut s'assurer de l'homogénéité du matériau. Dans le cas de nos produits, un séchage préalable a été effectué en étuve à 110°C pendant au moins 24h afin d'éliminer l'eau physiquement liée à la surface des phyllosilicates. Avant le prélèvement d'échantillons, les matériaux sont refroidis au sein d'un dessiccateur. Des masses de 90 mg ont été prélevées à chaque fois et pour chaque échantillon, trois mesures sont effectuées afin d'obtenir des résultats représentatifs. Le protocole de mise en solution en voie liquide par attaque acide est issu d'une série de tests de différentes formulations. Le meilleur rendement minéralisation-coût d'énergie est obtenu pour un mélange de 9 ml d'acide fluorhydrique (HF) et de 6 ml d'acide nitrique (HNO₃). L'attaque acide se fait dans des réacteurs en téflon CEM MARS5, montés dans un four micro-onde équipé de capteurs de pression et de température. Le cycle thermique utilisé pour une minéralisation complète consiste en une montée à 180°C en 15 mn suivie d'un palier de 20 mn à cette température. Après la mise en solution, le volume de l'ensemble est complété à 250 ml dans une fiole jaugée pour subir ensuite l'analyse.

Le principe de l'analyse ICP consiste à faire passer l'échantillon dissous sous forme d'aérosol dans un plasma HF. Ce dernier est constitué d'argon partiellement ionisé à une température élevée pouvant aller de 4200 à 6000 K. Des électrons des atomes présents dans l'aérosol sont excités par le plasma. Lors du retour à l'état initial, les longueurs d'onde du rayonnement émis sont caractéristiques des éléments présents. Chacune des longueurs d'onde émises a une intensité directement proportionnelle à la quantité d'atomes de l'espèce impliquée. Ceci permet par le biais d'un photomultiplicateur placé dans le champ d'analyse de convertir l'intensité lumineuse observée pour chaque longueur d'onde en un courant électrique d'intensité proportionnelle à la concentration en élément dosé. Le problème majeur résulte des risques d'obstruction du tuyau d'alimentation de la chambre plasma par de fines particules non dissoutes, d'où l'importance de l'étape de mise en solution décrite ci-dessus.

II.2.2. Analyses thermiques différentielle et gravimétrique

Les mesures d'analyses thermiques différentielles ont été faites à l'aide de deux montages : un dispositif ATD-ATG couplé Setsys 2400 (Figure II.6 (a)) et un dispositif DSC MHTC98 (Figure II.6 (b)) de SETARAM. Les deux appareillages permettent d'atteindre 1500°C et même au delà en changeant de support calorimétrique. Dans le cadre

de cette étude, des creusets en platine ont été utilisés pour les différentes expérimentations. Six vitesses de montée en température ont été choisies : 3, 5, 8, 10, 15 et 20 °C/mn. Ces vitesses correspondent au cas du frittage classique et à celui du frittage rapide utilisés en industrie céramique. Compte tenu de la capacité des creusets, les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 100 mg pour le dispositif ATD-ATG et 300 mg pour le dispositif DSC. Afin de limiter la dérive de la ligne de base et le différentiel de propriétés thermiques, de l'alumine précalcinée à 1500°C a été utilisée comme corps de référence pour l'ensemble des essais. Pour chaque mesure, les masses identiques d'échantillons et de référence sont prélevées. Les mêmes conditions expérimentales ont été rigoureusement respectées afin de pouvoir exploiter les résultats de façon comparative tant sur le plan qualitatif que quantitatif.

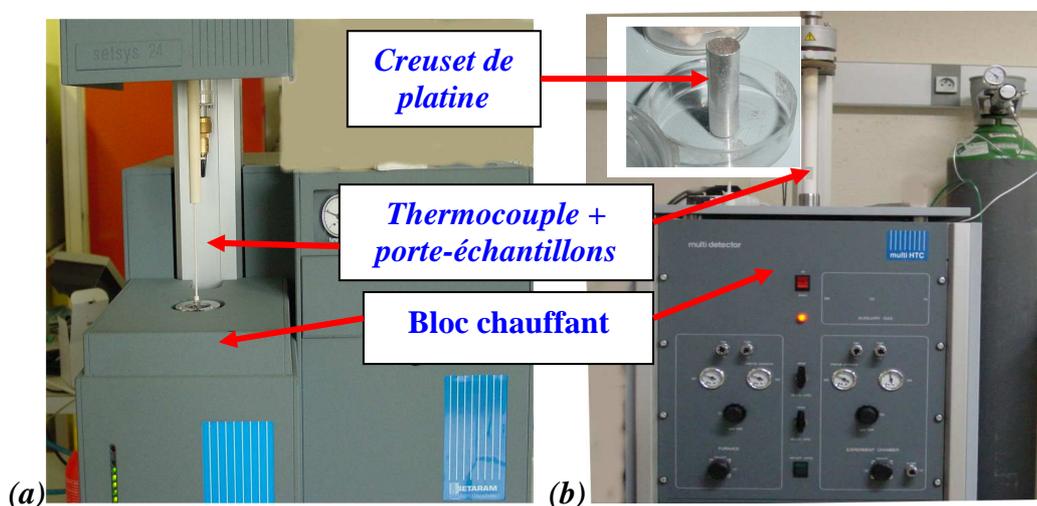


Figure II.6 : Dispositifs ATD-ATG couplé (a) et DSC (b) de SETARAM utilisés.

Pour l'analyse quantitative par calcul d'aire du pic, l'appareillage ATD-ATG a été étalonné avec la température de fusion de l'or suivant une procédure recommandée par l'ICTAC² (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry). Les pics relatifs à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réorganisation structurale de la métakaolinite ont été calibrés respectivement avec le sulfate de potassium (K_2SO_4) et le carbonate de strontium ($SrCO_3$) qui font partie de la liste des composés de références de l'ICTAC².

En effet, le sulfate de potassium subit une transformation allotropique endothermique pour passer de la forme orthorhombique à la forme hexagonale autour de 586°C avec une variation d'enthalpie standard de -8451 J/mol. Quant au carbonate de

strontium, il subit un changement de phase orthorhombique \rightarrow hexagonale à 925°C . Cette transformation réversible est endothermique et se fait avec une variation d'enthalpie standard de -16720 J/mol .

Lors du calcul de l'aire d'un pic, la ligne de base a été considérée comme étant linéaire entre le point initial et le point final (du point a au point b) du pic considéré comme indiqué sur la Figure II.7.

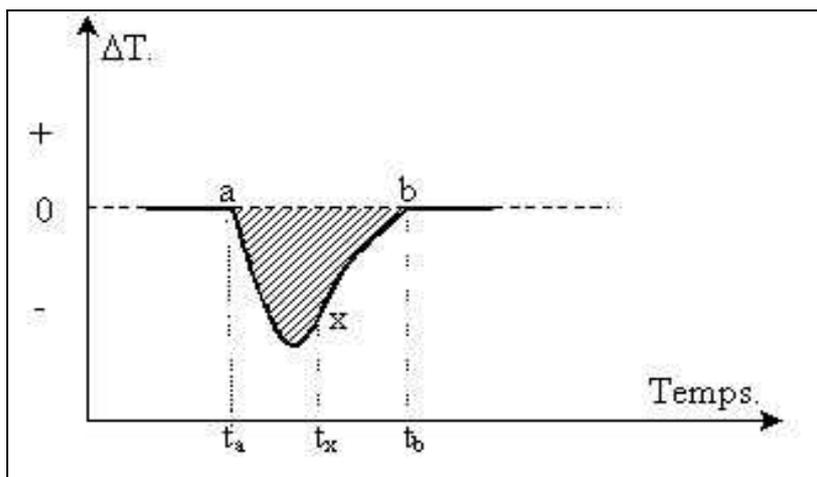


Figure II.7 : Illustration de l'évaluation de la surface d'un pic d'analyse thermique différentielle.

Le montage ATD-ATG couplé a aussi été utilisé pour évaluer les pertes de masses qui se produisent lors du traitement thermique simultanément à l'acquisition des courbes ATD. Dans ces conditions, les mesures ATG apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD. Les conditions expérimentales décrites au paragraphe I.2.3 sont les mêmes que celles utilisées pour l'ATG.

II.2.3. La diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction X ont été obtenus à l'aide de trois appareils :

- un montage dérivé de la configuration de Debye-Scherrer (ENSCI) équipé d'un détecteur courbe à localisation³ (INEL CPS 120 – Curved Position Sensitive Detector) et au centre duquel est placé l'échantillon (Figure II.8), la source de

rayons X opère sous 40kV et 30 mA tandis le rayonnement monochromatique utilisé a une longueur d'onde de 1,540598 Å (raie $K_{\alpha 1}$ du Cuivre) ;

- un montage Bragg-Brentanno Siemens D5000 (Université de Limoges) à monochromateur arrière en graphite, fonctionnant avec le rayonnement monochromatique de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre sous une tension de 40 kV et une intensité de 50 mA ;
- un montage Bragg-Brentanno à deux bras permettant de balayer un domaine angulaire plus large et fonctionnant avec la raie $K_{\alpha 1}$ du molybdène (Université de Montpellier). Ce montage a été utilisé essentiellement pour l'étude des structures peu organisées (cf. Chapitre V).

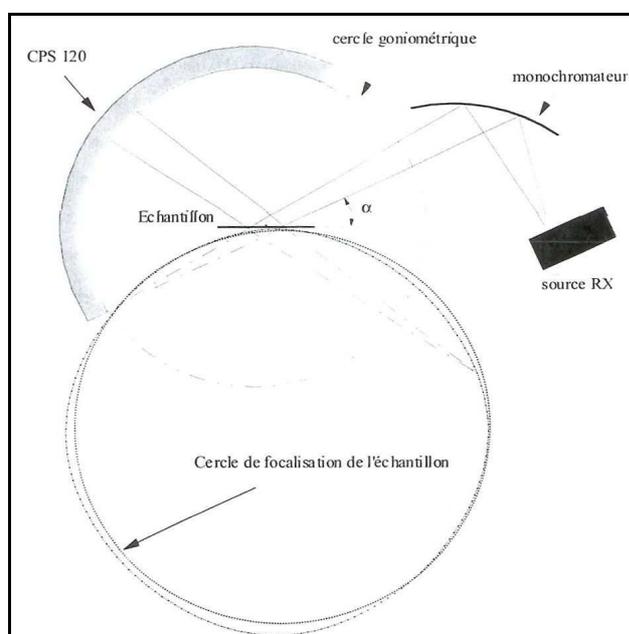


Figure II.8 : Schéma du principe du diffractomètre à détecteur courbe CPS 120.

II.2.3.1. Montage Debye-Scherrer à détecteur courbe INEL CPS 120

Le porte échantillon possède deux mouvements de rotation et un mouvement de translation. L'une de ces rotations permet de régler l'angle d'incidence α du faisceau tandis que l'autre, contrôlée par un moteur, fait tourner l'échantillon pendant l'acquisition autour d'un axe perpendiculaire à sa surface, assurant ainsi une répartition aléatoire de l'orientation des cristallites. Quant au mouvement de translation, il permet de positionner

l'échantillon afin que sa surface intercepte le faisceau de rayons X incident sur l'axe de rotation du montage.

Les photons X diffractés dans un domaine angulaire 2θ d'environ 120° , sont enregistrés simultanément par le détecteur qui délivre alors un diagramme brut caractéristique de l'intensité diffractée reçue par chaque canal. Le diffractogramme final de l'intensité en fonction de l'angle de Bragg est obtenu après une calibration du détecteur. Dans notre cas, le $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ est utilisé comme matériau témoin dans ce domaine angulaire. Pour ce qui est du dosage quantitatif de la mullite, il a été réalisé par la méthode du standard interne (cf. annexe I). L'oxyde de nickel (NiO) sert de standard interne, car il présente deux raies très intenses, situées à $2,09 \text{ \AA}$ et $2,42 \text{ \AA}$, qui ne se superposent pas aux raies des matériaux étudiés. Pour l'obtention de diagrammes de diffraction bien résolus, un temps de pose de 15 h a été utilisé pour l'ensemble des échantillons analysés par ce dispositif.

II.2.3.2. Dispositif Bragg-Brentanno

Avec ce type de montage, il est possible de moduler le domaine angulaire à explorer tout en ajustant le pas et le temps de pose par pas afin d'avoir des raies de diffraction bien définies. Cet appareillage a été utilisé pour obtenir des informations complémentaires en ce qui concerne l'analyse qualitative (source Cu), mais aussi pour une analyse de la variation du vecteur de diffusion afin d'accéder à l'organisation atomique via les courbes PDF (Pair Distribution Function).

Ce dispositif fonctionne à focalisation approchée et la distance échantillon-détecteur reste constante quel que soit l'angle de diffraction θ . De ce fait, le lieu des points de focalisation est un cercle centré sur l'échantillon. Bien que chaque angle θ présente un cercle de focalisation de diamètre différent, ces cercles restent toujours tangents à l'échantillon et ont en commun un point S (Figure II.9).

Il existe deux types de diffractomètres permettant de faire varier l'angle θ entre le faisceau de rayons X incident et la surface de l'échantillon :

- les diffractomètres θ - θ , pour lesquels l'échantillon est fixe tandis que la source et le détecteur se déplacent simultanément en sens inverse sur un cercle goniométrique à la vitesse ω ;

- les diffractomètres θ - 2θ , au niveau desquels la source est fixe alors que l'échantillon tourne sur lui-même à la vitesse ω et le détecteur se déplace à la vitesse 2ω sur un cercle centré sur l'échantillon.

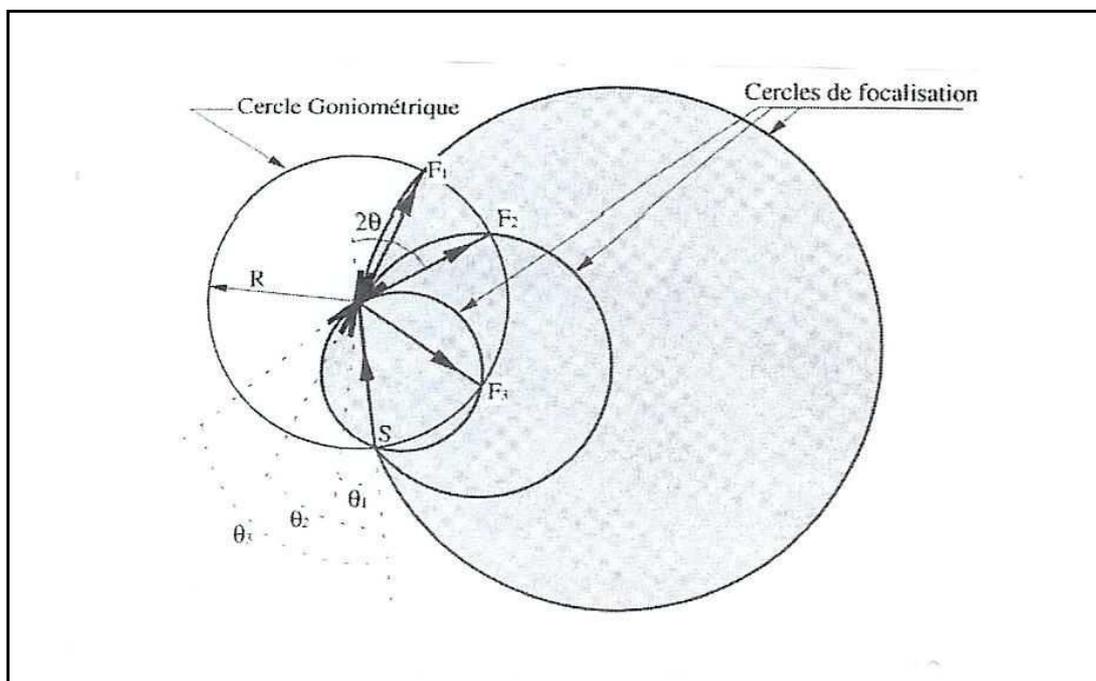


Figure II.9 : Schéma de principe des montages Bragg-Brentano.

Dans ce travail, le diffractomètre Bragg-Brentano de type θ - 2θ utilisé (Université de Limoges) est équipé d'un filtre de graphite et de fentes F_1 , F_2 et F_3 qui permettent de limiter la dispersion spectrale des faisceaux enregistrés par le détecteur (Figure II.10). Pour l'analyse qualitative, une anticathode en cuivre a été utilisée (raie $K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) tandis que pour l'étude de la partie diffuse du rayonnement (à voir au chapitre V), c'est une anticathode molybdène (raie $K_{\alpha 1} = 0,707 \text{ \AA}$) sur un montage θ - θ (Université de Montpellier) qui a servi. Suivant l'information désirée, les réglages de l'acquisition ont été convenablement adaptés. Il faut préciser que dans ces montages, le volume irradié est constant tandis que la profondeur d'analyse varie avec l'angle de diffraction, d'où l'intérêt d'avoir des échantillons les plus homogènes possible. Pour cela il est parfois nécessaire d'effectuer un broyage fin préalablement à l'analyse.

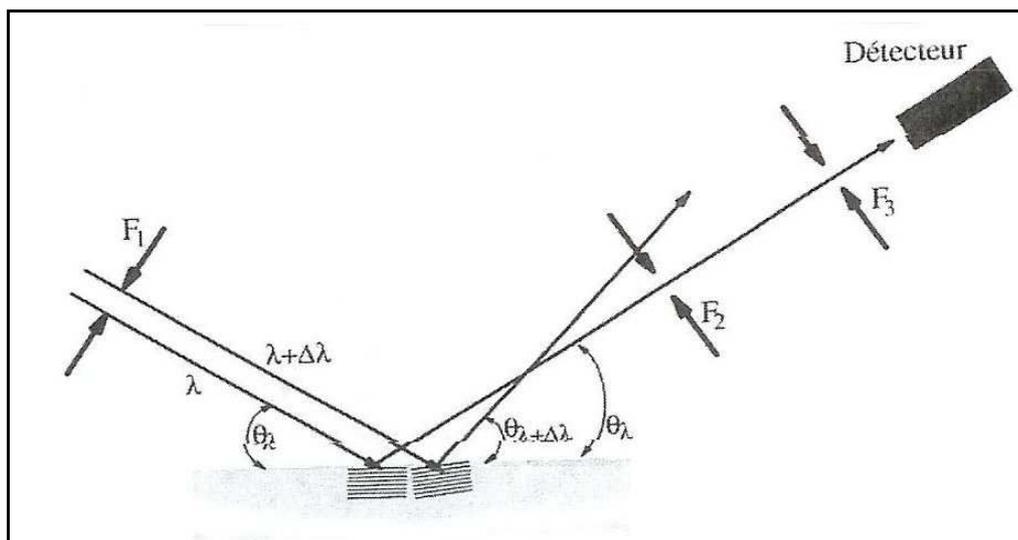


Figure II.10 : Représentation schématique du rôle des fentes pour le montage Bragg-Brentanno.

II.2.4. Microscopie électronique

II.2.4.1. MEB – EDS

Les observations microscopiques ont été faites avec deux microscopes électroniques, un appareil Hitachi 2500 et un appareil STEREOSCAN 260 de Leica-Cambridge Instruments équipé d'un détecteur PGT Prism pour la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS). Les échantillons sont observés sous forme de poudre ou sous forme massive. Dans ce dernier cas, des fractures ont été analysées pour suivre l'évolution de la morphologie des plaquettes de phyllosilicate avec le frittage, ainsi que des surfaces polies pour la microstructure et l'analyse chimique qualitative locale (EDS). Compte tenu du caractère isolant de nos échantillons, ils ont été rendus conducteurs par le dépôt d'une fine couche d'or-palladium, préalablement à l'observation. La tension de travail utilisée est comprise entre 15 et 30 kV suivant le grandissement désiré.

II.2.4.2. MET

Les résultats obtenus ici, sont complémentaires de ceux issus de l'analyse par diffraction des rayons X. Les observations et les diffractions d'électrons ont été faites sur des poudres et des lames minces. La préparation de ces lames est beaucoup plus rigoureuse que celle des suspensions de poudres. Elle débute par la réduction de l'épaisseur de

l'échantillon par polissage jusqu'à atteindre une valeur inférieure à 100 μm , par la suite, l'échantillon est attaqué par un faisceau d'argon afin d'obtenir un creux au centre de l'échantillon ; enfin, la lame est collée sur une grille de carbone et étuvée avant observation. Quant à la préparation des poudres, elle se résume au dépôt d'une fine gouttelette de suspension très diluée, sur la grille de carbone. L'observation de l'échantillon ainsi préparé se fait après étuvage.

Les échantillons sont alors analysés dans un appareil JEOL sous une tension de 200 kV. Les diagrammes de diffraction électroniques ont été faits par sélection d'aire avec une longueur de caméra de 100 mm.

II.2.5. Surface spécifique

Nos mesures ont été faites par adsorption d'azote à l'aide d'un appareil Flowsorb II 2300 de Micromeritics. Avant toute mesure de surface spécifique, l'échantillon subit un dégazage à 200°C sous azote pendant 4h afin de désorber les espèces en surface des particules.

Lorsque l'isotherme est réalisée avec de l'azote à 77 K comme c'est le cas dans cette étude, l'encombrement est pris égal à 16,2 \AA^2 et la surface spécifique de l'échantillon calculée par la méthode BET est donnée par la relation :

$$S_{BET} = 4,35 V_m \quad (II.1)$$

S en m^2/g et V_m en cm^3/g .

II.2.6. Porosimétrie

Les mesures de porosimétrie mercure ont été réalisées au CTTC (Centre de Transfert de Technologie en Céramiques) de Limoges à l'aide d'un appareil AutoPore II 9220 V3.05 de Micromeritics. Un balayage en pression a été effectué de 1 bar à 4000 bars, ce qui correspond à une plage de taille de pores comprise entre 300 μm et 0,03 μm . La valeur de l'angle de contact choisi est égale à 140° (matériaux céramiques en général) et la tension de surface du mercure utilisée est de 0,485 N/m. La détermination de la taille des pores se fait en utilisant la relation de Washburn déjà présentée au chapitre I (I.3.3.1).

II.2.7. Dilatométrie : étude du frittage

Deux dilatomètres ont été utilisés pour faire ces mesures :

- un dilatomètre ADAMEL DI24 sur lequel on peut régler la charge de la tige sur l'échantillon afin de réaliser du frittage sous charge (contraint) ;
- un dilatomètre optique MISURA 3.32⁴ équipé de deux caméras et avec lequel les frittages non contraints ou libres sont réalisés.

II.2.7.1. Dilatomètre classique à tige poussoir horizontale (DI24)

Cet appareil permet de travailler avec des échantillons aussi bien cylindriques que parallélépipédiques ayant au plus une longueur de 20 mm et des surfaces de contact bien planes et parallèles. Le principe de fonctionnement consiste en l'enregistrement des variations dimensionnelles longitudinales d'échantillons en fonction de la température mesurée au plus près des échantillons par un thermocouple. La contrainte majeure pour l'utilisation de ce montage consiste en l'application d'une charge réglable (quelques newtons) sur l'échantillon afin de compenser son retrait. En effet, il faut toujours que l'échantillon soit en contact avec cette tige-poussoir pendant le traitement imposé sans pour autant subir un fluage sous l'effet de la contrainte. Compte tenu de la faible granulométrie de nos poudres, les mesures dilatométriques ont été faites avec une longueur initiale de 5 mm. Seules quatre vitesses de montée en température (3, 5, 8 et 10 °C/mn) ont pu être testées en raison des caractéristiques de cet appareil. Les mesures sont effectuées sous air et les courbes obtenues sont corrigées de la dilatation des pièces d'alumine préalablement mesurée avec un échantillon témoin d'alumine. Après correction, la précision est de $\pm 0,25 \mu\text{m}$ pour le déplacement de la tige-poussoir.

Dans le cadre de l'étude en isotherme, des paliers de 4h ont été réalisés à chaque fois dans le domaine de retrait purement lié au frittage.

II.2.7.2. Le dilatomètre optique

Le dispositif utilisé à cet effet est un dilatomètre optique Misura 3.32. Comme le montre la Figure II.11, il est constitué d'un four tubulaire pouvant atteindre jusqu'à 1600°C et au sein duquel l'échantillon est introduit verticalement, ainsi que de deux caméras de haute résolution ($< 1 \mu\text{m}$). Cet ensemble est relié à un ordinateur équipé d'un logiciel pour l'acquisition et le traitement des données. La caméra fixe sert à visualiser le haut de

l'échantillon tandis que l'autre, de hauteur modulable permet de visualiser la base de l'échantillon. C'est ainsi que le principe de la mesure dilatométrique consiste ici à reporter par le biais des caméras la variation de la hauteur de l'échantillon par rapport à la hauteur initiale. L'obtention de résultats pertinents nécessite une attention particulière lors de l'étape de préparation de l'échantillon. En effet, il est important d'utiliser le même procédé d'élaboration et de travailler sous des conditions identiques de pression et d'atmosphère. Il est recommandé de travailler avec des échantillons parallélépipédiques de 15 mm de hauteur et de section 5 mm x 5 mm afin d'optimiser la précision de la mesure. Il est possible de travailler avec des formes cylindriques ou pyramidales, cependant la hauteur doit être comprise entre 12 et 15 mm. En dessous de 12 mm, la précision est très faible ($> 1/12000$) et au delà de 15 mm, l'échantillon ne peut rentrer dans le four. De plus, la base de l'échantillon doit être bien plane tandis qu'au niveau de la bordure supérieure, il faut effectuer un chanfrein pour la rendre anguleuse et vive. Ainsi, le zoom et la mise au point des caméras se feront plus aisément. Il faut noter qu'avec ce dispositif c'est le frittage libre (sans contrainte) qui est étudié.

Thermocouple + porte-échantillon.

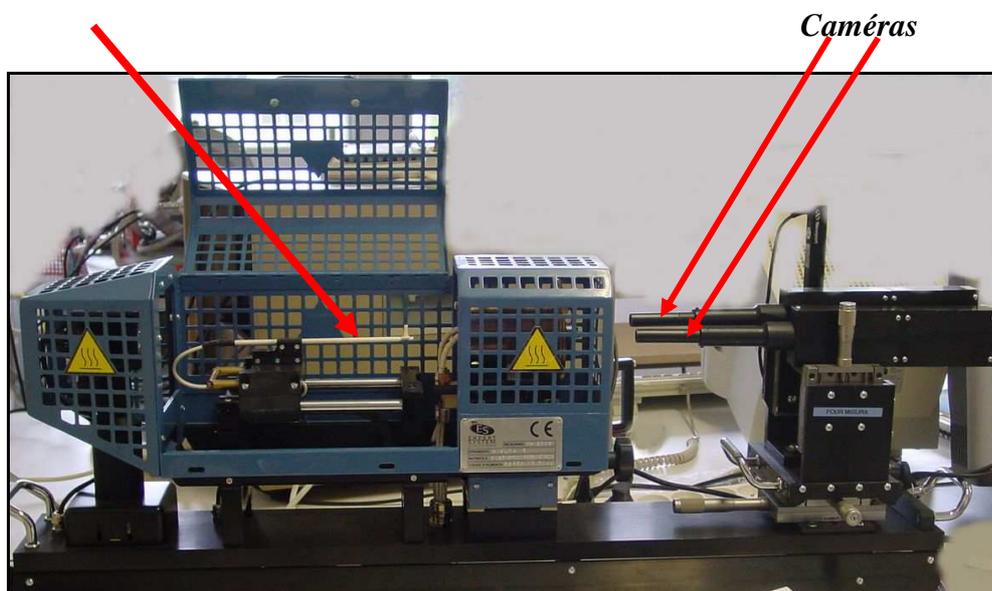


Figure II.11 : Dilatomètre optique Misura 3.32.

Par rapport aux dilatomètres classiques, ce dilatomètre optique présente deux avantages majeurs :

- la mesure du retrait absolu ou relatif est directe et ne nécessite pas une correction préalable par des courbes d'étalonnages,
- le cycle thermique peut utiliser des vitesses de montée en températures allant de 3 à 80°C/mn, permettent ainsi de travailler dans des conditions proches de celles utilisées en industrie céramique (frittage classique et frittage rapide).

Pour notre étude, six vitesses de montée en température ont été utilisées : 3, 5, 8, 10, 15 et 20°C/mn. Des mesures en isothermes ont également été faites avec des temps de paliers de 4h comme précédemment.

II.3. Conclusion

Les matières premières utilisées pour cette étude sont d'une pureté élevée et sont parfaitement cristallisées comme l'ont montré leurs caractérisations chimiques et minéralogiques. Le kaolin kga-1b qui comporte près de 96% en masse de kaolinite présente comme impureté majeure du TiO_2 à un taux de 1,4% en masse. Le mica-muscovite de Bihar quant à lui présente très peu d'impuretés puisqu'il est constitué d'environ 98,5% en masse de muscovite. Par contre, les disques de muscovite fournis par la société SCIENTEC ont une teneur en minéral muscovite (92% en masse) plus faible et présentent une teneur élevée en Na_2O (3,5% en masse).

L'ensemble des techniques de caractérisations décrites dans ce chapitre va nous permettre de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans les principales transformations structurales et microstructurales des associations kaolinite-muscovite. Bien qu'il ne soit pas toujours évident de coordonner les résultats obtenus, nous nous y sommes employés de façon aussi rigoureuse que possible afin de parvenir à des conclusions pertinentes. Les démarches suivies et les données résultantes font l'objet des quatre chapitres suivants.

Références bibliographiques

¹ PRUETT R.J. AND WEBB H.L., "Sampling and analysis of Kga-1B well-crystallized kaolin source clay.," Clays and Clay Minerals, 1993, Vol 41, N°4, pp 514 - 519.

² RICHARDSON M.J. AND CHARLESLEY E.L., "Calibration and standardisation in DSC," in BROWN M.E. Ed. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 1 : Principles and practice., Amsterdam : Elsevier, 1998, pp 547 - 575.

³ MASSON O., GUINEBRETIERE R. AND DAUGER A., "Reflexion asymmetric powder diffraction with flat plate sample using a curved position sensitive detector (INEL CPS 120).," Journal of Applied Crystallography, 1996, Vol 29, pp 540 -546.

⁴ EXPERT SYSTEM/MODERNA, "The heating microscope "Misura 3" : a completely updating instrument with a dilatometric resolution.," International Ceramics Journal, Octobre 1999, pp 161 - 162.

III. Simulation des sections reliant les points eutectique (985°C) et péritectique (1140°C) ternaires au point de composition de la mullite dans le système ternaire SiO₂-Al₂O₃-K₂O

III.1. Contexte bibliographique de l'étude

Les céramiques de grande diffusion sont très souvent élaborées à partir d'une formulation adéquate comportant des matières premières plastiques (minéraux argileux) et non plastiques (quartz, feldspath). Ces produits sont hétérogènes, principalement à l'échelle de la taille des grains. Ces hétérogénéités sont liées à la nature chimique et à la structure particulière des minéraux constitutifs, mais aussi à la variété de morphologie des phyllosilicates et des grains anguleux des minéraux non argileux après broyage.

En dépit du caractère hétérogène de ces céramiques, leurs transformations thermiques lors de la cuisson sont globalement schématisées sur le diagramme ternaire SiO₂-Al₂O₃-K₂O élaborée par Osborn et al¹. Il apparaît que seulement un tiers de la surface de ce diagramme a été étudié, notamment la région riche en silice avec de faibles teneurs en alumine et en oxyde de potassium. Par conséquent, la zone correspondante aux compositions de céramiques² telles que les porcelaines ou les produits vitrifiés, est dans un domaine peu étudié. Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés sur divers systèmes binaires et pseudo-binaires pour compléter ce diagramme. En particulier, le binaire K₂O-Al₂O₃ est encore à compléter. La structure de quelques phases a été étudiée, principalement celle du composé KAlO₂ qui présente des transformations structurales particulières avec la température³. Un aspect du binaire KAlO₂-Al₂O₃ a été proposé à partir de résultats expérimentaux⁴. Une autre étude^{5,6} réalisée sur le pseudo-binaire KAlO₂-KAlSiO₄ a révélé la présence de phases type cristobalite ainsi que l'existence de solutions solides comportant jusqu'à 0,25 % en mol de SiO₂. Dans la région pauvre en alumine, quelques pseudo-binaires ont également été étudiés, entre autres : la jonction K₂O.2SiO₂-K₂O.Al₂O₃.2SiO₂, les systèmes K₂O.2SiO₂-K₂O.Al₂O₃.4SiO₂ (leucite) et

Chapitre III. Simulation des sections reliant les points eutectique (985°C) et péritectique (1140°C) ternaires au point de composition de la mullite dans le système ternaire SiO₂-Al₂O₃-K₂O

K₂O.4SiO₂-K₂O.Al₂O₃.6SiO₂ (Orthoclase)⁷. Des recherches ont aussi porté sur la section⁸ KAlO₂-SiO₂, il reste néanmoins quelques incertitudes représentées par les pointillés proche du point eutectique ternaire. Cette coupe est assez proche de la ligne de co-dépôt (univariante) entre l'eutectique ternaire à 985°C et le péritectique à 1140°C.

Dans la zone riche en alumine et en silice, seuls les systèmes Al₂O₃-K₂O.Al₂O₃.2SiO₂ et Al₂O₃-K₂O.Al₂O₃.4SiO₂ ont été étudiés⁷. La partie inférieure du pseudo-binaire KAlO₂-SiO₂ a également fait l'objet d'une étude concernant les phases comportant des taux de 35 à 100% en mole de KAlO₂ par Cook et al⁹. Dans cette zone, à cause des caractéristiques structurales particulières des composés, les études ont conduit à la construction partielle du diagramme de phase et à la délimitation des domaines de solutions solides

Les données thermodynamiques des pôles du diagramme ternaire sont bien connues et des données relatives à certains composés définis du diagramme ont aussi été publiées. A partir de ces données, la simulation de quelques portions de ce diagramme a pu être réalisée, notamment dans le cas des deux systèmes binaires SiO₂-Al₂O₃ et SiO₂-K₂O. Les résultats obtenus pour le diagramme binaire SiO₂-Al₂O₃ par Ericksson et Pelton¹⁰ ont donné lieu à de nombreuses critiques et par la suite d'autres travaux¹¹ ont délimité la zone d'immiscibilité. Certains de ces travaux utilisent les équations conventionnelles de la thermodynamique mais en utilisant des paramètres thermodynamiques issus de simulations MD (Molecular Dynamic). Cependant une autre approche a été adoptée pour les calculs thermodynamiques du système SiO₂-Al₂O₃, basée sur l'utilisation d'une série de données du liquidus¹². Une autre étude¹³ a permis d'obtenir des données thermodynamiques pour l'ensemble du système (conditions métastables) et de simuler le liquidus, la zone d'immiscibilité ainsi que les solutions issues d'un mélange d'oxydes.

Le système SiO₂-K₂O a également été beaucoup étudié. La première étude expérimentale fut menée par Kracek et al¹⁴ et les données thermodynamiques calculées sont fournies par Kim et al¹⁵ ainsi que par Wu et al¹⁶. Ces derniers ont utilisé un modèle quasi-chimique modifié pour représenter l'enthalpie libre des phases fondues. Une approche différente a été publiée récemment par Forsberg¹⁷, qui ne prend en compte que SiO₂ et un composé intermédiaire pour la phase liquide, afin de limiter le nombre de paramètres expérimentaux nécessaires aux calculs.

Chapitre III. Simulation des sections reliant les points eutectique (985°C) et péritectique (1140°C) ternaires au point de composition de la mullite dans le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$

Très récemment, Chartrand et Pelton¹⁸ ont proposé une modélisation de la zone riche en silice du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$. C'est aussi un modèle de type quasi-chimique qui a été utilisé dans lequel la compensation de la charge des ions AlO_4^- se fait par les ions K^+ environnants. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

L'approche proposée dans notre cas consiste à fournir des résultats expérimentaux dans la région indiquée sur le diagramme ternaire de la Figure III.1, dans le domaine de composition des céramiques de grande diffusion.

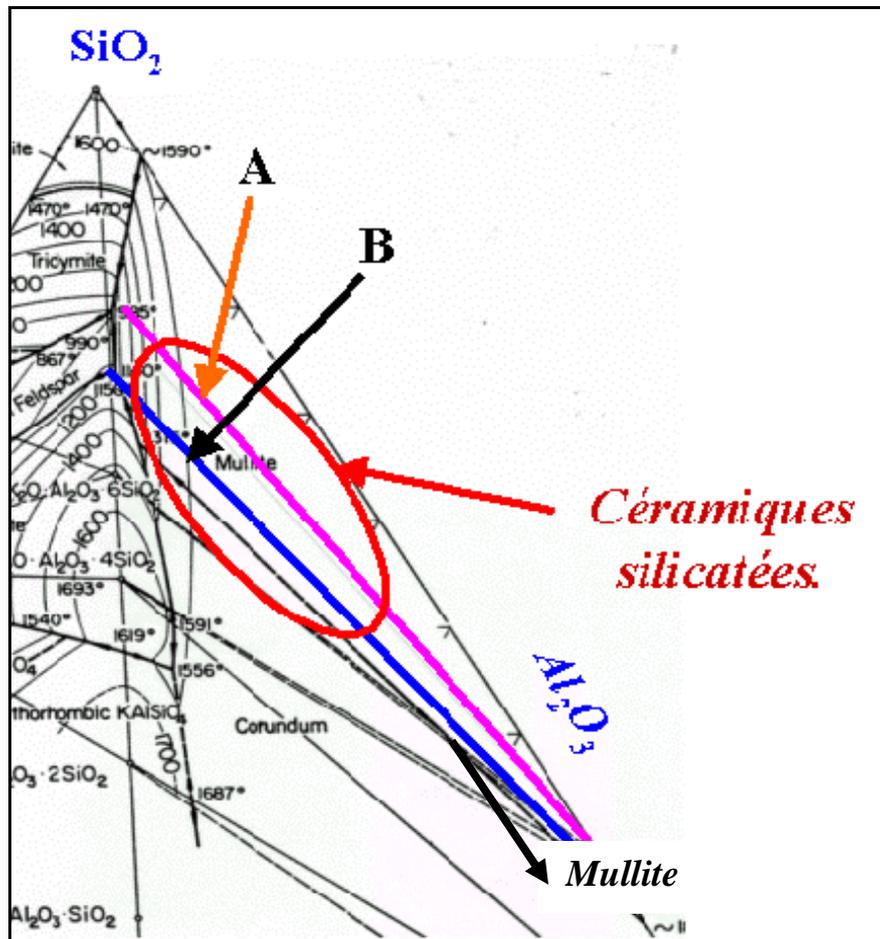


Figure III.1 : Zones étudiées du diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$.

Ces compositions semblent être principalement dans la zone de dépôt de la mullite, malgré le fait que les limites entre les zones de dépôts de l'alumine et de la mullite ne soient pas clairement définies. A l'équilibre, le refroidissement de ces produits conduit à la

composition de l'eutectique ternaire à 985°C. L'étude expérimentale de la zone de ces céramiques a été faite dans deux sections. Celle qui relie le pôle de la mullite à l'eutectique à 985°C (Section A de la Figure III.1), mais ces compositions peuvent s'écarter de cette droite idéale, et pour des teneurs plus importantes en K_2O , la composition chimique globale de ces matériaux peut favoriser l'apparition d'un premier liquide vers 1140°C, ce qui a été observé dans certains cas¹⁹. C'est ainsi qu'une étude a également été faite sur la section qui relie le pôle de la mullite au point péritectique (droite B sur la Figure III.1).

Par la suite, une simulation est proposée pour l'étude de ces sections, en utilisant une approche thermodynamique qui relie l'enthalpie libre des différentes phases. Enfin, l'excès d'enthalpie libre de la phase liquide est exprimée sous forme de paramètres d'interaction calculés à partir des données expérimentales du liquidus.

III.2. Procédure expérimentale

Les échantillons utilisés ont été élaborés par voie sol-gel afin d'obtenir des mélanges aussi homogènes que possible. Le propan-1-ol a été utilisé comme solvant tandis que les précurseurs d'alumine, de silice et d'oxyde de potassium sont respectivement le nitrate d'aluminium nona-hydraté, le tétraéthylorthosilicate (TEOS) et le nitrate de potassium. Les quantités adéquates de nitrates sont d'abord dissoutes sous agitation dans le propanol, ensuite le TEOS est rajouté toujours sous agitation suivi de l'ajout d'un mélange eau-acide acétique. Enfin, la gélification de la solution limpide finale se fait progressivement à 60°C. La synthèse a été réalisée dans ces conditions (rapport eau/ acide de 0,4) afin d'éviter une ségrégation de cations et de favoriser l'hydrolyse des précurseurs métalliques les moins réactifs²⁰ et obtenir ainsi des gels dits monophasiques. Les gels translucides obtenus sont séchés à 150°C pendant 6h, puis calcinés à 800°C pendant 10 h pour éliminer les organiques et les nitrates résiduels. A ce niveau, une analyse chimique par ICP-AES après mise en solution en voie liquide est effectuée afin de contrôler si les compositions des différents échantillons sont identiques aux formulations sélectionnées. Les compositions situées aux extrémités de la section verticale A sont celles de la mullite et d'un silicate de potassium ($0,079\text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$). Le long de la droite située dans la zone riche en mullite, sept compositions ont été étudiées à différentes températures. Ces dernières sont consignées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Compositions des échantillons (% mol) élaborés par voie sol-gel sur la section A.

Références	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	K₂O (%)	Mullite (%)
Mullite	28,2	71,8	-	100
A1	69,62	26,2	4,18	44
A2	73,43	21,63	4,94	36,6
A3	76,14	17,95	5,91	29,6
A4	79,48	14,72	5,79	24,2
A5	82,44	11,07	6,49	18,3
A7	86,72	6,71	6,57	10,35

Les poudres ainsi obtenues sont soumises à différents traitements qui serviront à réaliser la modélisation. Les analyses par diffraction de rayons X ont été conduites à l'aide d'un montage Bragg-Brentano Siemens D5000 de type θ - θ qui utilise la raie K _{α 1} du cuivre. Les diagrammes de Rayons X ont été réalisés dans un domaine angulaire 2θ compris entre 3° et 45° avec un pas de 0,03° (2θ) et un temps de pose de 15 secondes par pas ; permettant ainsi d'identifier les phases cristallines présentes dans chaque domaine de température.

Parallèlement à cette étude, des analyses thermiques différentielles ont été faites jusqu'à 1500 ou 1700°C grâce à un appareil Setsys de SETARAM équipé d'une tête DSC-ATD 1500°C ou 1750°C. Les vitesses d'échauffement utilisées varient entre 3 et 10°C/mn.

L'association de ces deux techniques de caractérisation va permettre de déterminer les températures de fusion des différents échantillons. Les calcinations ont toutes été réalisées sur des échantillons contenus dans des creusets en alumine (Four électrique) et de platine (ATD-ATG) scellés afin d'éviter la volatilisation du potassium. Pour ce qui est de la caractérisation des phases cristallines à l'équilibre, le cycle thermique imposé consiste à monter au delà de la température de fusion de l'échantillon (elle varie de 1000 à 1750°C) pendant 2h puis redescendre à la température désirée et s'y maintenir pendant un temps assez long pour approcher la situation la plus stable. A la fin de ce palier, une trempe à l'air est effectuée afin de figer l'état final obtenu.

Après ces expérimentations, les résultats obtenus sont exploités avec un modèle thermodynamique, qui sera décrit dans le paragraphe suivant, pour modéliser les courbes d'enthalpies libres-composition ainsi que les courbes de liquidus.

III.3. Description de la méthode de modélisation thermodynamique utilisée

L'enthalpie libre d'un système binaire à l'état α peut s'exprimer suivant la relation :

$$G_m^\alpha = y^\circ G_a^\alpha + x^\circ G_b^\alpha + RT(y \ln y + x \ln x) + G_{ab}^E \quad (III.1)$$

Où x et y sont respectivement les fractions molaires des composants a et b du système. $^\circ G_a^\alpha$ et $^\circ G_b^\alpha$ représentent respectivement les enthalpies libres standard des composants a et b à l'état α , solide ou liquide. G_{ab}^E représente l'excès d'enthalpie libre du système binaire, qui permet de quantifier l'écart du comportement du système par rapport au comportement d'un mélange idéal. Ainsi, si l'excès d'enthalpie libre est négatif, la fonction enthalpie libre – composition présente toujours une concavité vers le haut. Par contre si cette grandeur est positive, la courbe enthalpie libre – composition peut développer une concavité vers le bas à basse température, traduisant ainsi l'existence d'une séparation de phase.

Afin de palier aux difficultés pour la détermination des excès d'énergie libre des mélanges, une représentation spécifique peut être employée, en utilisant une forme polynomiale des fractions molaires x et y des constituants. Dans le cas particulier de la procédure de Redlich-Kister, l'expression polynomiale s'écrit en fonction des variables de composition $(y-x)^{21}$. Il a été montré que ce type d'expression permet d'obtenir des solutions numériques satisfaisantes pour les composés silicatés²² et pour les liquides de silicates²³.

Lorsque le développement polynomial est limité au premier ordre, G_{ab}^E s'écrit comme suit :

$$G_{ab}^E = xy(h_0 + h_1(y - x)) \quad (III.2)$$

Où h_0 et h_1 sont des paramètres empiriques d'interaction.

Pour un mélange d'oxydes, il y a une déviation significative par rapport au comportement d'un mélange idéal, due aux diverses configurations possibles des cations qui peuvent être adoptées dans les structures complexes de ce type de matériaux. Par exemple, dans le système SiO₂-Al₂O₃-K₂O, la coordinence des ions Al³⁺ peut passer de six à quatre suivant la teneur en ions K⁺. De ce fait, un modèle de régression multilinéaire simple peut être appliqué, celui-ci utilise des coefficients d'interaction dont l'expression en fonction de la température est :

$$h_0 = A_{0,1} + A_{0,2}T \quad \text{et} \quad h_I = A_{1,1} + A_{1,2}T \quad (\text{III.3})$$

Les enthalpies libres molaires partielles des constituants a et b dans une phase α s'expriment respectivement suivant les relations (III.4) et (III.5). A la température de fusion, il existe un équilibre entre le liquide et le solide de chaque constituant pur ; ceci s'exprime par des égalités (relation (III.6)) entre les énergies molaires partielles de Gibbs de chacun des constituants dans les phases solides et le liquide.

$$\bar{G}_a^\alpha = G_m^\alpha - x \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x} \quad (\text{III.4})$$

$$\bar{G}_b^\alpha = G_m^\alpha + (1-x) \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x} \quad (\text{III.5})$$

$$\bar{G}_a^l \Big|_{x_1} = \bar{G}_a^s \Big|_{x_2} \quad \text{et} \quad \bar{G}_b^l \Big|_{x_1} = \bar{G}_b^s \Big|_{x_2} \quad (\text{III.6})$$

x_1 et x_2 étant respectivement les proportions relatives à l'équilibre des phases solide (s) et liquide (l). Ces paramètres sont obtenus en utilisant la méthode de la tangente commune aux courbes d'enthalpie libre. Les points de tangence avec les courbes de la phase solide et de la phase liquide illustrent la relation (III.6). L'expression suivante est équivalente à la construction précédente pour le constituant "a" :

$$RT \ln x_a^l - RT \ln x_a^s + G_a^{E(l)} - G_a^{E(s)} = -\Delta G_{f(a)}^0 \quad (\text{III.7})$$

Où les excès d'énergies de Gibbs du constituant a en phase liquide $G_a^{E(l)}$ et en phase solide $G_a^{E(s)}$ sont liés à l'enthalpie libre standard molaire de fusion $\Delta G_{f(a)}^0$ et aux fractions molaires en phases liquide x_a^l et x_a^s . Car, pour la plupart des systèmes utilisés en céramiques, notamment les alumino-silicates alcalins, la solubilité entre les deux

constituants est nulle dans la phase solide. Ce comportement facilite la résolution des conditions d'équilibre entre la phase liquide et la phase solide puisque la composition de la phase solide à l'équilibre est connue.

Lorsque les états standards se rapportent aux phases solides des composés purs a et b, avec l'excès d'enthalpie libre exprimé suivant la relation (III.2), l'enthalpie libre de mélange de la phase liquide du système a-b se traduit par l'équation (III.8).

$$G_m^1 = y\Delta G_a^{s-1} + x\Delta G_b^{s-1} + RT(y \ln y + x \ln x) + xy[h_0 + h_1(y - x)] \quad (III.8)$$

Où ΔG_a^{s-1} et ΔG_b^{s-1} correspondent aux différences entre les enthalpies libres des phases solide et liquide des composés purs a et b respectivement.

La combinaison de cette relation (III.8) avec les relations (III.3) et (III.4) conduit aux expressions (III.9) et (III.10) des enthalpies libres molaires partielles des constituants a et b dans la phase liquide.

$$\bar{G}_a^1 = \Delta G_a^{s-1} + RT \ln(1-x) + x^2[h_0 + h_1(3-4x)] \quad (III.9)$$

$$\bar{G}_b^1 = \Delta G_b^{s-1} + RT \ln x + (1-x)^2[h_0 + h_1(1-4x)] \quad (III.10)$$

Avec x la fraction molaire de soluté.

Dans un système binaire simple à un eutectique, le long du liquidus riche en constituant b, le liquide est en équilibre avec la phase solide pure du composé b ; et comme la solubilité du constituant a dans la phase solide du constituant b est nulle, la relation (III.10) est alors égale à zéro ($x_a^s = 1$ et $G_a^{E(s)} = 0$).

$$\Delta G_b^{s-1} + RT \ln x + (1-x)^2[h_0 + h_1(1-4x)] = 0 \quad (III.11)$$

La réécriture de la relation (III.11) conduit à :

$$-(\Delta G_b^{s-1} + RT \ln x)/(1-x) = h_0(1-x) + h_1(1-x)(1-4x) \quad (III.12)$$

Ce qui revient à une expression du type :

$$Y = h_0 X_1 + h_1 X_2 \quad (III.13)$$

En posant :

$$Y = -(\Delta G_b^{s-1} + RT \ln x)/(1-x), \quad X_1 = (1-x) \quad \text{et} \quad X_2 = (1-x)(1-4x)$$

$$RT \ln x_a^1 + G_a^{E(1)} = -\Delta G_{f(a)}^0 \quad (III.14)$$

où $G_a^{E(1)}$ est représentée par l'expression polynomiale de l'équation (III.2).

La généralisation de l'équation (I.6) conduit à la forme¹⁵ suivante :

$$Z(\Delta G_{f(a)}^0, x, T) = h_0 X(x) + h_1 Y(x) \quad (III.15)$$

Dans cette relation, les paramètres empiriques h_0 et h_1 sont reliés à x et T à travers Y , X_1 et X_2 . La connaissance des données expérimentales de T en fonction de x pour le liquidus permet de calculer ces paramètres empiriques à l'aide d'une méthode de régression linéaire multiple.

Pour mener à bien ce calcul, les valeurs de ΔG_i^{s-1} des composés extrêmes sont indispensables. Ces données sont disponibles dans la littérature pour certains oxydes, ou peuvent être calculées à partir de l'enthalpie de fusion $\Delta H_{f(i)}^0$ et de la température de fusion T_{fi} , à travers l'équation (III.16) :

$$\Delta G_i^{s-1} = \Delta H_{f(i)}^0 \left(1 - \frac{T}{T_{fi}}\right) + \int_{T_{fi}}^T (c_{pi}^1 - c_{pi}^s) \left(1 - \frac{1}{T}\right) dT \quad (III.16)$$

Dans cette équation, c_{pi}^s et c_{pi}^1 représentent les capacités calorifiques du constituant i respectivement en phase solide et en phase liquide. En général, la variation d'enthalpie est faiblement influencée par la capacité calorifique, ce qui réduit l'équation (III.16) en une expression plus simple (relation (III.17)) :

$$\Delta G_i^{s-1} = \Delta H_{f(i)}^0 \left(1 - \frac{T}{T_{fi}}\right) \quad (III.17)$$

Les coefficients de Riedlich-Kister pouvant être calculés à partir des données sur le liquidus, il devient alors possible d'estimer l'existence d'une région d'immiscibilité. La

limite entre les régions spinodale et bimodale est déterminée en ajoutant les conditions suivantes :

$$\frac{\partial^2 G_m^1}{\partial x^2} = RT_c \left[\frac{1}{1-x_c} + \frac{1}{x_c} \right] - 2h_0 - 6(1-2x)h_1 = 0 \quad (III.18)$$

$$\frac{\partial^3 G_m^1}{\partial x^3} = RT_c \left[\frac{1}{(1-x_c)^2} - \frac{1}{x_c^2} \right] - 12h_1 = 0 \quad (III.19)$$

La relation (III.18) permet de délimiter le domaine de la spinode tandis que la relation (III.19) permet d'accéder aux coordonnées (T_c et x_c) du point critique (maximum) de la spinode. Deux autres conditions doivent être respectées au dessus du point critique d'après les équations de la relation (III.6), ce qui conduit à deux expressions supplémentaires (III.20) et (III.21) qui permettront la résolution du système d'équations à plusieurs inconnues.

$$RT \ln(1-x_1) + x_1^2 [h_0 + h_1(3-4x_1)] = RT \ln(1-x_2) + x_2^2 [h_0 + h_1(3-4x_2)] \quad (III.20)$$

$$RT \ln x_1 + (1-x_1)^2 [h_0 + h_1(1-4x_1)] = RT \ln x_2 + (1-x_2)^2 [h_0 + h_1(1-4x_2)] \quad (III.21)$$

Dans ces équations, x₁ et x₂ sont les compositions relatives au dessus de la lacune de miscibilité à une température T.

L'ensemble de cette méthodologie a été suivi pour calculer la position de la zone de séparation de phases.

III.4. Résultats et discussion

III.4.1. Section A : Point eutectique à 985°C – Mullite

III.4.1.1. Résultats expérimentaux

Les composés synthétisés par voie sol-gel restent amorphes après calcination à 800°C comme le montre la Figure III.2. Par la suite, le traitement thermique de ces échantillons à différentes températures suivant le protocole décrit au paragraphe III.2

Chapitre III. Simulation des sections reliant les points eutectique (985°C) et péritectique (1140°C) ternaires au point de composition de la mullite dans le système ternaire SiO₂-Al₂O₃-K₂O

conduit à la formation progressive de phases cristallines (Figure III.3). Ce sont principalement la mullite et la silice (cristobalite) conformément aux prévisions du diagramme de phase SiO₂-Al₂O₃-K₂O.

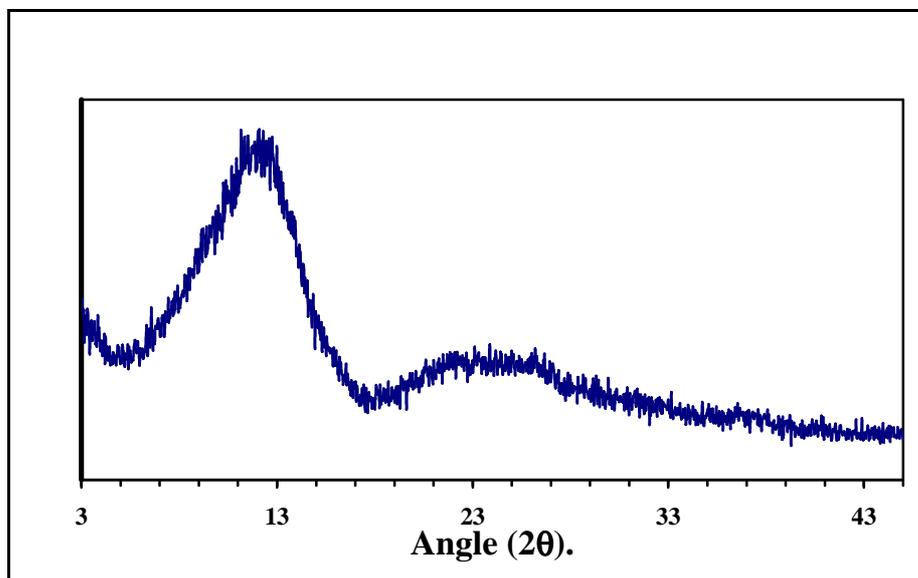


Figure III.2 : Diffractogramme aux rayons X d'un composé élaboré par voie sol-gel et calciné à 800°C.

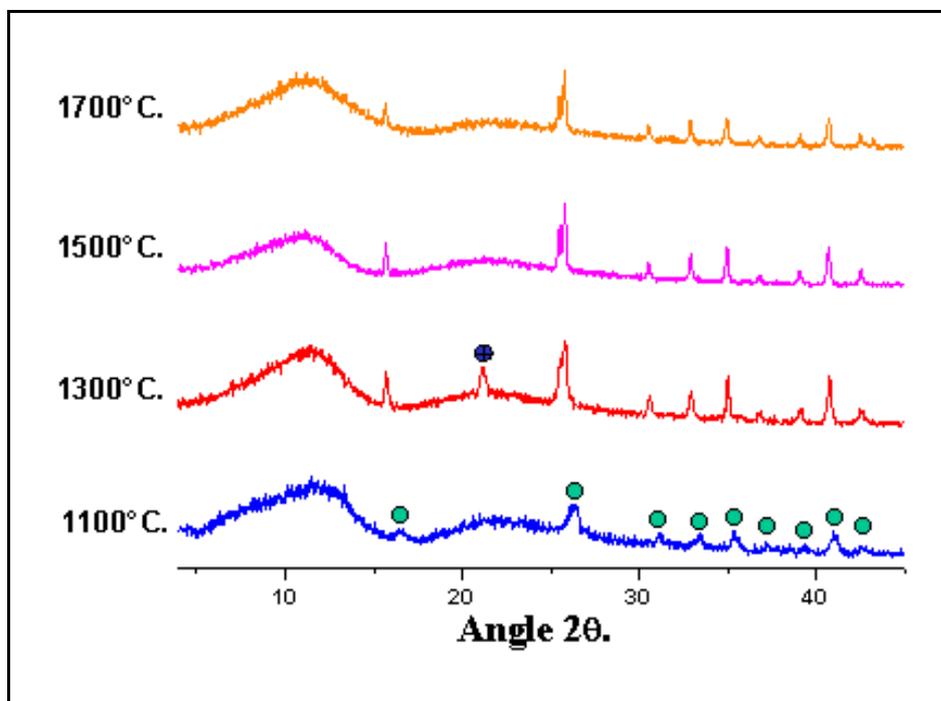


Figure III.3 : Evolution des diagrammes de diffraction X du composé A1 avec la température. ● = mullite ; ● = cristobalite.

Chapitre III. Simulation des sections reliant les points eutectique (985°C) et péritectique (1140°C) ternaires au point de composition de la mullite dans le système ternaire SiO₂-Al₂O₃-K₂O

Les températures de fusion, obtenues soit par ATD soit par calcination en four électrique associées à un contrôle par diffraction aux rayons X, sont présentées dans le Tableau III.2, ainsi que celle de la mullite²⁴. Ces données ont permis de réaliser le tracé expérimental de la coupe verticale de la section A. Il en résulte que le point eutectique est bien vérifié de façon expérimentale. Quant à l'allure de la courbe de liquidus, elle croît de manière très abrupte avec l'augmentation du taux de mullite pour des teneurs inférieures à 30% en mole de mullite. Au delà de cette teneur en mullite, la pente est moins accentuée et la température de fusion se rapproche progressivement de la température de fusion de la mullite au point de composition de la mullite. En dessous du liquidus, il y a coexistence de la mullite et du liquide, dont les proportions respectives peuvent être calculées en utilisant la règle des segments inverses. La forme particulière que présente le liquidus laisse supposer des quantités assez importantes de mullite en équilibre avec le liquide même pour des températures assez près du liquidus. Pour des températures inférieures au point eutectique à 985°C, il y a disparition du liquide et précipitation simultanée des composés mullite, cristobalite et orthose.

Tableau III.2 : Température de fusion (T_f) des compositions de la section A et de la mullite (Klug et al²⁴).

Références	Mullite	A1	A2	A3	A4	A5	A7
T_f (°C)	1890	1700	1650	1600	1458	1350	985

III.4.1.2. Simulation thermodynamique

La méthode de calcul décrite plus haut a été appliquée pour la section suivant la droite A. Les résultats obtenus sont en accord avec les données expérimentales comme le montre la Figure III.4. Les températures de fusion et les enthalpies de fusion des composés purs du système ternaire SiO₂-Al₂O₃-K₂O, utilisées pour effectuer les calculs sont présentées dans le Tableau III.3^{12,24,25}. Des valeurs similaires ont été obtenues pour la fusion de SiO₂ et sont présentées dans la base de données JANAF²⁶. Les paramètres d'interaction ainsi obtenus sont présentés dans le Tableau III.4. L'excès d'enthalpie libre (équation (III.2)) est positif à toutes les températures (Figure III.5) et augmente au fur et à

Chapitre III. Simulation des sections reliant les points eutectique (985°C) et péritectique (1140°C) ternaires au point de composition de la mullite dans le système ternaire SiO₂-Al₂O₃-K₂O

mesure que la température diminue. Cet écart positif par rapport à l'idéalité se traduit par la forme de la courbe de liquidus qui a un aspect sigmoïde accentué autour d'une teneur de 40% en mole de mullite. Ce comportement indique généralement une décroissance de la stabilité thermodynamique de ces compositions.

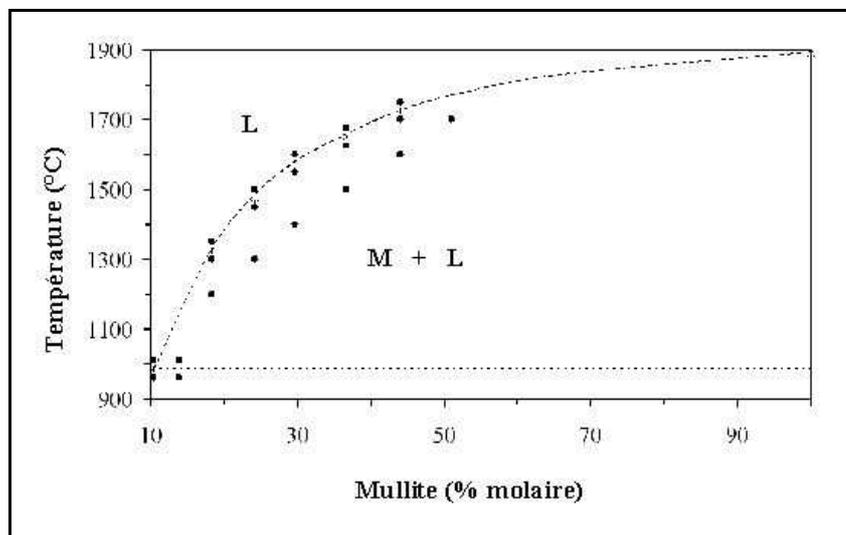


Figure III.4 : Points expérimentaux de la coupe verticale de la section A et phases détectées par diffraction de rayons X. M = mullite ; L = liquide.

Tableau III.3 : Températures et enthalpies de fusion des oxydes issues de la littérature.

Oxydes	T _f (°C)	ΔH _f (kJ/mol)
SiO ₂	1713	7,68 ²⁵
K ₂ O	707	28,47 ²⁵
2SiO ₂ .3Al ₂ O ₃	1890	38 ²⁴ ; 40,6 ¹²

Tableau III.4 : Paramètres d'interaction calculés pour l'expression de l'excès d'enthalpie libre

A _{0.1} (J mol ⁻¹)	A _{0.2} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	A _{1.1} (J mol ⁻¹)	A _{1.2} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
39 520	-9,781	-49 590	15,507

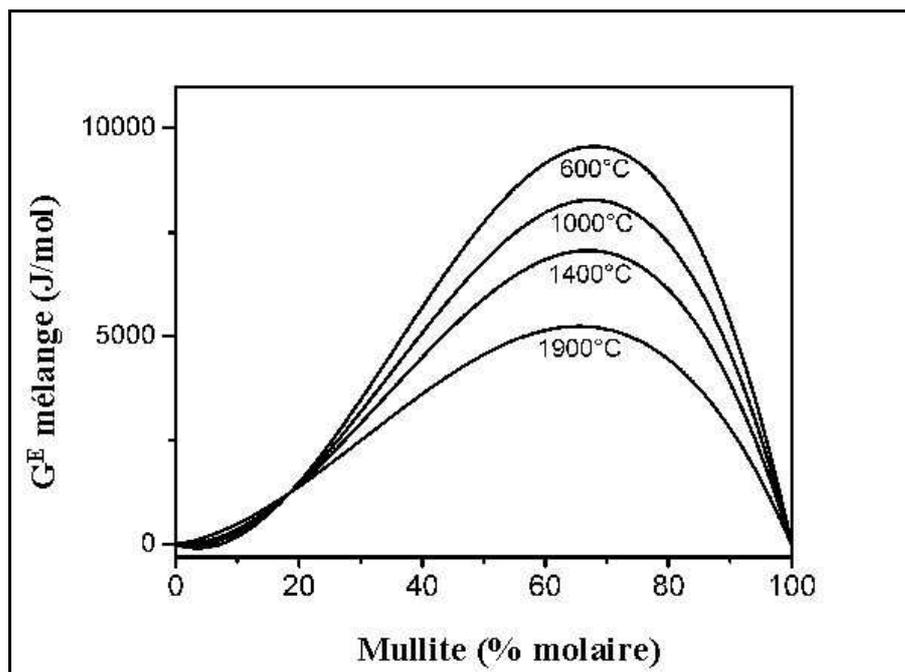


Figure III.5 : Evolution de l'excès d'enthalpie libre suivant le taux de mullite à différentes températures.

La variation d'enthalpie libre de mélange, calculée d'après l'équation (III.1) (p. 67) est présentée sur la Figure III.6. Ces calculs nécessitent la connaissance des températures et enthalpies de fusion des compositions situées aux extrémités de la section étudiée. De ce fait, les données du Tableau III.3 ont été utilisées pour la mullite tandis que pour le composé $0.079K_2O.SiO_2$, ces grandeurs ont été calculées d'après les données relatives à l'étude du binaire SiO₂-K₂O. Plus précisément, l'enthalpie de fusion a été considérée comme assez proche de celle de la silice qui est de 8 kJ/mol.

Les courbes de la Figure III.6 sont toujours négatives pour les hautes températures et présentent un minimum peu accentué aux compositions intermédiaires. En dessous de 1500°C, les valeurs de variations d'enthalpie libre des mélanges à l'état liquide (G_m^{liq}) augmentent de façon significative et deviennent positives à des températures inférieures à 985°C. Dans ce dernier cas, la forme de l'enthalpie libre des mélanges présente une concavité vers le bas et suggère l'existence de deux minima. Le tracé de la tangente entre ces deux minima permet de délimiter la zone où se produira une démixtion. Cependant, les points d'intersection de la tangente avec les minima ne peuvent pas être déterminés avec précision, ce qui rend incertain la détermination du domaine d'immiscibilité. On peut

néanmoins affirmer que cette zone de séparation de phases existe dans un large intervalle jusqu'à une température de 1400°C.

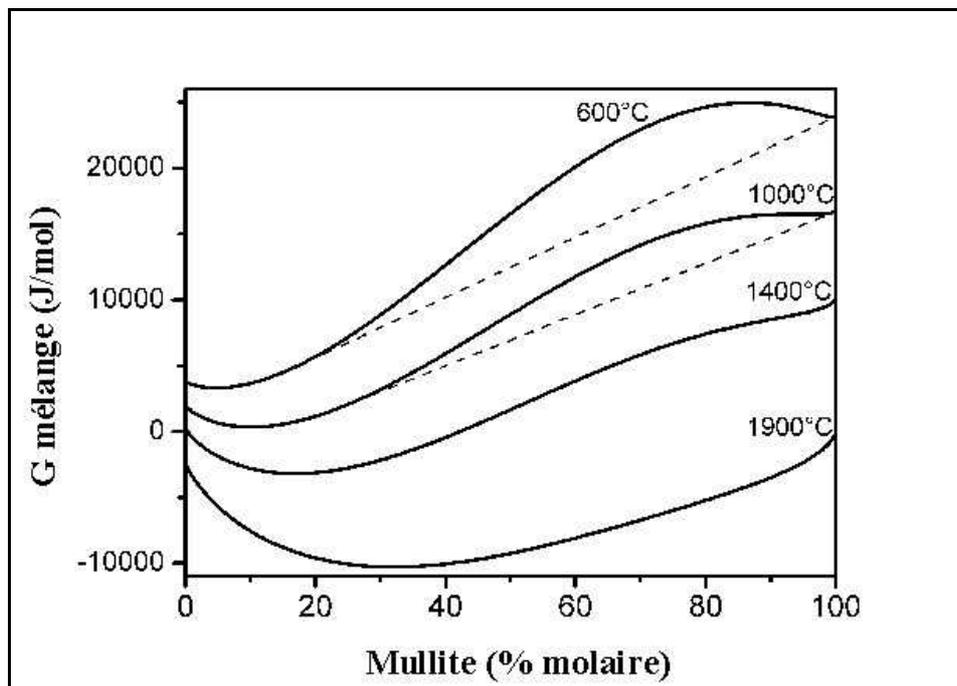


Figure III.6 : Evolution de l'enthalpie libre des mélanges avec la teneur en mullite pour la section A à différentes températures. Les traits interrompus représentent les tangentes communes pour les courbes comportant deux minima.

L'existence d'une zone de démixtion en dessous du liquidus a aussi été démontrée dans les diagrammes binaires SiO₂-Al₂O₃ et SiO₂-K₂O. Dans le cas de la section A, la température maximale a été évaluée à 1580°C (T_c) pour une teneur de 73% en mole de mullite (x_c). La zone probable d'immiscibilité est tracée sur la Figure III.7. Pour les taux de mullite les plus élevés, une corrélation peut être établie entre ce domaine de démixtion et la zone d'immiscibilité du système SiO₂-Al₂O₃ (Figure III.8), bien que différentes régions de démixtion, issues de diverses simulations, aient été proposées pour ce système dans la littérature. Toutes ces simulations effectuées indiquent une température maximale de séparation de phase légèrement supérieure à 1500°C, ce qui est en accord avec le domaine proposé pour la section A. L'ensemble de ces comportements semble former un volume d'immiscibilité qui s'étend largement dans le diagramme ternaire.

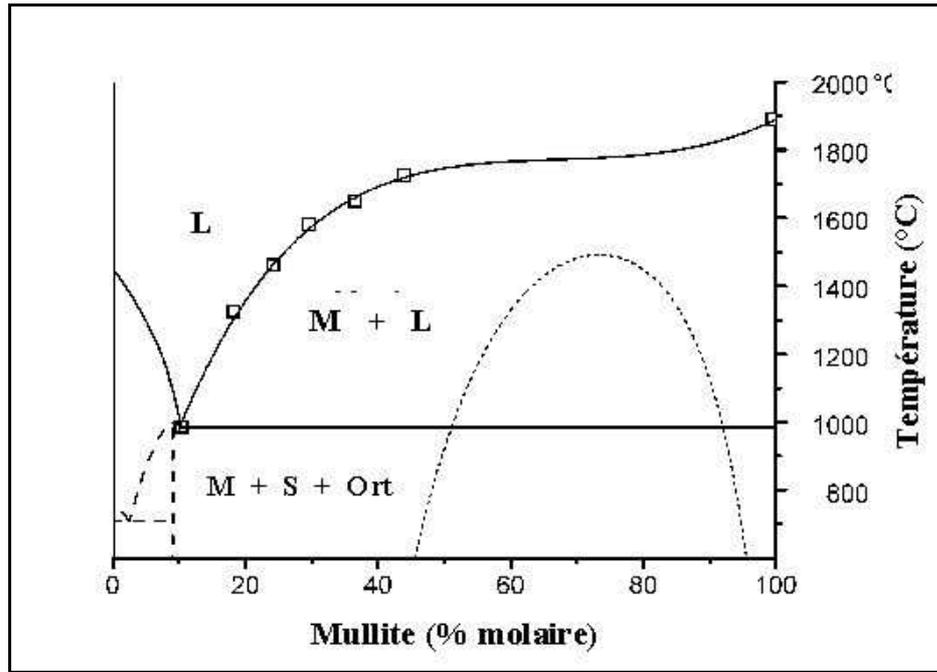


Figure III.7 : Tracé expérimental des points de la section A, simulation du liquidus dans la zone riche en mullite et représentation schématique de la lacune de miscibilité.

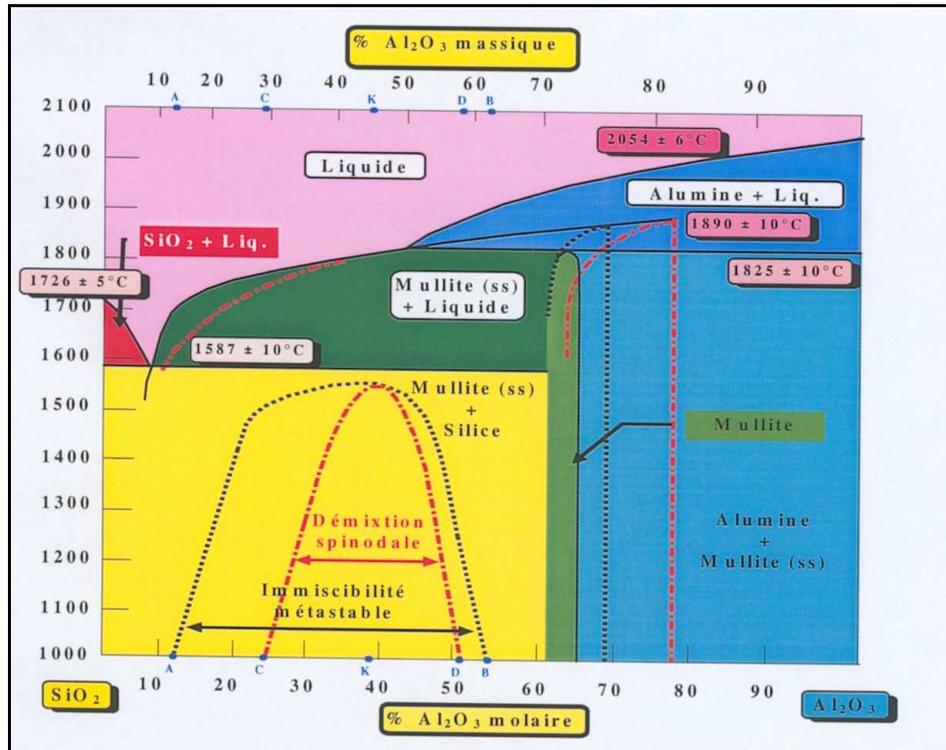


Figure III.8 : Domaine d'immiscibilité mis en évidence dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

III.4.2. Section B : Point péritectique à 1140°C – Mullite

Sur la ligne B, quatre compositions assez près du péritectique ternaire à 1140°C ont été étudiées. Les compositions de ces points ainsi que les données expérimentales obtenues sont reportées dans le Tableau III.5. Les phases détectées par diffraction des rayons X sont présentées sur la Figure III.9. Il a été vérifié que l'apparition du premier liquide se fait effectivement à 1140°C comme le prévoit le diagramme de phase pour ces compositions.

Tableau III.5 : Formulations (% mol) et températures de fusion des composés étudiés sur la droite B.

Références	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Mullite (%)	Tf (°C)
B1	75,4	17,3	7,3	29,09	1620
B2	80,4	11,7	7,8	19,31	1400
B3	81,2	10,5	8,3	17,71	1350
B4	82,4	9,2	8,3	15,30	1140

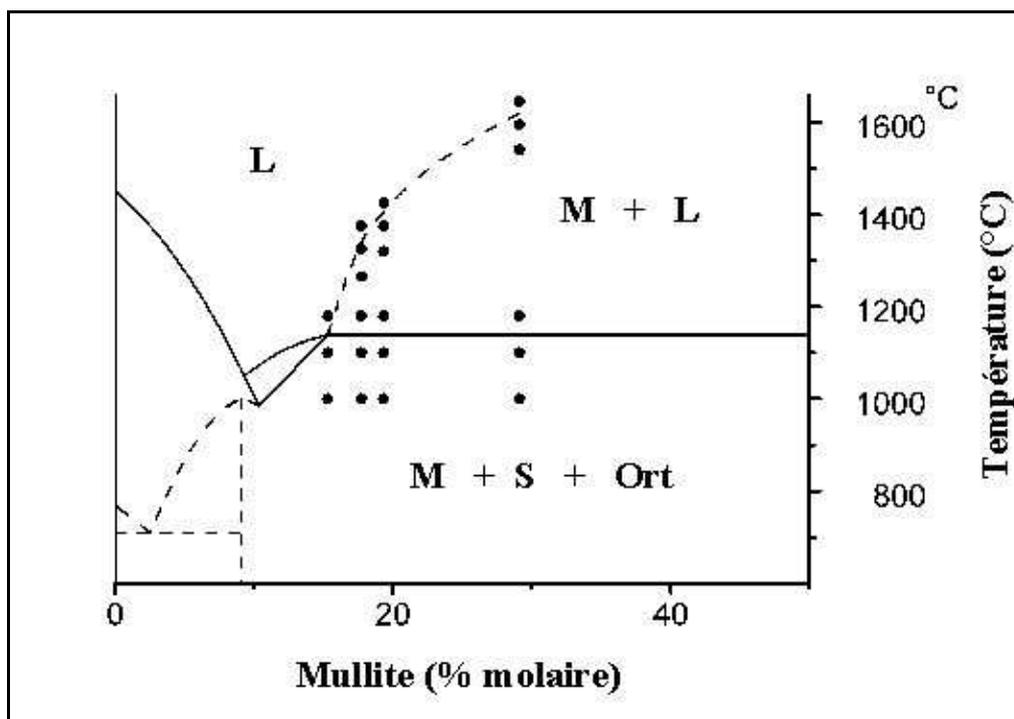


Figure III.9 : Tracé expérimental de la coupe verticale étudiée sur la section B et domaine d'existence des différentes phases cristallines détectées par diffraction aux rayons X. M = mullite ; S = silice ; Ort = orthose ; L =liquide.

III.5. Conclusion

L'étude expérimentale des phases suivant deux sections verticales du ternaire SiO₂-Al₂O₃-K₂O, indique une évolution rapide des températures de fusion des compositions comportant moins de 50% en mole de mullite. Pour les compositions proches du pôle de la mullite, la pente de la courbe de liquidus est très peu accentuée. Ce comportement favorise l'augmentation du taux de mullite dans le matériau, surtout aux températures élevées situées juste sous le liquidus. La simulation de la courbe de liquidus est bien en accord avec les résultats expérimentaux. Ce calcul met aussi en évidence l'existence d'une large zone d'immiscibilité qui peut être corrélée à celle présente dans le binaire SiO₂-Al₂O₃ autour du point de composition de la kaolinite (Figure III.8). Ce travail a permis de mieux comprendre le comportement global des céramiques de grande diffusion, notamment au voisinage des compositions situées près du péritectique ternaire à 1140°C. Nos résultats sont cohérents avec les données de la littérature, plus particulièrement en ce qui concerne la position et la température de ce point caractéristique.

Références bibliographiques

¹ OSBORN E.F. & MUAN A., "Phase equilibria diagrams of oxide systems.," The American Ceramic Society and The Edouard Orton Jr. Ceramic Foundation, 1960.

² CARTY W. & SENAPATI U., "Porcelain raw materials, processing, phase evolution and mechanical behaviour," Journal of the American Ceramic Society, 1998, Vol. 81, N°1, pp 3 – 20.

³ DE KROON A.P., SCHÄFFER G.W. & ALDINGER F., "Crystallography of potassium aluminates K₂O.Al₂O₃," Journal of Alloys and Compounds, 2001, N°314, pp 147-153.

⁴ MOYA J.S., CRIADO E. & DE AZA S., Journal of Materials Science, 1982, Vol. 17, N°8, pp 2213 - 2217.

⁵ ROTH R.S., Advanced Chemical Ser., 1980, N°186, pp 391 - 408.

⁶ HUSHEER S.L.G., THOMPSON J.G. & MELNITCHENKO A., "Cristobalite related phases in the KAlO₂-KAlSiO₄ system," Journal of Solid State Chemistry, 1999, N°147, pp 624 - 630.

Chapitre III. Simulation des sections reliant les points eutectique (985°C) et péritectique (1140°C) ternaires au point de composition de la mullite dans le système ternaire SiO₂-Al₂O₃-K₂O

⁷ SHAIRER J.F. & BOWEN N.L., Journal of the American Ceramic Society, 1955, Vol. 253, N°12, pp 681 - 746.

⁸ SHAIRER J.F. & BOWEN N.L., Bull. Soc. Geol Finland, 1947, Vol. 20, p 74.

⁹ COOK L.P., ROTH R.S., PARKER H.S. AND NEGAS T., "The system K₂O-Al₂O₃-SiO₂. Part I. Phases of the KAlSiO₄-KAlO₂ join.," American Mineralogist, 1977, Vol. 62, pp 1180 - 1190.

¹⁰ ERICKSSON G. & PELTON A.D., "Critical evaluation and optimisation of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ and CaO-Al₂O₃-SiO₂ systems," Metallurgical Transactions B, 1993, Vol. 24B, pp 807 - 816.

¹¹ TAKEI T., KAMESHIMA Y., YASUMORI A. & OKADA K., "Calculation of metastable immiscibility region in the Al₂O₃-SiO₂ system using molecular dynamic simulation," Journal of Materials Research, 2000, Vol. 15, N°1, pp 186 - 193.

¹² BAN T., HAYASHI S., YASUMORI A. & OKADA K., "Calculation of metastable immiscibility region in the SiO₂-Al₂O₃ system," Journal of Materials Research, 1996, Vol. 11, N°5, pp 1421 - 1427.

¹³ RISBUD S.H. & PASK J.A., "Calculated thermodynamic data and metastable immiscibility in the system SiO₂-Al₂O₃," Journal of the American Ceramic Society, 1977, Vol. 60, N°9-10, pp 418 - 424.

¹⁴ KRACEK F.C., BOWEN N.L. & MOREY G.W., Journal of Physical Chemistry, 1937, Vol. 41, p 1188.

¹⁵ KIM S.S. & SANDERS T.H., "Thermodynamic modelling of phase diagrams in binary alkali silicate systems.," Journal of the American Ceramic Society, 1991, Vol. 74, N°8, pp 1830 - 1840.

¹⁶ WU P., ERICKSSON G. & PELTON A.D., "Optimisation of the thermodynamic properties and phase diagrams of the Na₂O-SiO₂ and K₂O-SiO₂ systems.," Journal of the American Ceramic Society, 1993, Vol. 76, N°8, pp 2059 - 2064.

¹⁷ FORSBERG S., "Optimisation of thermodynamic properties of the K₂O-SiO₂ system at high temperatures.," Journal of Phase Equilibria, 2002, Vol. 23, N°3, pp 211 - 217.

¹⁸ CHARTRAND P. & PELTON A.D., "Modelling the charge compensation effect in silica-rich Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂ melts.," Calphad, 1999, Vol. 23, N°2, pp 219 - 220.

¹⁹ BARLOW S.G. & MANNING D.A.C., "Influence of Time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica.," British Ceramic Transactions, 1999, Vol. 98, N°3, pp 122 - 129.

Chapitre III. Simulation des sections reliant les points eutectique (985°C) et péritectique (1140°C) ternaires au point de composition de la mullite dans le système ternaire SiO₂-Al₂O₃-K₂O

²⁰ NARENDAR L. AND MESSING G.L., "Mechanisms of phase separation in gel-based synthesis of multicomponent metal oxides.," Catalysis Today, 1997, Vol. 35, pp 247 - 268.

²¹ REDLICH O. & KISTER A.T., "Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions.," Industry and Engineering Chemistry, 1948, Vol. 40, N°2, pp 345 - 348.

²² PELTON A.D. & BALE C.W., "A modified interaction parameter formalism for non-dilute solutions.," Metallurgy Transactions, 1986, A17, pp 1211 - 1215.

²³ ELIEZER I., ELIEZER N., HOWALD R.A., VERWOLF M.C. AND VISWANADHAM P., "The enthalpies of sodium silicate glasses and liquids.," Calphad, 1987, Vol. 3, N°1, pp 1 - 8.

²⁴ KLUG F.J., PROCHAZKA S. & DOREMUS R.H., "Alumina-silica phase diagram in the mullite region.," Journal of the American Ceramic Society, 1987, Vol. 70, p 750.

²⁵ SAMSONOV G.W., "The oxide handbook," second edition, New York : IFL/Plenum, 1982, p 22.

²⁶ CHASE M.W., "NIST-JANAF Thermochemical tables," Fourth edition, Journal of Physics and Chemistry, Ref. Data Monograph 9, 1998.

IV. Etude des interactions kaolinite-muscovite à haute température

IV.1. Introduction

Les céramiques de grande diffusion ainsi que de nombreux réfractaires sont élaborés à partir de kaolin. Le kaolin a pour minéral principal la kaolinite qui subit des transformations structurales et microstructurales irréversibles lors du frittage. Cependant, cette matière première se trouve très souvent associée à des quantités variables de muscovite. Cette dernière pouvant se retrouver sous forme massive tabulaire, facilement clivable et avec un degré de pureté plus ou moins important.

De nombreuses études ont porté sur la déshydroxylation de la kaolinite^{1,2,3} et de la muscovite^{4,5,6}. Après la déshydroxylation de la kaolinite qui se transforme en métakaolinite, certains auteurs⁷ proposent la formation de mullite à partir de zones localement riches en alumine, tandis que d'autres⁸ proposent l'apparition d'une phase spinelle avant la mullite. Le processus suivi dépend surtout de la cristallinité du minéral de départ. Dans le cas de la muscovite, aucune controverse n'existe et d'après le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, il y a formation d'orthose au-dessous de 1140°C , puis cristallisation de mullite et de leucite au delà de 1140°C en présence d'une phase liquide. Cependant, pour des muscovites comportant plus de 3% d'oxyde de fer, le corindon se forme au détriment de la mullite⁹.

Qu'en est-il donc lorsque ces deux minéraux argileux sont associés ? C'est pour répondre à cette question que cette partie de nos travaux a été consacrée à l'étude du comportement thermique et de l'évolution structurale de mélanges de kaolin et de muscovite ne dépassant pas 25% en masse de muscovite afin de rester proche des quantités utilisées dans l'industrie céramique. Ainsi, après un bref rappel des procédures expérimentales évoquées au chapitre II, les résultats obtenus seront présentés puis discutés

IV.2. Matériaux et procédure expérimentale

Deux matières premières de degré de pureté élevé ont été utilisées comme source de kaolinite et de muscovite : le kaolin kga-1b qui provient de Géorgie et la muscovite de Bihar (région de l'Inde) indexée MBH qui a été fournie par le Laboratoire d'Environnement et de Minéralurgie (LEM) de l'Université de Nancy. Leurs compositions chimiques et minéralogiques sont données dans le chapitre II ainsi que dans la littérature^{10,11}.

L'étude a été faite avec le kaolin sans ajout, puis avec des mélanges comportant 5, 10, 15, 20 et 25 % en masse de muscovite. Des expériences d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil Setsys 2400 de SETARAM, équipé d'une tête DSC-TG 1500°C. Six vitesses de montée en température ont été testées : 3, 5, 8, 10, 15 et 20°C/mn. La référence utilisée dans ce cas est de l'alumine précalcinée à 1500°C, et à chaque fois, des masses identiques (100 mg) de référence et d'échantillon sont utilisées afin de garantir le respect de conditions expérimentales identiques.

Pour exploiter les résultats d'analyse thermique différentielle (ATD) nous avons utilisé la méthode par calcul d'aire (voir chapitre I), qui consiste à déterminer l'enthalpie mise en jeu lors d'une transformation au moyen d'une relation de proportionnalité (relation (I.1)). Cette méthode permet notamment le calcul des énergies d'activation des accidents thermiques présents sur les courbes ATD. La procédure de Kissinger (voir chapitre I, paragraphe I.3.1.1 p. 14) a également été employée dans un but comparatif pour évaluer les énergies apparentes d'activation mises en jeu au cours des processus de transformations thermiques.

Des analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées afin d'identifier les phases cristallines à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, en utilisant la raie K_{α} du cuivre avec un pas de 0.03° et un temps d'acquisition de 5 secondes par pas. Les analyses EDS (ou EDX, X-ray Energy Dispersive Analysis) ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage STEREOSCAN S260 (Cambridge Instruments) équipé d'un analyseur PGT Prism.

IV.3. Cas du kaolin

IV.3.1. Aspect qualitatif

Des mesures d'ATD ont été faites sur du kaolin sans ajout afin de vérifier la validité de notre méthodologie et d'avoir un point de référence pour quantifier l'effet de l'ajout de muscovite. Comme le montrent la Figure IV.1a, les courbes ATD du kaolin kga-1b présentent trois accidents thermiques quelle que soit la vitesse de chauffe utilisée. Conformément aux données de la littérature, il apparaît :

- entre 450 et 650°C un pic endothermique lié à la déshydroxylation de la kaolinite pour donner de la métakaolinite qui présente une structure très peu organisée ;
- vers 980 – 1000°C un accident exothermique très intense et fin, lié à la réorganisation structurale de la métakaolinite pour conduire à des composés cristallisés plus stables (spinelles, mullite) en plus de la silice amorphe ;
- à 1250°C un épaulement exothermique plus marqué pour les grandes vitesses d'échauffement, ce phénomène caractérise la formation de la mullite secondaire ainsi que la cristallisation de la cristobalite.

La perte de masse associée à la déshydroxylation de la kaolinite (Figure IV.1b) est de l'ordre de 13.5%, ce qui correspond au taux massique d'eau chimiquement liée de la kaolinite, confirmant ainsi la pureté du kaolin kga-1b. Cette valeur reste constante quelle que soit la vitesse de montée en température tandis que l'accident thermique correspondant se décale légèrement vers les hautes températures quand cette vitesse augmente.

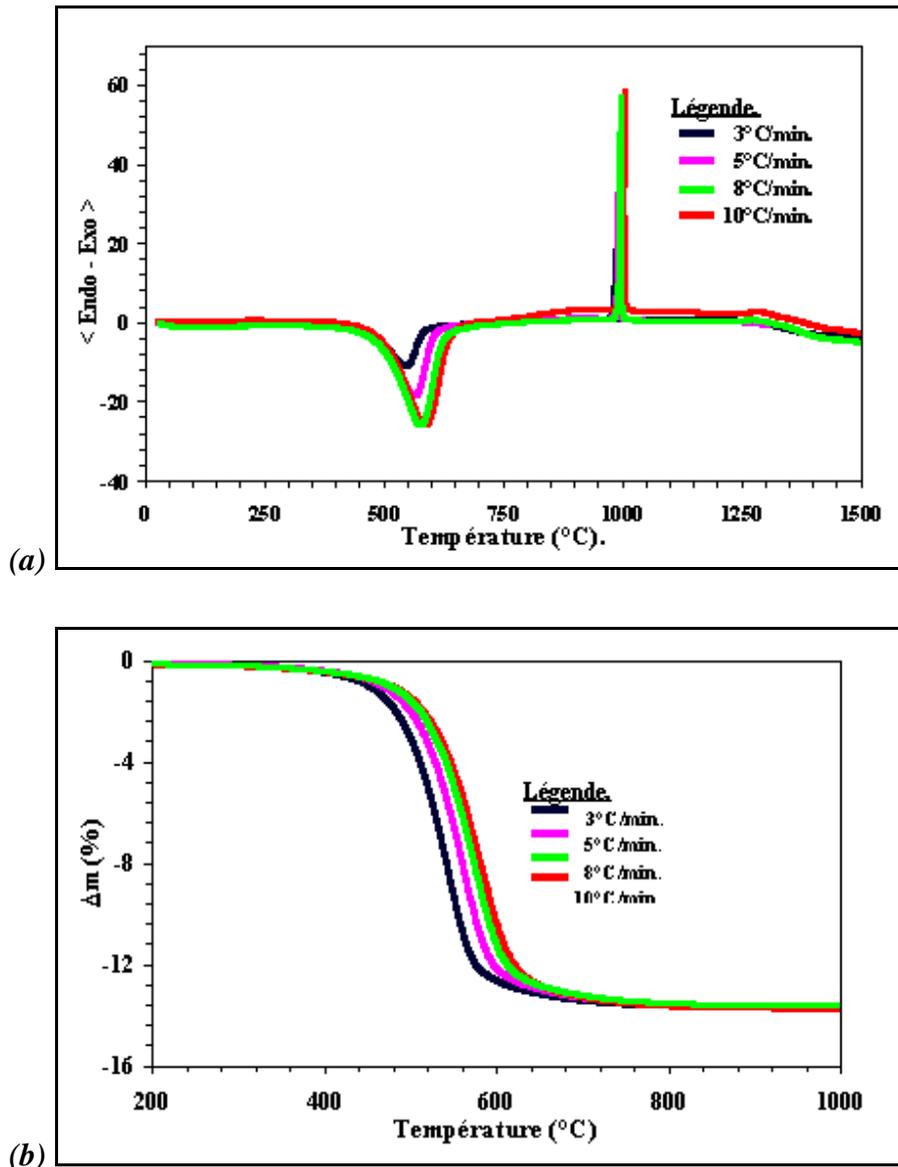


Figure IV.1 : Courbes ATD(a) et ATG (b) du kaolin kga-1b traité à différentes vitesses de montée en température.

IV.3.2. Analyses quantitatives des courbes ATD du kaolin kga-1b

IV.3.2.1. Application de la méthode par calcul d'aire

L'analyse thermique quantitative n'a été appliquée qu'aux deux premières transformations entre 400 et 700 °C et autour de 980 °C. La transformation à plus haute température (1250 °C), se traduit par un pic de faible surface qui ne permet pas d'obtenir des résultats utilisables. Le Tableau IV.1 présente les résultats obtenus par calcul d'aire pour quelques vitesses de montée en température. Il faut noter que pour ces calculs d'aire,

la ligne de base a été considérée comme étant linéaire entre les points délimitants les pics étudiés. La précision de cette méthode est d'environ 1%. De ce fait, il apparaît une bonne corrélation entre nos résultats (200 ± 3 kJ/mol et -32 ± 1 kJ/mol respectivement pour la déshydroxylation et la réorganisation structurale) et ceux reportés dans la littérature^{12,13}. Les valeurs d'enthalpie publiées sont comprises entre 140 et 190 kJ/mol pour la déshydroxylation de la kaolinite et entre 0 et -32 kJ/mol pour la réorganisation structurale de la métakaolinite. Il faut cependant préciser qu'un degré élevé de cristallinité de la kaolinite de départ favorise l'augmentation des enthalpies de déshydroxylation et de réorganisation structurale. En particulier, le degré de cristallinité élevé^{12,14,15} du kaolin kga-1b explique les valeurs d'enthalpie proches de la limite supérieure des données de la littérature.

Tableau IV.1 : Variations d'enthalpie liées à la déshydroxylation et à la réorganisation structurale du kaolin kga-1b.

Vitesse de montée en température (°C/mn)	$\Delta H_{\text{Déshydroxylation}}$ (kJ/mol kao.)	$\Delta H_{\text{Réorganisation}}$ (kJ/mol kao.)
20	194	-36
10	200	-35
5	202	-30
3	207	-31

IV.3.2.1.1. Que représente exactement la variation d'enthalpie mesurée (Q_p)?

➤ Nucléation et croissance de la mullite

Plusieurs auteurs associent le phénomène exothermique vers 980°C, à la nucléation de la mullite. Cependant, il apparaît d'après les données de la thermodynamique qu'un processus de germination cristalline est athermique puisque la condition d'existence d'un germe est donnée par la relation (IV.1).

$$\Delta H = Q_p - \sigma A \quad (IV.1)$$

ΔH étant l'enthalpie globale, Q_p l'enthalpie liée à l'accroissement de volume et σA l'enthalpie liée à la diminution de surface. Ainsi, un germe est viable si l'énergie consommée lors de la création de surface compense celle libérée pour l'augmentation de

volume. Par la suite, le grossissement du germe est exothermique et les cristaux formés devraient être détectés par diffractométrie des rayons X.

Or, dans notre cas, la mullite n'est pas détectée par diffraction des rayons X de la kaolinite calcinée en dessous de 1100°C. De ce fait, la chaleur mesurée à 980°C Q_p n'est pas liée à la cristallisation de la mullite.

La variation de chaleur doit être proportionnelle à la quantité de mullite formée et donc être plus importante en présence de muscovite qui accélère la formation de mullite. Ce n'est pas le cas dans nos mélanges kaolinite-muscovite pour lesquels la chaleur dégagée diminue par rapport au cas du kaolin sans ajout.

➤ Corrélation avec un mécanisme de démixtion

Nous avons par ailleurs considéré une relation possible entre l'effet exothermique à 980°C et l'existence possible d'un mécanisme de réorganisation structurale de la métakaolinite par démixtion. De ce fait, il faut tenir compte de deux étapes :

- une démixtion spinodale régie par une diffusion à courte distance des espèces et par conséquent associée à une très faible variation d'enthalpie. D'où l'impossibilité de détecter la chaleur ainsi dégagée Q'_p par les méthodes conventionnelles ;
- une démixtion coopérative qui est un phénomène brutal associé à une grande variation instantanée d'enthalpie. Le dégagement de chaleur Q''_p est alors mesurable par les méthodes calorimétriques.

Ainsi, la chaleur totale dégagée Q_p est telle que : $Q_p = Q'_p + Q''_p = \Delta H$.

Q_p est une quantité constante, les variations observées lors de l'utilisation de différents cycles thermiques sont dues aux contributions respectives de l'un ou l'autre mécanisme de démixtion. Un traitement thermique lent, favorise la diffusion athermique (démixtion spinodale) et va conduire à une chaleur dégagée (au moment de la démixtion coopérative) moins importante que dans le cas d'un cycle thermique rapide. Ce raisonnement explique bien l'évolution de la variation de chaleur associée à la réorganisation structurale de la métakaolinite avec la vitesse de montée en température (Tableau IV.1).

IV.3.2.2. Approche anisotherme par la méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger décrite au chapitre I a permis d'obtenir d'après les tracés de la Figure IV.2, des énergies d'activation de $175 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ et $905 \pm 50 \text{ kJ/mol}$, associées respectivement à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réorganisation structurale de la métakaolinite.

Dans le cas de la déshydroxylation, la variation d'enthalpie calculée est en accord avec les données reportées dans la littérature (140 à 190 kJ/mol). Cependant, elle reste légèrement inférieure à la variation d'enthalpie liée à la déshydroxylation issue des mesures de calorimétrie directe. Cette différence peut être due à l'incertitude liée à la forme du pic lors de l'utilisation de la méthode de Kissinger.

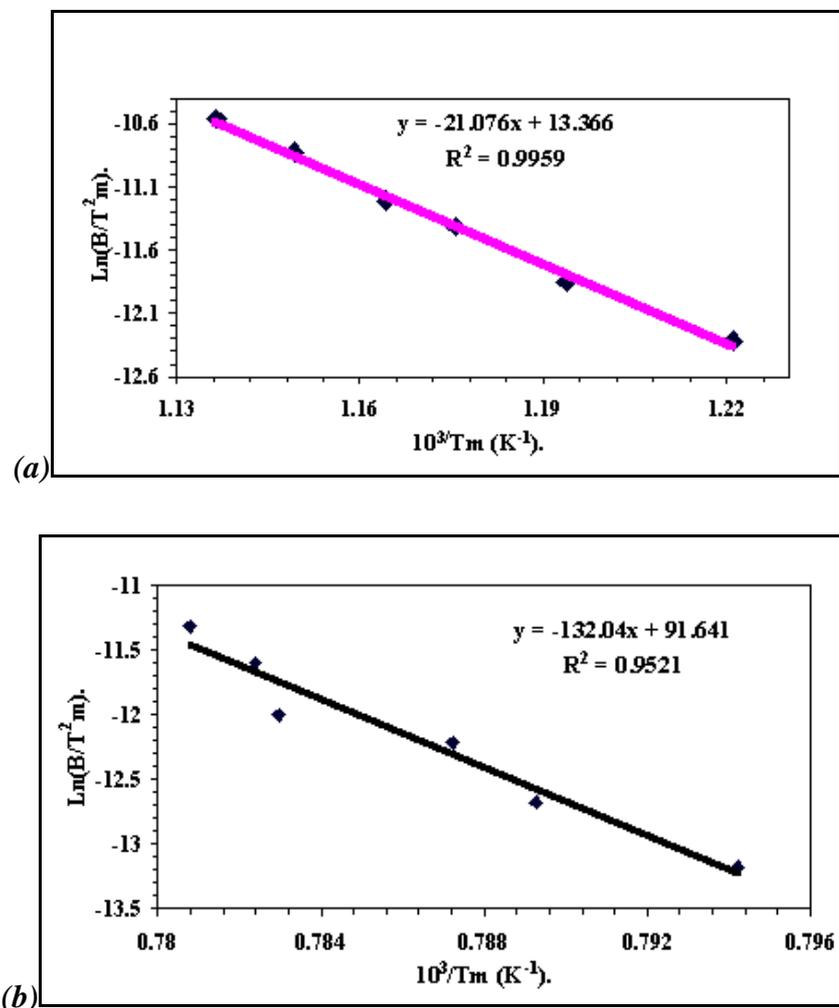


Figure IV.2 : Tracés de Kissinger pour la détermination des énergies d'activation de déshydroxylation (a) et de réorganisation structurale (b) du kaolin kga-1b.

En ce qui concerne le phénomène de réorganisation structurale, l'enthalpie obtenue est largement supérieure aux valeurs reportées dans la littérature (0 à -32 kJ/mol) et à celle issue des mesures de calorimétrie (-32 kJ/mol). Cette différence semble prouvée par la non validité de cette théorie pour les phénomènes spontanés comme c'est le cas pour la réorganisation structurale. Ainsi, malgré l'utilisation par certains auteurs de cette méthode pour caractériser le réarrangement de la métakaolinite, l'énergie obtenue ne semble caractériser en aucun cas l'enthalpie mise en jeu à l'échelle macroscopique. Il se pose donc un problème quant à la signification exacte de cette énergie.

IV.3.2.3. Discussion sur la signification de l'énergie d'activation de réorganisation structurale obtenue par la méthode de Kissinger

Le support théorique permettant d'interpréter les données d'analyse thermique différentielle lors d'une recristallisation est notamment fourni par Avrami sous la forme d'une expression bien connue :

$$x = 1 - \exp\left[-g \int_0^t I_v \left(\int_t^t u d\tau\right)^m dt\right] \quad (IV.2)$$

Où l'évolution de la fraction cristalline x est exprimée en fonction de la fréquence de nucléation par unité de volume, I_v et de la vitesse de grossissement des germes cristallins " u ". " g " est un facteur géométrique lié à la forme des cristaux et m est un paramètre en relation avec le type de mécanisme associé à la croissance cristalline.

Pour intégrer l'équation (IV.2), quelques hypothèses simplificatrices sont nécessaires. En général, on doit considérer que la fréquence de nucléation et la vitesse de grossissement sont indépendantes du temps. D'où l'obtention d'une relation simplifiée connue sous le nom de relation de Johnson-Mehl-Avrami (équation (IV.3)) :

$$x = 1 - \exp\left[-(Kt)^n\right] \quad (IV.3)$$

où n est aussi un paramètre caractéristique du type de mécanisme impliqué et K la vitesse de réaction pour l'ensemble des mécanismes impliqués. La validité de la relation (IV.3) nécessite que K varie avec l'inverse de la température suivant une relation de type Arrhénius (équation (IV.4)) :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (IV.4)$$

avec E l'énergie d'activation de l'ensemble des mécanismes impliqués dans la recristallisation et K_0 le facteur pré-exponentiel.

Les expressions ci-dessus sont à la base de l'interprétation des signaux ATD en régime isotherme. Ce type d'interprétation a aussi été étendu aux caractérisations des signaux ATD en conditions anisothermes en utilisant des méthodes formelles dont l'une des plus connues est la méthode de Kissinger. Dans ce cas, il a été montré de nombreuses correspondances entre les énergies d'activation mesurées et celles obtenues par d'autres méthodes comme la calorimétrie ; notamment pour les phénomènes de transformation structurale ou de croissance cristalline. Dans ce travail, nous avons ainsi pu mettre en évidence au paragraphe IV.3.2.2 de ce chapitre, la validité de l'énergie d'activation associée à la déshydroxylation de la kaolinite.

Néanmoins, dans certains cas, ce type de méthode fournit des résultats qui semblent non justifiés. C'est le cas lorsqu'on cherche à interpréter le processus de réorganisation structurale de la métakaolinite comme l'illustrent les résultats présentés au sein du Tableau IV.1 et du Tableau IV.7. Ainsi, les valeurs d'énergies d'activation obtenue par la méthode de Kissinger excèdent largement celles obtenues par DSC (calcul d'aire du pic).

Pour comprendre ces différences, il faut revenir aux conditions initiales que Kissinger a imposées pour sa méthode analytique. Initialement, il suppose que le mécanisme réactionnel est du premier ordre dont l'expression est :

$$f(x) = 1 - x \quad (IV.5)$$

Les mécanismes réactionnels lors d'une recristallisation incluent la nucléation et la croissance des germes qui sont supposées varier avec la température suivant la loi d'Arrhénius similaire à l'équation (IV.4).

De façon générale, les méthodes anisothermes impliquent que les réactions élémentaires sont reliées au degré d'avancement de la réaction par la relation (IV.6) suivante :

$$d(x)/d(t) = K(T) \cdot f(x) \quad (IV.6)$$

la constante de vitesse $K(T)$ suit la relation (IV.4) et la forme de la fonction d'avancement de la réaction est en relation avec le type de mécanisme impliqué. Quant à la fonction $f(x)$, elle a la forme de la relation (IV.5) dans le cas de l'application de la méthode de Kissinger.

Pour vérifier la validité des conditions initiales liées à la méthode d'interprétation des signaux ATD, il faut utiliser la représentation de $\ln(f(x))$ en fonction de $1/T$. En effet, les équations (IV.4), (IV.5) et (IV.6) peuvent être réécrites sous la forme :

$$\ln(f(x)) \approx \ln K_0 + \frac{E}{RT} \quad (IV.7)$$

Les mécanismes les plus probables sont ceux qui montrent un bon coefficient de régression linéaire. En particulier, cette méthode a déjà été utilisée pour identifier la loi de vitesse lors de la déshydroxylation de la kaolinite²⁰. La représentation de l'équation (IV.7) dans le cas d'un mécanisme de premier ordre montre effectivement une variation linéaire, ce qui tend à prouver la validité du traitement utilisé. Il en résulte que les valeurs d'énergies d'activation obtenues pour la déshydroxylation de la kaolinite par le biais de plusieurs méthodes cinétiques, dont celles reportées dans ce travail, sont équivalentes entre elles ainsi qu'aux valeurs obtenues par calorimétrie directe.

Dans le cas de la réorganisation structurale de la métakaolinite étudiée par une méthode anisotherme, le tracé de $\ln(f(x))$ en fonction de $1/T$ pour plusieurs types de mécanismes réactionnels (Tableau IV.2) devrait permettre d'identifier le mécanisme prépondérant. Néanmoins, il existe très peu de données expérimentales, $x = f(T)$, permettant de réaliser ce type de tracé, surtout lorsque la température est proche du phénomène exothermique (980 – 1000°C) lié à la transformation structurale. Bien qu'au dessous de 1000°C la présence de nano-cristallites de mullite ait pu être prouvée par microscopie électronique et par micro-diffraction, la taille nanométrique des cristallites ne permet pas une mesure précise de leur quantité par diffraction de rayons X, alors que nous avons montré que cette mesure est possible dès 1150°C (Paragraphe VI.3.4. du chapitre VI). Le tracé de $\ln(f(x))$ en fonction de $1/T$ a pu être réalisé pour des températures comprises entre 1150 et 1250°C pour le kaolin kga-1b. Les courbes obtenues (Figure IV.3 (a) et (b)) semblent indiquer une cristallisation et une croissance de la mullite régies (limitées) en grande partie par un mécanisme de diffusion de type D1 (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Mécanismes réactionnels usuels répertoriés par Sharp et al¹⁶.

Symbole	Mécanisme	F(x)
A ₂	Germination et croissance bidimensionnelle	$2(1-x)[- \ln(1-x)]^{1/2}$
A ₃	Germination et croissance tridimensionnelle	$2(1-x)[- \ln(1-x)]^{2/3}$
F ₁	Réaction d'ordre 1	$(1-x)$
R ₃	Avancement d'interface : contraction en volume	$(1-x)^{2/3}$
D ₁	Diffusion unidimensionnelle	$1/2x$
D ₂	Diffusion bidimensionnelle	$1/- \ln(1-x)$
D ₃	Diffusion tridimensionnelle	$3(1-x)^{2/3} / 2[1-(1-x)^{1/3}]$

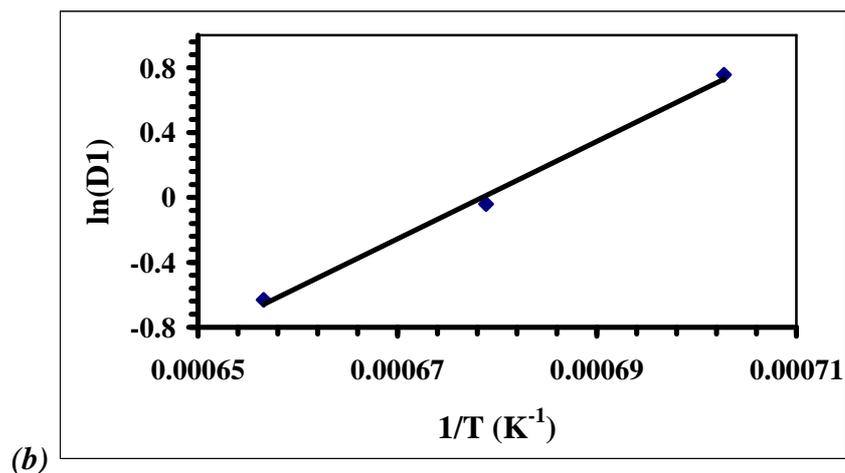
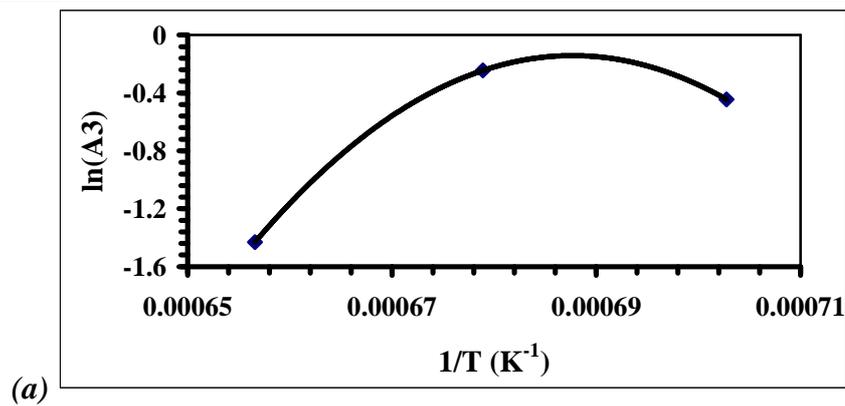


Figure IV.3 : Représentation de $\ln(f(x))$ en fonction de $1/T$ des mécanismes A₃ (a) et D₁ (b) pour le kaolin kga-1b traité entre 1150 et 1250°C.

Dans l'intervalle de température entre 950°C et 1000°C, les nano-cristallites de mullite observés par microscopie électronique en transmission (MET) dans la métakaolinite sont en quantité variable en fonction de plusieurs paramètres. Il semble que la nature de la phase métakaolinite influence leur nombre de façon significative, mais la température et la durée du traitement thermique sont aussi des facteurs influents. Il faut également tenir compte du mécanisme de démixtion lié à l'existence d'un domaine d'immiscibilité autour du domaine de composition de la métakaolinite dans le système binaire alumine-silice. Dans ce cas, nous sommes très probablement en présence d'un ensemble de mécanismes complexes incluant la nucléation et la croissance des cristallites.

Très généralement, l'ensemble de ces mécanismes conduit à un phénomène exothermique, mais on peut supposer qu'un processus dominant de réorganisation structurale, localisé de façon aléatoire dans le matériau, soit l'origine de cet effet exothermique. Ce point a été mis en évidence lors de traitements thermiques préalables à l'effet exothermique¹⁷. Dans ce cas, la stabilisation initiale de la structure du matériau favorise la réorganisation diffusionnelle de la métakaolinite. Il en résulte que vers 980°C, seul subsiste un mécanisme de grossissement lent. Or la cinétique de variation de chaleur engagée dans ce processus est très lente, ce qui a été mis en évidence par la disparition du pic exothermique en ATD^{17,18}.

La succession des mécanismes à l'origine du phénomène exothermique permet de supposer que la grande différence entre les valeurs obtenues par calorimétrie classique et par la méthode de Kissinger est due au fait que les processus caractérisés sont différents. Ainsi, la méthode par calcul d'aire apporte des informations à l'échelle macroscopique tandis que la méthode de Kissinger donnerait des informations sur le comportement du matériau à l'échelle locale. Notre proposition s'appuie sur deux points principaux :

- il existe probablement un phénomène qui déclenche le passage de la démixtion spinodale à la démixtion coopérative. Celui-ci est forcément lié à l'agencement du réseau Al-O-Si de la métakaolinite puisque l'effet exothermique se trouve décalé lorsque le cycle thermique change (non contrôlé par la température) ;
- l'énergie apparente d'activation liée à la réorganisation structurale de la métakaolinite représente l'énergie de diffusion des ions Al³⁺ (de l'ordre de 515 à

800 kJ/mol) dans les structures aluminosilicatées peu organisées, comme c'est le cas de la métakaolinite.

Ainsi, l'application de la méthode de Kissinger laisse supposée que l'énergie mesurée est équivalente à la rupture des liaisons Al-O qui initie la démixtion coopérative conduisant à la réorganisation structurale de la métakaolinite.

Notre raisonnement semble cohérent avec l'évolution des proportions relatives des ions Al^{3+} en coordinence IV, V et VI montrée par Dion et al²⁰ (Figure IV.4). Ainsi, entre 600 et 900°C, les différentes populations d'ions Al^{3+} restent constantes et autour de 980°C, la proportion d'ions Al_{VI} augmente au détriment des autres populations, traduisant le réarrangement structural de la métakaolinite. Par ailleurs, il a été montré dans la littérature que ce processus se fait par un mécanisme de séparation de phase, caractérisée par une évolution vers l'état final à travers des états métastables successifs par diffusion des ions constitutifs. Ce mécanisme est corrélé à l'existence d'une région de démixtion spinodale mise en évidence¹⁹ pour le système binaire $Al_2O_3-SiO_2$ autour du point de composition de la kaolinite. Le pic exothermique mesuré en ATD étant dû au passage spontané de l'état métastable vers un état plus stable. En conséquence l'analyse de Kissinger est complémentaire de l'approche classique puisqu'elle nous a permis d'identifier le phénomène initiateur de la séparation de phase, donc de la réorganisation structurale.

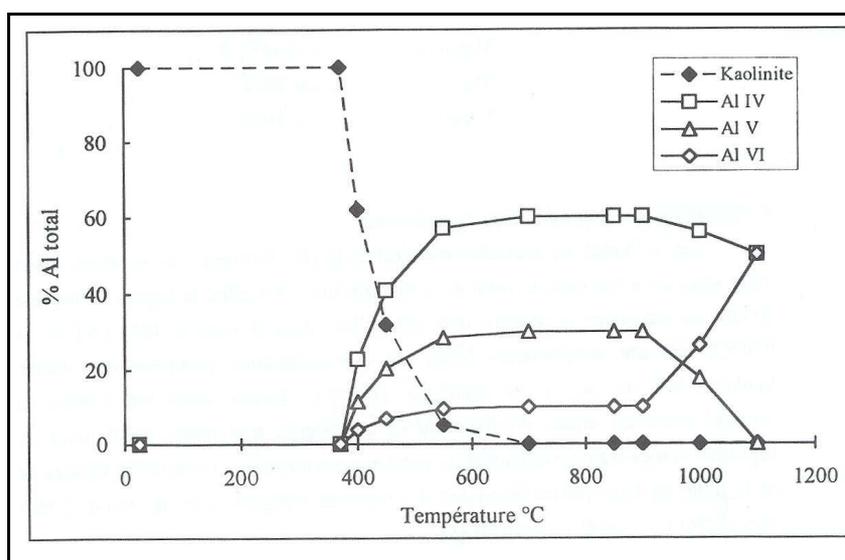


Figure IV.4 : Evolution quantitative des différents environnements d'ions aluminium lors des transformations thermiques de la kaolinite²⁰).

Cette discussion montre que les conditions de Kissinger sont respectées dans le cas de la déshydroxylation de la kaolinite pour donner la métakaolinite. Par ailleurs, il a été montré que la variation d'enthalpie exothermique observée vers 980°C inclut un ensemble de processus dont la forme de la loi de vitesse et la variation avec la température sont loin des présuppositions utilisées par Kissinger lors de l'élaboration de son modèle cinétique. Nous mettons ainsi en évidence les raisons pour lesquelles l'application de la méthode de Kissinger fournit parfois des résultats très différents de ceux issus des mesures de calorimétrie directe comme c'est le cas pour la réorganisation structurale de la métakaolinite.

IV.4. Cas de la muscovite

IV.4.1. Aspect qualitatif

Les courbes ATD et ATG de la muscovite utilisée (MBH) sont présentées sur la Figure IV.5. Deux principaux accidents thermiques sont détectés sur la courbe ATD conformément aux prévisions de la littérature²¹. Le premier pic endothermique situé entre 800 et 900°C est lié à la déshydroxylation de la muscovite ; la forme et la position de ce dernier sont sensibles à la taille des particules de muscovite^{22,23}, ainsi, plus la granulométrie est fine plus il est décalé vers les basses températures et perd en intensité. Quant au second phénomène endothermique centré à 1140°C, il est dû à l'apparition d'une phase liquide qui caractérise l'invariant péritectique présent dans le système ternaire SiO₂-Al₂O₃-K₂O le long du chemin d'évolution thermique de la muscovite.

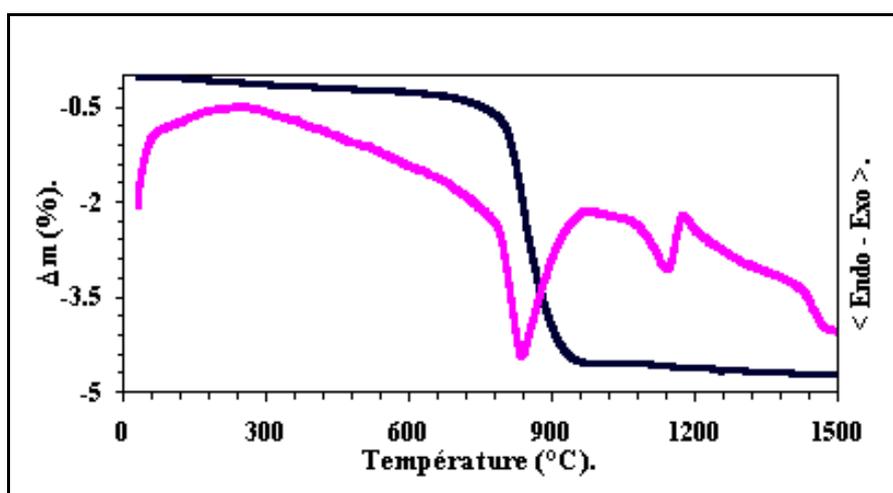


Figure IV.5 : Courbes ATD et ATG obtenues à 10°C/mn de la muscovite MBH.

La perte de masse globale est d'environ 4,6% et est assez proche de la teneur en eau de constitution d'une muscovite idéale (4,5%). Ce dernier point confirme la grande pureté de la muscovite MBH utilisée dans notre étude.

IV.4.2. Analyse quantitative

Compte tenu du changement de la ligne de base observée sur la courbe ATD de la muscovite (Figure IV.5), il nous était difficile de délimiter correctement le pic de déshydroxylation afin de réaliser l'analyse quantitative par calorimétrie directe. C'est pour cette raison que la méthode de Kissinger a été essentiellement utilisée. L'énergie d'activation de déshydroxylation obtenue est de 405 ± 20 kJ/mol. Cette valeur est en accord avec celles reportées dans la littérature¹³ qui varient de 226 à 377 kJ/mol suivant les conditions opératoires. Comparativement au cas de la kaolinite, cette valeur d'énergie est plus importante du fait de la structure plus complexe de la muscovite, dans laquelle l'élimination des molécules d'eau résultantes de la déshydroxylation se fait essentiellement par diffusion bidimensionnelle.

IV.5. Comportement des mélanges kaolinite–muscovite

IV.5.1. Comportement thermique des mélanges modèles

Les mélanges idéaux sont constitués des produits élaborés par voie sol gel suivant le protocole et les conditions décrits dans le chapitre III. Leurs compositions, situées le long de la section A présentée au chapitre III, sont consignées au sein du Tableau IV.3. Ces gels sont plus homogènes que les mélanges effectués à partir de la kaolinite et de la muscovite et leur comportement lors des analyses thermiques nous ont servi de référence par rapport aux compositions des céramiques situées dans la zone de dépôt de la mullite du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.

Tableau IV.3 : Compositions des mélanges idéaux (% mol) élaborés par voie sol-gel sur la section A du diagramme ternaire $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$

Références	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Mullite (%)
C1	53,01	45,30	1,69	74,92
C2	57,01	39,92	3,07	66,94
C3	61,43	35,35	3,23	58,42
C4	65,90	30,74	3,37	50,98
C5 (= A1)	69,62	26,20	4,18	44,00
C6 (= A2)	73,43	21,63	4,94	36,54

IV.5.1.1. Aspect qualitatif

Les courbes ATD présentent toutes des pics exothermiques situés entre 1000 et 1100°C (Figure IV.6) attribués par certains auteurs à la nucléation de la mullite et/ou d'une phase spinelle. Il apparaît également un dédoublement du pic exothermique situé vers 1000°C pour les formulations comportant entre 60 et 45% en mole de mullite (donc comportant de 36 à 28% en mole d'aluminium).

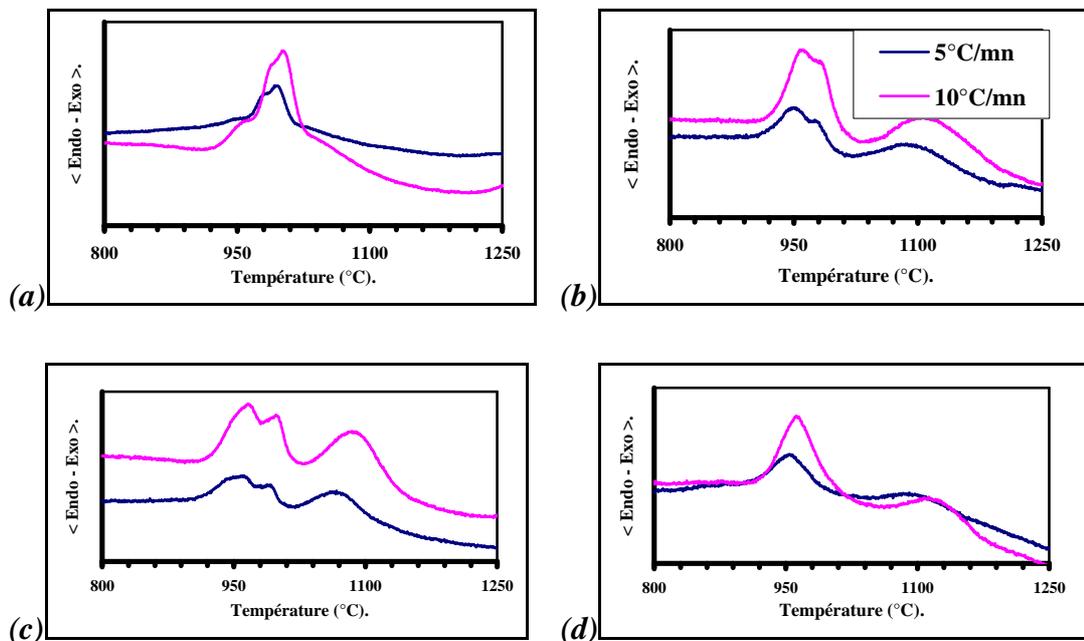


Figure IV.6 : Courbes ATD des composés C1 (a), C3 (b), C4 (c) et C5 (d) pour deux vitesses de montée en température entre 800 et 1250°C.

Ce phénomène de dédoublement de pic a déjà été observé par plusieurs auteurs^{24,25} sur des gels monophasés (comportant entre 25 et 36% en mole d'alumine) et serait dû à des différences dans les processus de cristallisation de la mullite dans les zones riches en alumine et en silice issues de la séparation de phase. Ce type de comportement semble être applicable à nos matériaux, étant donné la mise en évidence (chapitre III) d'une lacune de miscibilité au sein du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, notamment le long de la section reliant la mullite au point eutectique à 985°C . Ainsi, les zones riches en alumine ont une composition proche de celle de la mullite et le chemin de diffusion nécessaire pour former la mullite est moins important que pour la zone riche en silice. Plus la composition se rapproche du point eutectique, plus les pics exothermiques tendent à disparaître, ainsi pour la composition C6, le pic exothermique n'est plus clairement discernable. La même observation a été faite par Takei et al²⁵ qui associe cette disparition du pic exothermique autour de 1000°C à la diminution de la teneur en alumine (inférieure ou égale à 15% en mole).

IV.5.1.2. Analyse quantitative

Les méthodes par calcul d'aire et de Kissinger ont toutes deux été utilisées pour mesurer les énergies mises en jeu. Les valeurs obtenues respectivement par calcul d'aire du pic et par la méthode de Kissinger sont indiquées dans le Tableau IV.4 et le Tableau IV.5. L'enthalpie résultante de la mesure d'aire tend à diminuer globalement lorsqu'on se rapproche du point eutectique à 985°C et lorsque la vitesse de montée en température diminue. Cependant, ces valeurs restent très largement inférieure aux valeurs obtenues par la méthode de Kissinger. Cette différence se justifie par le fait que les processus quantifiés ne sont pas les mêmes, compte tenu de la non-validité de la théorie de Kissinger pour les phénomènes non thermiquement activés. Ce dernier aspect a déjà été discuté de façon détaillée au paragraphe IV.3.2.3. L'addition des chaleurs issues du dédoublement du pic à 1000°C (méthode de Kissinger) donne des valeurs non équivalentes à celle du pic non dédoublé, montrant ainsi que la transformation peut se réaliser en suivant deux chemins réactionnels différents, en accord avec le raisonnement proposé par Takei et al²⁵ (voir paragraphe IV.5.1.1).

Tableau IV.4 : Variation des valeurs moyennes d'enthalpies (kJ/mol) liées aux deux principaux pics exothermiques (1000 et 1100°C), pour les mélanges idéaux en fonction de leurs compositions. Méthode par calorimétrie directe.

Composés	Pic Exo à 1000°C		Pic exo à 1100°C	
	V = 10°C/mn	V = 5°C/mn	V = 10°C/mn	V = 5°C/mn
C1	-103	-55	0	0
C2	-87	-48	0	0
C3	-29	-27	-25	-21
C4	-30	-27	-24	-20
C5	-23	-21	-12	-10
C6	-15	-13	0	0

Tableau IV.5 : Variation des valeurs moyennes d'enthalpies liées aux deux principaux pics exothermiques (1000 et 1100°C) des mélanges idéaux en fonction de leurs compositions. Méthode de Kissinger.

Composés	C1	C2	C3	C4	C5	C6
E_{pic-exo1-1000°C} (kJ/mol)	-	-	933	200	648	600
E_{pic-exo2-1000°C} (kJ/mol)	1113	1189	628	155	-	-
E_{pic-exo-1100°C} (kJ/mol)	-	-	451	445	372	-

IV.5.2. Comportement thermique des mélanges de minéraux

L'exploitation des résultats obtenus pour les mélanges kaolinite-muscovite sera présentée suivant les domaines de température correspondant aux principales transformations thermiques observées. L'analyse quantitative sera appliquée aux intervalles de températures correspondants à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réorganisation structurale de la métakaolinite.

IV.5.2.1. Processus de déshydroxylation ($T \leq 900^\circ\text{C}$)

IV.5.2.1.1. Aspects qualitatifs

Lorsqu'on ajoute de la muscovite à la kaolinite, le pic endothermique de déshydroxylation de la kaolinite reste dans le même domaine de température et son amplitude diminue proportionnellement à l'augmentation du taux de muscovite comme le montre la Figure IV.7. Quant à la déshydroxylation de la muscovite, qui se manifeste ici par un épaulement endothermique entre 800 et 900°C (Figure IV.8), elle ne subit pas de modifications significatives et augmente avec la quantité de muscovite contenue dans le mélange. Une évolution similaire a été constatée pour les pertes de masses associées à ces déshydroxylation. Comme le confirme la courbes ATG de la Figure IV.9, il n'y a pas de recouvrement entre les deux phénomènes de déshydroxylation, ce qui permet de réaliser des analyses quantitatives fiables et représentatives du comportement macroscopique des mélanges kaolino-illitiques utilisés dans l'industrie céramique.

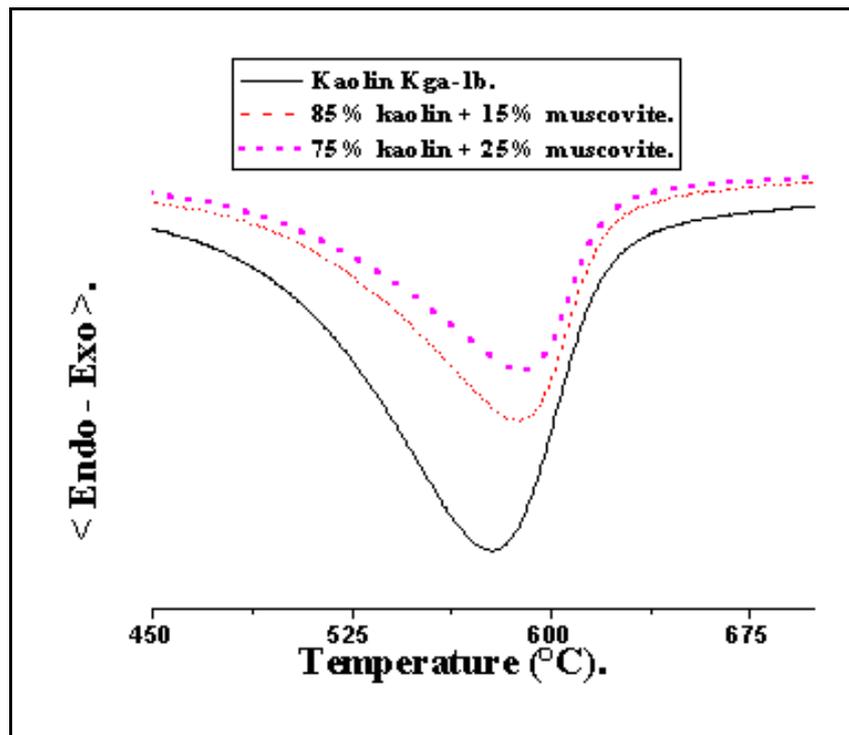


Figure IV.7 : Evolution des accidents thermiques ATD avec l'ajout de muscovite : cas de la déshydroxylation de la kaolinite.

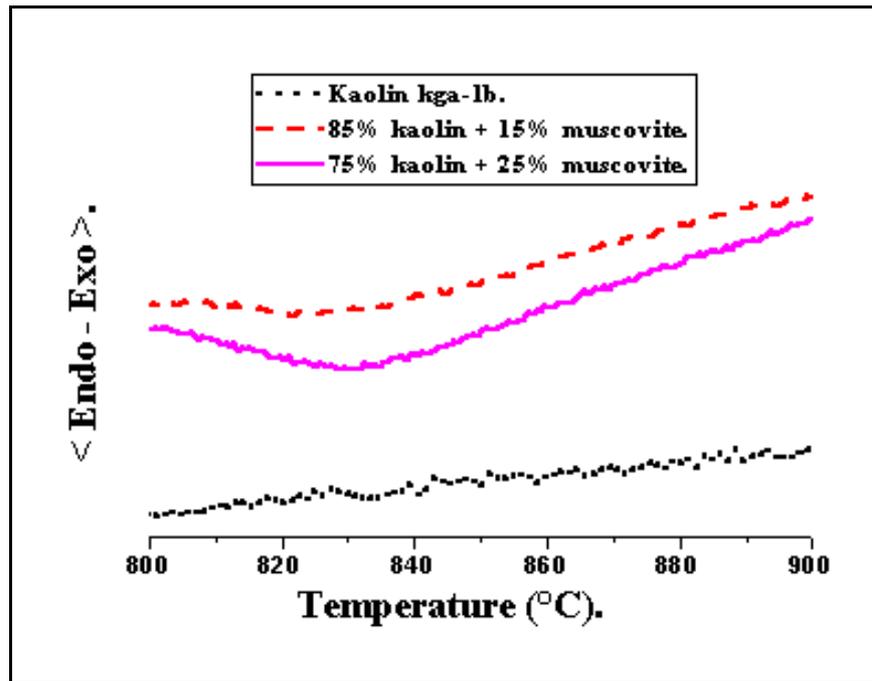


Figure IV.8 : Evolution des accidents thermiques ATD avec l'ajout de muscovite : cas de la déshydroxylation de la muscovite.

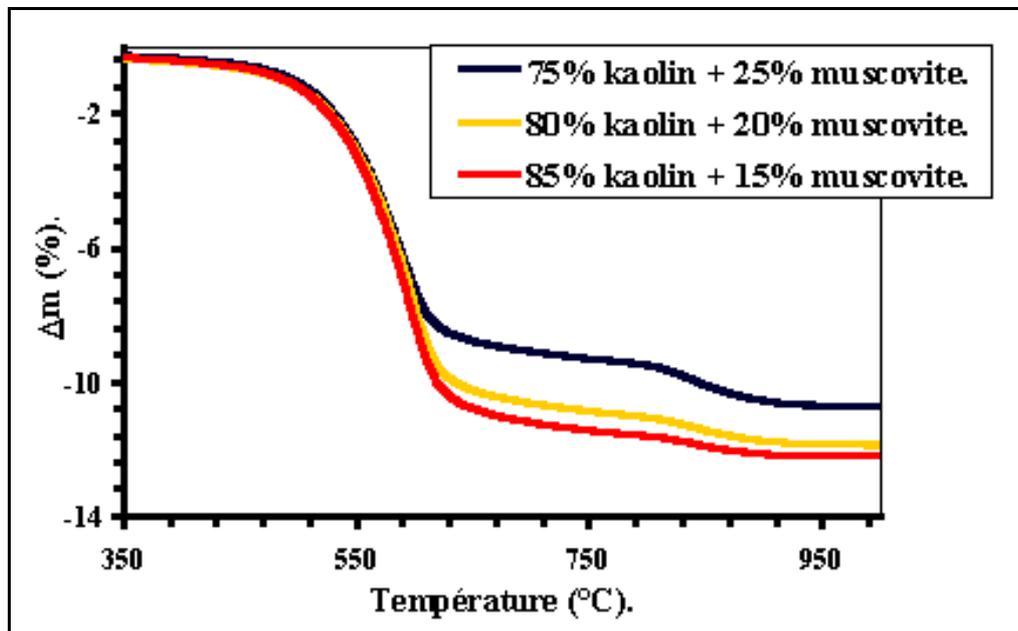


Figure IV.9 : Evolution de la perte en masse de quelques mélanges avec la température pour une vitesse de montée en température de 10°C/mn.

IV.5.2.1.2. Analyse quantitative

D'après les observations réalisées sur les courbes expérimentales et les valeurs d'enthalpies de transformations évaluées par les méthodes de Kissinger et de Kessis (Tableau IV.6 et Tableau IV.7), il apparaît clairement que jusqu'à 900°C, les deux types de minéraux argileux n'interagissent pas (en accord avec la Figure IV.9). Ceci peut se comprendre facilement, car dans ce domaine de températures, les minéraux sont encore organisés structurellement, ce qui limite les processus de diffusion des ions.

Tableau IV.6 : Variations d'enthalpie liées à la déshydroxylation et à la réorganisation structurale par mole de kaolinite dans les mélanges étudiés (méthode de Kissinger).

Kaolin (% massique)	100	95	90	85	80	75
Muscovite (% massique)	0	5	10	15	20	25
E_{déshydroxylation} (±10 kJ/mol)	175	152	173	142	151	150
E_{réorganisation} (±50 kJ/mol)	906	1049	961	1021	1040	1045

Tableau IV.7 : Variations d'enthalpie liées à la déshydroxylation et à la réorganisation structurale de la kaolinite dans les mélanges kaolin – muscovite (méthode par calcul d'aire).

Vitesse de montée en température (°C/mn)	Taux de muscovite (% massique)	ΔH_{Déshydroxylation} (kJ/mol de kaolinite)	ΔH_{Réorganisation} (kJ/mol de kaolinite)
20	5	196	-17
	10	195	-17
	15	196	-17
	20	194	-16
	25	191	-16
10	5	197	-16
	10	199	-15
	15	199	-15
	20	197	-15
	25	199	-15
3	5	205	-15
	10	203	-15
	15	204	-15
	20	204	-15
	25	205	-14

Il faut bien sûr noter que la déshydroxylation de chaque phyllosilicate va modifier profondément les structures et conduire à des états métastables évoluant vers un l'état final plus stable. La phase kaolinite étant majoritaire dans les mélanges étudiés, la muscovite peut être considéré comme minéral susceptible d'influencer les évolutions structurales de la kaolinite de départ. Au vu de leurs compositions élémentaires respectives, le seul élément n'entrant pas dans la composition de la kaolinite est le potassium. De ce fait, parallèlement à l'étude par analyse thermique, une mesure de la composition chimique de part et d'autre de l'interface kaolinite–muscovite a été réalisée par analyse EDS afin de suivre la diffusion du potassium. Ces analyses EDS ont été effectuées sur des échantillons constitués de plaquettes de muscovite prises en sandwich entre des plaquettes de kaolinite (Figure IV.10). Ces échantillons sont élaborés par coulage classique sur plâtre, calcinés à 900°C pendant 2h et polis préalablement à l'analyse EDS. Les résultats obtenus (Figure IV.11a et b), en tenant compte de la précision de la mesure EDS ($\sim 1 \mu\text{m}^3$), montrent que jusqu'à 900°C, le potassium n'est pas détecté dans le métakaolin, on peut donc supposer une interaction très limitée entre les deux phyllosilicates.

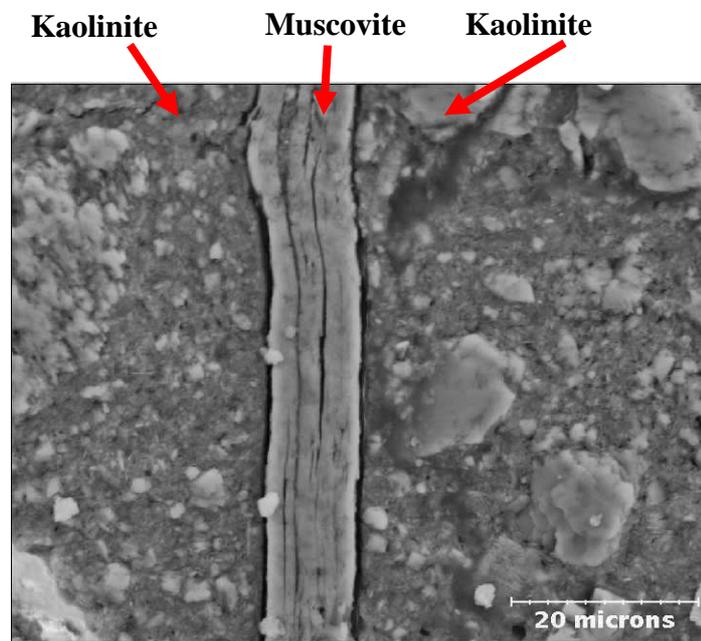


Figure IV.10 : Photo MEB après une calcination de 2h à 900°C d'un échantillon constitué de muscovite en sandwich entre deux couches de kaolinite

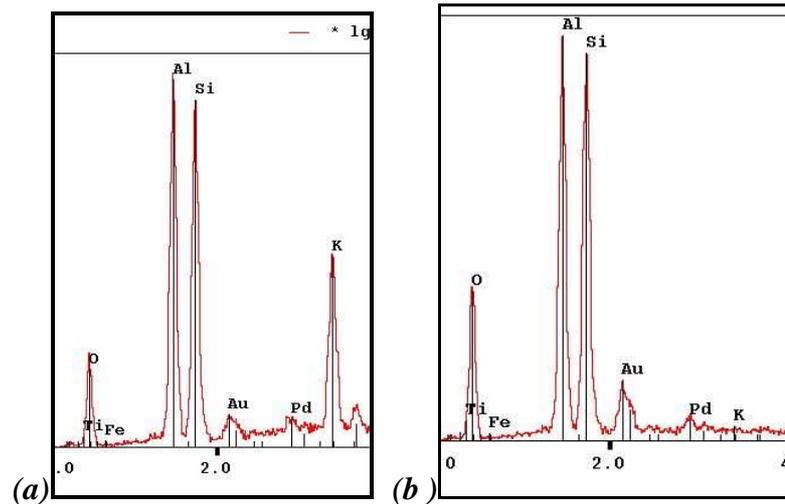


Figure IV.11 : Résultats de l'analyse EDS autour de l'interface métakaolin - muscovite de la photo MEB Figure IV.10 dans la zone muscovite (a) et dans la zone kaolinite à 2 μm de l'interface (b).

IV.5.2.2. Réorganisation structurale de la métakaolinite ($900 < T < 1000^\circ\text{C}$).

IV.5.2.2.1. Aspect qualitatif.

Ce phénomène est caractérisé par un pic exothermique très fin situé entre 975 et 1000°C suivant les vitesses de montée en température utilisées. L'amplitude de ce pic dépend de l'organisation structurale de la métakaolinite. En l'absence de muscovite, ce phénomène se situe vers 1000°C pour un cycle thermique à 10°C/mn ; il est assez étroit et présente une intensité très élevée. L'ajout de muscovite conduit à l'élargissement de ce dernier ainsi qu'à une diminution de son intensité (Figure IV.12). Il n'apparaît aucun dédoublement de pic comme ce fut le cas pour les mélanges idéaux (cf. p. 97). Les maxima des températures du phénomène exothermique de réorganisation obtenus pour les différents mélanges sont donnés dans la Figure IV.13 (Tableau IV.8). Pour un traitement à 10°C/mn il apparaît que le domaine de température de cet accident est légèrement décalé vers les basses températures lorsque le taux de muscovite augmente. Ces changements sont attribués à une interaction entre les feuillets de métakaolinite et ceux de muscovite. Compte tenu de leurs compositions respectives, le seul élément n'appartenant pas au kaolin de départ est le potassium. Nous proposons un processus de diffusion des ions potassium issus de la muscovite vers la métakaolinite qui influence fortement le phénomène de réorganisation structurale.

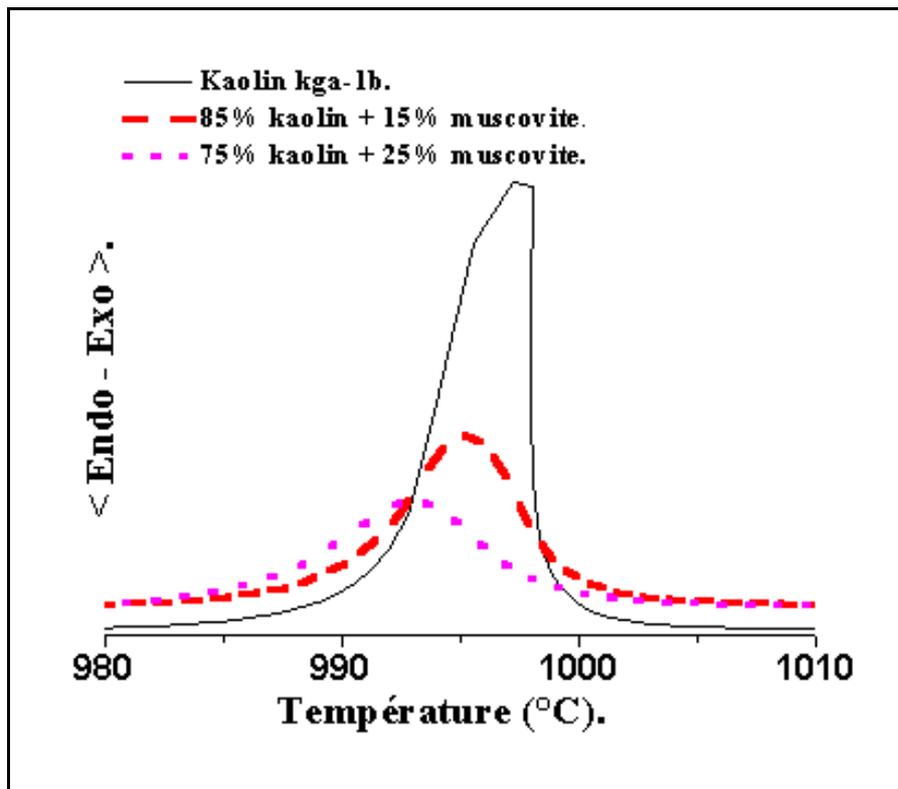


Figure IV.12 : Evolution des accidents thermiques ATD avec l'ajout de muscovite lors de la réorganisation structurale du métakaolin (8°C/mn).

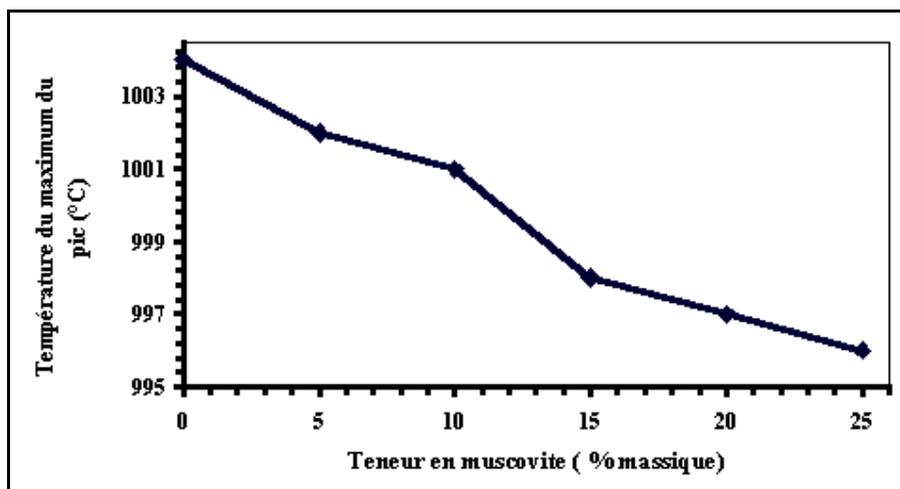


Figure IV.13 : Evolution de la température du maximum du pic exothermique lié à la réorganisation structurale de la métakaolinite en fonction du taux de muscovite (10°C/mn).

Tableau IV.8 : Variations de la température du maximum du pic de réorganisation structurale avec le taux de muscovite à 10°C/mn.

Taux de muscovite (% massique)	0	5	10	15	20	25
T _{max} , pic de réorganisation (°C)	1004	1002	1001	998	997	996

IV.5.2.2.2. Analyse quantitative.

Les valeurs de variations d'enthalpies obtenues par calcul d'aire (Tableau IV.7) montrent que l'ajout de muscovite entraîne une décroissance de l'énergie libérée lors de la réorganisation structurale de la métakaolinite. Elle passe de -32 kJ/mol de kaolinite à -17 kJ/mol de kaolinite pour un mélange ne comportant que 15% en masse de muscovite, lorsqu'il est soumis à une vitesse d'échauffement de 20°C /mn. Cette évolution ne change pas quelle que soit la vitesse utilisée (Figure IV.14). Cependant, il apparaît également que cette diminution d'enthalpie n'évolue pas de façon proportionnelle à la quantité de muscovite ajoutée. Ce qui implique que de faibles proportions de muscovite ont un effet très significatif sur la réorganisation structurale de la métakaolinite.

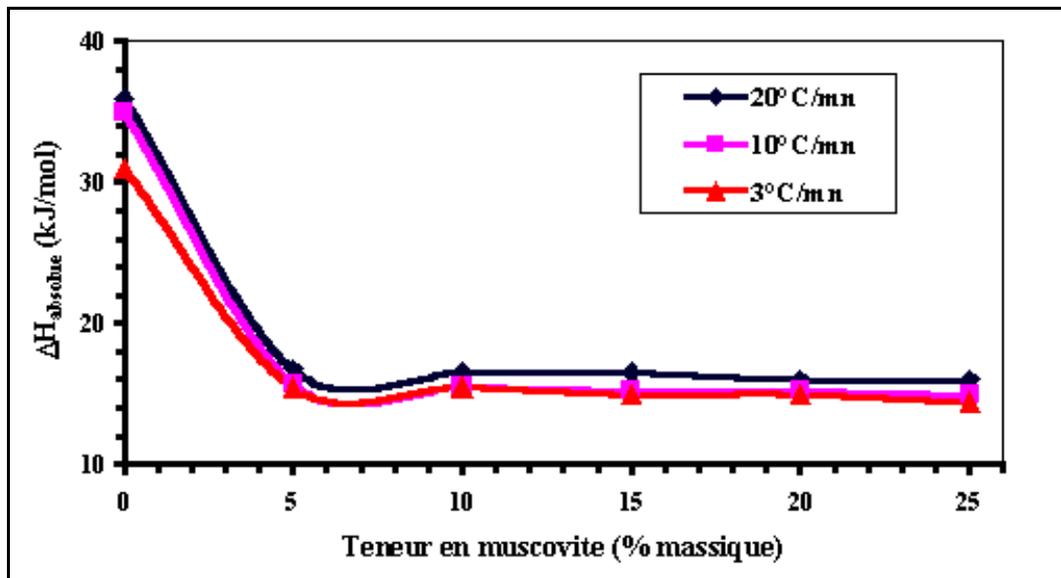


Figure IV.14 : Evolution de la variation d'enthalpie (valeurs absolues) lié à la réorganisation structurale de la métakaolinite pour les différents mélanges et suivant trois cycles thermiques.

L'utilisation de la méthode de Kissinger (cf. paragraphe I.4.1.2. du chapitre I) permet de calculer une valeur moyenne d'énergie d'activation qui atteint 1020 ± 50 kJ/mol de kaolinite (Tableau IV.6). On remarque que cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue avec la kaolinite seule et que nous pouvons douter de sa signification en accord avec les observations faites au paragraphe IV.3.2.3.

IV.5.2.2.3. Discussion

Dans le cas de nos matériaux, la diffusion des ions potassium peut effectivement être mise en évidence par analyse EDS. Pour un échantillon (Figure IV.10, p.103) fritté à 925°C , soit avant la température du premier liquide, des quantités notables de l'élément potassium sont détectées jusqu'à une distance de $4 \mu\text{m}$ de l'interface kaolinite-muscovite (Figure IV.15(a)). Lorsque l'échantillon est fritté à 990°C soit au voisinage de la température du premier liquide, l'élément potassium est détecté jusqu'à une dizaine de microns de l'interface (Figure IV.15(b)). On met ainsi en évidence un processus d'interaction privilégié entre les deux minéraux argileux qui débute avant la formation de la phase liquide et s'intensifie avec l'apparition du liquide.

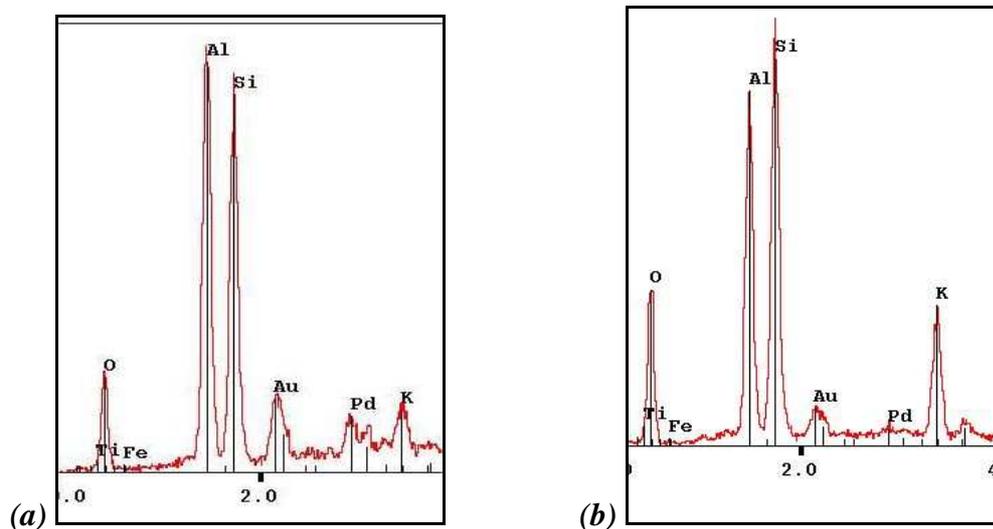


Figure IV.15 : Résultats de l'analyse EDS autour de l'interface métakaolinite-muscovite, échantillon après une calcination pendant 2h : (a) à 925°C à $4 \mu\text{m}$ de l'interface et (b) à 990°C à $10 \mu\text{m}$ de l'interface.

L'effet de l'interaction préférentielle est aussi révélé par diffraction des rayons X des mélanges kaolinite-muscovite calcinés entre 1000 et 1100°C, en comparaison avec les minéraux purs calcinés aux mêmes températures (Figure IV.16). L'association kaolinite-muscovite favorise de façon intense la formation de la mullite, qui est formellement détectée dès 1050°C, alors que ce n'est pas le cas pour le kaolin et la muscovite jusqu'à 1100°C.

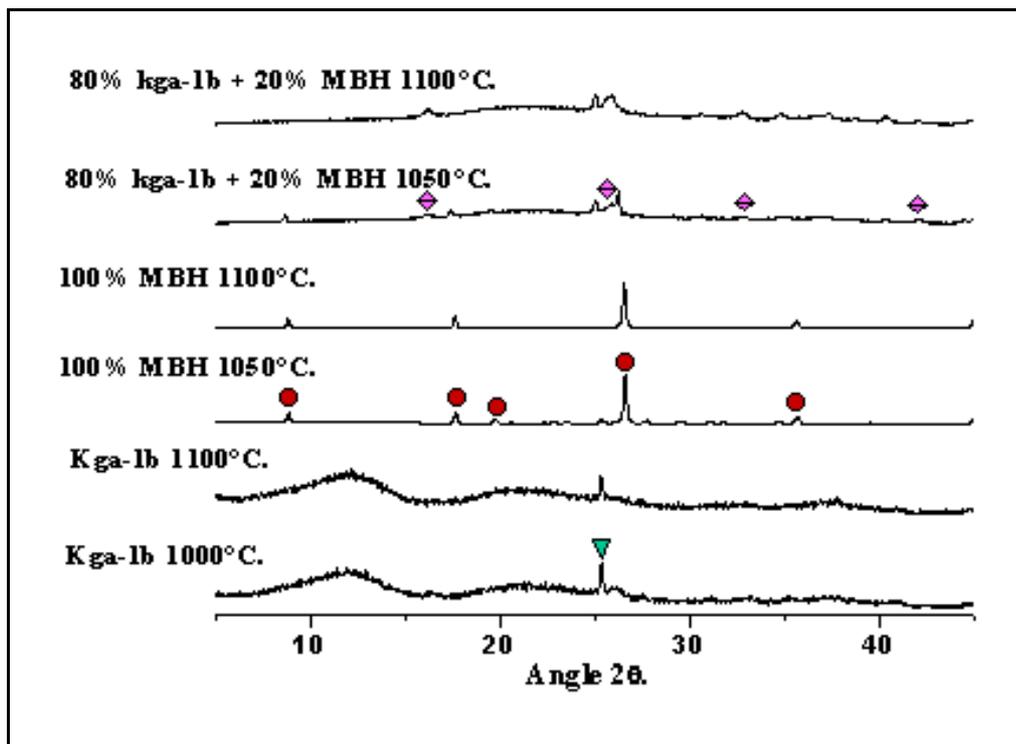


Figure IV.16 : Comparaison des diagrammes de diffraction aux rayons X des matières pures et d'un mélange après calcination entre 1000 et 1100°C.

▼ = Anatase ; ● = Muscovite ; ◆ = Mullite.

Ces deux caractérisations mettent en évidence un processus d'interaction préférentielle à l'interface des feuillets de kaolinite et de muscovite. Ce processus a pour effet principal de favoriser grandement la formation de la mullite. Les phénomènes de réorganisation structurale qui sont associés seront étudiés dans le chapitre V.

Les résultats issus de l'étude des mélanges idéaux sont très différents de ceux résultant de l'étude des mélanges réels. Cette divergence peut être corrélée à l'état d'homogénéité de ces deux types de composés. En effet, les composés élaborés par voie sol-gel sont beaucoup plus homogènes et la distribution des espèces constitutives est très aléatoire d'où l'état amorphe observé.

IV.5.2.3. Transformations au delà de 1100°C

D'après le diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, le premier liquide se forme dès 985°C pour les mélanges à l'équilibre. Avec nos matériaux, les courbes d'analyses thermiques montrent un pic caractéristique de la formation d'une phase liquide seulement dès 1140°C (Figure IV.17). Cette observation implique que lors du traitement thermique les mélanges kaolinite-muscovite utilisés ne sont pas homogènes à une échelle suffisamment petite et présentent des fluctuations locales de composition.

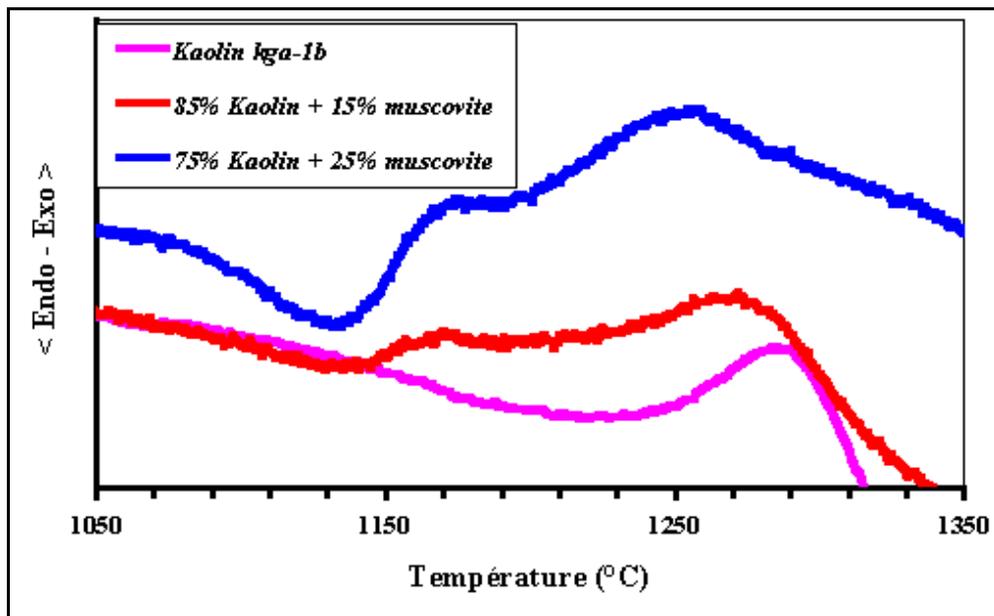


Figure IV.17 : Evolution des accidents thermiques ATD avec l'ajout de muscovite au cours de la formation du liquide péritectique et de la mullite secondaire.

On peut supposer la formation d'une phase liquide, probablement transitoire, très visqueuse et en faible quantité, ce qui explique le fait qu'elle ne soit pas détectable vers 985°C. La formation d'une plus grande quantité de phase liquide est alors détectée à

1140°C. Comme nous l'avons déjà montré sur la Figure IV.17, l'accident thermique lié à cette transformation augmente proportionnellement à la quantité de muscovite et reste toujours localisé dans le même domaine de température. Les mesures d'aires n'ont pas été effectuées dans ce cas à cause de la faible intensité des pics concernés qui conduirait à une incertitude trop grande. Toutefois, les résultats qui restent qualitatifs sont bien mis en évidence sur la Figure IV.17.

Pour ce qui est de l'épaulement exothermique situé vers 1250°C-1300°C, que l'on pourrait attribuer à la formation de cristobalite et de mullite secondaire, il est décalé vers les basses températures lorsque le taux de muscovite augmente (Figure IV.18, Tableau IV.9). Nous supposons que ce comportement est lié à l'introduction d'ions potassium dans la structure du métakaolin, qui a un impact significatif sur la formation de la mullite et de la cristobalite comme l'ont déjà constaté Johnson et al²⁶. Ce dernier justifie le décalage du pic exothermique lié à la formation de cristobalite par l'interaction entre le potassium de la muscovite et la métakaolinite. Cette interaction s'intensifie avec l'augmentation de la température et les composés résultants vont réagir avec la phase liquide qui se forme au niveau des plaquettes de métakaolinite. Il s'ensuit une modification de la composition et des propriétés de la phase liquide qui favorise une accélération de la cristallisation de la cristobalite.

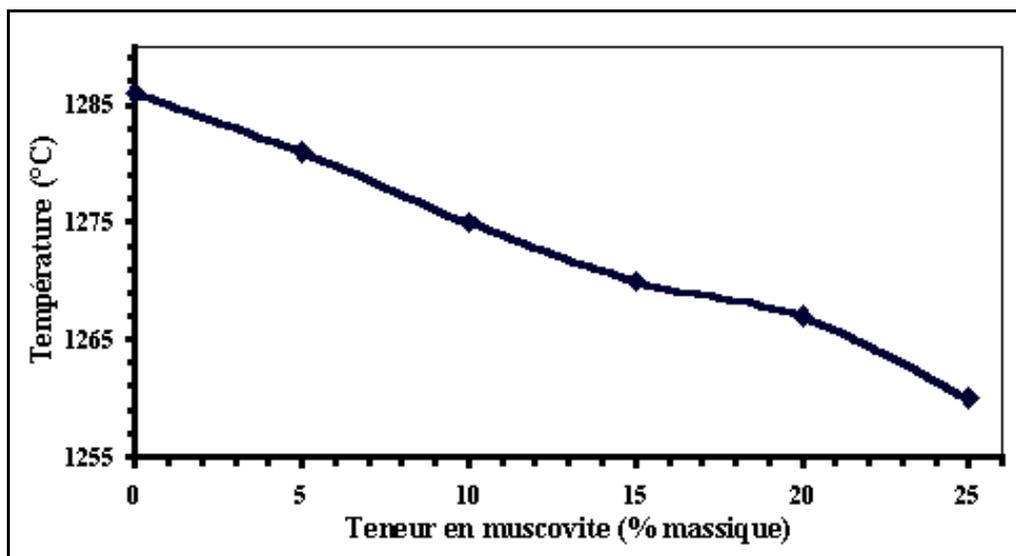


Figure IV.18 : Evolution de la température du maximum du pic exothermique lié à la formation de Mullite secondaire et de cristobalite en fonction du taux de muscovite.

Tableau IV.9 : Variations de la température du maximum du pic exothermique de formation de cristobalite et de mullite secondaire avec le taux de muscovite à 10°C/mn.

Taux de muscovite (% massique)	0	5	10	15	20	25
T _{max} pic de formation de mullite secondaire et de cristobalite (°C)	1286	1281	1275	1270	1267	1260

IV.6. Conclusion

La muscovite modifie effectivement les transformations thermiques du kaolin à partir de 980°C, lorsque le premier liquide apparaît. Le phénomène exothermique situé vers 1000°C voit son intensité diminuer de moitié pour un ajout de 15% de muscovite et de deux tiers avec 25% d'ajout. Les valeurs de chaleur dégagées varient très peu avec la vitesse de chauffe. Ceci s'explique par une diffusion des ions potassium dans le métakaolin qui est facilitée par la présence d'une phase liquide. L'interaction des ions potassium avec le métakaolin favorise aussi la formation de la mullite, et ce à plus basse température que dans les minéraux kaolinite et la muscovite pris isolément (Figure IV.16).

Les valeurs d'énergies calculées par les méthodes de calcul d'aire et cinétique de Kissinger sont en accord avec la littérature dans le cas de la déshydroxylation. Par contre, il subsiste une différence entre celles obtenues pour la réorganisation structurale. Cette différence provient de la signification qui est donnée à la valeur d'énergie obtenue par la méthode de Kissinger, dès lors que les processus réactionnels sont différents. Ainsi, la méthode par calcul d'aire apporte des informations à l'échelle macroscopique tandis que la méthode de Kissinger donne des informations sur le comportement du matériau à l'échelle locale. L'énergie obtenue par le calcul d'aire évalue simplement la chaleur dégagée lors du passage spontané par démixtion coopérative à un état plus stable ; tandis que l'énergie d'activation mesurée par la méthode de Kissinger caractérise le processus déclencheur de la démixtion coopérative. Ainsi, des simples mesures d'ATD ont permis de caractériser à la fois le comportement macroscopique et le comportement local des mélanges kaolinite-muscovite traités thermiquement par des cycles de frittage classique et rapide.

La diffusion du potassium dans le métakaolin se fait d'autant plus facilement que la température est élevée, ce qui influence la formation de mullite et plus tard celle de la cristobalite.

Vers 1140°C, le pic endothermique caractéristique de l'apparition de liquide dans la muscovite ne disparaît pas, laissant supposer qu'une partie des ions potassium restent dans la structure de la muscovite.

A plus haute température, autour de 1300°C, l'épaulement exothermique lié à la formation de mullite secondaire est décalé vers les basses températures (jusqu'à -20°C) lorsque le taux de muscovite augmente dans le mélange.

Références bibliographiques

¹ BRINDLEY G.W., SHARP J.H., PATTERSON J.H. AND NARAHARI B.N., "Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, I : Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of kaolinite.," The American Mineralogist, 1967, Vol. 52, pp 201 - 211.

² HORVATH I., "Kinetics and compensation effect in kaolinite dehydroxylation.," Thermochimica Acta, 1985, Vol. 85, pp 193 - 198.

³ DION P., ALCOVER J.F., BERGAYA F., ORTEGA A., LLEWELLY PL AND ROUQUEROL F., "Kinetic study by controlled-transformation rate thermal analysis of the dehydroxylation of kaolinite.," Clay Minerals, 1998, Vol. 33, pp 269 - 273.

⁴ HANYKYR V., EDEROVA J., TRAVNICEK Z. AND SRANK J., "Isothermal dehydroxylation of muscovite mica," Thermochimica Acta, 1985, Vol. 93, pp 517 - 520.

⁵ GUGGENHEIM S., CHANG Y-H. AND KOSTER VAN GROOS A.F., "Muscovite dehydroxylation : High temperature studies.," American Mineralogist, 1987, Vol. 72, pp 537 - 550.

⁶ ABBOT JR R., "Energy calculations bearing on the dehydroxylation of muscovite.," The Canadian Mineralogist, 1994, Vol. 32, pp 87 - 92.

⁷ SRIKRISHNA K., THOMAS G., MARTINEZ R., CORRAL M.P., DE AZA S. AND MOYA J.S., "Kaolinite-mullite reaction series : a TEM study.," Journal of Materials Science, 1990, Vol. 25, pp 607 - 612.

⁸ LEE S., KIM Y.J., LEE H.J. AND MOON H-S., "Electron-Beam-Induced phase transformations from metakaolinite to mullite investigated by EF-TEM and HRTEM.," Journal of the American Ceramic Society, 2001, Vol. 84, N°9, pp 2096 - 2098.

⁹ MACKENZIE K.J.D., BROWN I.W.M., CARDILE C.M. AND MEINHOLD R.H., "The thermal reactions of muscovite studied by high-resolution solid-state 29-Si and 27-Al NMR.," Journal of Materials Science, 1987, Vol. 22, pp 2645 - 2654.

¹⁰ PRUETT R.J. AND WEBB H.L., "Sampling and analysis of KGa-1B well-crystallized kaolin source clay.," Clays and Clay Minerals, 1993, Vol. 41, pp 514 - 549.

¹¹ PAPIRER E., ECKHARDT A., MULLER F. AND YVON J., "Grinding of muscovite : influence of the grinding media.," Journal of Materials Science, 1990, Vol. 25, pp 5109 - 5117.

¹² PRODANOVIC D., ZIVKOVIC Z.B. AND RADOSAVLJEVIC S., "Kinetics of the dehydroxylation and mullitization process of the halloysite from Farbani Potok locality, Serbia.," Applied Clay Science, 1997, Vol. 12, pp 267 - 274.

¹³ MAZZUCATO E., ARTIOLI G. AND GUALTIERI A., "High temperature dehydroxylation of muscovite-2M₁ : a kinetic study by in situ XRPD.," Physics and Chemistry of Minerals, 1999, Vol. 26, pp 375 - 381.

¹⁴ BELLOTTO M., GUALTIERU A., ARTIOLI G. AND DARK S.M., "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. I. Kaolinite dehydroxylation.," Physics and Chemistry of Minerals, 1995, Vol. 22, pp 207 - 214.

¹⁵ GUALTIERI A., BELLOTTO M., ARTIOLI G. AND DARK S.M., "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. II. Mullite formation.," Physics and Chemistry of Minerals, 1995, Vol. 22, pp 215 - 222.

¹⁶ SHARP J.H., BRINDLEY G.W. AND ACHAR B.N.N., "Numerical data for some commonly used solid state reaction equations.," Journal of the American Ceramic Society, 1966, Vol. 49, pp 379 - 382.

¹⁷ SORO N.S., Influence des ions Fer sur les transformations thermiques de la kaolinite., Thèse de doctorat d'université, Limoges : Université de Limoges, Juin 2003, 158 p.

¹⁸ MAYORAL M.C., IZQUIERDO M.T., ANDRÉS J.M. AND RUBIO B., "Aluminosilicates transformations in combustion followed by DSC.," Thermochemica Acta, 2001, Vol. 373, pp 173 - 180.

¹⁹ TAKEI T., KAMESHIMA Y., YAMUSORI A. AND OKADA K., "Calculation of metastable immiscibility region in the Al₂O₃-SiO₂ system using molecular dynamics simulation.," Journal of Materials Research, 2000, Vol. 15, pp 186 - 193.

²⁰ DION P., Déshydroxylation de la kaolinite par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée. Etude de la métakaolinite., Thèse de doctorat d'université, Orléans : Université d'Orléans, février 1994, 118 p.

- ²¹ JOUENNE C.A., "Traité de céramiques et matériaux minéraux.", Paris: Septima, 1990, 657p.
- ²² PÉREZ-MAQUEDA L.A., BLANES J.M., PASCUAL J. AND PÉREZ-RODRIGUEZ, "The influence of sonication on the thermal behaviour of muscovite and biotite.," Journal of the European Ceramic Society, 2004, Vol.24, N°9, pp 2793 - 2801.
- ²³ MACKENZIE R.C AND MILNE A.A., "Effect of grinding on muscovite.," Mineralogical Magazine, 1953, Vol. 30, pp 178 - 185.
- ²⁴ OKADA K. AND OTSUKA N., "Characterization of the spinel phase from SiO₂-Al₂O₃ xerogels and the formation process of mullite.," Journal of the American Ceramic Society, 1986, Vol. 69, pp 652 - 656.
- ²⁵ TAKEI T., KAMESHIMA Y., YAMUSORI A. AND OKADA K., "Crystallization kinetics of mullite from Al₂O₃-SiO₂ glasses under non-isothermal conditions.," Journal of the European Ceramic Society, 2001, Vol. 21, pp 2487 - 2493.
- ²⁶ JOHNSON S.M., PASK J.A. AND MOYA J.S., "Influence of impurities on high-temperature reactions of kaolinite.," Journal of the American Ceramic Society, 1982, Vol. 65, pp 31 - 35.

V. Etude de la réorganisation structurale à l'interface kaolinite-muscovite par analyse des fonctions de distribution de paires atomiques

V.1. Introduction

Les propriétés de matériaux céramiques peuvent être améliorées par une meilleure organisation spatiale de leur microstructure. Les céramiques orientées ainsi obtenues sont d'un grand intérêt pour diverses applications mettant en jeu les propriétés électriques^{1,2,3} ou mécaniques⁴. L'une des méthodes de développement de structures orientées consiste en la formation in situ de grains anisotropes, très souvent sur un substrat. Le maintien d'une croissance anisotrope régulière est souvent obtenue par ensemencement⁵ ou par épitaxie sur certains substrats^{6,7}. Dans cette partie de l'étude, des grands cristaux de muscovite ont été utilisés comme substrat pour la croissance de mullite.

Au cours du frittage, la muscovite subit principalement deux transformations thermiques : la déshydroxylation entre 800 et 1100°C, et l'apparition du premier liquide et de la leucite vers 1140°C. Les analyses thermiques différentielles de différentes muscovites ont montré des pics endothermiques de déshydroxylation assez larges⁸. Il apparaît également que plus les particules de muscovite sont larges et bien cristallisées, plus elles retiennent les groupements hydroxyles, ce qui retarde la déshydroxylation qui se termine alors vers 1100°C⁹. Des données sur la structure de la muscovite déshydroxylée jusqu'à 700°C existent dans la littérature d'après des études en DRX. Elles montrent toutes un changement de coordinence des ions Al³⁺ de la couche octaédrique, une distorsion des octaèdres ainsi qu'un réarrangement des tétraèdres adjacents. Le volume de la cellule augmente^{10,11} principalement à cause du passage du paramètre "c" d'une valeur de 20,0 Å à environ 20,2 Å. Ces modèles structuraux ont été confirmés par une étude de la formation de la muscovite haute température (de 25 à 1000°C) à l'aide de la diffraction des rayons X et des analyses thermiques¹². Il apparaît que la déshydroxylation se fait par diffusion bidimensionnelle des groupements hydroxyles ou des molécules d'eau.

Pour des températures supérieures à 1000°C, le degré de déshydroxylation de la muscovite est très grand et ses pics de diffractions ont tendance à s'élargir et à décroître en intensité pour disparaître vers 1100°C, laissant la place aux nouvelles phases cristallines. Notamment il se forme de une phase spinelle et plus ou moins d'orthose entre 1000°C et 1140°C d'après le diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ ¹³ ; le premier liquide ne se forme qu'à partir de 1140°C¹⁴. De ce fait, les processus de transformations à l'état solide se font entre 1000°C et 1100°C, la structure de la muscovite se désorganise, rendant les ions aluminium et silicium disponibles pour la nucléation de nouvelles phases. Lorsque les feuillets de muscovite sont très larges, ils conservent leur arrangement macroscopique des feuillets jusqu'aux hautes températures, ce qui les rend susceptibles de favoriser une croissance épitaxiée régulière des nouvelles phases cristallines.

La muscovite et la kaolinite présentent des domaines de déshydroxylation et des séquences de transformations très différentes. En effet, la kaolinite subit une déshydroxylation entre 400 et 650°C pour devenir la métakaolinite, cette dernière est très peu ordonnée et se réorganise progressivement dès 950°C.

Les minéraux de type kaolinite se trouvent sous diverses formes allant de bien cristallisées (kaolin kga-1b) à peu ordonnées (kaolin kga-2). En général, ces feuillets présentent de nombreux défauts à l'échelle atomique et au niveau de leur empilement. Quelques modèles décrivant ces types de désordre dans la kaolinite sont proposés dans la littérature^{15,16}. Le degré de cristallinité d'une kaolinite joue un rôle important sur ses transformations thermiques ; ainsi, les cinétiques de transformations et la réorganisation structurale changent de façon significative suivant le minéral initial^{17,18}. Par exemple, une kaolinite peu ordonnée se déshydroxyle plus rapidement et présente une énergie d'activation de réorganisations structurale plus faible qu'une kaolinite bien cristallisée. Des modèles de structures ont été proposés pour la métakaolinite lors d'études par diffraction des rayons X¹⁹ ou par Résonance Magnétique Nucléaire²⁰. Il en ressort une métakaolinite au sein de laquelle subsiste un environnement tétraédrique des ions silicium tandis que les ions aluminium présentent des coordinences de IV, V et VI²¹ dans la couche octaédrique initiale qui est complètement désorganisée. Les proportions des différents environnements des ions aluminium ont été évaluées de façon semi-quantitative suivant la température, il apparaît globalement que les ions Al^{3+} en coordinence IV et V sont des états transitoires qui reviennent progressivement en coordinence VI au delà de 900°C (Figure IV.4, p. 94).

Dans cette étude, des disques de muscovite, sur lesquels a été préalablement déposée une suspension de kaolinite, ont été calcinés entre 1000 et 1100°C puis étudiés par diffraction de rayons X et observés au MEB. Dans cette gamme de température, la métakaolinite, très peu organisée, va réagir avec les substrats de muscovite qui ont gardé une certaine organisation. Nous montrerons que cette configuration permet la nucléation et la croissance épitaxiales de la mullite sur la muscovite comme substrat.

V.2. Quelques notions sur l'affinement de structure par les courbes PDF (atomic Pair Distribution Functions ou fonctions de distribution de paires atomiques)

La fonction réduite de distribution de paires atomiques $G(r)$ est la fonction de corrélation instantanée densité de numéro atomique-densité, qui décrit l'arrangement atomique au sein d'un composé. Elle résulte de la transformée de Fourier du facteur de structure expérimental, $S(Q)$ donné par la relation suivante :

$$G(r) = 4\pi[\rho(r) - \rho_0] = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_{Q=0}^{Q_{\max}} F(Q) \sin(Qr) dQ \quad (V.1)$$

Avec $F(Q) = Q[S(Q) - 1]$; $\rho(r)$ et ρ_0 sont respectivement les densités de numéro atomique local et moyen ; Q représente l'amplitude du vecteur d'onde.

Les équations (V.2) et (V.3) donnent respectivement les expressions du vecteur d'onde (Q) et du facteur de structure ($S(Q)$).

$$Q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad (V.2)$$

$$S(Q) = 1 + \frac{[I^{el}(Q) - \sum c_i f_i^2(Q)]}{[\sum c_i f_i(Q)]^2} \quad (V.3)$$

Dans ces équations, I^{el} représente la contribution élastique au diagramme de diffraction global tandis que c_i et $f_i(Q)$ sont respectivement la concentration atomique et le facteur de diffusion des espèces atomiques i . Comme le facteur de structure $S(Q)$ comporte

à la fois les pics de diffraction (interférences constructives des ondes diffusées) et la partie diffuse du diagramme de diffraction, la transformée de Fourier de cette dernière composante constitue la fonction de distribution des paires atomiques (atomic Pair Distribution Function ou PDF) et reflète l'organisation locale et moyenne des atomes dans la structure considérée²². Cette fonction PDF est particulièrement sensible à l'ordre atomique à courte distance, car les intensités diffusées sont moyennées par leurs vecteurs d'onde Q comme le montre l'équation (V.1). D'où l'utilisation des courbes PDF pour la caractérisation des composés au sein desquels existent localement des déviations par rapport à la structure globale.

Il est nécessaire d'effectuer un traitement de haute résolution dans l'espace réel pour mettre en évidence les différentes distances inter-atomiques et la structure locale associée. C'est pour cette raison qu'il faut travailler avec des anticathodes permettant d'augmenter la valeur maximale du vecteur d'onde Q . Cependant les tubes conventionnels permettent d'obtenir des résultats satisfaisants.

La technique de caractérisation par le biais des fonctions de distribution de paires atomiques s'est avérée un outil de choix pour l'étude de la structure des verres et des liquides. Son utilisation pour caractériser des composés cristallins comportant un désordre intrinsèque est relativement récente. La technique d'analyse par les fonctions de distribution de paires atomiques se rapproche de l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de poudres. La simulation PDF du profil global commence par la sélection d'une cellule élémentaire équivalente à la structure cristalline moyenne étudiée. Par la suite, une courbe PDF modèle est calculée puis comparée à la courbe expérimentale. Les paramètres de structure tels que les constantes de la cellule élémentaire, les positions atomiques et les facteurs thermiques sont modulés de façon à améliorer la concordance entre les courbes PDF calculée et expérimentale. L'affinement est achevé lorsque l'ensemble des détails importants de la courbe expérimentale est correctement reproduit. Le facteur de corrélation généralement utilisé pour estimer la réussite de l'affinement de structure est R_{wp} , dont l'expression est donnée par l'équation (V.4).

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (G_i^{\text{exp}} - G_i^{\text{calc}})^2}{\sum w_i (G_i^{\text{exp}})^2} \right]^{1/2} \quad (\text{V.4})$$

G^{exp} et G^{calc} représentent respectivement les fonctions PDF expérimentale et calculée, w_i étant les facteurs de pondération reflétant la qualité statistique de chaque point.

Dans notre étude, la qualité des courbes PDF a été évaluée ainsi que la détermination des paramètres w_i ont été effectués à l'aide du logiciel PDFgetX^{23,24}. Ce logiciel permet d'accéder à la fonction de structure globale $S(Q)$, en effectuant diverses corrections sur le diagramme expérimental. Ces corrections concernent principalement les effets de polarisation, d'absorption, de diffusion multiple et de diffusion Compton. Par la suite, la fonction de distribution de paires atomiques correspondante est calculée en considérant la transformée de Fourier sinus de l'expression $[S(Q) - 1]Q$.

Il faut noter que la fonction PDF simulée est différente de celle simulée par affinement Rietveld. Ainsi, la fonction PDF est plus sensible²⁵ puisque le facteur multiplicateur de la transformée de Fourier est r/Q alors que l'affinement Rietveld utilise le diagramme de diffraction brut donc une quantité analogue à $S(Q)$. De ce fait, pour obtenir un facteur de corrélation proche des valeurs obtenues par affinement Rietveld, il suffit de considérer plutôt un facteur multiplicateur r conduisant alors à la fonction PDF $g(r) = \rho(r)/\rho_0$ et non à la fonction $G(r)$ de l'équation (V.5).

$$G(r) = \frac{4\pi r [\rho(r) - \rho_0]}{Q[S(Q) - 1]} \quad (\text{V.5})$$

Dans cette étude, les affinements structuraux ont été réalisés à l'aide des structures de la métakaolinite¹⁹ et de la muscovite $2M_1$ à haute température²⁶. La présence de plusieurs type de liaisons inter-atomiques dans les mélanges kaolin-muscovite a nécessité une réduction des degrés de liberté de quelques atomes. Cependant, les atomes de mobilité élevée comme le potassium ont été autorisés à dévier de leur position idéale conformément aux résultats des travaux de Liang et Hawthorne²⁶. Tous nos affinements de structure ont été réalisés à l'aide du logiciel PDFFIT²⁷.

V.3. Expérimentation

Les composés analysés dans ce travail ont une structure presque désordonnée à l'échelle atomique, ce qui implique que les informations structurales sont petites par rapport au fond diffus des diagrammes de diffraction des rayons X.

Chapitre V. Etude de la réorganisation structurale à l'interface kaolinite-muscovite par analyse des fonctions de distribution de paires atomiques

La transformée de Fourier de ces données dans l'espace réel des coordonnées donne la fonction de distribution de paires atomiques (atomic Pair Distribution Function ou PDF). Les courbes PDF présentent des pics aux distances caractéristiques des paires atomiques, reflétant ainsi la structure du matériau. La fonction PDF est donc la transformée de Fourier de la fonction de diffusion de structure $S(Q)$, où Q représente l'amplitude du vecteur diffusion tel que :

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{V.6})$$

Avec θ l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde utilisée.

$S(Q)$ contient aussi bien les pics de diffraction que la partie diffuse du diagramme de diffraction²². Quant aux courbes PDF, elles reflètent à la fois la structure atomique locale et moyenne du matériau considéré. Elles sont sensibles à l'arrangement atomique à courte distance et permettent d'affiner la caractérisation des composés dans lesquels il existe localement des écarts par rapport à la structure globale.

Les données utilisées ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre ayant un tube de rayons X conventionnel comme source. La raie $K_{\alpha 1}$ du molybdène a été préférée à celle du cuivre car elle permet d'atteindre une plus grande valeur maximale de Q ($Q_{max} = 16 \text{ \AA}^{-1}$). L'appareil de diffraction est un goniomètre Siemens D5000 qui travaille en réflexion symétrique, le faisceau incident est issu d'un monochromateur à monocristal de quartz.

Des corrections de base ont été faites sur les données brutes en ce qui concerne le détecteur, le bruit de fond, l'absorption de l'échantillon et la diffusion multiple pour obtenir la fonction de structure normalisée. Ces procédures sont décrites dans la littérature et toutes les corrections ont été réalisées à l'aide du programme PDFGetX^{23,24}.

Les courbes PDF expérimentales peuvent être approximées avec une structure modèle, en utilisant le programme PDFFIT²⁷ qui applique un profil d'affinement avec une méthode de régression par les moindres carrés. Il est alors possible d'obtenir une structure modèle sans imposer des contraintes liées à la symétrie du groupe d'espace. Ainsi, les analyses de structures globales et locales peuvent être effectuées avec la même série de données.

V.4. Résultats

Le diagramme de diffraction de la muscovite calcinée à 1050°C (Figure V.1) ne présente que quelques pics significatifs et des informations plus pertinentes sont obtenues après son exploitation par la fonction PDF (Figure V.2). L'interprétation des maxima sur les courbes PDF permet de déterminer la distribution des longueurs de liaison entre les différentes paires d'atomes au sein du matériau étudié. La comparaison de la courbe expérimentale à une courbe calculée, à partir d'une structure de muscovite $2M_1^{26}$ (groupe d'espace C2/c), fait apparaître certaines discordances. A courte distance interatomique, il n'y a qu'une légère variation de l'amplitude et de la position des pics tandis qu'à des distances plus grandes, des changements sont observés. Plus particulièrement les pics caractéristiques de la muscovite $2M_1$ disparaissent autour de 3,8-3,9 Å et 6,8-6,9 Å et de nouveaux pics apparaissent vers 4,3-4,4 Å, 5,9-6 Å et 7,4-7,6 Å.

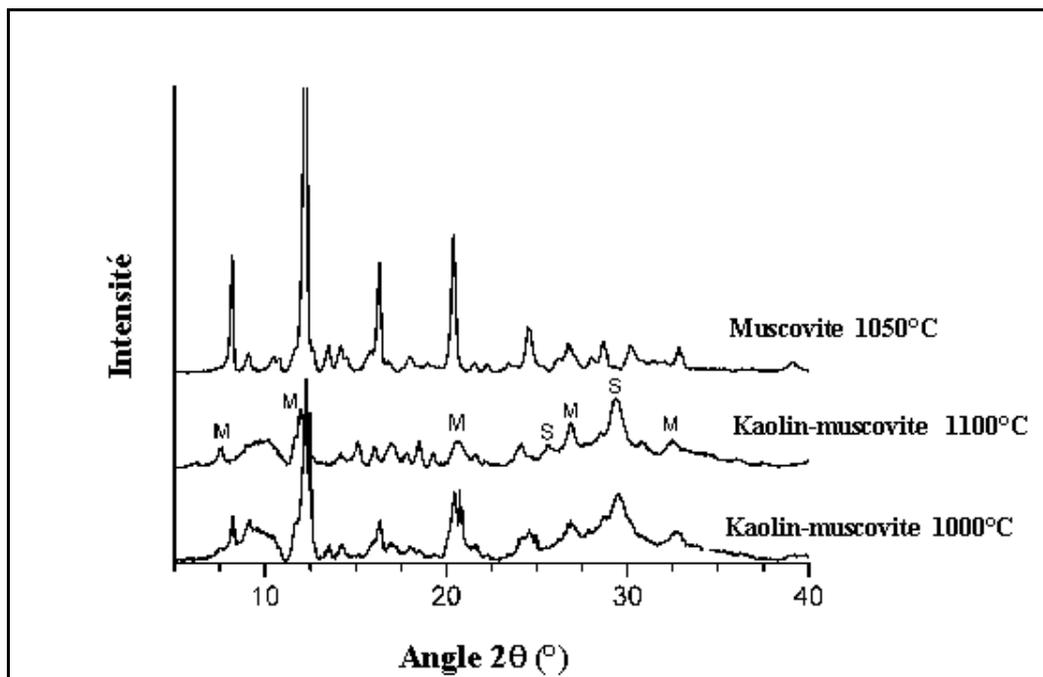


Figure V.1: Diagrammes de diffraction des composés étudiés après calcination entre 1000°C et 1100°C. M = mullite ; S = spinelle.

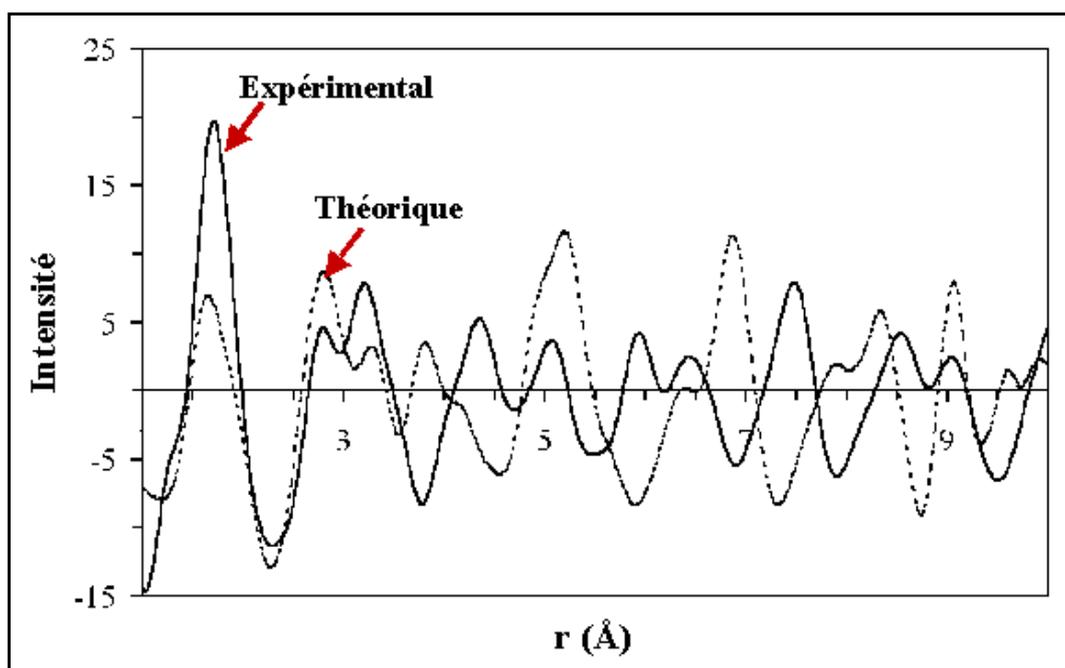


Figure V.2 : Comparaison des courbes PDF d'une muscovite idéale 2M1 et de la muscovite utilisée calcinée à 1050°C.

La courbe PDF calculée contient les contributions de toutes les paires d'atomes et l'attribution de paires d'atomes à un pic n'est pas toujours évidente avec des structures complexes comme la muscovite. De ce fait, il est plus judicieux de calculer des courbes PDF partielles liées à chaque catégorie de paires d'atomes. Ainsi, dans la Figure V.3(a), les courbes partielles des paires d'atomes K-Si et K-Al révèlent, par rapport à la courbe expérimentale, une décroissance des contributions K-Si à 3,78-3,81 Å et K-Al à 5,27-5,30 Å et 6,70-6,83 Å. Ces distances correspondent aux liaisons entre les ions K^+ interfoliaires et les ions Si^{4+} et Al^{3+} voisins dans un feuillet de muscovite, ce qui met en doute la position des ions K^+ dans la phase haute température de la muscovite. En ce qui concerne la contribution des liaisons Si-Si, la Figure V.3(b) montre essentiellement un changement de position des pics à longue distance (5,26-5,33 Å et 6,7-6,9 Å). Ces résultats impliquent des modifications structurales importantes dans l'organisation entre les couches externes siliceuses et la couche interne alumineuse.

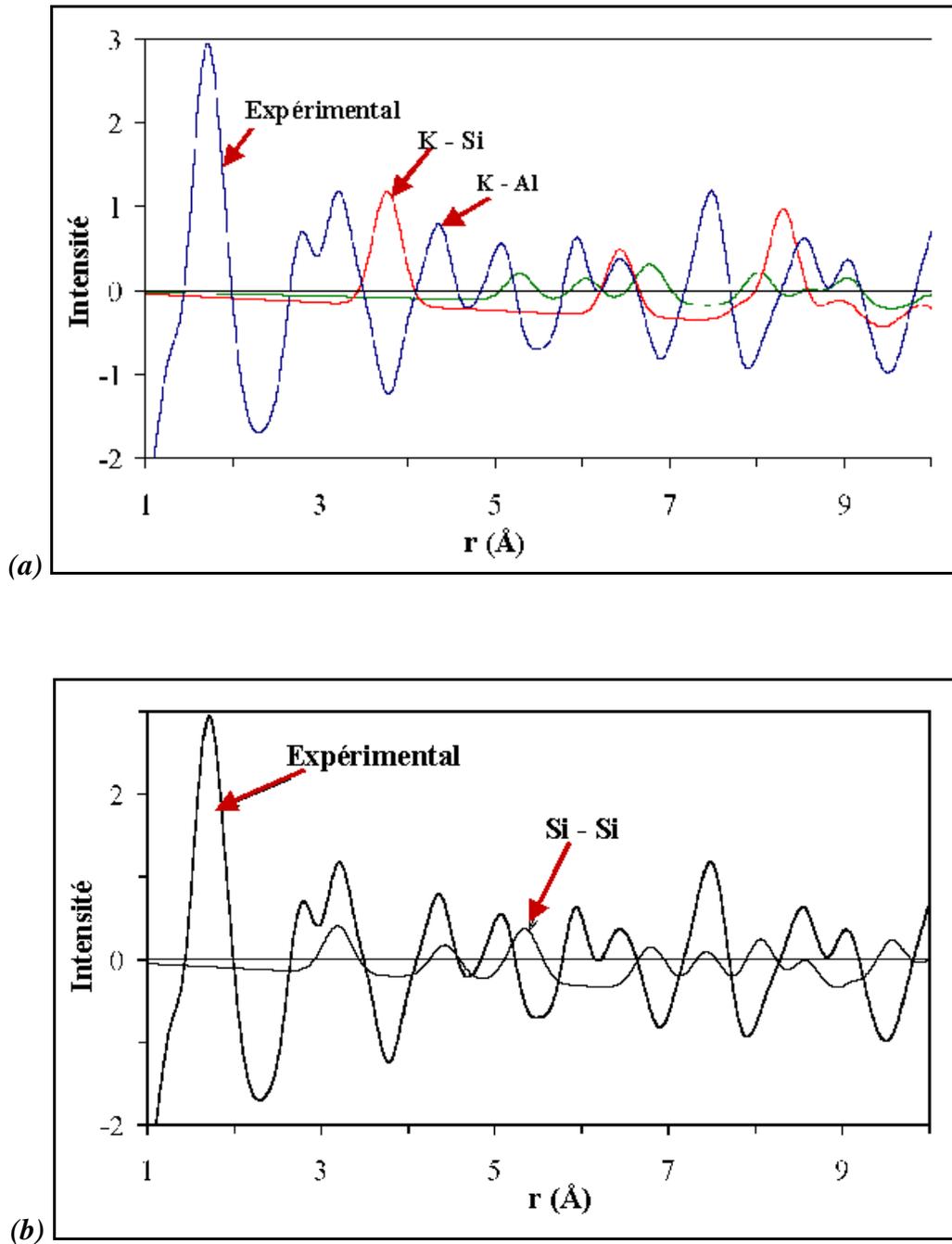


Figure V.3 : Comparaison des courbes expérimentales de la muscovite calcinée à 1050°C et calculées des contributions K-Si, K-Al (a) et Si-Al (b).

L'affinement des courbes PDF a été effectué en contraignant les distances Si-O à la moyenne et en utilisant les valeurs de paramètres d'agitations thermiques initiaux de Mazzucato et al¹². Malgré le nombre important de positions atomiques et la valeur relativement faible de Q_{max} (16 \AA^{-1}) issue des mesures de diffraction des rayons X, la simulation obtenue est assez satisfaisante (Figure V.4). L'organisation structurale observée

présente des caractéristiques similaires à celle présentée dans la littérature pour la phase haute température de la muscovite bien que ces études aient été faites sur des matériaux traités entre 650 et 700°C. Globalement, il apparaît que la muscovite déshydroxylée a un volume élémentaire plus grand par rapport à la muscovite non traitée, l'axe c étant le plus affecté^{10,28,29,30,31}. Une partie des ions Al³⁺ passent de la coordinence VI à la coordinence V avec des distances de liaisons plus courtes¹⁰ (jusqu'à 1,69 Å) pour les ions O²⁻ liés à deux ions Al³⁺. En général, ce changement de coordinence des ions Al³⁺ influence la charge de saturation des oxygènes, ce qui a pour effet de provoquer une distorsion de la couche tétraédrique. Elle se traduit par la rotation des tétraèdres pour compenser le décalage avec la couche octaédrique distordue. D'après l'affinement, la structure de la muscovite à 1050°C est représentée sur la Figure V.5. L'organisation structurale des couches montre la variabilité de la forme des sites octaédriques qui influence la position des tétraèdres siliceux.

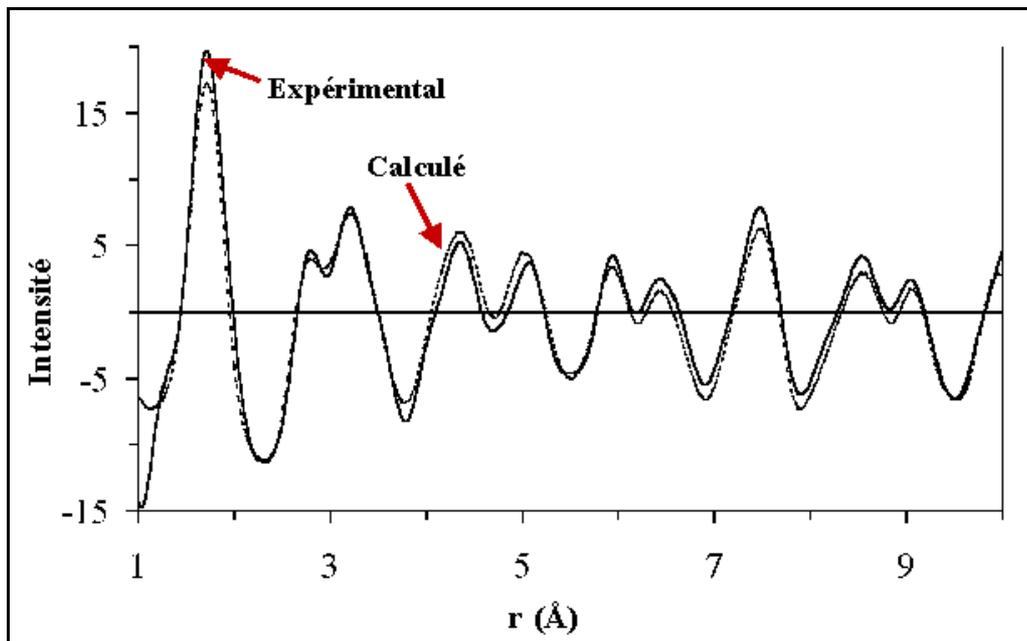


Figure V.4 : Comparaison des courbes PDF expérimentale (1050°C) et calculée (700°C) de la muscovite déshydroxylée.

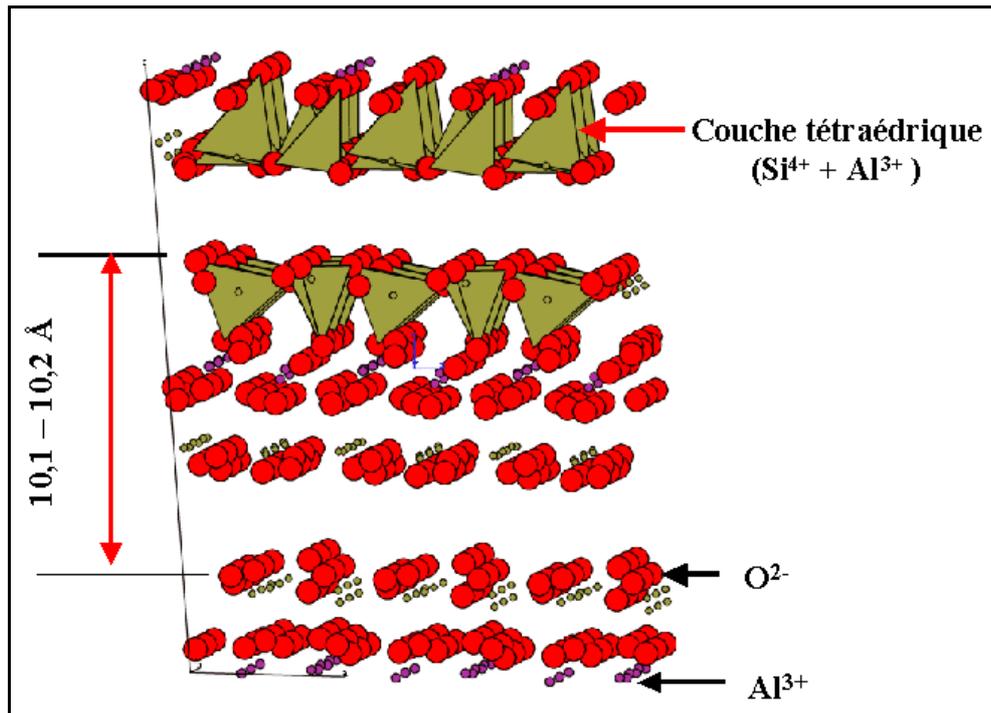


Figure V.5 : Structure cristallographique de la muscovite déshydroxylée.

Les mélanges kaolin-muscovite calcinés à 800, 1000 et 1100°C ont également été analysés et les courbes PDF obtenues sont présentées sur la Figure V.6. Des changements significatifs apparaissent lorsque la température de traitement augmente. Notamment l'accroissement du pic autour de 1,9 Å montre que la température favorise une augmentation relative des liaisons du type Al-O en coordination VI ; tandis que les liaisons Si-O à 1,6 Å sont toujours présentes. Ceci rejoint l'observation faite sur la réorganisation structurale du métakaolin au cours de laquelle les ions Al³⁺ passent de la coordination VI aux coordinences IV et V après la déshydroxylation, puis reviennent progressivement à une coordination VI au delà de 900°C²¹. Comme l'environnement de ces ions change aussi dans la muscovite¹⁰, il n'est pas surprenant de voir une augmentation de l'amplitude des pics à 1,6-1,9 Å et à 3-3,5 Å pour les seconds voisins des liaisons Al-O. A plus longue distance (3,05-3,2 Å ; 4,1-4,4 Å ; 5-5,15 Å ; 7,2-7,6 Å), les amplitudes et positions des pics des paires Si-O et Al-O évoluent de façon très significative. Ces dernières peuvent être corrélées à un arrangement structural à longue distance pour former une nouvelle phase silico-alumineuse telle que la mullite, une phase spinelle alumineuse et/ou une phase de type feldspath qui cristalliserait à partir du matériau composite initial.

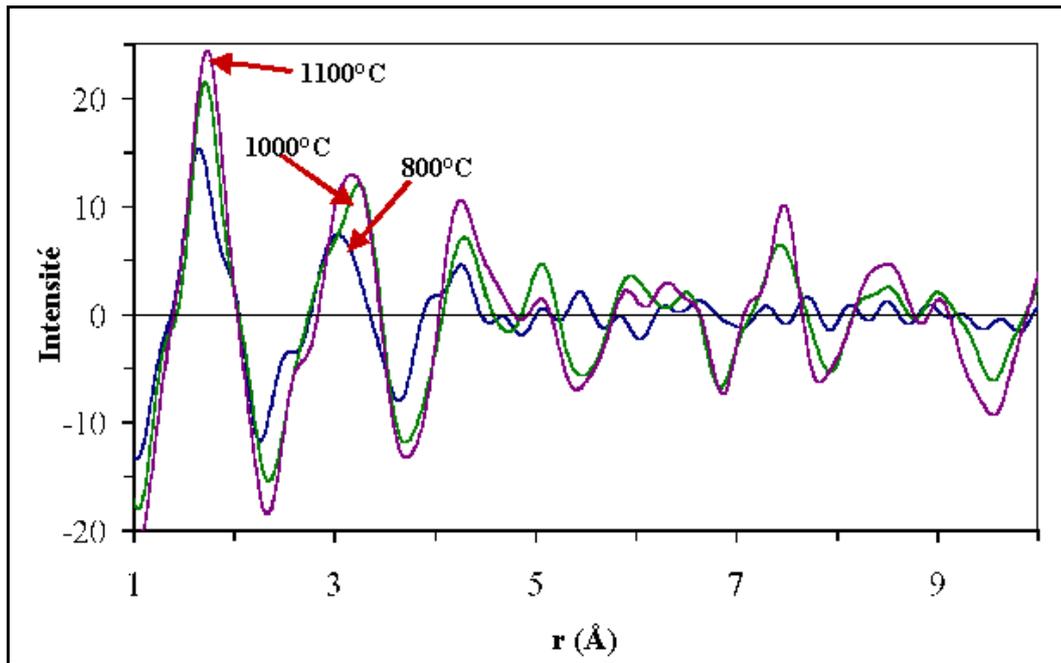


Figure V.6 : Courbes PDF des mélanges kaolin-muscovite calcinés à différentes températures.

V.5. Discussion

Les courbes PDF des mélanges kaolin-muscovite sont assez complexes car elles contiennent des informations sur les deux phases. Pour la kaolinite, il a été montré que le réseau se transforme simultanément à la disparition de l'ordre à longue distance¹⁹. Ce comportement conduit à une forte diminution de l'amplitude des pics à faible distance (en dessous de 6 Å) et à un aplanissement de la courbe à plus longue distance. La structure modèle de la métakaolinite proposée présente des ions aluminium en coordinence IV, V et VI qui évoluent avec la température tandis que la distance moyenne Si-O est maintenue à 1,6 Å. Les paramètres de structure calculés par Gualtieri¹⁹ montrent que le réseau ne s'effondre pas et garde de fortes similitudes avec la structure de la kaolinite initiale. Lorsque la température est supérieure à 900°C, il y a recristallisation de nouvelles phases dans le matériau quasi amorphe pour donner soit la spinelle (exemple de l'alumine- γ) ou de la mullite. La cinétique de cristallisation de ces phases dépend du type de kaolin initial et du traitement thermique^{17,18,32}. Pour le kaolin utilisé dans cette étude, le processus de recristallisation se fait très lentement et aucune trace de mullite n'est détectée jusqu'à environ 1100°C.

Chapitre V. Etude de la réorganisation structurale à l'interface kaolinite-muscovite par analyse des fonctions de distribution de paires atomiques

Les courbes PDF du mélange muscovite-kaolinite calciné à 800°C présente de nombreuses similitudes avec les courbes expérimentales de kaolinite calcinée à 500°C de la littérature¹⁹. Pour nos mélanges le rapport kaolinite sur muscovite est de 75/25, le comportement observé peut être considéré comme principalement lié à la kaolinite. A cette température, aucune interaction n'est constatée entre les deux phases et aucune nouvelle phase n'est détectée sur la courbe.

Lorsque la température de frittage atteint 1000°C à 1100°C, l'allure des courbes PDF se trouve modifiée aussi bien à courte distance qu'à longue distance. Il devient évident que le réarrangement se fait plus rapidement à cause de l'interaction mutuelle entre la métakaolinite et la muscovite. Les diagrammes de diffraction des mélanges calcinés à 1000°C et 1100°C (Figure V.1) montrent des pics larges et peu intenses. Alors que les pics relatifs à la muscovite déshydroxylée disparaissent lorsque la température de cuisson augmente, de nouveaux pics liés à la formation de la mullite et d'une phase spinelle apparaissent de plus en plus distinctement. A 1100°C, la mullite devient la phase prédominante bien que la muscovite déshydroxylée reste encore détectable et que la phase spinelle disparaît progressivement.

La courbe PDF à cette température peut être approximée comme le montre la Figure V.7 par un mélange de structures bien définies correspondant à une association muscovite haute température et mullite 3:2 ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$, groupe d'espace Pbam). Cependant, il faut préciser que la courbe simulée avec l'association de deux structures n'est pas la seule solution, puisque le grand nombre de paramètres utilisés dans le calcul rend possible l'existence d'autres modèles. En plus des phases majoritaires citées plus haut, la diffraction des rayons X a permis également de détecter des phases minoritaires, notamment un oxyde alumino-potassique ($\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$, P63/mmc, fiche ICSD N°00-025-0617) et de la leucite. Ces phases peuvent effectivement se former en raison de la disponibilité des ions K^+ qui a été vérifiée lors de la simulation de la courbe PDF de la muscovite calcinée à 1050°C (Figure V.4). Les pics des liaisons K-Si à 3,78-3,81 Å et K-Al à 5,27-5,30 Å et 6,70-6,83 Å, sont notablement réduits. Pour obtenir une bonne simulation, les sites des ions K^+ de la muscovite ont dû être considérés comme vacants. Une observation semblable a été faite par Rodriguez-Navarro et al³³ lors de la microanalyse de la muscovite en fonction de la température jusqu'à 1100°C.

Il apparaît dans cette étude que les ions K^+ sont progressivement libérés pendant la déshydroxylation jusqu'à 1000°C . Ces ions peuvent ainsi contribuer à la formation d'une phase liquide en association avec les ions Si^{4+} . Une autre publication³⁴ a montré que lors de la déshydroxylation de la muscovite, les ions Si^{4+} et Al^{3+} de la couche tétraédrique réagissent avec les ions K^+ pour former une phase type feldspath similaire à la leucite sans qu'il y ait séparation de silice amorphe comme dans le cas du métakaolin.

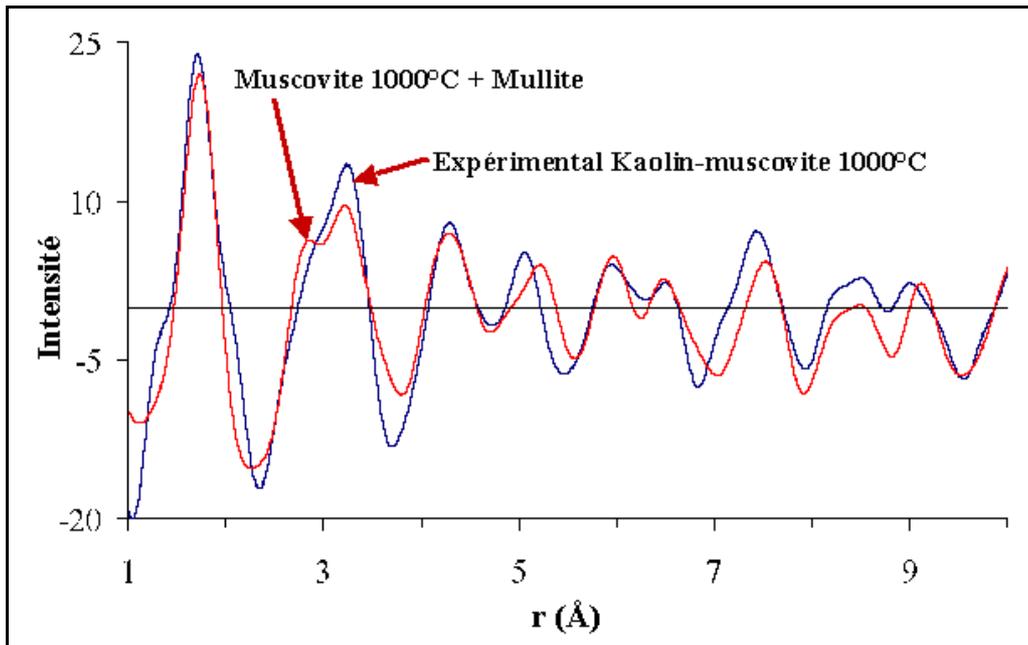


Figure V.7 : Comparaison des courbes PDF du mélange kaolin-muscovite calciné à 1000°C et d'une association idéale muscovite (1050°C) + mullite.

Toutes ces observations montrent que les ions interfoliaires K^+ réagissent directement avec les ions Al^{3+} et Si^{4+} voisins. Aux interfaces muscovite-kaolinite, cette réaction utilise les couches tétraédriques de la muscovite mais aussi les feuillets de la kaolinite. Une phase spinelle à structure hexagonale ($KAl_{11}O_{17}$, $P63/mmc$) a aussi été mise en évidence par diffraction de rayons X. Une telle phase a déjà été observée au sein d'une kaolinite calcinée à 900°C ³⁵. Cette phase est issue d'une transformation topotactique de la métakaolinite et aurait des similitudes avec l'alumine- γ ; l'axe (111) de cette phase spinelle est perpendiculaire à l'axe (001) de la métakaolinite. Pour nos échantillons, le kaolin ayant été déposé sur la surface de disques de muscovite, la croissance de la spinelle a dû se faire perpendiculairement à cette surface avec une orientation aléatoire autour de l'axe c.

Chapitre V. Etude de la réorganisation structurale à l'interface kaolinite-muscovite par analyse des fonctions de distribution de paires atomiques

Simultanément à la formation de ces phases cristallines, les ions K^+ interviennent également dans la formation du liquide comme le montre le diagramme ternaire $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$. En effet, la composition globale de nos mélanges se situe dans la zone de dépôt de la mullite et le chemin de refroidissement de ces compositions s'achève au point eutectique ternaire ($985^\circ C$) à l'équilibre. Bien que le mélange ne soit pas homogène à l'échelle atomique, il existe localement des zones pour lesquelles le comportement se rapproche de celui prévu par le diagramme de phase. Néanmoins, la majeure partie du liquide se formera plutôt à $1140^\circ C$, avec un taux de potassium plus élevé. Ainsi, à l'interface muscovite-kaolinite lors du traitement thermique à $1050^\circ C$, il est probable qu'un peu de liquide se forme localement. Ce point a été confirmé par Rodriguez-Navarro et al³³ dans le cas de mélanges de minéraux où des inclusions diffuses ont été observées, favorisées par des hétérogénéités locales. Pour nos mélanges seul le plan de l'interface kaolin-muscovite sera sujet à la formation locale de liquide au delà de $985^\circ C$. Cependant, l'existence de ce liquide sera transitoire en raison de l'enrichissement continu en ions Si^{4+} et Al^{3+} voisins. Néanmoins, ce processus semble jouer un rôle non négligeable lors de la formation de la mullite.

La Figure V.8 montre que la nucléation et la croissance de la mullite se font suivant des directions préférentielles par rapport à la muscovite de départ. Il apparaît notamment que tous les axes c des cristaux de mullite sont parallèles à la direction (001) de la muscovite et dans des proportions équivalentes.

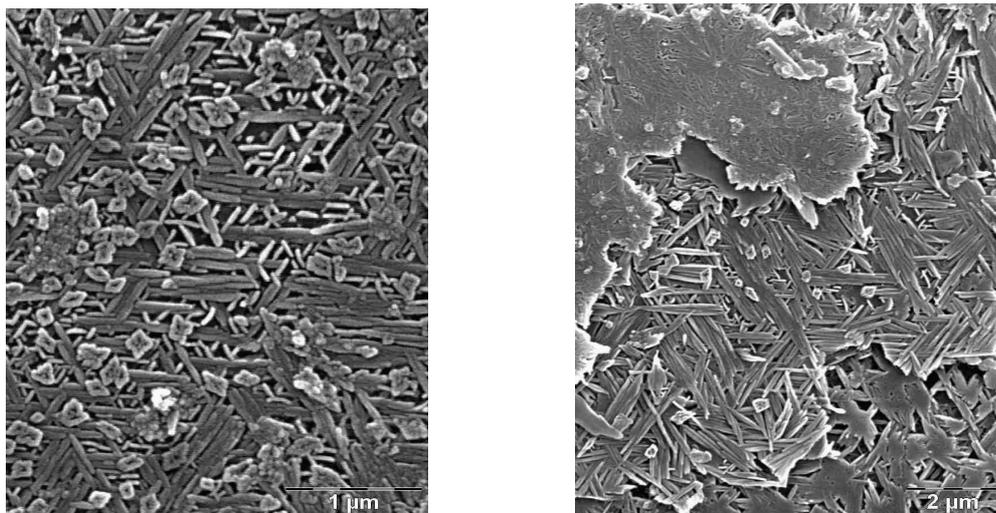


Figure V.8 : Images MEB de l'interface kaolin-muscovite après une calcination de 4h à $1050^\circ C$ suivie d'une attaque chimique.

Chapitre V. Etude de la réorganisation structurale à l'interface kaolinite-muscovite par analyse des fonctions de distribution de paires atomiques

Les autres axes sont parallèles à la direction (010), (310) ou $(\bar{3}10)$ de la muscovite. La comparaison de ces orientations cristallographiques avec la description structurale de la muscovite à 1050°C (Figure V.5) montre des similarités en ce qui concerne les alignements des assemblages d'octaédres. Deux représentations de la structure de la mullite sont réalisées dans les Figure V.9 (a) et (b). Ces similarités entre les organisations structurales montrent l'existence de relations d'épitaxie lors de la formation de la mullite sur la muscovite.

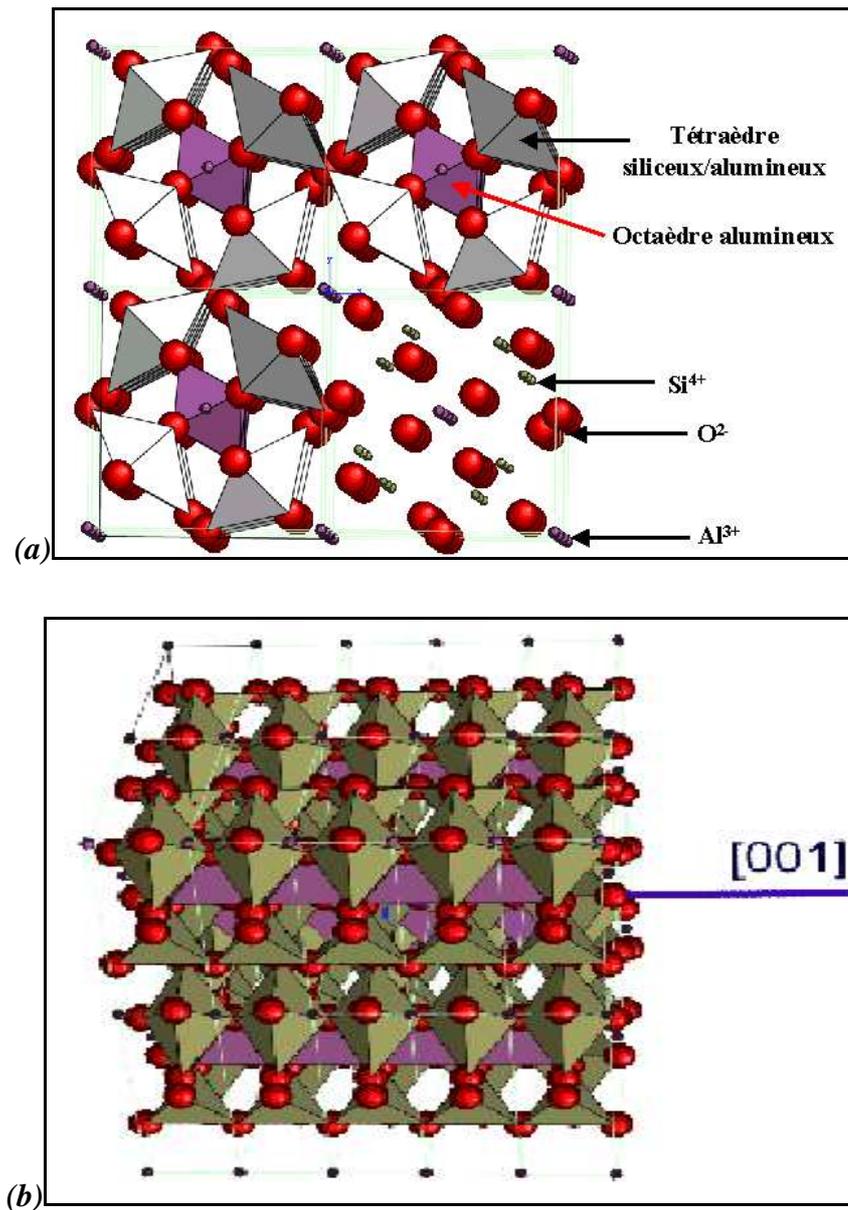


Figure V.9 : Structure de la mullite 3:2 d'après la fiche ICSD N°66447 : (a) projection dans le plan (110) ; (b) vue en perspective d'un ensemble de mailles cristallines.

Une observation détaillée de la structure de la muscovite (Figure V.10) montre que la couche alumineuse de la muscovite déshydroxylée est désordonnée et sujette à des ruptures de liaisons entre les polyèdres reliés par les cotés. Cependant, les liaisons sont plus faibles pour les polyèdres reliés par les sommets que pour ceux reliés par les arêtes. Sur la Figure V.10, on voit que les deux directions mentionnées sont conservées dans la mesure où la disponibilité d'atomes d'oxygène permet de former de nouveaux octaèdres stables. Ces octaèdres sont partiellement liés aux tétraèdres siliceux le long des directions (010) ou (310) et ($\bar{3}10$) de la muscovite. Ils forment ainsi des chaînes élémentaires qui favorisent la nucléation de la mullite et probablement la croissance des cristaux. Une comparaison avec la structure de la mullite montre aussi des chaînes d'octaèdres reliés par leurs arêtes le long de l'axe c ; ces octaèdres sont intercalés par des tétraèdres contenant des ions Si^{4+} et Al^{3+} . A la fois la muscovite comme la mullite présentent de telles similitudes dans leurs structures respectives, ce qui est favorable à des orientations préférentielles.

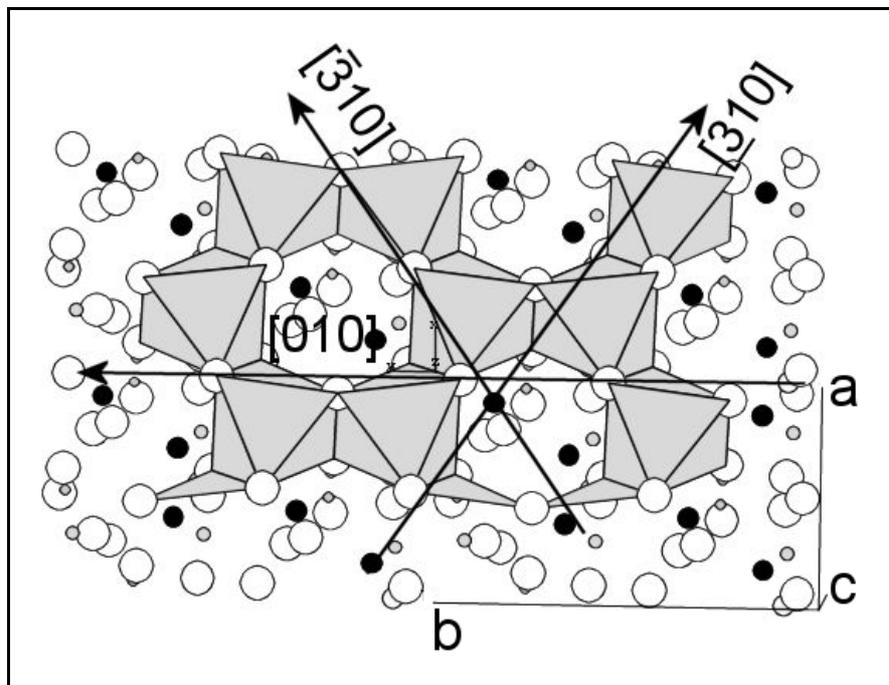


Figure V.10 : Agencement des polyèdres dans la direction perpendiculaire à l'axe c de la muscovite haute température.

Le processus est aussi fortement favorisé par la formation locale d'un liquide à l'interface muscovite-kaolinite où les ions K^+ favorisent les réactions locales. Tout ceci diffère beaucoup du comportement individuel des minéraux dans lesquels la mullite n'apparaît que vers 1100°C avec une cinétique lente³⁴.

Après l'étape de la nucléation de la mullite, sa croissance est aussi favorisée par la phase liquide localisée à l'interface des feuillets. Il semble que la coalescence des chaînes élémentaires conduit à la formation de grands cristaux. Sur la Figure V.8, la taille de cristaux de mullite atteint des valeurs de 1 à 3 μm suivant l'axe c , ce qui est très grand par rapport à la taille des chaînes élémentaires de départ.

Au dessus de 1150°C , la muscovite favorise la mullitisation de grande quantités de mullite, dont les cristallites sont orientés aléatoirement. A cette température, l'organisation structurale résiduelle de la muscovite disparaît au profit de phases silico-aluminates et d'un liquide (dès 1140°C), créant ainsi des conditions favorables à la cristallisation de cristaux non orientés.

V.6. Conclusion

Cette partie de notre étude a permis de mettre en évidence des relations d'épitaixie entre la mullite et la forme haute température de la muscovite. Ainsi, à l'interface entre la kaolinite et des disques de muscovite préalablement orientés par microscopie optique, la croissance de la mullite s'effectue suivant trois directions préférentielles : les directions $[010]$, $[310]$ et $[\bar{3}10]$ de la muscovite. La direction $[001]$ de la mullite restant toujours parallèle à la direction $[001]$ de la muscovite. Cette texturation particulière peut se justifier par la structure de la forme résiduelle de la muscovite jusqu'à 1050°C qui présente des alignements d'octaèdres alumineux reliés par leurs sommets, en suivant ces trois directions préférentielles. De ce fait, il est d'un point de vue thermodynamique, l'énergie globale du système se trouve plus fortement minimisée par un développement des aiguilles de mullite le long de ces trois directions.

L'analyse des fonctions de distributions de paires atomiques permet de comprendre l'évolution des mélanges kaolinite-muscovite à haute température. Trois principales étapes sont à considérer :

Chapitre V. Etude de la réorganisation structurale à l'interface kaolinite-muscovite par analyse des fonctions de distribution de paires atomiques

- à 1000°C, il apparaît une désorganisation de la structure caractérisée par la disparition des liaisons K-Al, Si-O-Si et Si-Al à longue distance ;
- dès 1050°C, la réorganisation structurale commence localement et s'étend progressivement à plus longue distance avec l'apparition de nouvelles liaisons K-Al, Si-O-Al et Si-O-Si, caractéristiques de la formation de nouvelles phases cristallines que sont la mullite et une phase de type spinelle $KAl_{11}O_{17}$;
- à partir de 1100°C, le matériau est globalement plus organisé et les pics caractéristiques des nouvelles phases cristallines sont mieux discernables par diffraction de rayons X classique.

Les observations ainsi réalisées sont cohérentes avec l'effet de la diffusion du potassium au sein de la phase métakaolinite mise en évidence dans le chapitre IV. Ce comportement est favorisé par la formation d'une phase liquide transitoire à l'interface kaolinite-muscovite entre 985 et 1140°C. Au delà de 1140°C, la quantité de phase liquide est plus importante et la déshydroxylation de la muscovite est achevée, ce qui conduit à la nucléation et à la croissance aléatoire des cristaux de mullite.

Références bibliographiques

¹ TAKEDENA T. AND. SAKATA K, "Grain orientation and electrical properties of hot-forged $Bi_4Ti_3O_{12}$ ceramics.," Japanese Journal of Applied Physics, 1980, Vol. 19, pp 31 - 39.

² IGARASHI H., MATSUNAGA K., TANIAI T. AND OKAZAKI K., "Dielectric and piezoelectric properties of grain-oriented $PbBi_2Nb_2O_9$ ceramics.," American Ceramic Society Bulletin, 1978, Vol. 57, pp 815 - 817.

³ YOUNGBLOOD G.E. AND GORDON R.S., "Texture-conductivity relationships in polycrystalline lithia-stabilized α -alumina.," Ceramic International, 1978, Vol. 4, pp 93 - 98.

⁴ HIRAO K., OHASHI M., BRITO M.E. AND KANZAKI S., "Processing strategy for producing highly anisotropic silicon nitride.," Journal of the American Ceramic Society, 1995, vol. 78, pp 1687 - 1690.

Chapitre V. Etude de la réorganisation structurale à l'interface kaolinite-muscovite par analyse des fonctions de distribution de paires atomiques

- ⁵ HONG S-H. AND MESSING L., "Development of textured mullite by templated grain growth.," Journal of the American Ceramic Society, 1999, Vol. 82, pp 867 - 872.
- ⁶ NAGYL K.L., CYGAN R.T., HANCHAR2 J.M. AND STURCHIO N.C., "Gibbsite growth kinetics on gibbsite, kaolinite and muscovite substrates : atomic force microscopy evidence for epitaxy and an assessment of reactive surface area.," Geochimica and Cosmochimica Acta, 1999, Vol. 63, pp 2337 - 2351.
- ⁷ WANG Z.J., BI H.Y., KOKAWA H., ZHANG L., TSAUR J., ICHIKI M. AND MAEDA R., "Preparation and characterization of PZT thin films deposited by pulsed laser deposition on template layer.," Journal of the European Ceramic Society; 2004, Vol. 24, pp 1629 - 1632.
- ⁸ GRIMM R.E., BRADLEY W.F. AND BROWN G., "X-ray identification and crystal structures of clay minerals," in : BRINDLEY G.W. éd., London : Mineralogical Society, 1951, pp 138 - 172.
- ⁹ MACKENZIE R.C AND MILNE A.A., "Effect of grinding on muscovite.," Mineralogical Magazine, 1953, Vol. 30, pp 178 - 185.
- ¹⁰ GUGGENHEIM S., CHANG Y.H. AND KOSTER VAN GROOS A.F., " Muscovite dehydroxylation : high temperature studies.," American Mineralogist, 1987, Vol. 72, pp 537 - 550.
- ¹¹ UDAGAWA S., URABE K. AND HASU H., "The crystal structure of muscovite dehydroxylate.," Japan Association of Mineralogy, Petrology and Economical Geology, 1974, Vol. 69, pp 281 - 289.
- ¹² MAZZUCATO E., ARTIOLI G. AND GUALTIERI A., " High temperature dehydroxylation of muscovite-2M₁ : a kinetic study by in situ XRPD.," Physics and Chemistry of Minerals, 1999, Vol. 26, pp 375 - 381.
- ¹³ OSBORN E.F. & MUAN A., "Phase equilibria diagrams of oxide systems.," The American Ceramic Society and the Edouard Orton Jr. Ceramic Foundation, 1960.
- ¹⁴ JOUENNE C.A., "Traité de céramiques et matériaux minéraux," Paris: Editions Septima, 1990, 657p.
- ¹⁵ DRITS V.A. AND TCHOUBAR C., "X-ray diffraction by disordered lamellar structures," Berlin Heidelberg New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1990, pp 233 - 303.
- ¹⁶ ARTIOLI G., BELLOTTO M., GUALTIERI A. AND PAVESE A., "Nature of structural disorder in natural kaolinites : a new model based on computer simulation of powder diffraction data and electrostatic energy calculation.," Clays and Clay Minerals, 1995, Vol. 4, pp 438 - 445.

Chapitre V. Etude de la réorganisation structurale à l'interface kaolinite-muscovite par analyse des fonctions de distribution de paires atomiques

- ¹⁷ BELLOTTO M., GUALTIERU A., ARTIOLI G. AND DARK SM., "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. I. Kaolinite dehydroxylation.," Physics and Chemistry of Minerals, 1995, Vol. 22, pp 207 - 214.
- ¹⁸ GUALTIERI A., BELLOTTO M., ARTIOLI G. AND DARK S.M., "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. II. Mullite formation.," Physics and Chemistry of Minerals, 1995, Vol. 22, pp 215 - 222.
- ¹⁹ GUALTIERI A. AND BELLOTTO M., "Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments.," Physics and Chemistry of Minerals, 1998, Vol. 25, pp 442 - 452.
- ²⁰ ROCHA J. AND KLINOWSKI J., "29-Si and 27-Al magic angle spinning NMR study of the thermal transformation of kaolinite.," Physics and Chemistry of Minerals, 1990, Vol. 17, pp 179 - 186.
- ²¹ DION P., Déshydroxylation de la kaolinite par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée. Etude de la métakaolinite., Thèse de doctorat d'université, Orléans : Université d'Orléans, février 1994, 118 p.
- ²² EGAMI T. AND BILLINGE S.J.L., "Underneath the Bragg peaks.," Materials Today, 2003, Vol. 6, p 57.
- ²³ JEONG I.K., THOMPSON J., PROFFEN TH., TURNER A.M.P. AND BILLINGE S.J.L., "PDFgetX : a program for obtaining the atomic pair distribution function from X-ray powder diffraction data.," Journal of Applied Crystallography, 2001, Vol. 34, pp 536.
- ²⁴ JEONG I.-K., THOMPSON J., PROFFEN T. AND BILLINGE S., "User's manual. PDFgetX Version 1.1," [en ligne], July 2003, 46 p. Disponible en ligne sur : <http://www.pa.msu.edu/cmp/billinge-group/programs/PDFgetX/>. (Page consultée le 22 septembre 2004).
- ²⁵ PETKOV V. AND BILLINGE S.J.L., "Local structure of random $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys by full-profile fitting of atomic pair distribution functions.," Physica B, 2001, Vol. 305, pp 83 -89.
- ²⁶ LIANG J. AND HAWTHORNE F.C., "Rietveld refinement of micaceous materials : muscovite 2M1, a comparison with single crystal structure refinement.," The Canadian Mineralogist, 1996, Vol. 34, pp 115 - 122.
- ²⁷ PROFFEN TH. AND BILLINGE S.J.L., "PDFFIT, a program for full profile structural refinement of the atomic pair distribution function.," Journal of Applied Crystallography, 1999, Vol. 32, pp 572 - 575.
- ²⁸ EBERHART JP., "Etude des transformations du mica muscovite par chauffage entre 700 et 1200°C", Bulletin. de la . Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, 1963, Vol. 86, pp 213-251.

**Chapitre V. Etude de la réorganisation structurale à l'interface kaolinite-muscovite par
analyse des fonctions de distribution de paires atomiques**

- ²⁹ NICOL A.W., "Topotactic transformation of muscovite under mild hydrothermal conditions", Clays and Clay Minerals, 1964, Vol. 12, pp 11-19.
- ³⁰ CATTI M., FERRARIS G. AND IVALDI G., "Thermal strain analysis in the crystal structure of muscovite at 700°C" European Journal of Mineralogy, 1989, Vol. 1, pp 625-632,.
- ³¹ VASSANYI I. AND SZABO A., "Thermic dehydroxylation of muscovite 2M1", Materials Science Forum, 1993, N°133-136, pp 655-658,.
- ³² PRODANOVIC D., ZIVKOVIC Z.B. AND RADOSAVLJEVIC S., "Kinetics of the dehydroxylation and mullitization process of the halloysite from Farbani Potok locality, Serbia.," Applied Clay Science, 1997, Vol. 12, pp 267 - 274.
- ³³ RODRIGUEZ-NAVARRO C, CULTRONE G., SANCHEZ-NAVAS A., SEBASTIAN E., " TEM Study of Mullite Growth after Muscovite Breakdown", American Mineralogist, 2003, Vol. 88, pp 713-724.
- ³⁴ MACKENZIE K.J.D., BROWN I.W.M., CARDILE C.M. AND MEINHOLD R.H., "The thermal reactions of muscovite studied by high-resolution solid-state 29-Si and 27-Al NMR.," Journal of Materials Science, 1987, Vol. 22, pp 2645 – 2654.
- ³⁵ LEE S., KIM Y.J. AND MOON H-S., "Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope.," Journal of the American Ceramic Society, 1999, Vol. 82, pp 2841 - 2848.

VI. Etude du frittage des associations kaolinite-muscovite

VI.1. Objectifs

Les céramiques de grande diffusion sont des produits issus du frittage de compositions adéquates de matières premières argileuses. Leurs propriétés finales sont donc fortement liées aux matériaux de départ. Ainsi, il est impératif de mieux comprendre les évolutions structurales et microstructurales des argiles constitutives avec la température, ainsi que leurs interactions pour mieux contrôler la qualité du produit final.

Les argiles kaolinitiques comportant des quantités variables de muscovite constituent une large partie des matières premières utilisées pour l'élaboration de céramiques de grande diffusion. Il apparaît également que dans l'industrie céramique, les quantités de muscovite utilisées n'excèdent pas 25% de la masse totale. Ceci vient des risques de déformations importantes des pièces céramiques liées à la basse température de fusion de la muscovite et de son pouvoir fondant. C'est pour cette raison que nous nous sommes limités à l'étude des mélanges kaolinite-muscovite comportant des taux de 0 à 25% en masse de muscovite.

Cette dernière partie de notre travail a pour but de déterminer les paramètres de frittage de ces mélanges kaolinite-muscovite afin d'identifier les principaux mécanismes qui régissent leur densification. Les résultats ainsi obtenus seront une contribution à une future modélisation du frittage des céramiques à base de kaolin qui pourra s'étendre au cas général des céramiques de grande diffusion puisque la littérature ne comporte pas de modèles directement applicables à ces matériaux.

VI.2. Etudes préliminaires

VI.2.1. Choix du procédé d'élaboration.

Cinq procédés de fabrication (illustration Figure VI.1) ont été testés pour la réalisation de compacts de poudre, en l'occurrence : le coulage classique sur plâtre, le coulage en bande, l'extrusion, le pressage uniaxial et le dépôt par électrophorèse.

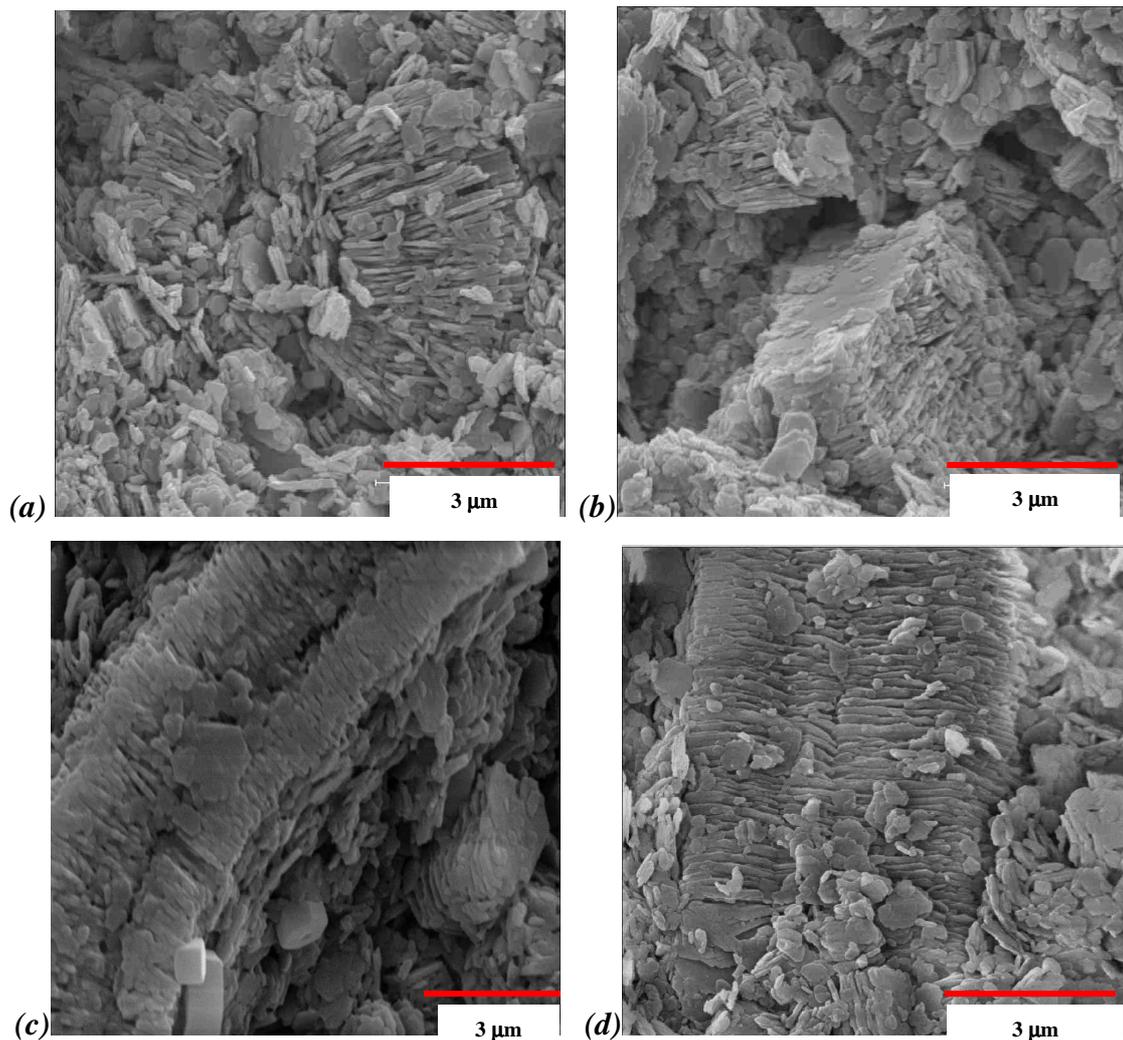


Figure VI.1 : Microstructure des différents compacts de kaolin obtenus par (a) coulage en bande, (b) dépôt électrophorétique, (c) extrusion et (d) coulage sur plâtre. Les barres rouges représentent chacune une longueur de 3 μm.

La sélection du procédé adéquat est basée sur la possibilité de former des échantillons massifs texturés. En effet, la kaolinite se présentant sous forme de plaquettes hexagonales, il est intéressant de pouvoir mettre en évidence l'existence ou non d'une densification anisotrope suivant les directions parallèle et perpendiculaire aux plans (a,b) de ces plaquettes.

Les Figure VI.1 (a), (b), (c) et (d) montrent quelques observations MEB des microstructures de fractures d'échantillons élaborés par ces procédés. Ainsi, le coulage en bande et le dépôt par électrophorèse semblent très peu adaptés à la texturation de ces matériaux, car l'arrangement des particules de kaolinite est très aléatoire. Le procédé d'extrusion conduit à une texturation centrée dans la direction de l'axe d'étirage, qui est responsable du phénomène de feuilletage observé en industrie. Quant au coulage sur plâtre, il permet d'obtenir une texturation satisfaisante sur une distance relativement importante par rapport aux autres procédés d'élaboration testés.

Le type d'organisation obtenu par extrusion, dépôt électrophorétique et coulage en bande ne convient pas à notre étude puisqu'il n'est pas possible de réaliser des mesures de dilatométrie dans les sens parallèle et perpendiculaire au plan principal des plaquettes pour ces échantillons. De ce fait, nous avons utilisé le coulage sur plâtre pour l'étude de l'anisotropie du frittage de nos mélanges kaolinite-muscovite. Le pressage uniaxial étant réservé à la partie de l'étude ne prenant pas en compte l'effet de l'anisotropie.

VI.2.2. Formulation : choix du dispersant

Des formulations adéquates de suspensions ont été adaptées pour le coulage sur plâtre en terme de concentration en poudre, de qualité et de quantité de dispersant. Ainsi, plusieurs dispersants ont été utilisés afin de déterminer le plus adapté pour l'obtention d'une suspension stable et qui ne perturbe pas les transformations thermiques de nos échantillons. Les différents dispersants testés sont : le polyméthacrylate d'ammonium (Darvan C[®]), l'hexamétaphosphate de sodium et le polyméthacrylate de sodium (Dolaflux[®]). Des tests ont été effectués en utilisant comme solvants : l'eau, l'éthanol et l'ammoniaque. Les Figure VI.2 (a), (b), (c) et (d) illustrent les observations MEB de quelques fractures d'échantillons élaborés par coulage sur plâtre en utilisant différents dispersants et traités à

1200°C pendant 2h. Il apparaît que le polyméthacrylate d'ammonium (Darvan C[®]) est le dispersant qui perturbe le moins l'évolution thermique des matériaux (Figure VI.2 (d)). En effet, l'hexamétaphosphate de sodium et le polyméthacrylate de sodium génèrent une phase liquide dès 1100°C tandis que l'éthanol conduit à une structure très désordonnée en terme d'empilement des plaquettes, ce qui n'est pas le cas avec le polyméthacrylate d'ammonium. De ce fait, un bon compromis est obtenu en utilisant ce dernier dispersant pour l'élaboration des suspensions argileuses pour le coulage classique sur plâtre.

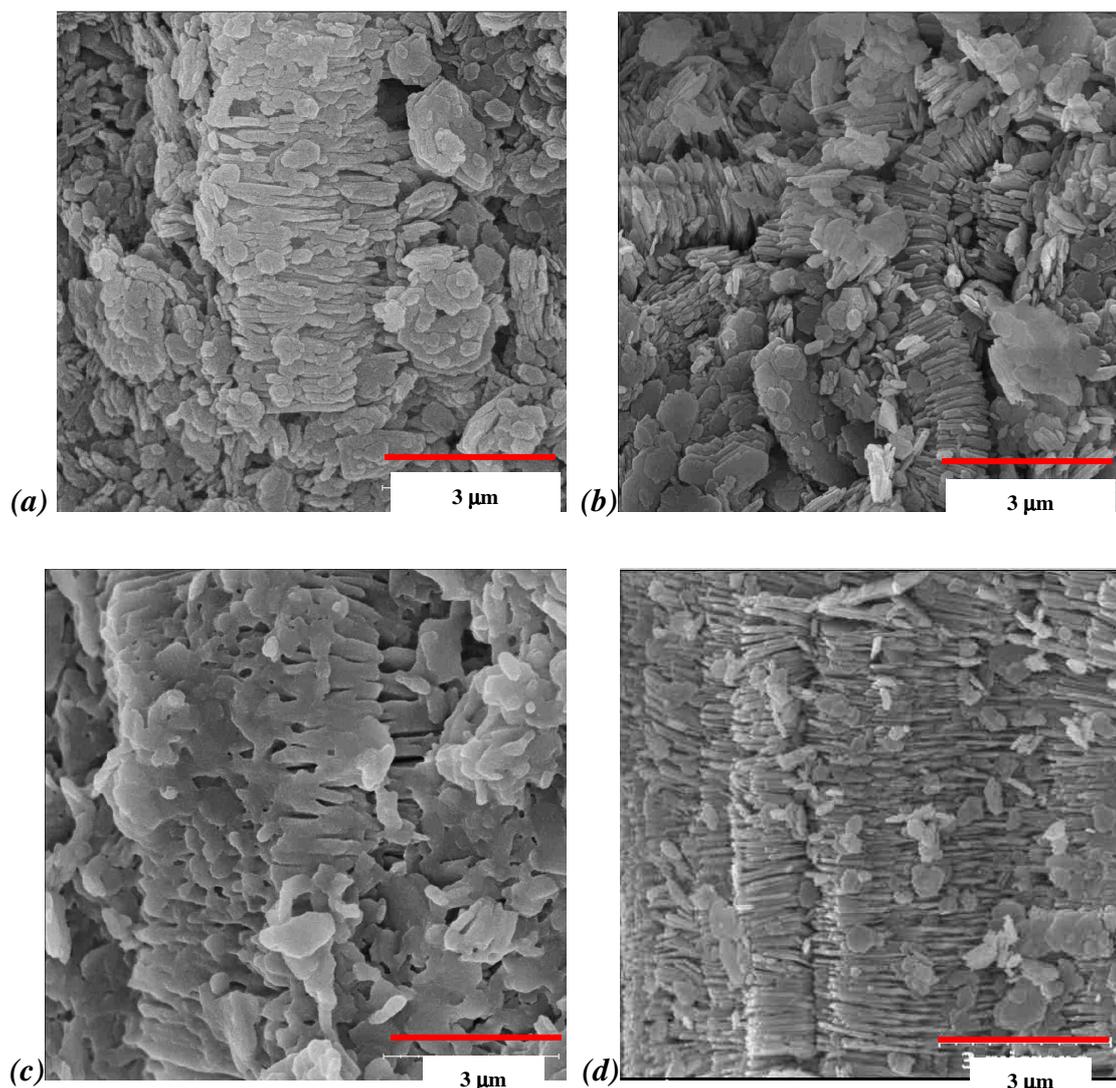


Figure VI.2 : Microstructures MEB des compacts de kaolin, obtenus par coulage sur plâtre et calcinés à 1200°C pendant 2h, en fonction du solvant ou du dispersant utilisé : (a) éthanol, (b) polyméthacrylate de sodium, (c) hexamétaphosphate de sodium et (d) polyméthacrylate d'ammonium. Les barres rouges représentent chacune une longueur de 3 µm.

VI.3. Etude du frittage du kaolin Kga-1b

La première série d'expérience de frittage a été consacrée à l'étude du kaolin sans ajout. D'après les mesures de densité absolue au pycnomètre à hélium (appareil Accupyc 1330 de Micromeritics), la densité du kaolin kga-1b en cru se situe autour de $2,52 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. Sa surface spécifique (méthode BET sous gaz azote-hélium) après dégazage à 200°C sous azote pendant 4h est de $11,8 \text{ m}^2/\text{g}$ et est en accord avec les valeurs existantes dans la littérature¹. L'évolution de cette grandeur avec la température de frittage a été suivie et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.3.

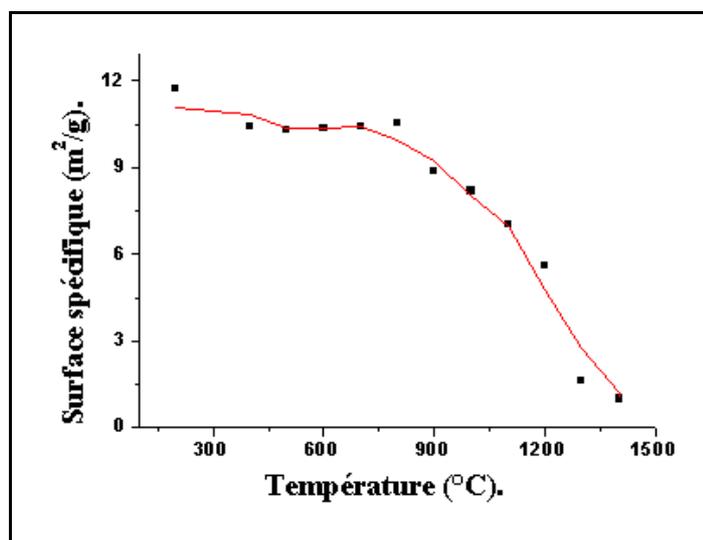


Figure VI.3 : Evolution de la surface spécifique du kaolin Kga-1b avec la température.

Il apparaît globalement quatre comportements différents :

- de 200 à 400°C, une légère diminution est observée et peut être corrélée avec le phénomène de déshydroxylation qui débute vers 400°C, puisque par la suite elle reste constante jusqu'à 800°C ;
- entre 800 et 1000°C, la pente de la courbe augmente, traduisant ainsi une forte chute de surface spécifique. Ce phénomène se produit dans le même domaine de température que la réorganisation structurale de la métakaolinite (980°C) d'où l'ambiguïté de son attribution ou non à un processus densifiant ;

- au delà de 1000°C et jusqu'à 1200°C, une diminution plus accentuée de la surface spécifique se produit simultanément aux phénomènes de nucléation et de croissance de la mullite ;
- entre 1200 et 1300°C, la surface spécifique diminue fortement pour tendre vers 1 m²/g jusqu'à 1400°C, mettant en évidence le processus de densification.

Avec cette première série de mesures, nous avons pu observer que la surface spécifique diminue tout au long du frittage, mais il sera nécessaire de recourir à d'autres techniques complémentaires pour différencier les phénomènes densifiants des processus non densifiants et étudier par la suite les mécanismes de transports impliqués lors de la densification.

➤ Apport des mesures de dilatométrie

A cet effet, la caractérisation de la densification au cours du frittage est une méthode intéressante. Des mesures dilatométriques (appareil DI24) ont été réalisées à différentes vitesses sur des échantillons de 5 mm de longueur issus d'un pressage uniaxial (à une contrainte de 0,5 MPa). Il en résulte (Figure VI.4) trois zones principales de retrait longitudinal :

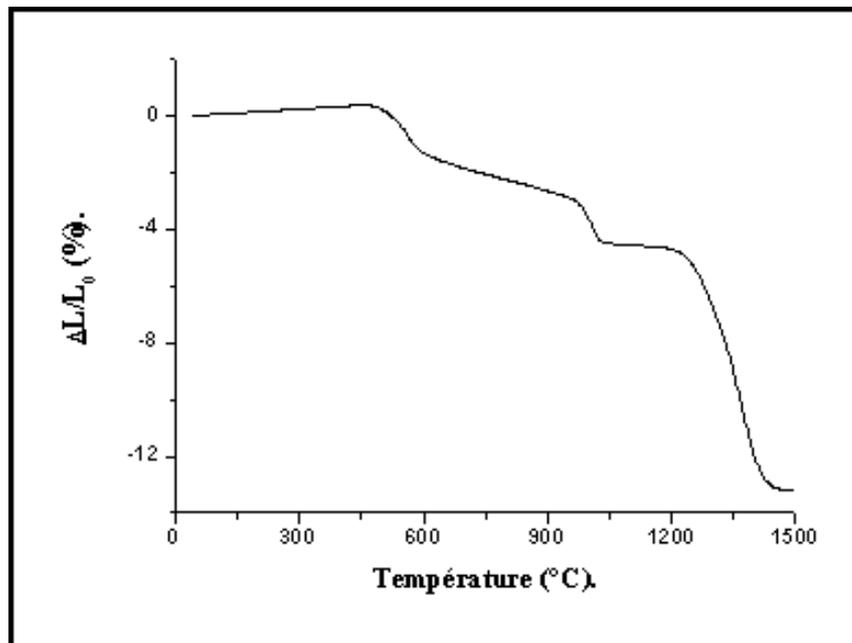


Figure VI.4 : Courbe de retrait longitudinal du kaolin Kga-1b (10°C/mn jusqu'à 1500°C).

- un retrait d'environ 2% entre 500 et 600°C,
- autour de 1000°C, un autre retrait de 2%,
- au delà de 1200°C, un retrait beaucoup plus important est initié et se termine autour de 1400°C, ce dernier constitue presque l'essentiel du retrait de l'échantillon puisqu'il est de 10%.

Les différents domaines de retraits dilatométriques cités ci-dessus sont semblables à ceux observés pour l'évolution de la surface spécifique avec la température de frittage. Les variations de pente sont mises en évidence par le tracé de la vitesse de retrait en fonction de la température (Figure VI.5). Au niveau de la dernière zone de retrait, il apparaît un ralentissement du retrait autour de 1250 –1300°C qui peut être corrélé à la cristallisation de la cristobalite et la formation de mullite secondaire dans ce domaine de température comme le montrent les diagrammes de diffraction aux rayons X de la Figure VI.6.

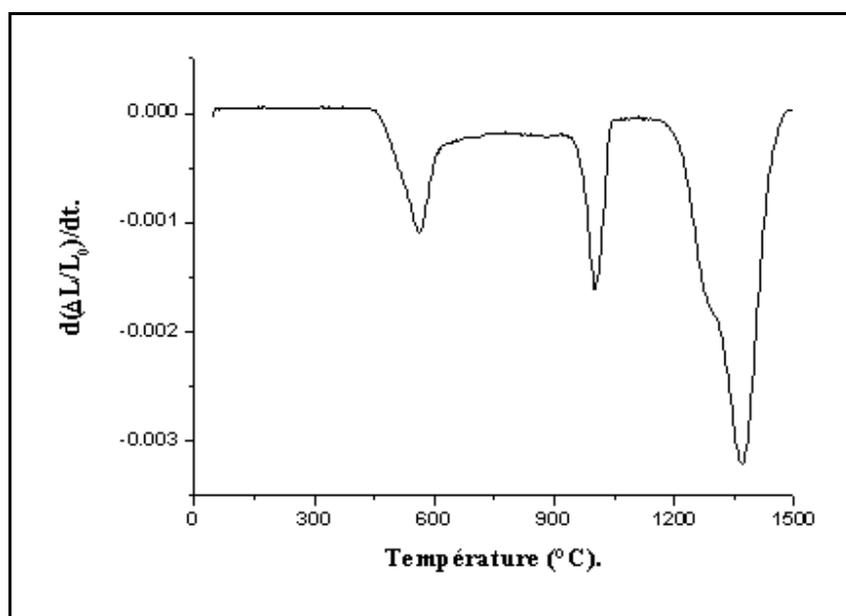


Figure VI.5 : Evolution de la vitesse de retrait avec la température d'un échantillon de kga-1b (10°C/mn jusqu'à 1500°C).

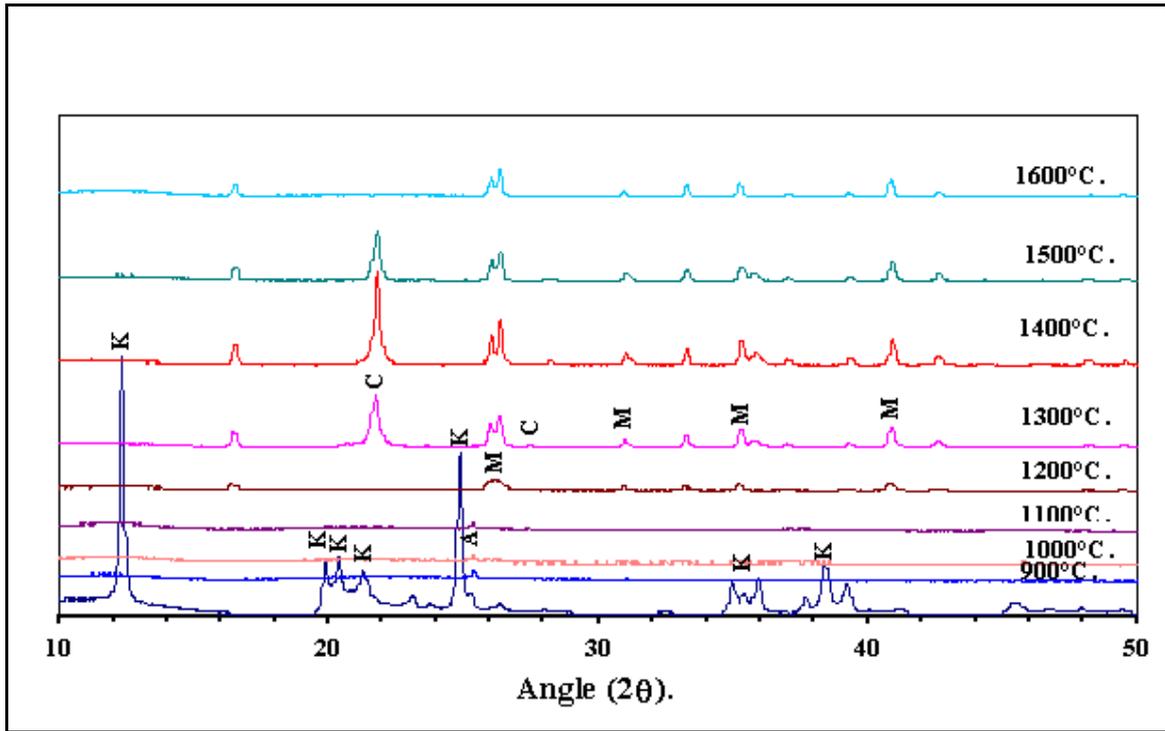


Figure VI.6 : Diagrammes de diffraction X du kaolin Kga-1b calciné à différentes températures. K = kaolinite ; A = anatase ; M = mullite ; C = cristobalite.

En effet, la Figure VI.6 montre que de 900 à 1100°C, en plus de l'anatase qui constitue l'impureté majeure du kaolin kga-1b, aucune autre structure cristalline n'est détectée. Dès 1200°C, les pics de diffractions caractéristiques de la mullite apparaissent clairement tandis que ceux de la cristobalite ne sont visibles qu'à partir de 1300°C et disparaissent au delà de 1500°C alors que la mullite persiste jusqu'à 1600°C. Comme notre étude du frittage se limite à 1500°C, il devient évident qu'à partir de 1200°C, l'apparition de ces nouvelles phases va modifier l'évolution de la densification de nos échantillons.

Toujours en ce qui concerne les mesures de dilatométrie, il faut noter une légère différence de retrait longitudinal entre les mesures effectuées au dilatomètre classique (DI 24) et celles issues du dilatomètre optique (Misura 3.32) (Figure VI.7). Cette petite divergence peut être attribuée à la contrainte appliquée sur l'échantillon lors des mesures classiques, ce qui amplifie le fluage de l'échantillon.

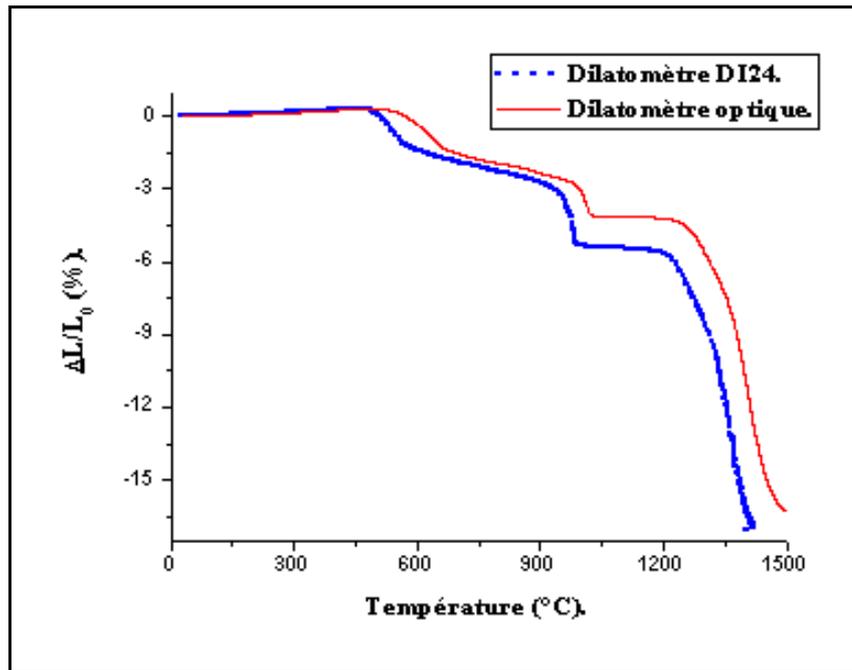


Figure VI.7 : Courbes de retrait longitudinal de compacts de kaolin Kga-1b obtenues à l'aide des dilatomètres classique (DI24) et optique (Misura 3.32) à une vitesse de montée en température de 10°C/mn.

➤ **Apport des mesures de porosimétrie**

Malgré la combinaison des données de la dilatométrie et de l'évolution de la surface spécifique avec la température, il subsiste toujours le problème de la distinction entre phénomènes densifiant et non densifiant. Dès lors, il devient inévitable d'associer aux expérimentations précédentes l'évolution de la porosité globale avec la température de frittage.

Ainsi, des mesures de porosimétrie au mercure ont été réalisées sur les échantillons de Kga-1b obtenus par pressage uniaxial et traités à différentes températures. Le protocole décrit au chapitre II a été suivi et la courbe obtenue est présentée sur la Figure VI.8. La porosité ouverte varie très peu jusqu'à 1150°C et au delà de cette température, elle diminue de façon importante et passe de 37% à 1150°C à près de 2% à 1400°C. Au delà de cette température, la porosité ouverte est presque inexistante et seule persiste un peu de porosité fermée comme l'illustre l'image MEB de la Figure VI.9.

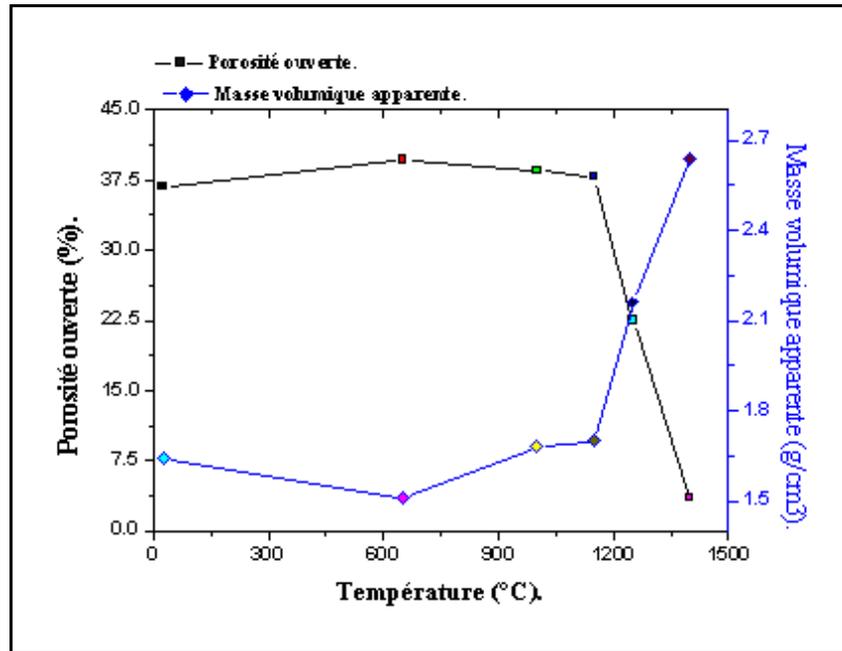


Figure VI.8 : Evolution de la porosité ouverte et de la masse volumique apparente du kaolin Kga-1b lors du frittage.

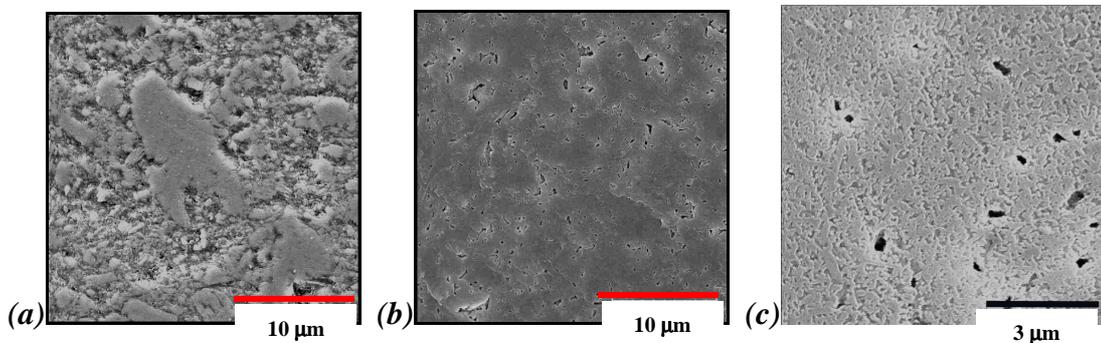


Figure VI.9 : Evolution de la microstructure en fonction de la température de cuisson (a) 1200°C, (b) 1300°C et (c) 1400°C.

Compte tenu de ces résultats de porosimétrie, il devient évident que les phénomènes de retraits dilatométriques et de diminution de surface spécifique observés en dessous de 1150°C ne conduisent pas à une densification du compact de poudre. En effet, vers 500°C se produit la déshydroxylation de la kaolinite pour donner la métakaolinite et

lors de la diffusion des groupements hydroxyles, les plaquettes ont tendance à se rapprocher un peu plus, ce qui se traduit par un retrait global et également par une diminution de la surface spécifique. Par la suite lors de la réorganisation structurale de la métakaolinite, l'ensemble du système subit un réarrangement à l'échelle atomique pour atteindre un état plus organisé. Cette modification de configuration va conduire à un rapprochement des plaquettes qui à l'échelle macroscopique, se traduit par un retrait dilatométrique. La densification proprement dite commence vers 1150°C et se termine autour de 1400°C avec une certaine porosité fermée résiduelle, difficile à éliminer sans ajout de frittage, qui semble entraîner une légère diminution de la densité apparente du squelette (Figure VI.10).

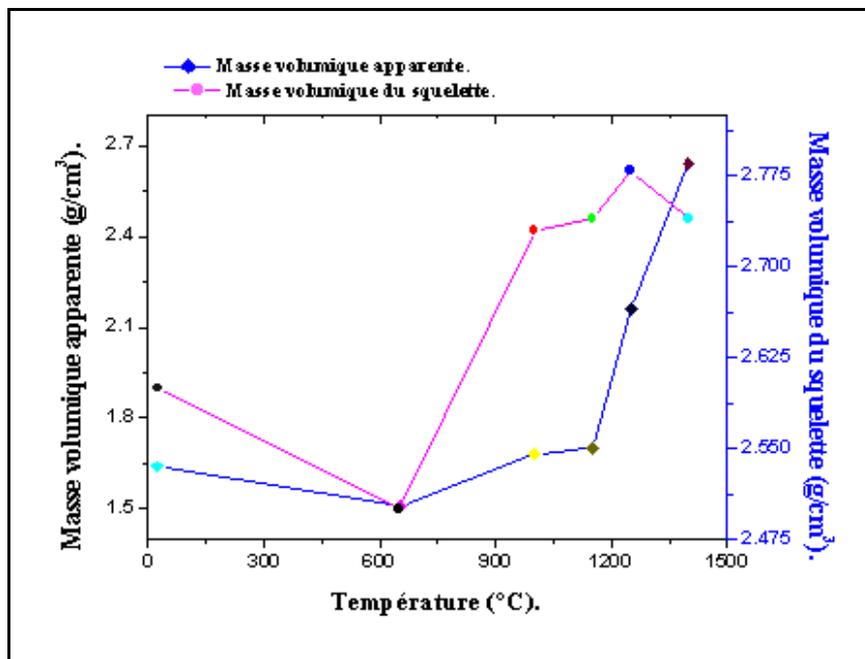


Figure VI.10 : Evolution comparative des masses volumiques apparente et du squelette solide avec la température de frittage.

VI.3.1. Etude du frittage lors des traitements thermiques anisothermes

Les analyses précédentes nous ont permis de délimiter clairement le domaine de température correspondant à la densification de nos compacts de kaolinite. Dans cette partie, nous utiliserons une approche non isotherme pour caractériser les mécanismes réellement impliqués lors de la densification de nos matériaux.

VI.3.1.1. Anisotropie de densification en condition anisotherme

Les échantillons élaborés par coulage sur plâtre ont été frittés au sein du dilatomètre DI 24 ADAMEL avec des vitesses de montée en température de 3, 5, 8 et 10°C/mn dans les directions parallèles et perpendiculaires aux plaquettes (le schéma de la Figure VI.11 illustre ces deux directions) afin de vérifier s'il y a une anisotropie de frittage importante. Il apparaît une certaine différence au niveau de la température des retraits principaux. Le retrait global est beaucoup plus élevé dans la direction parallèle aux plans des plaquettes (Figure VI.12). Cette évolution se justifie par la texturation particulière de ces échantillons. En effet, les plaquettes de kaolinite se regroupent sous forme d'agglomérats qui lors du coulage s'assemblent en strates parallèles au plan du moule en plâtre, de telle sorte que de la porosité inter-agglomérats (macro-porosité) apparaît en plus de la porosité intra-agglomérat (micro-porosité). La porosité inter-agglomérats étant plus importante dans la direction parallèle au plan des plaquettes, va conduire à un retrait plus important lors de son élimination, d'où l'anisotropie de densification observée sur la Figure VI.12.

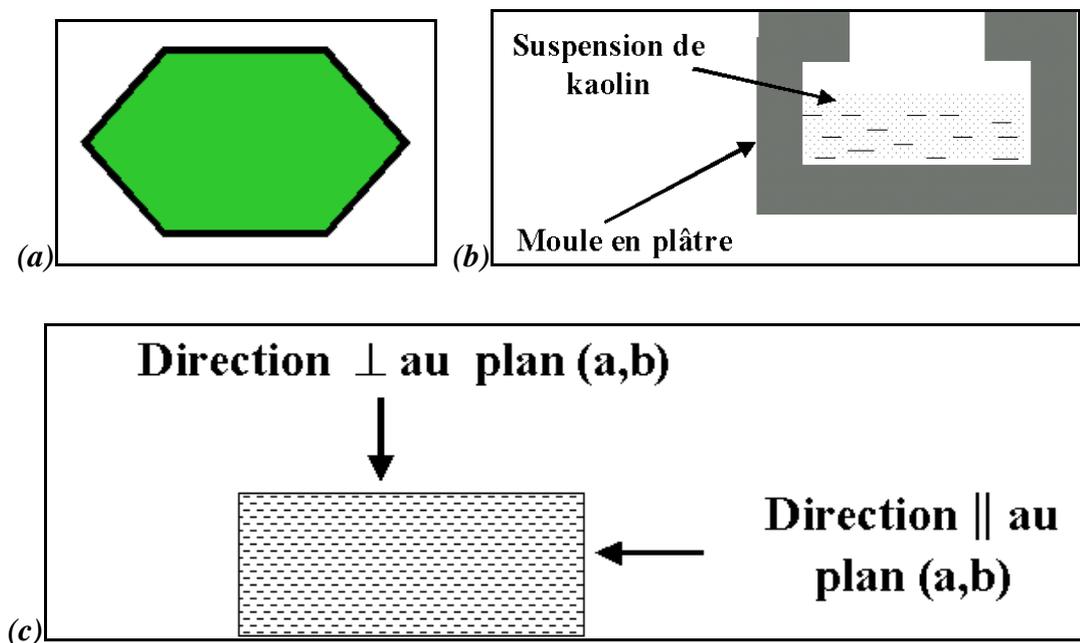


Figure VI.11 : Schémas descriptifs de l'élaboration des compacts de kaolin texturés : (a) plan (a,b) d'une plaquette de kaolinite, (b) texturation naturelle par coulage, (c) directions d'étude de l'anisotropie du frittage.

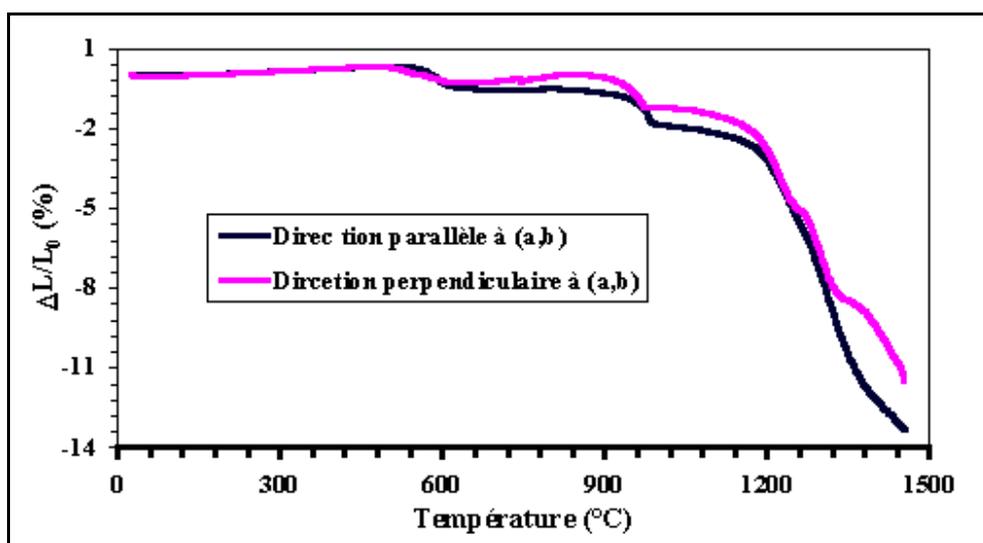


Figure VI.12 : Comparaison des courbes de retrait dans les directions parallèle et perpendiculaire au plan (a,b) des plaquettes de kaolinite. (5°C/mn jusqu'à 1500°C).

VI.3.1.2. Evaluation des énergies d'activation de frittage

Le principal objectif de ce paragraphe est de quantifier les paramètres de frittage de nos échantillons afin de chercher à identifier les différents mécanismes liés à la densification.

VI.3.1.2.1. Méthode des sauts de température ou méthode de Dorn^{2,3}

La procédure suivie est celle décrite au chapitre I. La vitesse appliquée pour passer d'un palier à un autre est de 50°C/mn (dilatometre optique), l'écart entre les paliers étant de 50°C. Ce saut est légèrement supérieur à celui préconisé par la méthode, mais compte tenu de la rapidité de la transition (50°C/mn), nos expériences peuvent être traitées par cette méthode. Bien que la densification ne débute qu'à 1150°C, nous avons évalué les énergies apparentes d'activations dans les différents intervalles de température pour lesquels ont été observés des retraits. Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans le Tableau VI.1. La valeur obtenue au niveau de la déshydroxylation de la kaolinite (de 400 à 700°C) est d'environ 162 kJ/mol de kaolinite et est assez proche des valeurs obtenues par ATD (175 à 200 kJ/mol) et rapportées dans la littérature⁴ (140 à 190 kJ/mol).

Tableau VI.1 : Valeurs d'énergies d'activation obtenues par la méthode de Dorn pour le kaolin kga-1b sans ajout.

Domaine de température (°C)	1150 - 1200	1200 - 1250	1250 - 1350	1350 - 1450
E (kJ/mol)	115 ± 9	641 ± 50	247 ± 20	168 ± 13

VI.3.1.2.2. Méthode à vitesse de chauffe constante (méthode CRH)^{5,6}

Les courbes de dilatométrie utilisées à cet effet sont présentées sur la Figure VI.13 et les cinétiques de retrait correspondantes sur la Figure VI.14. La diminution des températures de retrait avec la diminution de la vitesse de montée en température est bien cohérente avec l'évolution normale du phénomène de frittage. Il est alors possible d'évaluer les énergies mises en jeu lors des différents retraits linéaires. Les tracés d'Arrhenius qui en résultent d'après la méthodologie décrite au chapitre I, sont représentés par la Figure VI.15 et l'évolution du paramètre "n" avec la température est illustrée par la Figure VI.16.

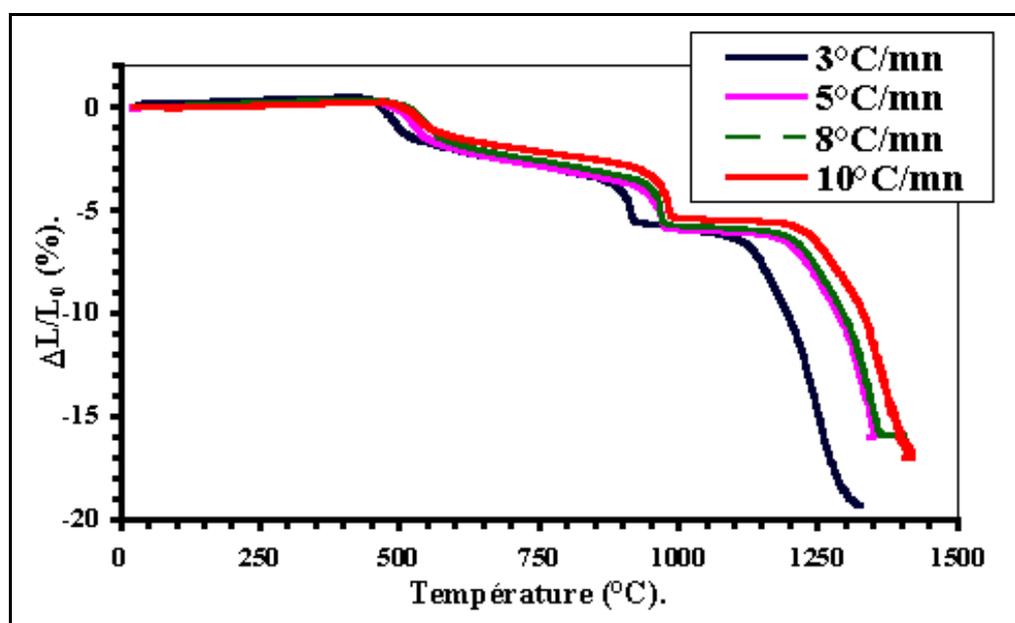


Figure VI.13 : Courbes de retrait linéaire du kaolin kga-1b à différentes vitesses de montée en température.

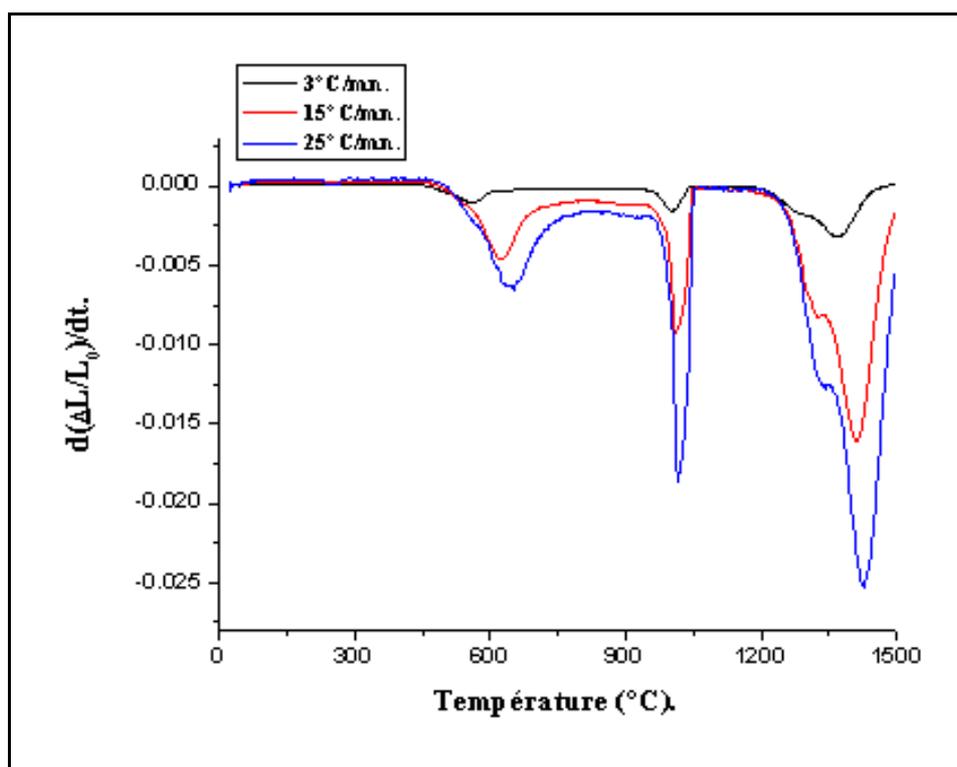


Figure VI.14 : Variations de la vitesse de retrait avec le cycle de traitement thermique.

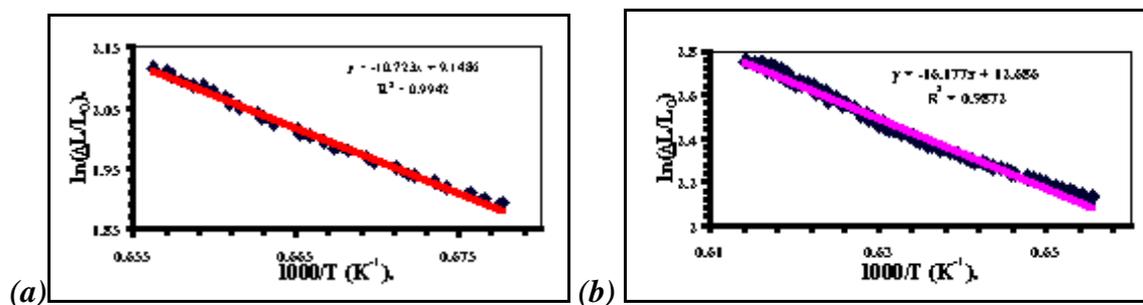


Figure VI.15 : Tracés d'Arrhenius réalisés pour le calcul des énergies d'activation (méthode CRH) pour un cycle thermique à 5°C/mn dans les domaines de températures 1200-1250°C (a) et 1250-1350°C (b).

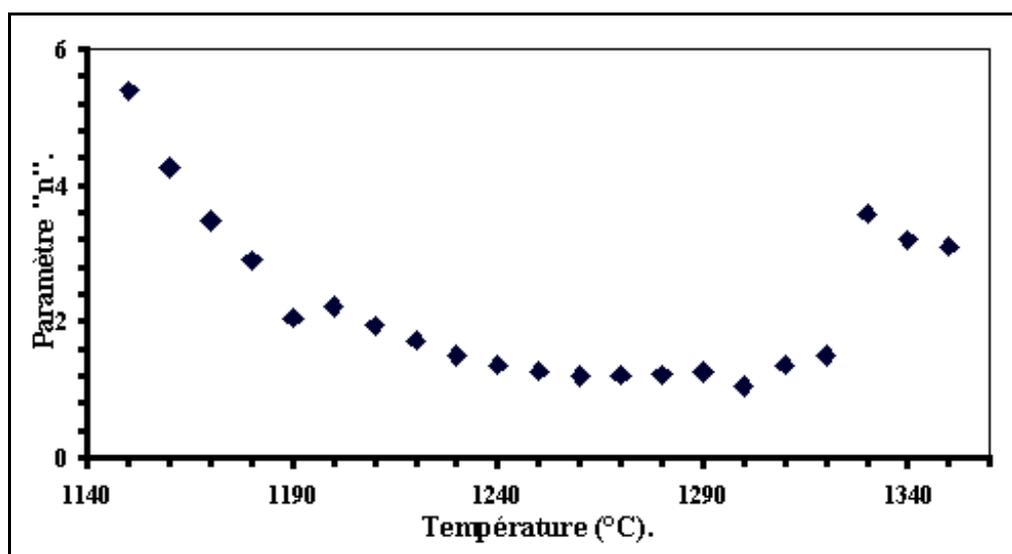


Figure VI.16 : Variation du paramètre "n" au cours du frittage du kaolin kga-1b.

La valeur de "n" est un indice qui permet d'identifier le principal mécanisme impliqué. Lors de la déshydroxylation de la kaolinite, nous avons trouvé une bonne cohérence entre l'évolution de cette grandeur et les mécanismes impliqués, et ceci malgré la différence entre la géométrie de nos particules de kaolinite et celles utilisées pour illustrer la méthodologie de Bannister⁵. L'évolution de la valeur de "n" montre le passage progressif du mécanisme de diffusion volumique (3D) à un mécanisme de diffusion inter-agglomérats (joints de grains). Ainsi, les groupements hydroxyles réagissent pour produire des molécules d'eau et ces dernières, suivant leur position dans le compact de poudre, vont migrer par diffusion au sein des agglomérats de plaquettes pour atteindre la zone inter-agglomérats au niveau de laquelle la diffusion aux joints de grains intervient.

Au delà de 1150°C, la densification proprement dite est associée à une diminution de la valeur de "n" qui passe de 5,4 à 1 (Figure VI.16) pour une température de 1300°C. La densification se ferait alors par deux mécanismes d'après les travaux de Bannister et al^{5,6} :

- une diffusion en volume,
- une diffusion aux joints de grain.

VI.3.1.3. Discussion

VI.3.1.3.1. Mécanismes de densification possibles

L'hypothèse de la diffusion en volume donc à l'état solide est à écarter, car elle dépend du temps. Castelein⁷ a aussi montré que la diffusion de certains éléments dans la phase amorphe issue de la kaolinite est très sensible à la vitesse de frittage. Par contre, la diffusion aux interfaces (joints de grains) est plausible dans notre cas puisque des observations aux microscopes électroniques à balayage et en transmission (Figure VI.17) montrent que la structure en plaquette est conservée lors de la densification et après la transformation de la métakaolinite. Cette morphologie particulière des particules ainsi que leur faible taille (Figure VI.18) favorise l'obtention de grande surface spécifique de contacts solide-solide nécessaire à une diffusion efficace aux joints de grains.

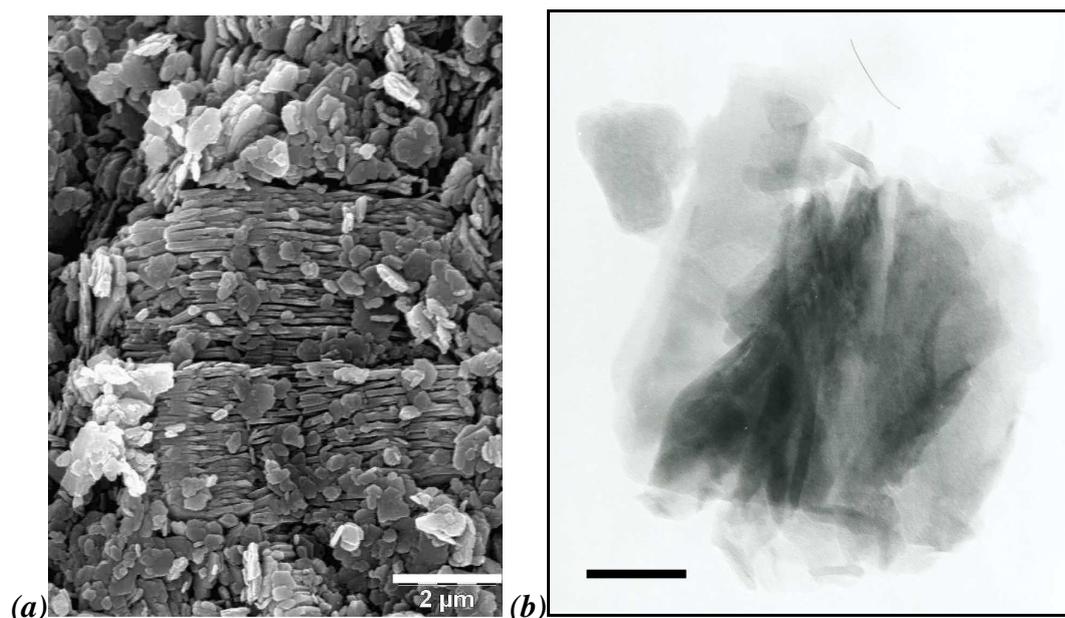


Figure VI.17 : Morphologie des particules de kaolinite après une calcination à 1100°C pendant 2h : (a) image MEB et (b) photo MET (la barre noire équivaut à 100 nm).

Il faut également considérer l'existence simultanée d'un mécanisme de densification par flux visqueux qui a été démontré dans la littérature lors du frittage de compacts ou de céramiques à base de kaolin^{8,9}. Or il apparaît que l'application de la méthode à vitesse de chauffe constante (CRH) ne fait pas ressortir ce dernier mécanisme. Ce problème peut

s'expliquer par la perturbation engendrée dans le système par la croissance de la mullite primaire au delà de 1150°C et à la cristallisation de nouvelles phases (cristobalite et mullite secondaire) vers 1250°C (cf. Figure VI.6).

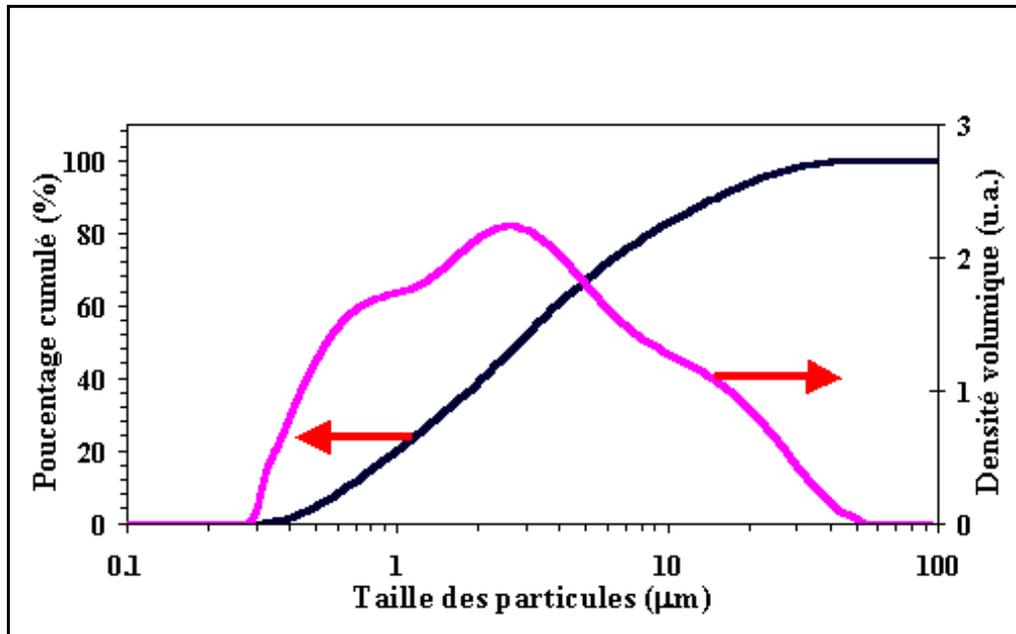


Figure VI.18 : Courbe granulométrique du kaolin kga-1b de départ (granulomètre laser).

VI.3.1.3.2. Influence de la méthode de détermination des mécanismes de frittage

.Les énergies d'activation apparentes calculées à l'aide des tracés d'Arrhenius (Figure VI.15) sont reportées dans le Tableau VI.2. Ces valeurs sont très différentes de celles obtenues par la méthode de Dorn. On peut alors envisager que ces méthodes anisothermes sont très influencées par les changements de phases concomitants au phénomène de frittage. Il aurait été plus logique que cette énergie augmente au niveau du domaine de cristallisation de la cristobalite et de la mullite secondaire (1250 –1300°C), puis diminue par la suite au delà de 1300°C. Cette tendance est constatée uniquement dans le cas de l'utilisation de la méthode par sauts de température, laissant penser que dans notre cas, cette méthode est mieux adaptée que la méthode CRH.

Tableau VI.2 : Energies d'activation du frittage du kaolin Kga-1b obtenues par les méthodes de Dorn et à vitesse constante de montée de température (CRH).

Domaine de température (°C)	1150 - 1200	1200 - 1250	1250 - 1350	1350 - 1450
E_{Dorn} (kJ/mol)	115 ± 9	641 ± 50	247 ± 20	168 ± 13
E_{CRH} (kJ/mol)	80 ± 5	207 ± 10	277 ± 12	534 ± 20

VI.3.2. Etude du frittage par les méthodes isothermes

VI.3.2.1. Etude de l'anisotropie du frittage

Pour appliquer cette méthode, nous avons réalisé une série de mesures en régime isotherme entre 1150 et 1400°C avec un temps de palier de 4h sur des échantillons obtenus par coulage sur plâtre dont l'élaboration a été illustrée par la Figure VI.11 du paragraphe VI.3.1.1 de ce chapitre. L'effet d'anisotropie révélé en régime anisotherme (Figure VI.12) se confirme également dans ces conditions isothermes. Les isothermes réalisées à 1150 et 1200°C ne montrent qu'un très léger retrait, ce n'est qu'à partir de 1250°C qu'apparaît un retrait significatif (Figure VI.19). Les variations dimensionnelles suivant l'axe parallèle au plan (a,b) des plaquettes et suivant l'axe perpendiculaire à ce même plan sont appelées respectivement ε_r et ε_z . ces deux paramètres sont reliés entre eux par le coefficient d'anisotropie¹⁰ k tel que :

$$k = \frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_r}. \text{ avec } \varepsilon_r = \ln\left(\frac{R}{R_0}\right) \text{ et } \varepsilon_z = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) \quad (VI.1)$$

R_0 et L_0 sont les dimensions initiales de l'échantillon respectivement dans les directions parallèle et perpendiculaire au plan (a,b) des plaquettes de kaolinite ; R et L représentent les dimensions instantanées de l'échantillon respectivement dans les directions parallèle et perpendiculaire au plan (a,b) des plaquettes de kaolinite.

La Figure VI.20 montre l'évolution de ce coefficient avec le temps à 1250°C. On observe une forte anisotropie dès les premiers instants de frittage et ensuite celle-ci diminue rapidement pour tendre vers 1. Ces observations sont parfaitement en accord avec

les résultats des travaux de Boccaccini et al^{10,11}, qui justifie ce comportement par l'évolution microstructurale non homogène au sein du compact de poudre lors du frittage.

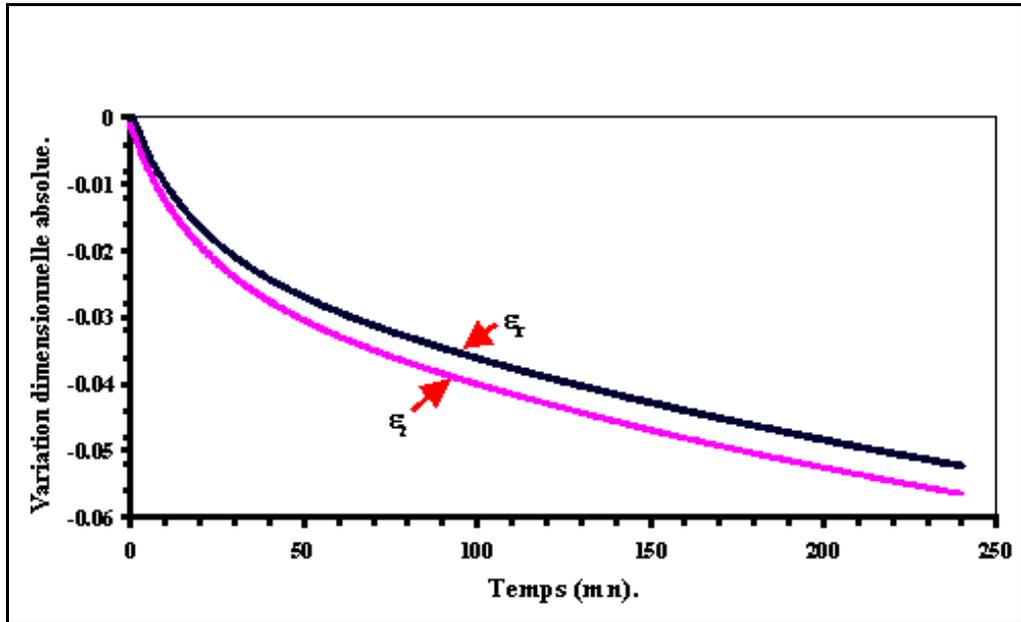


Figure VI.19 : Courbes de retrait linéaire suivant les directions parallèle et perpendiculaire au plan (a,b) de la kaolinite en isotherme à 1250°C.

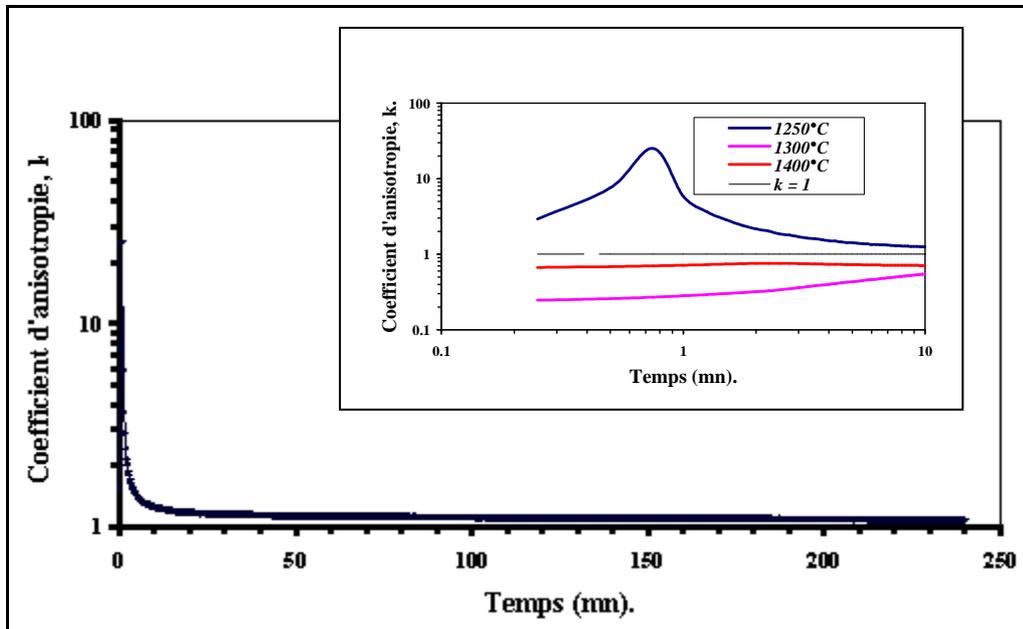


Figure VI.20 : Evolution du coefficient d'anisotropie en isotherme à 1250°C du kaolin kga-1b pré-calciné à 1000°C et zoom de l'anisotropie dans les 10 premières minutes du frittage.

Traoré et al¹² ont montré l'existence d'une anisotropie de frittage lors de l'étude d'une argile kaolinitique à l'aide du dilatomètre à tige poussoir ADAMEL DI24. Il est apparu que pour une charge appliquée de 0,1 N le frittage prédomine sur le fluage de l'échantillon tandis pour des charges supérieures ou égales à 0,2 N le fluage devient prédominant. D'où l'intérêt de minimiser au maximum la charge appliquée lors d'une étude de frittage à l'aide de dilatomètres classiques. Le facteur d'anisotropie ainsi obtenu à 1120°C est de 1,2 tandis que dans la littérature, des valeurs allant de 1 à 5 sont reportées dans le cas des verres compactés^{13,14,15} et des matériaux cristallisés^{16,17}. D'après les diverses recherches effectuées sur le phénomène de l'anisotropie du frittage^{18,19,20,21}, il apparaît que plusieurs facteurs peuvent justifier ce comportement :

- la morphologie des particules de poudre,
- l'arrangement des particules dans le compact de poudre,
- le procédé d'élaboration des compacts de poudre,
- l'orientation de l'interface pore-solide.

Dans notre cas, il est évident que la morphologie particulière des particules de kaolinite ainsi que la texturation de nos compacts vont favoriser un comportement anisotrope. Cependant, nous pouvons ajouter à cela la différence du nombre de contacts autour d'une particule suivant les directions parallèle et perpendiculaire au plan (a,b) des plaquettes de kaolinite.

La même tendance se retrouve pour les isothermes à 1300, 1350 et 1400°C. A 1450°C, le frittage isotherme a montré que la densification est presque complète (retrait minimisé).

Une étude comparative a été effectuée en utilisant le dilatomètre optique Misura 3.32, mais suite aux limitations imposées au niveau de la hauteur de l'échantillon (voir chapitre II), seules les variations dimensionnelles dans la direction perpendiculaire au plan (a,b) des plaquettes ont été mesurées. La Figure VI.21 présente les courbes obtenues à 1250 et 1300°C. Contrairement au cas précédent, l'absence de contrainte externe conduit à des retraits linéaires plus importants. Ce dernier point semble indiquer une surestimation de la densification lors d'une étude du frittage avec un dilatomètre à poussoir.

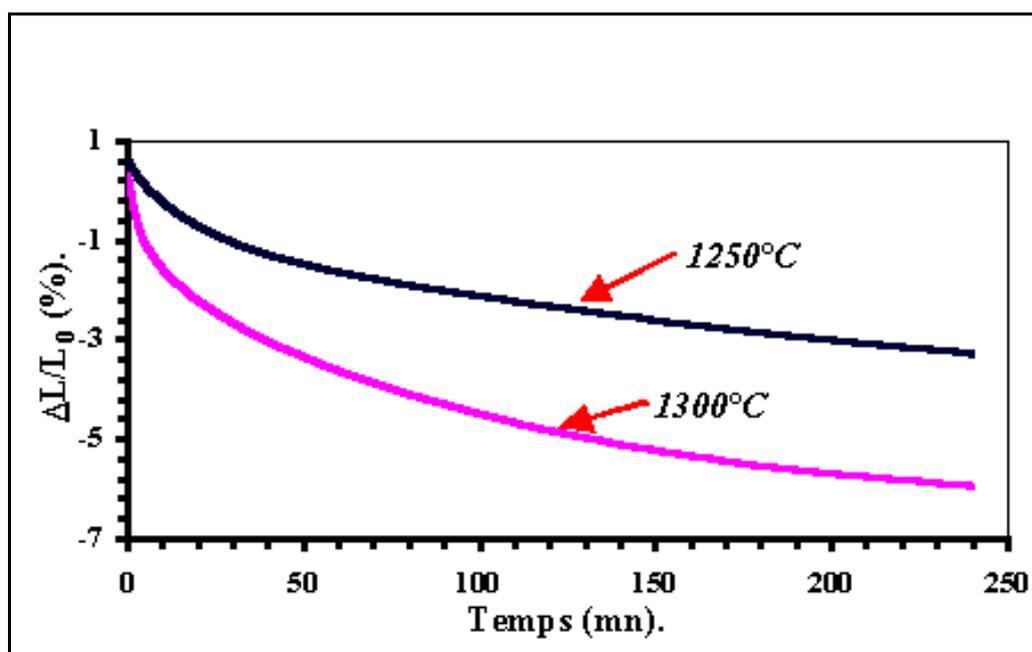


Figure VI.21 : Courbe de retrait en isotherme à 1250 et 1300°C de kga-1b (frittage libre).

VI.3.2.2. Détermination des paramètres caractéristiques des mécanismes impliqués dans le frittage

La procédure décrite au chapitre I a été utilisée pour déterminer les valeurs des paramètres caractéristiques des mécanismes de transport de matière impliqués lors du frittage dans les directions parallèle et perpendiculaire au plan des plaquettes de kaolinite. A cet effet, deux types de tracé s'imposent²² :

- celui de $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de $\ln(t)$ (le temps t est en secondes) afin d'obtenir une droite de pente "m" caractéristique du mécanisme de frittage impliqué ;
- celui de $\ln(dp/dt)$ en fonction de $(1/T)$, où ρ représente la densité du matériau, ce qui permet d'avoir une droite de pente E/R (E et R étant respectivement l'énergie d'activation du mécanisme impliqué et la constante des gaz parfaits).

VI.3.2.2.1. Tracés de type $\ln(\Delta L/L_0) = f(\ln(t))$

➤ Résultats issus de l'utilisation des deux types de dilatomètres

Les courbes obtenues pour une température de 1250°C sont présentées sur la Figure VI.22(a) et (b). Des courbes identiques sont obtenues pour les autres températures explorées et les valeurs du paramètre "m" qui en découlent sont consignées au sein du Tableau VI.3.

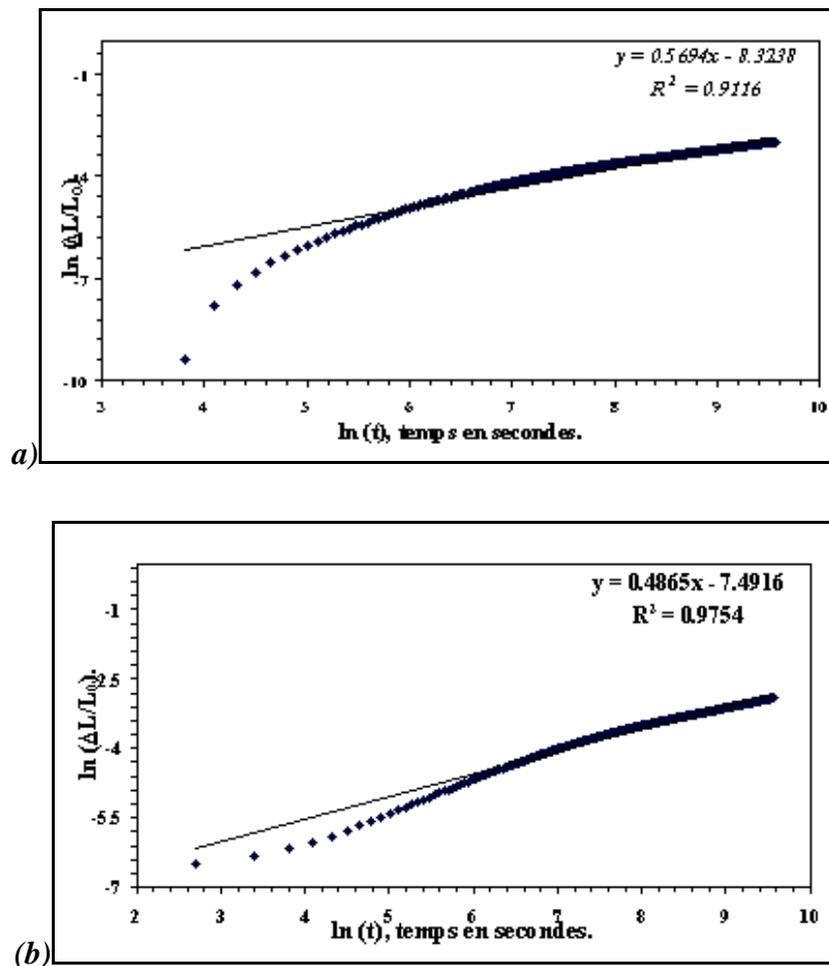


Figure VI.22 : Tracés de l'évolution en logarithme du retrait en fonction du temps suivant les directions parallèle (a) et perpendiculaire (b) au plan (a,b) des plaquettes de kaolinite pour un palier de 4h à 1250°C.

Tableau VI.3 : Valeurs de "m" obtenues pour les différentes isothermes au dilatomètre DI24 (nd = non déterminé).

Température de l'isotherme (°C)	Valeur de "m" pour l'axe // (a,b)	Valeur de "m" pour l'axe ⊥ (a,b)	Valeur moyenne de "m"
1250	<i>0,57</i>	<i>0,49</i>	<i>0,53</i>
1300	<i>0,08</i>	<i>0,27</i>	<i>0,17</i>
1350	<i>0,10</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
1450	<i>0,03</i>	<i>0,03</i>	<i>0,03</i>

Ces résultats étant issus des mesures de variations dimensionnelles à l'aide du dilatomètre DI24 (application d'une faible contrainte), il nous a semblé intéressant d'effectuer des mesures semblables à travers l'utilisation du dilatomètre optique Misura 3.32 (frittage non contraint ou libre). Les valeurs ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau VI.4. Dans ce dernier cas, nous avons à chaque fois deux valeurs de "m" (m_1 et m_2) à chaque température bien que les mesures ne soient possibles que dans une seule direction à cause de limitations imposées sur la taille et par le procédé d'élaboration de l'échantillon. Ceci se justifie par le changement de pente observé sur toutes les courbes issues des mesures en dilatométrie optique. Cependant, il y a une assez bonne cohérence entre les valeurs obtenues à 1350 et 1450°C. Par contre à 1250°C, il apparaît une différence notable entre les deux types de mesures. Cette divergence de comportement peut être attribuée à l'application d'une contrainte sur l'échantillon en dilatométrie classique, qui aurait pour effet de contraindre le retrait de l'échantillon simultanément à la cristallisation de la cristobalite et à la formation de la mullite secondaire.

Tableau VI.4 : Valeurs de "m" résultant des mesures en isothermes dans la direction parallèle au plan des plaquettes de kaolinite (dilatomètre optique).

Température de l'isotherme (°C)	Valeur de "m₁"	Valeur de "m₂"
1150	<i>0,0094</i>	<i>0,0128</i>
1200	<i>0,0150</i>	<i>0,0378</i>
1250	<i>0,0610</i>	<i>0,1106</i>
1350	<i>0,1110</i>	<i>0,1610</i>
1450	<i>0,0458</i>	<i>-</i>

➤ **Mécanismes de densification possibles**

Les valeurs de "m" ainsi obtenues (Tableau VI.3 et Tableau VI.4) suggèrent l'intervention de trois mécanismes dans la densification d'après les données de la littérature^{23,24,25,26,27}, qui sont consignées dans le Tableau VI.5 :

- une diffusion en volume,
- la diffusion aux joints de grains,
- l'intervention d'une phase liquide.

Tableau VI.5 : Quelques valeurs du paramètre "m" issues de la littérature pour caractériser le mécanisme régissant la densification en isotherme^{23,24,25,26,27}.

Mécanisme de densification	Morphologie du contact	Paramètre "m"
Diffusion en volume	Sphère - sphère	0,40 à 0,50
	Cône - plan	0,33
Diffusion aux joints de grain	Sphère - sphère	0,31 à 0,33
	Cône - plan	0,25
Frittage en phase liquide	Etape limitante : diffusion	Z0,16
	Etape limitante : dissolution	Z0,067

Cependant, pour les mêmes raisons évoquées au paragraphe VI.3.1.2.2, la diffusion en volume doit être écartée. De plus d'après le diagramme de phase silice-alumine, l'apparition de la phase liquide se fait au delà de 1500°C pour la composition de la kaolinite pure, de ce fait, il est impossible d'avoir dans ce cas un frittage en phase liquide. Il reste donc la probabilité d'une densification par écoulement visqueux et par diffusion aux joints de grains comme proposé au paragraphe VI.3.1.2.2.

VI.3.2.2.2. Tracés de type $\ln(dp/dt) = f(1/T)$

Pour réaliser le tracé d'Arrhenius ($\ln(dp/dt) = f(1/T)$) permettant d'accéder aux énergies d'activation associées à la densification de nos composés, nous avons utilisé la relation (VI.2) développée par Boccaccini et al^{15,28}. Elle permet le calcul de la densité ρ à chaque instant en tenant compte de l'effet d'anisotropie montré lors de l'étude dilatométrique.

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1 - \Delta R/R_0)^2 (1 - \Delta L/L_0)} \quad (VI.2)$$

Avec : $\Delta R = R_0 - R$ et $\Delta L = L_0 - L$.

ρ_0 représente la densité en cru ; R_0 , R , L_0 et L sont respectivement les dimensions initiales et à l'instant t dans les directions parallèle et perpendiculaire aux plans (a,b) des plaquettes de kaolinite.

La courbe $\ln(dp/dt) = f(1/T)$ obtenue est présentée sur la Figure VI.23 où il apparaît un changement de pente entre 1250 et 1300°C. De ce fait, nous ne pouvons évaluer l'énergie d'activation liée à la densification du kaolin. Ce changement de pente peut être corrélé aux cristallisations et à la croissance de nouvelles phases (mullite et cristobalite) de façon concomitante à la densification, toujours en accord avec les caractérisations par diffraction de rayons X et par microscopie électronique en transmission (Figure VI.24).

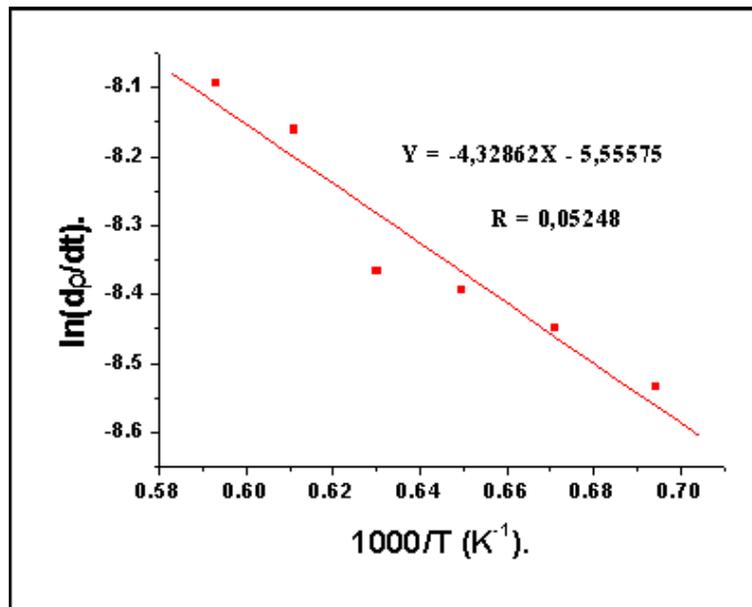


Figure VI.23 : Tracé d'Arrhenius pour la détermination des énergies d'activation.

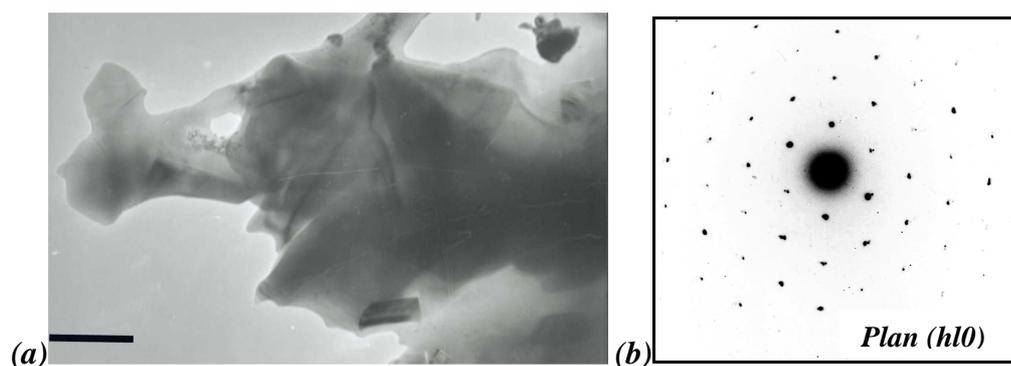


Figure VI.24 : Image MET (a) et cliché de diffraction (b) de la kaolinite calcinée à 1250°C pendant 2h. la barre noire équivaut à 100 nm.

VI.3.3. Traitement par le modèle du flux visqueux de Scherer

VI.3.3.1. Préliminaires à l'application du modèle de Scherer

Suite aux perturbations engendrées par la cristallisation concomitante à la densification lors de l'application de la méthode par sauts de température, nous nous sommes orientés vers l'approche de Scherer. En effet, si l'on considère le diagramme binaire alumine-silice, il apparaît que lors d'un traitement thermique allant jusqu'à 1400°C, la quantité de phase cristalline formée évolue de façon progressive dans le domaine de densification du système. Ainsi, la phase majoritaire qui constitue ici la matrice est quasi-amorphe. Les taux relatifs expérimentaux des différentes phases sont consignés dans le Tableau VI.6 pour les températures qui nous intéressent. De plus, le dosage semi-quantitatif de la mullite par diffraction de rayons X avec standard interne (NiO) (cf. Chapitre I et Annexe I) dans du kaolin kga-1b calciné à 1200°C pendant des durées variables, montre que le taux de mullite de saturation ($\approx 35\%$ en masse) est atteint au bout de 30 minutes de palier (Figure VI.25). De ce fait, l'application du modèle de Scherer peut être envisagée en considérant que le frittage par flux visqueux est le mécanisme approprié.

La viscosité macroscopique du matériau dépend de la température et de la composition. Nos matériaux de façon générale ont l'apparence de microcomposites de mullite noyée dans une phase amorphe. Cette dernière est majoritaire, ce qui permet de considérer les méthodes de simulation de la viscosité des matériaux homogènes comme les verres et qui utilisent la composition chimique globale.

Tableau VI.6 : Evolution relative des phases cristalline et amorphe lors du frittage de la kaolinite (% massique).

T(°C)	1150	1200	1250
Amorphe (%)	86	70	50
Mullite (%)	14	30	50

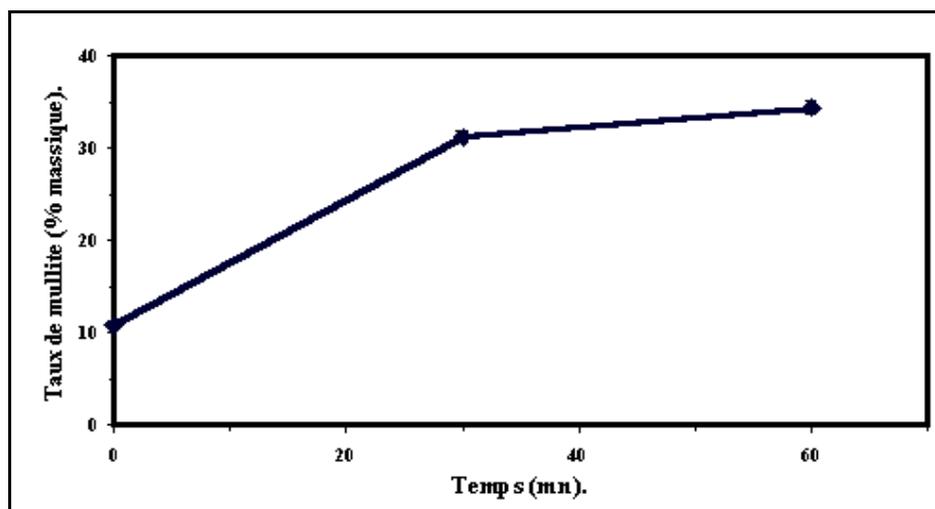


Figure VI.25 : Evolution du taux de mullite en fonction du temps de palier à 1200°C.

VI.3.3.1.1. Evaluation de la viscosité

Plusieurs méthodes de calculs de la viscosité à une température donnée et suivant la composition en oxydes existent dans la littérature²⁹. Nous en avons choisi deux, qui restent valides dans une large gamme de viscosité, dès lors que la viscosité des céramiques à base de kaolinite est assez variable dans le domaine de température étudié :

- la méthode de Lakatos et al³⁰ qui est valide pour l'évaluation des viscosités comprises entre 10^2 et 10^{13} dPa.s ;
- l'approche développée par Urbain et al³¹ qui s'applique de façon satisfaisante dans le domaine de viscosité inférieure ou égale à 10^{10} dPa.s.

➤ Modèle d'Urbain et al

Le modèle d'Urbain, qui est décrit de façon détaillée en Annexe II, utilise l'équation (VI.3). Après avoir mené différentes études sur les systèmes ternaires de type $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}$ et $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ (MO et M_2O représentent respectivement des oxydes bivalents et monovalents), il aboutit aux relations semi-empiriques (VI.3) et (VI.4).

$$\eta = AT \exp\left(10^3 \frac{B}{T}\right) \quad (\text{VI.3})$$

$$-\ln A = 0,2693B + 11,6725 \quad (\text{VI.4})$$

Dans ces équations, η désigne la viscosité, T la température absolue, A et B étant des paramètres dépendants uniquement de la composition de l'amorphe. Dès lors, il suffit de déterminer le paramètre B pour pouvoir calculer la viscosité à une température donnée

➤ **Modèle de Lakatos**

Le modèle développé par Lakatos et al³⁰ concerne les composés du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO}$. Il part de la relation de Vogel-Fulcher-Tamman²⁹ (équation VI.5) et par le biais d'une analyse par régression linéaire multiple, il aboutit aux relations (VI.6), (VI.7) et (VI.8).

$$\log \eta = -A + \frac{B}{T - T_0} \quad \text{équivalente à} \quad T = T_0 + \frac{B}{\log \eta + A} \quad (\text{VI.5})$$

Dans ces expressions, η représente la viscosité, T la température en °C, les paramètres A, B et T_0 étant des constantes définies comme suit.

$$A = 1,4550 + \sum a_i p_i \quad (\text{VI.6})$$

$$B = 5736,4 + \sum b_i p_i \quad (\text{VI.7})$$

$$T_0 = 198,1 + \sum t_i p_i \quad (\text{VI.8})$$

Les coefficients de Lakatos a_i , b_i et t_i sont présentés au Tableau VI.7. Le terme p_i représente la fraction massique des différents oxydes (exception faite de la silice) rapportée à une mole de SiO_2 .

Tableau VI.7 : Coefficients de Lakatos pour quelques oxydes.

	Coefficients de Lakatos		
	a_i	b_i	t_i
SiO ₂	-	-	-
Al ₂ O ₃	-1,5183	2253,4	294,4
K ₂ O	0,8350	-1439,6	-321,0
Na ₂ O	-1,4788	-6039,7	-25,07
MgO	5,4936	6285,3	-384,0
CaO	1,6030	-3919,3	544,3

➤ Résultats

Les paramètres A et B ont été évalués pour le kaolin-kg-a-1b pour le calcul de la viscosité suivant la méthode d'Urbain et al : $A = 2,71 \cdot 10^{-13} \text{ dPa.s/K}$ et $B = 64,1 \text{ K}$.

Les résultats obtenus en appliquant les deux méthodes de calcul sont consignés dans le Tableau VI.8. Il en résulte que dans le domaine de frittage du kaolin déterminé précédemment, la matrice amorphe présente une viscosité assez importante qui est largement au dessus de la valeur considérée comme nécessaire pour l'existence d'un flux visqueux (limite inférieure de 10^4 dPa.s). Ce dernier point est parfaitement en accord avec le frittage par flux visqueux, car une viscosité très faible induirait de très fortes déformations sous l'effet des forces de gravité pendant le frittage (fluage). Il faut aussi noter la différence d'un facteur 10^2 qui persiste entre les viscosités calculées par ces deux méthodes.

Tableau VI.8 : Evolution de la viscosité du kaolin Kga-1b avec la température d'après le modèle de Lakatos.

Température (°C)	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400
Viscosité, η (dPa.s) (Urbain et al ³¹)	$7 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$	$3,2 \cdot 10^9$	$7,8 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$	$6,3 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$
Viscosité, η (dPa.s) (Lakatos et al ³⁰)	$2,5 \cdot 10^8$	$6,8 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^7$	$7,8 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^5$

VI.3.3.2. Test de la validité du modèle de Scherer au frittage du kaolin

Le modèle de Scherer a été décrit de façon détaillée au chapitre I. Il utilise la description de la densification d'un empilement de cubes dont les arêtes de longueurs L sont formées par l'intersection de cylindres de particules d'oxydes (Figure VI.26(a)). Dans cet édifice, le rayon a de chaque cylindre doit être équivalent au rayon moyen des particules constitutives. Une relation simple (équation (VI.9)) relie le diamètre des pores à l'intérieur du cube aux paramètres a et L :

$$\pi d^2/4 = (L - 2a) \quad (\text{VI.9})$$

Bien que la géométrie de Scherer (Figure VI.26(a)) ne corresponde pas aux empilements observés avec les phyllosilicates en général (Figure VI.27), il nous a semblé judicieux d'effectuer un test de validité^{32,33,27} compte tenu du domaine de viscosité (10^{10} à 10^5 dPa.s) et de densité relative (elle varie de 60 à 99% de la densité finale) du frittage des compacts de kaolin étudiés.

Scherer a évalué les variations théoriques de la compacité ρ/ρ_s en fonction du temps réduit $K(t-t_0)$ (Figure VI.26 (b)). ρ étant la masse volumique apparente du compact au temps t, ρ_s la masse volumique théorique du solide et t_0 le temps hypothétique pour lequel le rapport a/L est nul. La valeur de K est donnée par l'expression (VI.10).

$$K = (\gamma/\eta L_0) * (\rho/\rho_0)^{1/3} \quad (\text{VI.10})$$

Où γ représente l'énergie de surface, η la viscosité, L_0 la valeur initiale de L et ρ_0 la valeur initiale de la masse volumique du compact de kaolin.

En considérant la valeur de ρ_s obtenue par des mesures de porosimétrie au mercure ($\rho_s = 2,74 \text{ g/cm}^3$), et en introduisant le caractère anisotrope du retrait, nous avons calculé le rapport ρ/ρ_s pour chaque valeur de t à partir des données obtenues lors de l'étude dilatométrique entre 1150 et 1400°C. Dès lors, il suffit de reporter les valeurs expérimentales sur le tracé de la Figure VI.26 (b) pour déterminer à une température donnée, l'abscisse x_t associée à chaque valeur de ρ/ρ_s . Si les hypothèses émises par Scherer sont adaptées pour la description du frittage des compacts de kaolin entre 1150 et 1400°C, x_t doit être égal à $K(t-t_0)$. Comme K et t_0 sont liés à la nature et à la microstructure initiale du matériau et indépendants du temps à une température donnée, les variations de t en fonction de x_t doivent être linéaires et présenter une pente équivalente à K^{-1} . La Figure VI.28 présente les courbes obtenues pour trois températures (1150, 1200 et 1300°C). Le comportement non linéaire obtenu à ces températures pourrait indiquer une densification non majoritairement régie par un flux visqueux ou une validité limitée des hypothèses du modèle de Scherer. Compte tenu du domaine visqueux correspondant aux températures de densification de nos compacts de poudre, la seconde justification semble la mieux adaptée.

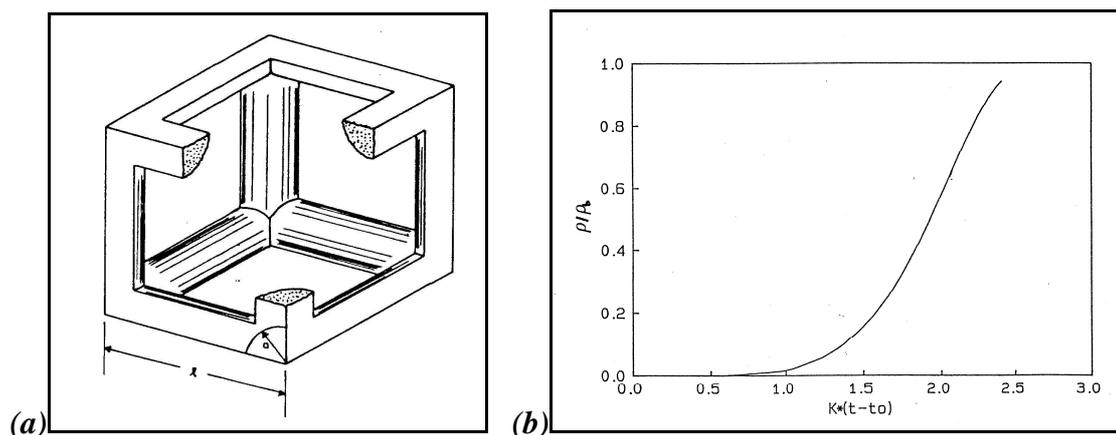


Figure VI.26 : Cellule élémentaire de Scherer (a) et évolution théorique de la compacité de cet édifice en fonction du temps réduit dans le cas d'un frittage par flux visqueux³².

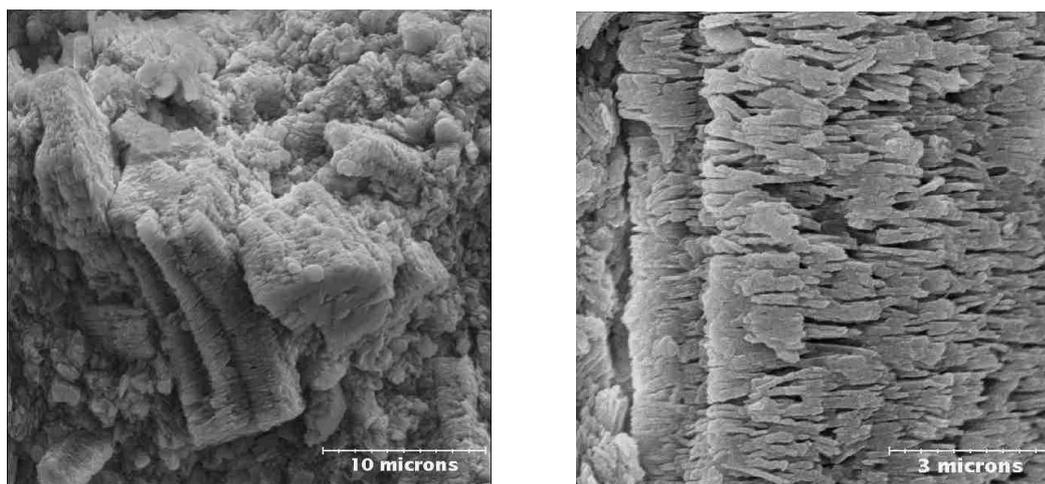


Figure VI.27 : Observation MEB de la microstructure des compacts de kaolin kga-1b calcinés à 1200°C pendant 2h.

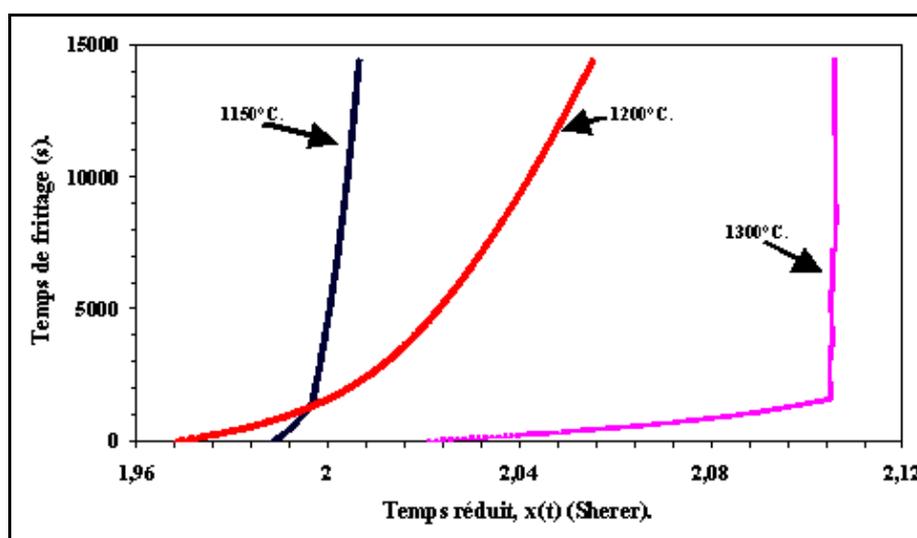


Figure VI.28 : Evolution du temps de frittage en fonction du temps réduit x_t

VI.3.4. Discussion

L'ensemble des méthodes utilisées pour caractériser les mécanismes responsables de la densification dans les compacts de kaolin conduisent à des résultats qui sont discutables. Les méthodes anisothermes semblent inadaptées pour le traitement global du frittage dans notre cas, puisqu'elles ne prennent pas en compte les phénomènes de

crystallisation concomitants à la densification, ni la contribution simultanée de deux mécanismes à la densification³⁴.

L'application des divers modèles de la littérature aux matériaux phyllosilicatés est très complexe à cause de la morphologie particulière de leurs particules. Ainsi, le traitement anisotherme est satisfaisant pour le phénomène de déshydroxylation de la kaolinite, qui est un processus thermiquement activé³⁵. Par contre, lors de la densification proprement-dite du kaolin, les phénomènes de cristallisation et de croissance de nouvelles phases viennent perturber le frittage, ce qui se traduit par des résultats assez divergents en utilisant les méthodes de Dorn et de vitesse de montée en température constante. Cet effet se fait également ressentir sur les mesures en isotherme. Quant au modèle de Scherer, il n'est pas directement transposable aux cas de ces céramiques, bien que Scherer ait montré que la morphologie des particules influait très peu sur son modèle³⁶.

Il résulte de ce qui précède que des modifications doivent être apportées au modèle de Scherer pour qu'il soit adapté au cas des phyllosilicates, notamment en introduisant de nouveaux paramètres relatifs à la morphologie de l'assemblage et à l'évolution de la quantité et de la composition de la phase amorphe (modification de la viscosité). De ce fait, il serait intéressant de considérer la relation développée par Scherer pour le cas du frittage par flux visqueux en présence d'inclusions solides et avec une porosité multimodale³⁷. Une première modélisation a été faite en étudiant l'évolution de la viscosité de l'amorphe avec la température et avec le temps. Pour cela, un dosage semi-quantitatif de la mullite par diffraction des rayons X a été réalisé afin de déterminer la quantité et la composition de la phase amorphe à 1150, 1200 et 1250°C (Figure VI.29). Par la suite, les viscosités ont été évaluées en utilisant le modèle d'Urbain et al³¹. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau VI.9.

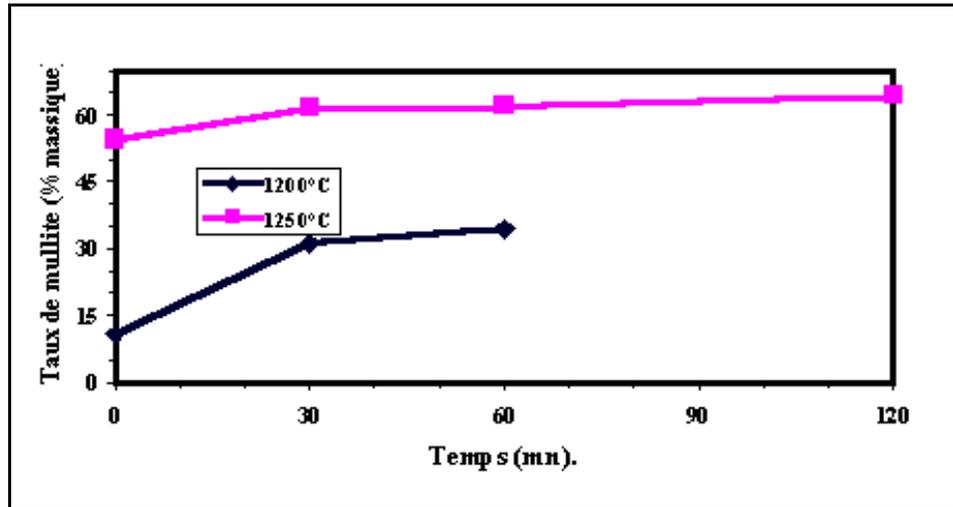


Figure VI.29 : Evolution du taux de mullite avec le temps à 1200 et 1250°C. Vitesse de montée en température = 5°C/mn.

Tableau VI.9 : Viscosité de la phase amorphe suivant le traitement thermique appliqué. Modèle d'Urbain.

T(°C)	1150°C	1200°C			1250°C			
Temps	1 h	0 h	0,5 h	1 h	0 h	0,5 h	1 h	2h
η (dPa.s)	$6,17 \cdot 10^4$	$1,95 \cdot 10^4$	$1,32 \cdot 10^5$	$2,03 \cdot 10^5$	$4,13 \cdot 10^4$	$7,57 \cdot 10^6$	$1,26 \cdot 10^7$	$7,07 \cdot 10^8$

VI.3.4.1. Approche proposée pour la compréhension de l'évolution du frittage du kaolin kga-1b

En considérant (Boch³⁸) que la viscosité suit la loi d'Arrhenius (VI.11) pour un frittage par flux visqueux, il est possible de déterminer l'énergie d'activation de la viscosité.

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta E_v}{RT}\right) \quad (VI.11)$$

Avec η la viscosité, η_0 le facteur pré-exponentiel, ΔE_v l'énergie d'activation de la viscosité, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue (K).

L'énergie d'activation ΔE_v est de l'ordre de 500 kJ/mol. Elle peut être corrélée à l'énergie d'activation apparente du frittage par flux visqueux (ΔE_f) puisque la vitesse de déformation du flux visqueux s'exprime suivant la relation (VI.12) où σ et ε représentent respectivement la contrainte de frittage et la déformation relative.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta_0} \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{RT}\right) \quad (\text{VI.12})$$

Avec $\varepsilon = \frac{L}{L_0}$ et donc $\frac{\Delta L}{L_0} = \varepsilon - 1$. L_0 et L sont respectivement les longueurs initiale et à un instant quelconque du frittage ($\Delta L = L - L_0$).

De ce fait, nous proposons un nouveau traitement des données.

Lors du frittage, les mesures de dilatométrie permettent de réaliser le tracé d'Arrhénius $\ln(\Delta L/L_0) = f(1/T)$. Cette courbe donne généralement une droite de pente $\Delta E_f/R$, ce qui permet de déduire l'énergie d'activation caractéristique du frittage ΔE_f . Une corrélation peut être établie entre la viscosité et le retrait de frittage en utilisant les expressions (VI.11) et (VI.12) ainsi que les relations entre les retraits absolus (ε) et relatifs ($\Delta L/L_0$). Ce qui conduit à la forme intégrale (VI.13) de l'équation (VI.12), qui est une relation de type Arrhénius.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = A \exp\left(-\frac{\Delta E_f}{RT}\right) \quad (\text{VI.13})$$

Par la suite, il suffit de comparer les énergies d'activation ΔE_f et ΔE_v :

- si $\Delta E_f \approx \Delta E_v$, le frittage se fait par écoulement du flux visqueux sous la seule action de la viscosité ;
- si $\Delta E_f < \Delta E_v$, cela suppose l'existence d'un phénomène qui ralentit l'écoulement du flux et par conséquent freine la densification du matériau. C'est le cas lorsque le compact de poudre étudié comporte des inclusions de pores et/ou de cristaux.

Pour ce qui concerne l'application de ce développement à notre cas, nous sommes limités par le manque d'information nécessaire pour l'intégration de l'expression (VI.12).

En effet, la contrainte de frittage σ est liée à plusieurs paramètres dont la variation de courbure des particules (équation VI.14)

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{VI.14})$$

Dans cette relation, γ représente la tension superficielle tandis que r_1 et r_2 sont les deux rayons de courbures principaux. Ces grandeurs évoluent au cours du frittage (à cause de la densification du matériau et de la variation locale de la composition chimique) suivant des lois complexes pas encore maîtrisées.

D'un autre côté, le facteur η_0 change beaucoup au cours du frittage puisque la viscosité globale diminue avec l'augmentation de la température et simultanément, elle augmente avec la cristallisation de la mullite car la phase amorphe se trouve enrichie en silice. De ce fait, pour effectuer le calcul intégral, il faut également connaître les lois de variation de la viscosité avec : la température, la composition et le cycle thermique (vitesse de montée en température).

Toutefois, les mesures que nous avons effectuées montrent une diminution progressive de la quantité de phase amorphe avec la température de frittage associée à son enrichissement en silice, d'où une tendance à un ralentissement de la densification dans les domaines de température associés à des transformations chimiques.

Ce raisonnement simple permet déjà de comprendre l'évolution des énergies d'activation obtenues par la méthode de Dorn, qui montre qu'une cristallisation ou une croissance cristalline se produisant pendant la densification est associée à une diminution de l'énergie d'activation (Tableau VI.1). Toutefois, un travail plus conséquent est nécessaire pour le développement d'un modèle adapté à l'étude du frittage des céramiques de grande diffusion. Dans la littérature, il existe déjà des modèles qui prennent en compte les changements chimiques concomitants aux phénomènes physiques de densification^{39,40}.

VI.4. Etude du frittage de la muscovite (MBH)

La poudre de muscovite telle que reçue étant constituée de particules de grande taille (cf. chapitre II), il a été nécessaire d'effectuer un broyage par attrition afin de réduire cette taille de particule et faciliter l'élaboration de compacts de poudre de muscovite. Les masses volumiques de la muscovite avant et après broyage sont respectivement de 3,1 et $2,8 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ tandis que les surfaces spécifiques correspondantes sont respectivement de 0,6 et $18,6 \pm 0,01 \text{ g/cm}^2$. Ainsi, le broyage permet d'augmenter la surface réactive des particules de muscovite et devrait de ce fait améliorer le frittage de la muscovite. Cependant, l'étude du frittage de la muscovite reste plus complexe que celle de la kaolinite à cause de la difficulté d'élaborer (pressage, coulage sur plâtre) et de manipuler des compacts de muscovite. La basse température de fusion de celle-ci (1270°C) est aussi un paramètre limitant. La courbe de retrait longitudinale de la muscovite MBH est présentée sur la Figure VI.30. L'allure de cette courbe est caractéristique du comportement d'une muscovite qui présente :

- un fort gonflement d'environ 2% lors de la déshydroxylation entre 800 et 900°C ,
- un important retrait de 5% entre 1050 et 1200°C lié à la densification du matériau.

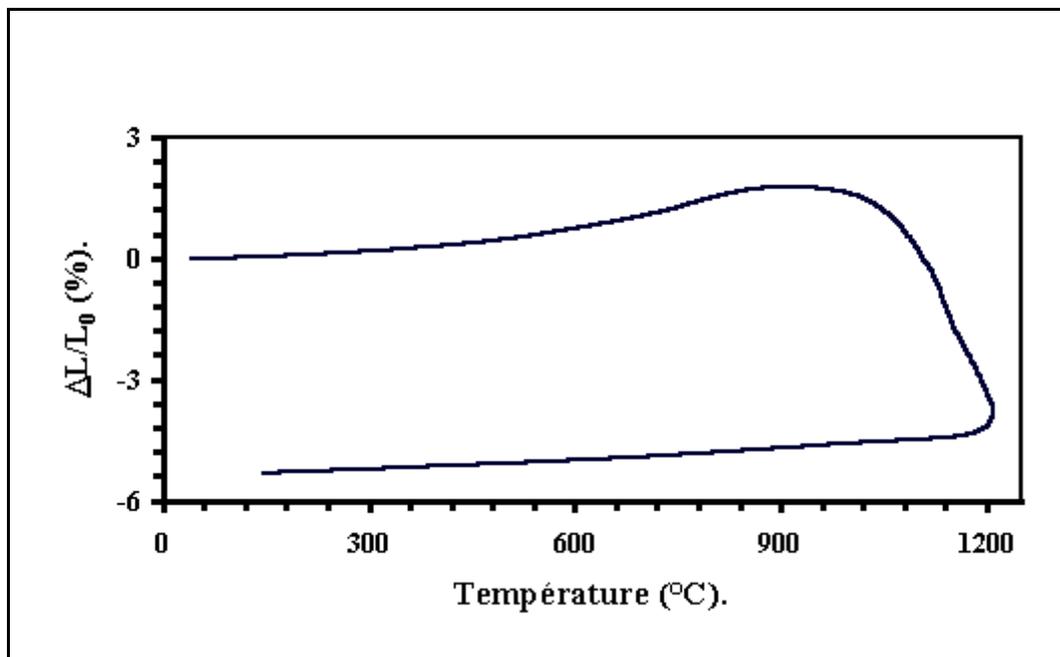


Figure VI.30 : Courbe de retrait de la muscovite MBH pour une vitesse de montée en température de 5°C/mn .

La dilatation observée est liée à la transformation structurale vers la forme haute température de la muscovite, dont la valeur du paramètre "c" est plus grande de 2% par rapport au paramètre de maille "c" initial (cf. chapitre V). La courbe de retrait dérivée, qui représente la vitesse de retrait (Figure VI.31), montre une interruption brusque de la densification vers 1140°C. Elle est justifiée par la formation à cette température d'une phase liquide, simultanément à la cristallisation de la leucite et de la mullite, en accord avec le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ dans lequel se trouve la composition de la muscovite⁴¹. Cependant, les diagrammes de diffraction aux rayons X de la muscovite calcinée entre 1000 et 1200°C ne montrent que la forme haute température de la muscovite qui disparaît progressivement, ainsi que de la mullite (Figure VI.32). L'orthose et la leucite ne sont pas détectés en raison de la faible quantité et de la petite taille de leurs cristallites. L'observation au microscope électronique en transmission (MET) d'un échantillon calciné à 1100°C (Figure VI.33) montre principalement la présence de cristallites de mullite et de muscovite haute température.

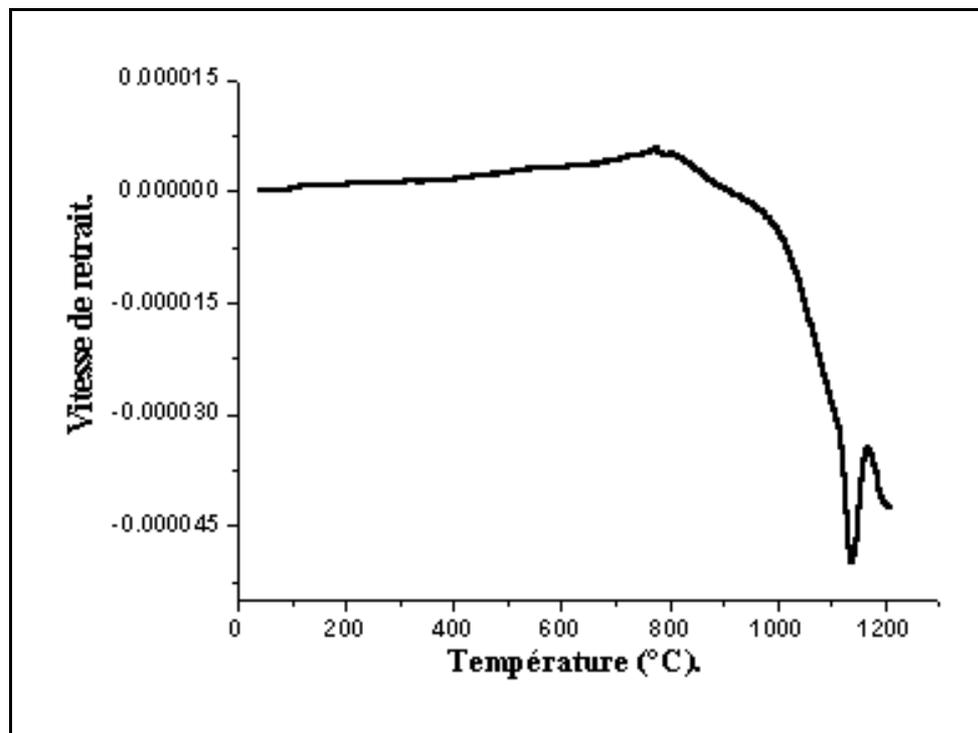


Figure VI.31 : Vitesse de retrait de la muscovite en fonction de la température ($v = 5^\circ\text{C}/\text{mn}$).

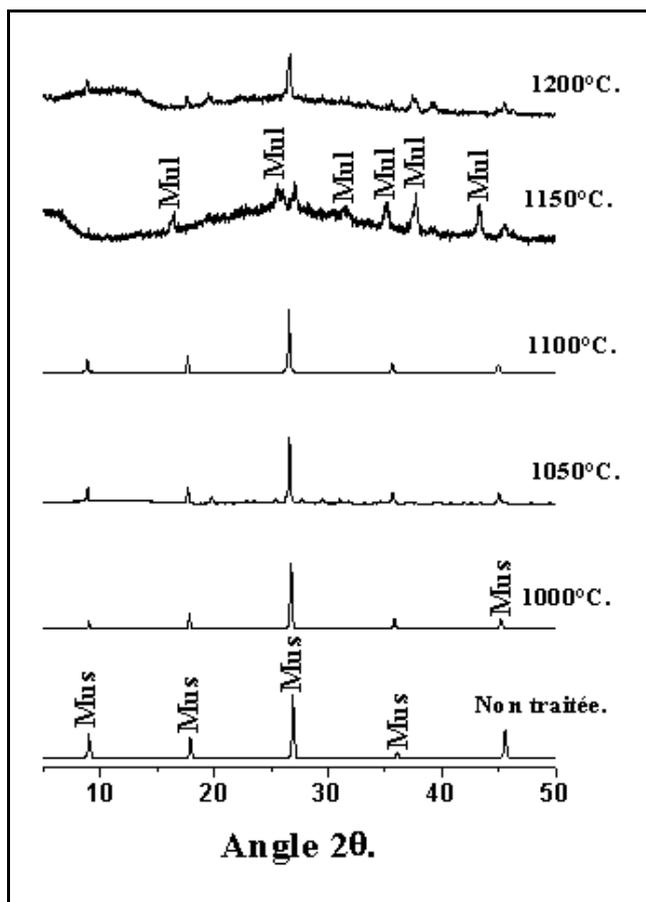


Figure VI.32 ; Diagrammes de diffraction aux rayons X de la muscovite calcinée à différentes températures. Mus = muscovite ; Mul = mullite.

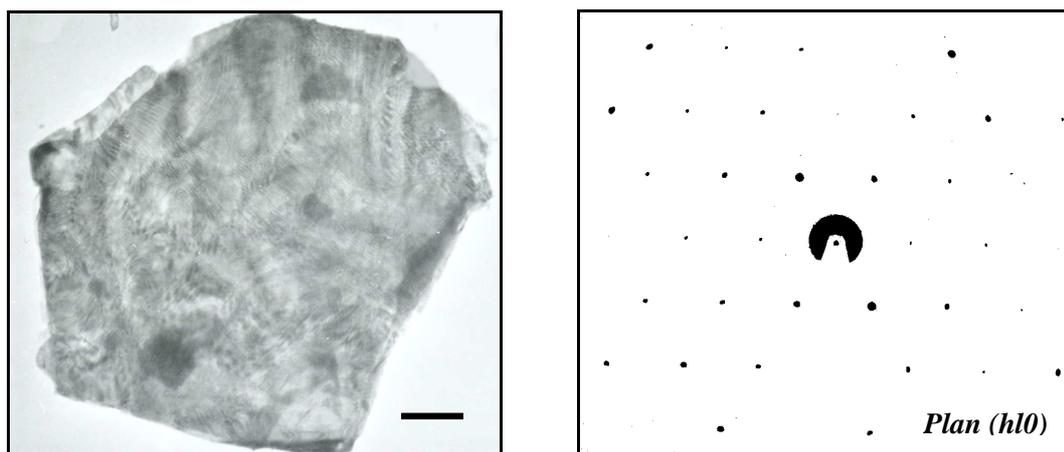


Figure VI.33 : Image et cliché de diffraction électronique réalisés au MET sur un échantillon de muscovite calcinée à 1100°C pendant 12 mn.

L'évolution de la porosité ouverte des compacts de muscovite avec la température de cuisson (Figure VI.34) montre que la densification se fait effectivement entre 1000 et 1200°C. Par ailleurs, il apparaît également une légère augmentation de la porosité ouverte lors de la déshydroxylation de la muscovite (de 800 à 1000°C), liée à l'expansion volumique du réseau de la muscovite initiale d'après les données de la littérature^{42,43}. La densification se fait probablement par flux visqueux jusqu'à 1140°C et entre 1140 et 1250°C, c'est un frittage avec phase liquide qui s'effectue suite à la transformation péritectique évoquée ci-dessus.

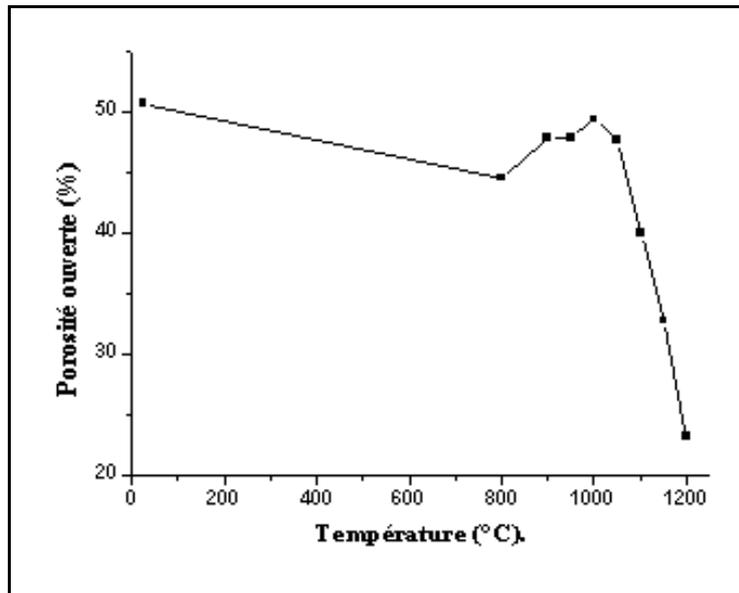


Figure VI.34 : Evolution de la porosité ouverte des compacts de muscovite avec la température.

VI.5. Etude du frittage des composés kaolinite-muscovite

Les mélanges kaolinite-muscovite étudiés comportent de 5 à 25% en masse de muscovite. Les courbes de retrait des compositions à 5 et 25% en masse de muscovite sont comparées à celle du kaolin kga-1b sur la Figure VI.35. Les courbes de retrait des mélanges intermédiaires ont été écartées pour une meilleure visualisation des figures. Toutefois, il apparaît que pour des teneurs en muscovite inférieures à 10% en masse, le retrait est globalement dominé par la kaolinite alors que pour des taux de muscovite supérieures à 10% en masse, il apparaît une influence nette du comportement de la muscovite sur le retrait global. Ainsi, une partie du retrait lié à la kaolinite en dessous de

1000°C est compensé par le gonflement du réseau de la muscovite tandis que le retrait final se trouve décalé vers les basses températures lorsque le taux de muscovite augmente.

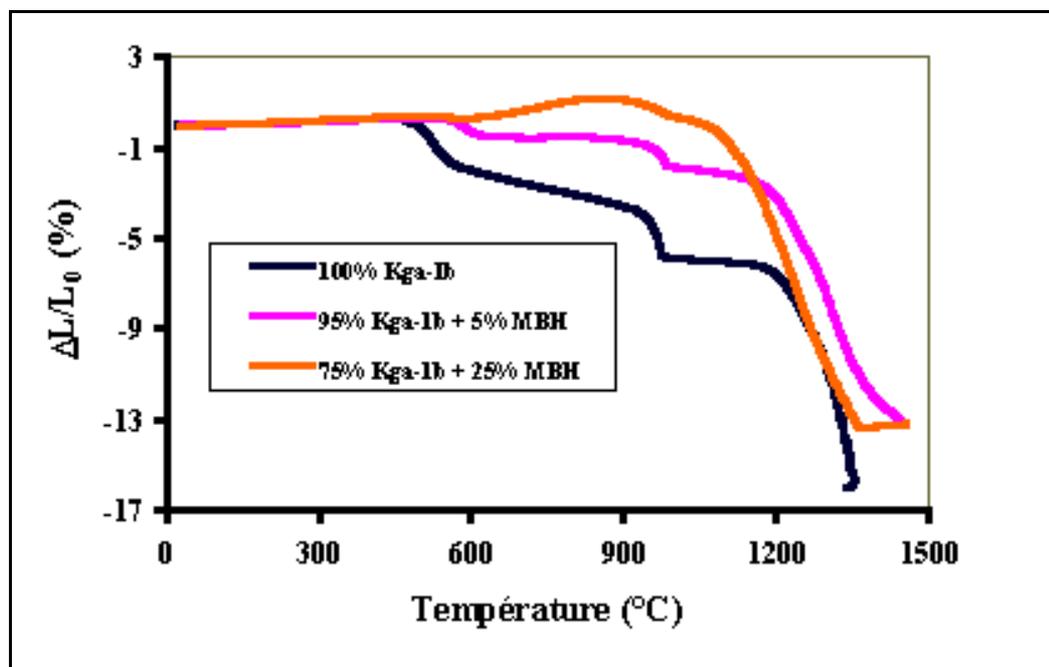


Figure VI.35 : Comparaison des courbes de retrait du kaolin Kga-1b et des mélanges kaolinite-muscovite pour une vitesse de montée en température de 5°C/mn

En considérant la courbe dérivée du retrait (Figure VI.36), on constate que les retraits différentiels sont nettement discernables, ce qui permet de séparer les étapes de densification. En effet, pour l'ensemble des mélanges dont un exemple est présenté sur la Figure VI.36, il apparaît entre 1000 et 1400°C, trois zones de ralentissement de la densification :

- vers 1050°C, la première densification peut être corrélée à la cristallisation et à la croissance de la mullite comme le confirme les diagrammes de diffractions aux rayons X de ces mélanges (Figure VI.37) ;
- entre 1150 et 1200°C, la seconde zone de densification est probablement liée à la réaction péritectique à 1140°C et à la croissance des phases cristallines ainsi formées (leucite et mullite) ;
- entre 1250 à 1300°C, en fonction du cycle thermique utilisé, la troisième zone de densification correspond à la température d'apparition de la cristobalite.

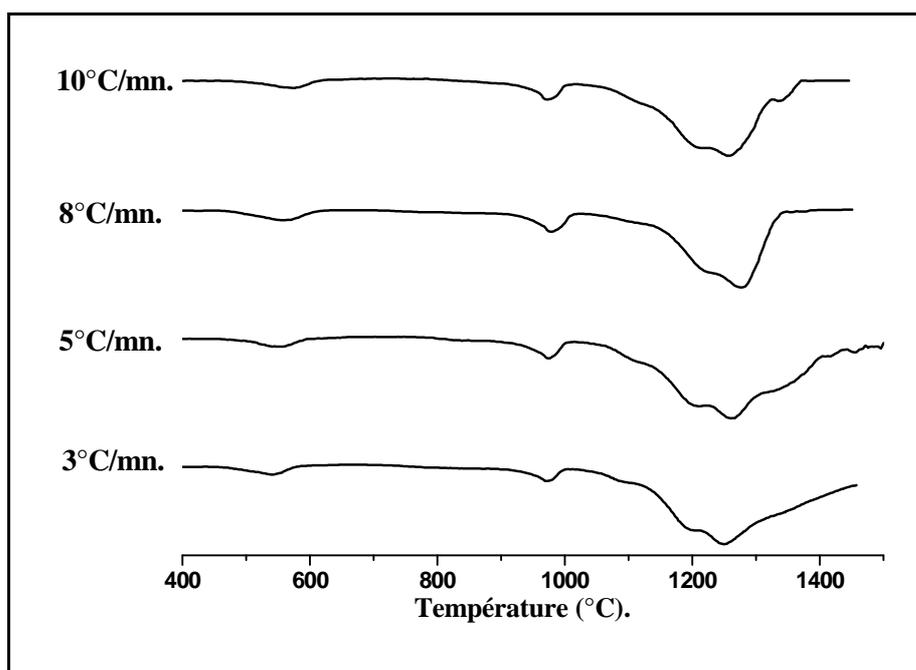


Figure VI.36 : Evolution de la vitesse de retrait du mélange comportant 20% en masse de muscovite avec la vitesse de montée en température.

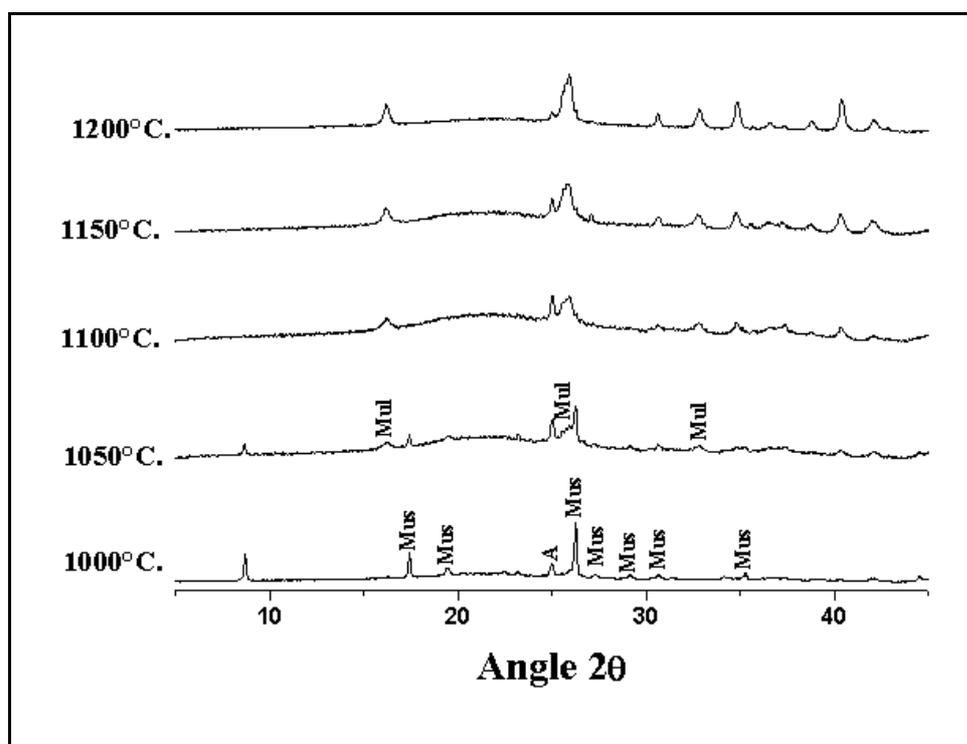


Figure VI.37 : Diagrammes de diffraction aux rayons X du mélange comportant 20% de muscovite à différentes températures. Mus = muscovite ; Mul = mullite ; A = anatase.

Afin de mieux évaluer l'impact de l'ajout de muscovite, nous avons construit des courbes de retrait idéales en considérant loi simple d'additivité des retraits relatifs à la kaolinite et à la muscovite proportionnellement à leur teneur dans le mélange considéré. La limitation des calculs à 1200°C a été imposée par la courbe de retrait de la muscovite. La comparaison des courbes de retrait idéale et réelle du mélange comportant 75% de kaolin et 25% de muscovite en masse, à la courbe de retrait du kaolin pur (Figure VI.38) montre une accentuation et une prédominance plus marquée du comportement de la muscovite par rapport à celui de la kaolinite dans les mélanges réels.

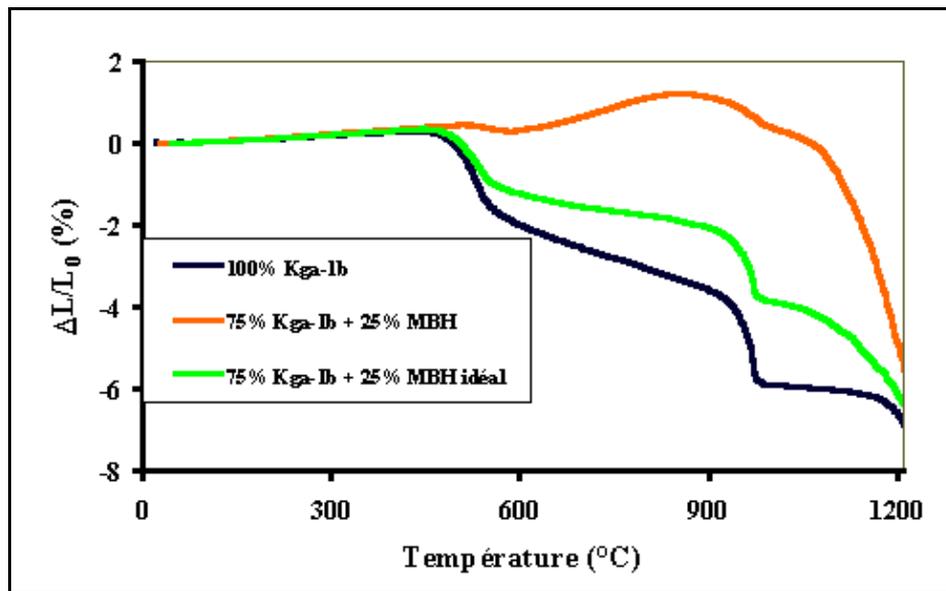


Figure VI.38 : Comparaison des courbes de retrait idéale et réelle d'un mélange kaolinite-muscovite à celle du kaolin kga-1b pour une vitesse de montée en température de 5°C/mn

Les courbes de porosité ouverte dans les différents mélanges évoluent presque de la même manière, une illustration de cette évolution est présentée sur la Figure VI.39. Ainsi, dès 1000°C, s'amorce une diminution du taux de porosité ouverte et interconnectée. Au delà de 1100°C, la décroissance du taux de porosité ouverte est accélérée jusqu'environ 1300°C. Pour des températures supérieures, la porosité diminue beaucoup plus lentement et tend vers 2% à la fin de la densification. Cette variation particulière de la porosité ouverte avec la température laisse penser que la densification débute à plus basse température en présence de muscovite par rapport au cas du kaolin sans ajout. Ceci peut se justifier par l'apparition d'une phase liquide transitoire dès 985°C, en accord avec l'évolution à l'équilibre du domaine de composition de nos mélanges sur le diagramme

ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}^{41}$. Compte tenu du degré d'hétérogénéité de nos mélanges, nous pouvons également envisager la formation d'une plus grande quantité de phase liquide à partir de la muscovite dès 1140°C , toujours d'après le diagramme ternaire, ce qui accentuerait la densification des compacts de mélanges kaolinite-muscovite. Un comportement identique a déjà été observé dans le cas du frittage d'un kaolin comportant environ 17% en masse de muscovite⁷.

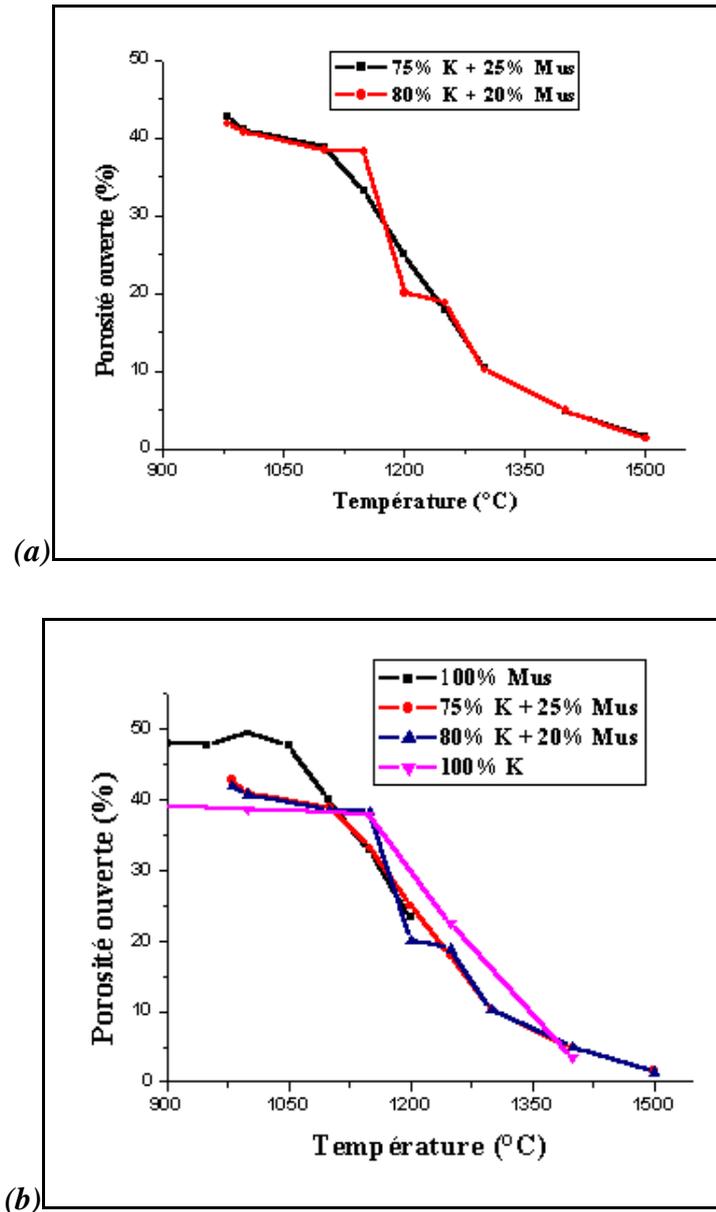


Figure VI.39 : Evolution de la porosité ouverte de quelques mélanges kaolinite-muscovite en fonction de la température (a) et comparaison avec le comportement du kaolin et de la muscovite (b). K = kaolin kga-1b ; Mus = muscovite MBH.

VI.5.1. Détermination des paramètres de frittage des composés kaolinite-muscovite

VI.5.1.1. Méthodes anisothermes

La méthode de Dorn a été exploitée pour déterminer les énergies d'activation liées à la densification des mélanges kaolinite-muscovite. Comparativement au cas du kaolin sans ajout, la variabilité des valeurs obtenues est plus faible lorsque la teneur en muscovite augmente. En fonction des domaines de température les énergies d'activation calculées sont supérieures ou inférieures à celles obtenues pour la densification du kaolin Kga-1b. Les résultats des cas représentatifs du comportement général des mélanges sont consignés dans le Tableau VI.10. Pour le mélange comportant 10% de muscovite, les énergies d'activation dans les domaines de température explorés restent comprise entre 500 et 700 kJ/mol en moyenne, elles sont globalement supérieures aux valeurs issues du traitement du kaolin sans ajout. Par contre, lorsque le taux de muscovite atteint 25% en masse, les énergies d'activation correspondantes diminuent et se situent entre 100 et 250 kJ/mol. Tout ceci (corrélé aux résultats de dilatométrie et de porosimétrie mercure) laisse penser que de faibles quantités de muscovite permettent de favoriser la densification des mélanges, probablement en raison de l'accentuation de l'effet d'un mécanisme par flux visqueux. Cependant, l'augmentation du taux de muscovite, qui accélère la cristallisation de la mullite ainsi que sa croissance, va induire un ralentissement de la densification autour de 1250 – 1300°C, à cause de l'augmentation des inclusions cristallines qui sont un frein à l'écoulement du flux visqueux.

Tableau VI.10 : Valeurs d'énergies d'activation obtenues par la méthode de Dorn pour les mélanges kaolinite (K)-muscovite(Mu).

Domaine de température (°C).		1150 - 1200	1200 - 1250	1250 - 1350	1350 - 1450
100% K	E (kJ/mol).	115 ± 9	641 ± 50	247 ± 20	168 ± 13
90% K + 10% Mu	E (kJ/mol).	481 ± 15	673 ± 50	506 ± 20	707 ± 40
75% K + 25% Mu	E (kJ/mol).	158 ± 10	105 ± 5	131 ± 9	246 ± 11

La méthode de vitesse de montée en température constante (CRH) fournit des résultats non significatifs. Ceci est lié à un abaissement de la température de cristallisation de la mullite simultanément à l'étape initiale de la densification. De ce fait, la détermination du paramètre "n" ainsi que des mécanismes associés à cette densification, ne peut pas être effectuée avec suffisamment de précision à l'aide de cette méthode anisotherme.

VI.5.1.2. Méthodes isothermes

Les énergies d'activation liées à la densification de nos mélanges kaolinite-muscovite ayant été évaluées par l'application des méthodes anisothermes, il reste à déterminer les mécanismes associés à cette densification. Pour y parvenir, nous avons suivi la méthodologie décrite au chapitre I afin d'accéder au paramètre "m", qui comme le paramètre "n" permet de caractériser le(s) mécanisme(s) impliqué(s) lors de la densification. Les tracés caractéristiques comportant en général deux pentes (Figure VI.40 et Figure VI.41), nous en avons déduit deux valeurs de m pour chaque température étudiée. Il en ressort deux comportements types pour nos mélanges, dont les données sont contenues dans le Tableau VI.11.

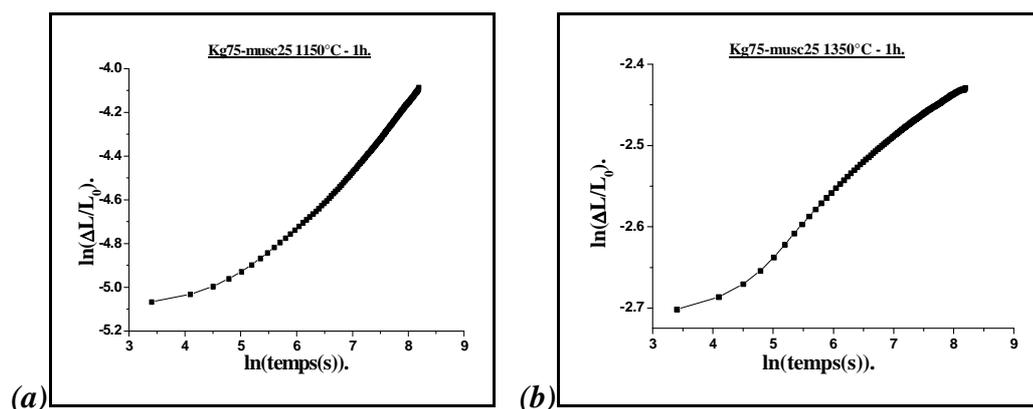


Figure VI.40 : Tracé logarithmique de l'évolution du retrait du mélange 75% kaolinite + 25% muscovite en isotherme à (a) 1150°C et (b) 1350°C.

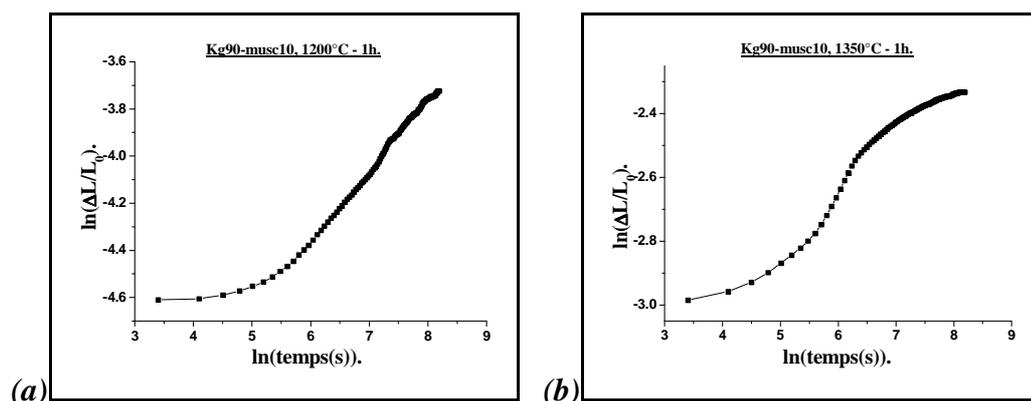


Figure VI.41 : Tracé logarithmique de l'évolution du retrait du mélange 90% kaolinite + 10% muscovite en isotherme à (a) 1200°C et (b) 1350°C

Tableau VI.11 : valeurs de "m" résultant des mesures en isothermes dans la direction parallèle au plan des plaquettes des mélanges kaolinite (K)-muscovite(Mu).

Température de l'isotherme (°C)	90% K + 10% Mu		75% K + 25% Mu	
	Valeur de "m ₁ "	Valeur de "m ₂ "	Valeur de "m ₁ "	Valeur de "m ₂ "
1150	0,30	0,31	0,21	0,32
1200	0,30	-	0,17	0,27
1250	0,29	0,37	0,17	-
1350	0,14	0,33	0,08	-
1450	0,05	-	0,02	-

D'après les travaux de Johnson et Cutler²³ et les données consignées dans le Tableau VI.5 du paragraphe VI.3.2.2.1 (p. 161), les valeurs de "m" comprises entre 0,25 et 0,33 caractérisent une densification par diffusion aux joints de grains tandis que pour des valeurs de "m" de 0,33 à 0,50 ce serait un mécanisme de transport de matière par diffusion volumique.

Ainsi, pour des mélanges comportant au plus 10% en masse de muscovite, on aurait une compétition entre les mécanismes de transport de matière par diffusion volumique (m = 0,33 et 0,37) et par diffusion aux joints de grains (m = 0,29 ; 0,30 et 0,30) entre 1150 et 1350°C. Au delà de cette température la densification est due à d'autres mécanismes, qui sont révélés par les valeurs de "m" différentes (cf. Tableau VI.11).

Pour des teneurs en muscovite supérieures à 10% en masse, la densification par diffusion aux joints de grains ($m = 0,32 ; 0,27$ et $0,21$) semble prépondérante entre 1150 et 1200 voire 1250°C ; au delà de cette température, les valeurs de "m" indiquent soit la fin de la densification, soit l'intervention d'autres types de mécanismes. En effet, les valeurs de "m" proches de 0.16 et 0.067 pourraient indiquer respectivement l'intervention d'un frittage en phase liquide limité respectivement par la diffusion et par la dissolution^{25,26,27}.

VI.5.2. Discussion

VI.5.2.1. Effet de la composition sur la densification

Les résultats combinés des méthodes anisothermes et isothermes appliquées au frittage des mélanges kaolinite-muscovite montrent une influence marquée de la muscovite sur la densification de ces compacts. Dès les premiers ajouts de muscovite, il apparaît une moindre dispersion des paramètres de frittage ainsi qu'une amélioration de la densification probablement due à un étalement du domaine de croissance des phases cristallines formées. Cependant, l'augmentation du taux de muscovite entraîne un accroissement du taux de cristallites qui vont freiner la densification des compacts de poudre, ce qui peut justifier les faibles valeurs d'énergies d'activation associées (100 à 250 kJ/mol pour 25% en masse de muscovite au lieu de 500 à 700 kJ/mol pour 10% en masse de muscovite).

VI.5.2.2. Mécanismes de densification possibles

En fonction de la température de frittage, il y a compétition entre plusieurs mécanismes:

- la diffusion en volume et la diffusion aux joints de grains,
- la diffusion aux joints de grains et le frittage en phase liquide.

De tous ces mécanismes, la diffusion en volume semble très peu probable. Par contre, la diffusion aux joints de grains ainsi que le frittage en phase liquide semblent plausibles du fait de la grande surface réactive des particules et de l'existence très probable

d'une phase liquide dès 985°C d'après l'évolution à l'équilibre du domaine de composition de nos mélanges kaolinite-muscovite (zone de dépôt de la mullite) dans le digramme de phase ternaire⁴¹ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$. Par ailleurs, la phase liquide peut aussi se développer à partir de la phase muscovite seule, ce qui élève la température du premier liquide à 1140°C en accord avec le diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$. Dans certains cas, la présence d'impureté peut décaler cette température jusqu'à 1190°C comme l'a montré Castelein⁷ lors de l'étude du kaolin bio qui comporte près de 17% en masse de muscovite. Cependant, compte tenu de la grande pureté de nos matières premières, nous pouvons envisager la situation suivant :

- un premier liquide transitoire se forme dès 985°C à l'interface kaolinite-muscovite, ce qui favorise les interactions entre ces deux minéraux argileux et conduit à une rapide formation de la mullite comme nous l'avons dit au chapitre V. Mais comme la quantité de muscovite dans nos mélanges reste faible par rapport à celle de la kaolinite, les contacts kaolinite-muscovite sont peu nombreux d'où la difficulté de détecter ce liquide par une simple observation au MEB ;
- par la suite, vers 1140°C, un deuxième liquide se forme à partir des particules de muscovite et vient augmenter la quantité globale de liquide dans les mélanges qui devient détectable par des techniques usuelles comme le MEB. Il apparaît sur la Figure VI.42 des formes arrondies qui révèlent la présence d'une phase liquide.

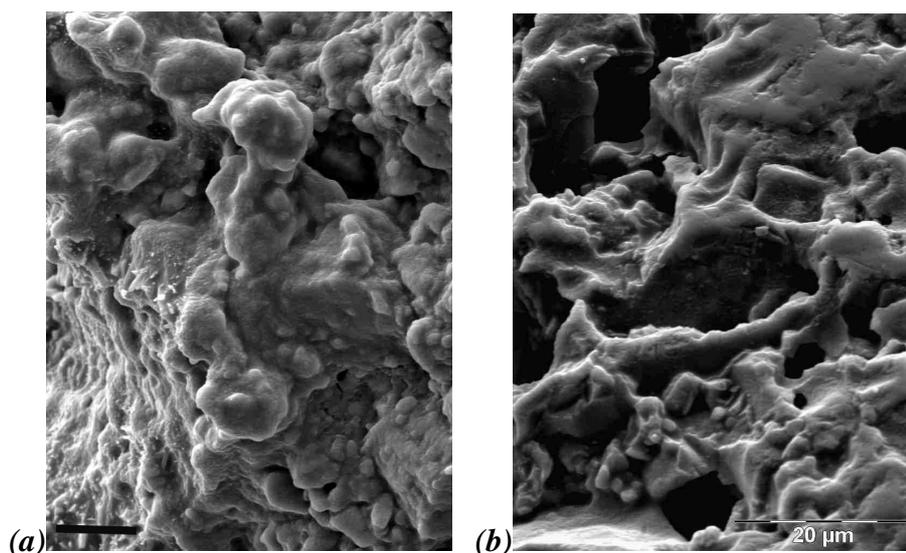


Figure VI.42 (a) et (b) : Images MEB de la microstructure d'un compact de poudre de mélange kaolinite-muscovite traité à 1200°C pendant 2h. barre d'échelle = 20 µm.

Cette approche montre le rôle effectif et prédominant de la phase liquide lors de la densification de compacts de mélange kaolinite-muscovite. Néanmoins, lorsqu'on considère l'évolution de la viscosité de la phase liquide aux points particuliers à 985°C et à 1150°C, l'utilisation du modèle d'Urbain (Figure VI.43), montre que ces dernières ont une viscosité bien supérieure à la valeur critique $\eta > 10^4$ dPa.s. Une élévation de température jusqu'à 1400°C est nécessaire pour atteindre cette valeur de viscosité et tendre vers le stade ultime du frittage. De ce fait, il paraît plus logique de considérer un frittage par flux visqueux jusqu'environ 1300°C et au delà de cette température le frittage en phase liquide intervient jusqu'à la fin de la densification.

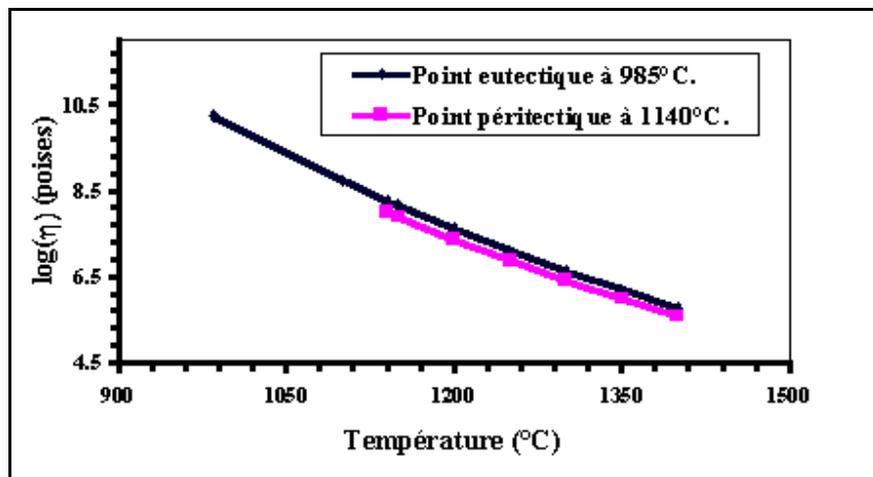


Figure VI.43 : Evolution théorique de la viscosité des phases liquide à 985°C et à 1140°C avec la température.

Le ralentissement du frittage, qui est moins accentué pour les mélanges à faibles teneurs en muscovite, peut être corrélé à la cristallisation et à la croissance concomitante de phases cristallines telle que la mullite qui a été détectée par analyse TEM dès 1050°C (Figure VI.44). En particulier, nous avons montré la croissance épitaxiée de la mullite par rapport à la structure résiduelle de la muscovite haute température (cf. chapitre V et annexe IV). Les images TEM des Figure VI.44 (a) et (b) permettent de discerner de nombreux cristallites dispersés au sein des formes hautes température (1050°C) de la muscovite. Ces cristallites sont responsables des formes diffuses observées sur le cliché de

diffraction électronique (Figure VI.44 (c)). Un cliché de diffraction électronique réalisé sur une zone plus localisée confirme qu'il s'agit de cristallites de mullite (Figure VI.44 (d)).

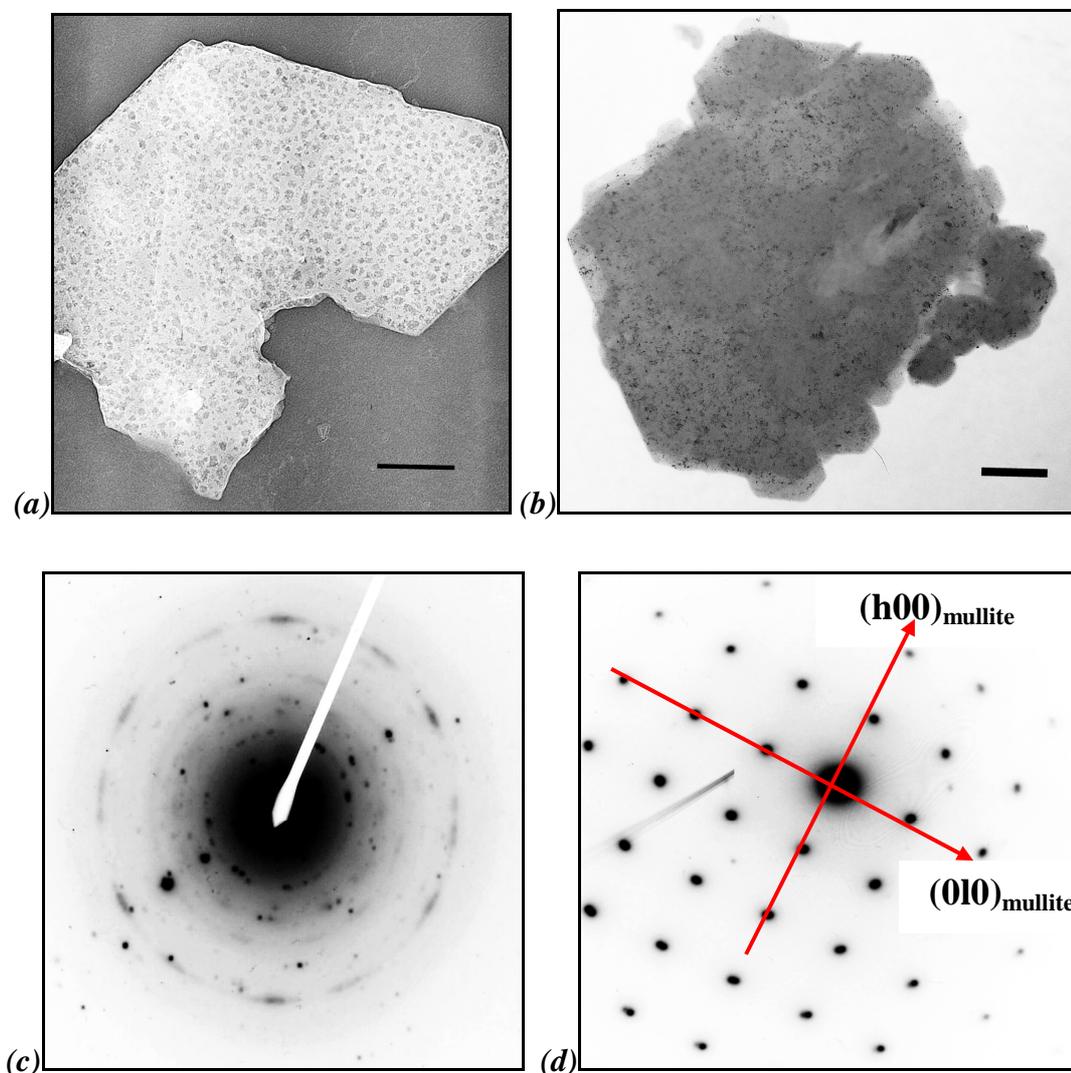


Figure VI.44 : Observation TEM des mélanges kaolinite-muscovite calcinés à 1050°C pendant 12 mn en champ clair (a) et en champ sombre (b), les barres noires sont équivalentes à 200 nm ; et clichés de diffraction électronique par sélection d'aire de la matrice (c) et des cristallites (d).

VI.6. Conclusion

Une étude préliminaire a permis de déterminer les conditions adéquates pour la réalisation de cette caractérisation du frittage des composés kaolinite-muscovite. Les matériaux ont été mis en forme par coulage sur plâtre ou par pressage uniaxial ; dans la majorité des cas, le Darvan C apparaît comme le dispersant qui perturbe le moins les évolutions thermiques de nos matériaux lors du frittage.

L'influence du type de dilatomètre utilisé pour la caractérisation du frittage a été étudiée. L'utilisation d'un dilatomètre à poussoir induit l'application d'une contrainte sur l'échantillon, ce qui entraîne une surestimation du retrait global. Le retrait ainsi mesuré résulte à la fois du frittage et du fluage de l'échantillon sous l'effet de la charge appliquée, d'où l'intérêt de minimiser cette dernière. L'emploi d'un dilatomètre à visée optique sans contrainte appliquée permet de limiter de l'effet du fluage.

Nous avons montré l'existence d'une anisotropie du frittage liée à la morphologie des particules argileuses par des mesures de dilatométrie sur des échantillons texturés. Il en résulte que le retrait dans le sens parallèle au plan (a,b) des feuilletts est plus important que celui mesuré dans le sens perpendiculaire. Ce comportement peut être corrélé à la vitesse d'élimination de la porosité ouverte inter-agglomérats qui varie suivant le type de contact (plan-plan ou bord-bord).

L'étude des paramètres de frittage a été réalisée avec le kaolin kga-1b seul dans un premier temps. La combinaison des mesures de surface spécifique par la méthode BET, de dilatométrie et de porosimétrie au mercure montre que la densification du kaolin se fait notamment entre 1150 et 1400°C. Dans cet intervalle de température, la surface spécifique et la porosité ouverte évoluent respectivement de 8 m²/g à 1 m²/g et de 37% à 2% de la masse totale. A partir de 1150°C, les formes haute température des feuilletts se rapprochent et subissent une forte densification. Un ralentissement marqué de la densification est ensuite observé vers 1250°C. Ce ralentissement est dû à la cristallisation de la cristobalite et la croissance de la mullite. L'application des méthodes anisothermes et isothermes d'étude du frittage du kaolin laisse prévoir deux types de mécanismes de densification :

- un frittage par diffusion aux joints de grains ;

- un frittage par flux visqueux en accord avec l'évolution de la viscosité des phases présentes entre 1150 et 1400°C.

Cependant, les différentes méthodes (anisothermes, isothermes et par flux visqueux) testées pour la caractérisation du frittage du kaolin ne sont valides que dans de petits intervalles de température. Ceci se justifie principalement par la complexité des processus intervenant au cours du frittage et par la morphologie particulière des particules de phyllosilicates. Ces modèles doivent être modifiés pour être adaptés au cas des phyllosilicates. Toutefois, nous avons montré que l'évolution fluctuante des énergies d'activation liées aux mécanismes de densification était due à l'intervention des transformations structurales simultanément aux processus de densification.

Le cas du frittage de la muscovite pure a été considéré dans un deuxième temps. Cette étude, montre que la densification de la muscovite se produit principalement entre 1000 et 1250°C. Cette densification est régie par :

- un mécanisme par flux visqueux entre 1000 et 1140°C,
- un mécanisme de frittage avec phase liquide entre 1140°C et 1250°C.

Cette observation est en accord avec les évolutions thermiques de la muscovite prévue par le diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$.

Le frittage des composés kaolinite-muscovite, contenant au plus 25% en masse de muscovite, a été ensuite étudié. Il apparaît que la densification se fait à plus basse température, entre 1000 et 1350°C, par rapport au cas du kaolin pur. L'application des méthodes anisothermes et isothermes conduit aux observations suivantes :

- pour les mélanges comportant des taux de muscovite $\leq 10\%$ en masse, les paramètres de frittage fluctuent moins que dans le cas du kaolin pur et la densification semble plus accélérée (énergies d'activation de frittage comprises entre 500 et 700 kJ/mol). Ce résultat se justifie par un élargissement du domaine de cristallisation et de croissance des nouvelles phases (frein à la densification). Les mécanismes probables de transport de matière sont alors une diffusion aux joints de grains associée à un frittage par flux visqueux ;

- pour les mélanges comportant des taux de muscovite $> 10\%$ en masse, la densification est moins accélérée que dans le cas précédent (énergies d'activation de frittage comprises entre 100 et 250 kJ/mol) à cause d'un accroissement du taux de cristallites formés. Toutefois, la densification reste améliorée par rapport au cas du frittage du kaolin seul. Les mécanismes probables de densification sont alors la diffusion aux joints de grains associée à un frittage par flux visqueux jusqu'à 1300°C. Au delà de cette température, un frittage avec phase liquide intervient

La comparaison des courbes de densification des composés kaolinite-muscovite à ceux de mélanges simulés à partir de l'additivité relatives des comportements du kaolin et de la muscovite seuls, présente des différences marquées. Pour les mélanges idéaux, l'influence de la muscovite est très peu accentuée alors que dans le matériau réel, celle-ci est très apparente même pour de faible taux de muscovite (5% en masse). Ce comportement met en évidence la complexité des phénomènes intervenant dans les associations de matières premières minérales. Le système semble alors régis par l'arrangement des particules, leur taille et les interactions de surface dont un certain nombre d'aspects ont pu être développés aux chapitres IV et V.

Références bibliographiques

¹ NEWMANN A.C.D., "The interaction of water with cla mineral surfaces.," in : NEWMANN A.C.D. Ed. Chemistry of clays and clay minerals., Mineralogical Society Monograph N°6 ; London : Longman Scientific and Technical, 1987, pp 249 - 251.

² HARPER J. AND DORN J.E., Acta Metallurgica, 1957, Vol. 5, p 654.

³ BACMANN J.C. AND CIZERON G., "Dorn method in the study of initial phase of uranium dioxide sintering.," ibid 1968, Vol. 51, N°4, pp 209 - 212.

⁴ PRODANOVIC D., ZIVKOVIC Z.B. AND RADOSAVLJEVIC S., "Kinetics of the dehydroxylation and mullitization process of the halloysite from Farbani Potok locality, Serbia.," Applied Clay Science, 1997, Vol. 12, pp 267 – 274.

⁵ BANNISTER J., "Shape sensitivity of initial sintering equations.," Journal of the American Ceramic Society, 1968, Vol. 51, N°10, pp 548 - 553.

⁶ WOOLFREY J.L. AND BANNISTER M.J., "Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering.," Journal of the American Ceramic Society, 1972, Vol. 55, N°8, pp 391 - 394.

⁷ CASTELEIN O., Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide., Thèse de doctorat d'université, Limoges : Université de Limoges, Décembre 2000, 142 p.

⁸ ANSEAU M.R., DELETTER M. AND CAMBIER F., "The separation of the sintering mechanisms for clay-based ceramics.," Transactions of the Journal of British Ceramic Society, 1981, Vol. 80, pp 142 - 146.

⁹ CAMBIER F., ILLUNGA N'DALA, DELETTER M. AND ANSEAU M.R., "Analysis of the influence of additives on the sintering of kaolinite based ceramics.," Silicates Industries, 1984, N°11-12, pp 219 - 225.

¹⁰ BOCCACCINI A.R. AND OLEVSKY E.A., "Anisotropic shrinkage during sintering of glass-powder compacts under uniaxial stresses : qualitative assessment of experimental evidence.," Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, Vol. 28A, pp 2697 - 2404.

¹¹ BOCCACCINI A.R., "Shrinkage anisotropy of glass powder compacts sintered in dilatometers.," Journal of Materials Research, 1998, Vol. 13, N°6, pp 1693 - 1697.

¹² TRAORÉ K., KABRÉ T.S. AND BLANCHART P., "Sintering of a clay from Burkina Faso by dilatometry. Influence of the applied load and the pre-sintering heating rate.," Ceramics International, 2001, Vol 27, pp 875 - 882.

¹³ RAHAMAN M.N., DE JONGHE C.L AND BROOK R.J., "Effect of shear stress on sintering.," Journal of the American Ceramic Society, 1986, Vol 69, N°11, pp 53 - 58.

¹⁴ RAHAMAN M.N., DE JONGHE C.L, SCHERER G.W AND BROOK R.J., "Creep and densification during sintering of glass powder compact.," Journal of the American Ceramic Society, 1987, Vol 70, N°10, pp 746 - 774.

¹⁵ BOCCACCINI A.R., TAPLIN D.M.R., TRUSTY P.A. AND PONTON C.B., "Creep and densification during anisotropic sintering of glass powders.," Journal of Materials Science, 1995, Vol. 30, pp 5652 - 5656.

¹⁶ KELLET B. AND LANGE F.F., "Stresses induced by differential sintering in powder compacts.," Journal of the American Ceramic Society, 1984, Vol 67, N°5, pp 369 - 371.

- ¹⁷ RAHAMAN M.N. AND DE JONGHE C.L., "Sintering of CdO under low applied stress.," Journal of the American Ceramic Society, 1984, Vol 67, N°10, C205 - C207.
- ¹⁸ BOCCACCINI A.R., TRUSTY P.A. AND TAPLIN D.M.R., "Anisotropic shrinkage of barium-magnesium aluminosilicate glass powder compacts during sintering.," Materials Letters, 1995, Vol. 24, 199 - 205.
- ¹⁹ EXNER H.E. AND GIESS E.A., "Anisotropic shrinkage of cordierite-type glass powder cylindrical compacts.," Journal of Materials Research, 1988, Vol 3, pp 122 - 125.
- ²⁰ OLEVSKY E.A. AND SKOROHOD V., "Deformation aspects of anisotropic-porous bodies sintering.," Journal de Physique IV Colloque C7, 1993, pp 739 - 742.
- ²¹ MITKOV M., EXNER E.H. AND PETZOW G., "Orientation of pore structure in loose and pressed carbonyl iron and its influence on shrinkage anisotropy.," in : RISTIC M.M. Ed., "Sintering : New Developments," Materials Science Monographs, Vol. 4, Amsterdam : Elsevier, 1979, pp 90 - 98.
- ²² BERNACHE-ASSOLLANT D., "Le frittage.," in : BERNACHE-ASSOLLANT D. Ed., Chimie-physique du frittage, Paris : Editions Hermès, 1993, pp 163 – 327.
- ²³ JOHNSON D.L. AND CUTLER I.B., "Diffusion sintering ; I, Initial stage sintering models and their application to shrinkage of powder compacts.," Journal of the American Ceramic Society, 1963, Vol. 46, N°11, pp 541 - 545.
- ²⁴ SINGH V.K., "Sintering of calcium aluminate mixes.," British Ceramic Transactions, 1999, Vol. 98, N°4, pp 187 - 191.
- ²⁵ KINGERY W.D., "Densification during sintering in the presence of a liquid phase, I. Theory.," Journal of Applied Physics, 1959, Vol. 30, N°3, pp 301 - 306.
- ²⁶ KINGERY W.D. AND NARASIMHAN M.D., "Densification during sintering in the presence of a liquid phase, II. Experimental.," Journal of Applied Physics, 1959, Vol. 30, N°3, pp 307 - 310.
- ²⁷ DOLET N., Etudes des paramètres régissant le frittage et les propriétés des céramiques denses à base de SnO₂, Thèse de doctorat d'université, Bordeaux : Université de Bordeaux I, Avril 1992, 155 p.
- ²⁸ BOCCACCINI A.R., "Study of the sintering of glass and ceramics under Constant Heating Rate conditions using a Leica heating microscope.," Prakt. Metallogr., 1998, Vol. 35, N°2, pp 80 - 93.

- ²⁹ SCHOLTZE H., " Le verre. Nature, structure et propriétés., " 2nde édition., Paris: Institut du verre, 1980, pp 133 - 145.
- ³⁰ LAKATOS T., JOHANSSON L-G. AND SIMMINGSKÖLD B., "Viscosity temperature relations in the glass system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO}$ in the composition range of technical glasses.," Glass Technology, 1972, Vol 13, N°3, pp 88 - 95.
- ³¹ URBAIN G., CAMBIER F., DELETTER M. AND ANSEAU M.R., "Viscosity of silicate melts.," Transactions of the Journal of British Ceramic Society, 1981, Vol. 80, pp 139 - 141.
- ³² SCHERER G.W., "Sintering of low-density glasses : I, Theory.," Journal of the American Ceramic Society, 1977, Vol. 60, N°5-6, pp 236 - 239.
- ³³ SCHERER G.W AND BACHMAN D.L., "Sintering of low-density glasses : II, Experimental study.," Journal of the American Ceramic Society, 1977, Vol. 60, N°5-6, pp 239 - 243.
- ³⁴ NASAR R.S., CERQUEIRA M., LONGO E. AND VARELA J.A., "Sintering mechanisms of $\text{ZrO}_2\text{.MgO}$ with addition of TiO_2 and CuO .,," Ceramics International, 2004, in press.
- ³⁵ DION P., "Déshydroxylation de la kaolinite par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée. Etude de la métakaolinite.," Thèse de doctorat d'université, Orléans : Université d'Orléans, février 1994, 118 p.
- ³⁶ SCHERER G.W., "Cell models for viscous sintering.," Journal of the American Ceramic Society, 1991, Vol. 74, N°7, pp 1523 - 1531.
- ³⁷ SCHERER G.W., "Viscous sintering with a pore-size distribution and rigid inclusions.," Journal of the American Ceramic Society, 1988, Vol. 71, N°10, C-447 - C-448.
- ³⁸ BOCH P., "Frittage et microstructure des céramiques," in : BOCH P., Ed., Matériaux et Processus Céramiques, Paris : Hermès Sciences Publications, 2001, pp 75 - 112.
- ³⁹ PRADO M.O. AND ZANOTTO E.D., "Glass sintering with concurrent crystallization.," C. R. Chimie, 2002, Vol. 5, pp 773 - 786.
- ⁴⁰ BROWN M.E. AND GLAWAY A.K., In : MILLER B., Ed., Thermal Analysis., Vol. 1, New York : Johnson Wiley and Sons, 1982, p 58.

⁴¹ OSBORN E.F. & MUAN A., "Phase equilibria diagrams of oxide systems.," The American Ceramic Society and the Edouard Orton Jr. Ceramic Foundation, 1960.

⁴² GUGGENHEIM S., CHANG Y.H. AND KOSTER VAN GROOS A.F., " Muscovite dehydroxylation : high temperature studies.," American Mineralogist, 1987, Vol. 72, pp 537 - 550.

⁴³ UDAGAWA S., URABE K. AND HASU H., "The crystal structure of muscovite dehydroxylated.," Japan Association of Mineralogy, Petrology and Economical Geology, 1974, Vol. 69, pp 281 - 289.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les thèmes abordés dans ce travail décrivent les processus impliqués dans les transformations thermiques, l'évolution structurale et le frittage des composés kaolinite-muscovite. Dans ce but, des matières premières minérales de pureté élevée ont été utilisées.

Le kaolin kga-1b contient 96% en masse de kaolinite bien cristallisée avec comme impureté majeure de l'anatase (2% en masse). Deux muscovites ont été utilisées, notamment le mica muscovite de Bihar (MBH) et les disques de muscovite de SCIENTEC (MDS) qui contiennent respectivement 98,5 et 92% en masse de minéral muscovite. Leur teneur en fer est de 1,5% en masse pour MBH et 1,8% en masse pour MDS. Les mélanges étudiés sont élaborés avec le kaolin kga-1b et la muscovite MBH, ils contiennent de 0 à 25% en masse de muscovite afin de rester proche des formulations utilisées en industrie céramique. La muscovite MDS quant à elle a servi pour l'étude des interactions de surface entre la kaolinite et la muscovite.

Nous avons commencé ce travail par l'étude de l'évolution thermique globale ou idéale des composés kaolinite-muscovite. C'est ainsi que les sections reliant les points eutectique (985°C) et péritectique (1140°C) ternaires au point de composition de la mullite dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ ont été étudiées. Ce domaine de composition, qui correspond à celui des céramiques silicatées de grande diffusion, comporte très peu d'informations dans la littérature. Des mélanges modèles ont été réalisés par voie sol-gel pour réaliser cette étude. Le tracé du liquidus qui en résulte montre une évolution rapide des températures de fusion pour les composés contenant moins de 50% en mole de mullite. Au delà de cette valeur, la courbe de liquidus présente une pente moins accentuée. Ce comportement favorise l'augmentation du taux de mullite dans les matériaux même pour des températures élevées situées juste en dessous du liquidus. La simulation thermodynamique de la section reliant le point eutectique ternaire à 985°C au point de composition de la mullite, a permis de mettre en évidence l'existence d'un large domaine de séparation de phase. Cette lacune de miscibilité est caractérisée par un point culminant à 1580°C (T_c), avec une teneur de

73% en mole de mullite (x_c). Elle doit être interconnectée à la zone d'immiscibilité du système binaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, au voisinage de la zone de composition de la kaolinite.

Par ailleurs, le comportement thermique réel de mélanges kaolinite muscovite a été étudié qualitativement et quantitativement à l'aide des mesures d'ATD et de DSC. Les méthodes usuelles de calcul d'aire et de Kissinger ont été utilisées à cet effet.

➤ Jusqu'à 900°C, les deux minéraux interagissent peu. Les analyses qualitatives et quantitatives des pics de déshydroxylation de la kaolinite et de la muscovite montrent qu'ils sont toujours proportionnels aux quantités d'espèces réagissantes. Les valeurs d'énergies d'activation associées à ces phénomènes et calculées par les deux méthodes indiquées sont cohérentes avec les données contenues dans la littérature (200 ± 3 kJ/mol et 405 ± 20 kJ/mol respectivement pour la kaolinite et la muscovite).

➤ A 980°C, il apparaît une interaction marquée entre la métakaolinite et la muscovite, qui est mise en évidence par la diminution de l'aire du pic exothermique de réorganisation structurale de la métakaolinite. L'application des méthodes par calcul d'aire du pic et de Kissinger permettent d'obtenir à la fois des informations sur le comportement global et sur le comportement local. Nous proposons que, la réorganisation structurale se fait par une démixtion diffusionnelle athermique couplée à une démixtion coopérative brutale. La mesure de l'aire du pic permet d'évaluer la quantité de chaleur liée à la démixtion coopérative et tout phénomène favorisant la diffusion athermique diminue la contribution de la démixtion coopérative à la réorganisation structurale. C'est pour cette raison que l'on observe une diminution de la chaleur dégagée lorsque la vitesse de montée en température diminue. De même, la diffusion des ions potassium au sein de la métakaolinite limite la part de démixtion coopérative nécessaire pour atteindre l'état final stable. C'est pour cette raison que l'interaction kaolinite-muscovite dans ce domaine de température se traduit par une forte diminution de la chaleur échangée. La méthode de Kissinger permet quant à elle de caractériser le processus complexe qui initie le mécanisme de démixtion. Ce processus est très peu influencé par la présence des ions potassium car il est propre à la structure des liaisons Al-O-Si de la métakaolinite.

➤ Vers 1140°C, le phénomène endothermique lié à la formation du liquide péritectique est invariable et reste toujours proportionnel à la quantité de muscovite dans les mélanges.

➤ A environ 1250°C, l'épaulement exothermique lié à la cristallisation de la cristobalite et à la croissance de la mullite secondaire est décalé vers les basses températures lorsque le taux de muscovite augmente. Cette évolution est en accord avec la littérature où il a été montré une intensification de l'interaction des particules de métakaolinite avec les ions potassium à cause de la présence d'une grande quantité de liquide. Ceci favorise une accélération de la cristallisation des phases cristobalite et mullite.

Suite à l'ensemble des observations précédentes, une étude structurale par l'analyse des courbes PDF (fonctions de distribution de paires atomiques) des mélanges kaolinite-muscovite a été effectuée entre 800 et 1100°C. Il apparaît une désorganisation globale de la structure vers 1000°C avec la disparition progressive des liaisons de type K-Al, K-Si et Al-O-Si à longue distance. La structure résiduelle de la muscovite atteint une forme spécifique. Vers 1050°C, la réorganisation structurale à courte distance s'étend progressivement à l'ensemble du matériau jusqu'à 1100°C. Deux nouvelles phases sont détectées : la mullite et une spinelle de type $KAl_{11}O_{17}$. Une observation MEB de l'interface kaolinite-muscovite traitée à 1050°C, révèle la présence de cristaux de mullite orientés préférentiellement suivant les directions (010), (310) et $(\bar{3}10)$ de la muscovite résiduelle. Les axes (001) de la mullite et (110) de la muscovite étant toujours parallèles. Cette texturation particulière s'explique par une adaptation configurationnelle entre les structures de la muscovite haute température et de la mullite. A partir de 1140°C, ce mécanisme de croissance épitaxiale disparaît en raison de la formation d'une plus grande quantité de liquide qui favorise une cristallisation et une croissance de la mullite suivant des directions aléatoires.

La dernière étape de notre travail porte sur la caractérisation du frittage de ces composés kaolinite-muscovite. Une étude préliminaire nous a permis de sélectionner le coulage sur plâtre et le pressage uniaxial pour l'élaboration de nos compacts de poudre. En ce qui concerne la formulation des suspensions de coulage, le polyméthacrylate d'ammonium (Darvan C) apparaît comme le dispersant le plus adapté à notre cas. Les dilatomètres à poussoir DI24 et optique MISURA 3.32 nous ont permis d'effectuer les mesures de retrait de frittage. Nous avons ainsi pu montrer l'existence d'une anisotropie de retrait lors du frittage suivant les directions parallèles et perpendiculaires au plan (a,b) des feuilletts. Ce comportement est probablement associé à la vitesse d'élimination de la porosité ouverte qui est plus ou moins importante suivant le type de contact entre les particules.

La combinaison des mesures de dilatométrie, de surface spécifique par la méthode BET et de porosimétrie au mercure a permis de délimiter le domaine de densification de nos matériaux. Ainsi, le kaolin et la muscovite pris séparément densifient respectivement entre 1150°C et 1400°C et entre 1000°C et 1250°C. Quant aux composés kaolinite-muscovite, leur densification se fait entre 1000°C et 1350°C, ce qui montre l'effet de la présence de faibles quantités de muscovite ($\leq 25\%$ en masse) sur la densification de céramiques à base de kaolinite.

L'application des méthodes d'étude du frittage en condition isothermes et anisothermes à nos matériaux est surtout significatif dans des intervalles restreints de température. Toutefois, il apparaît que la densification du kaolin seul est régie à la fois par la diffusion aux joints de grains et par un mécanisme de flux visqueux. Par contre, le frittage de la muscovite seule met en jeu un mécanisme par flux visqueux jusqu'à 1140°C et au delà de cette température, on observe un frittage avec phase liquide. Dans le cas des mélanges kaolinite-muscovite, deux cas sont à considérer :

- un frittage par flux visqueux associé à un mécanisme de diffusion aux joints de grains pour des composés comportant des taux de muscovite inférieurs ou égaux à 10% en masse ;
- un frittage par flux visqueux associé à un mécanisme de diffusion aux joints de grains jusqu'à 1300°C puis un frittage avec phase liquide jusqu'à la fin de la densification pour des composés comportant plus de 10% en masse de muscovite.

Il apparaît alors que les phénomènes qui interviennent lors du frittage de matières premières minérales sont très complexes. Le système semble régi par l'arrangement des particules, leur morphologie et leur taille ainsi que par les interactions de surfaces qui ont été mis en évidence. Il semble nécessaire d'apporter des modifications aux modèles de frittage existants pour réaliser une simulation plus complète du frittage, applicable à l'ensemble des phyllosilicates. Cette démarche pourra contribuer à améliorer les performances, la reproductibilité et la qualité finale des céramiques de grande diffusion. Par ailleurs, il faudrait également prendre en compte l'effet de la présence d'autres minéraux généralement associés aux matières premières argileuses (gibbsite, oxydes et oxy-hydroxydes de fer, etc.).

Annexe 1. Méthodologie du dosage semi-quantitatif de la mullite par diffraction aux rayons X

La quantité de mullite contenue dans le kaolin Kga-1B après des traitements thermiques entre 1150 et 1250°C a été déterminée en utilisant un étalon interne ajouté après refroidissement au produit broyé. L'oxyde de nickel (NiO) a été choisi comme étalon interne car ses pics de diffraction aux rayons X ne se superposent pas à ceux des autres phases présentes dans l'échantillon pour le domaine angulaire balayé ($30^\circ < 2\theta < 43^\circ$).

Préalablement à l'analyse, des courbes de calibration ont été tracées en étudiant les mélanges NiO-mullite de compositions différentes. La mullite de référence qui a servi pour ces mesures a été préparée à partir de la calcination à 1600°C pendant 5 heures d'un mélange de composition molaire $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. Les diagrammes de diffractions aux rayons X de ces échantillons ont été réalisés à l'aide d'un appareillage de type Debye-Scherrer fonctionnant avec une anticathode de cuivre ($K\alpha_1 = 1,54 \text{ \AA}$). Les raies de diffraction (110) ($2\theta = 16,43^\circ$) (001) ($2\theta = 30,96^\circ$), (220) ($2\theta = 33,26^\circ$) et (111) ($2\theta = 35,26^\circ$) de la mullite et la raie (003) ($2\theta = 37,25^\circ$) de NiO ont été simulées à l'aide du programme Diffractinel. Les courbes d'étalonnage représentant l'évolution du rapport massique sont reportées à la Figure 1 pour chacune des quatre raies de la mullite considérées..

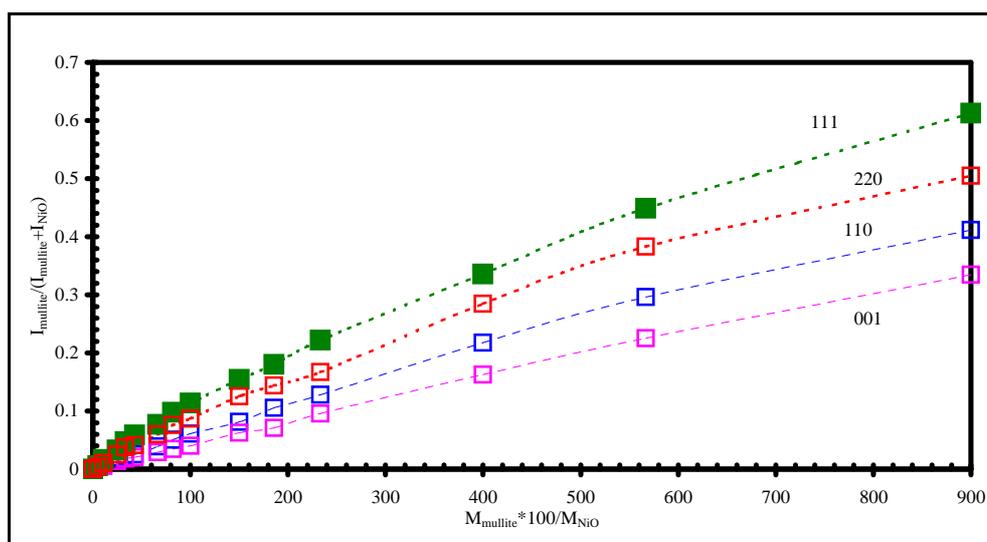


Figure 1 : Courbes d'étalonnage utilisées pour le dosage de la mullite.

Ainsi, il suffit de déterminer le rapport d'intensité de chacun des pics de la mullite ($I_{\text{mullite}}/(I_{\text{mullite}} + I_{\text{NiO}})$) pour remonter au rapport massique $M_{\text{mullite}}/M_{\text{NiO}}$ à l'aide des courbes d'étalonnage de la Figure 1. La masse de NiO étant connue au départ, l'on déduit la quantité de mullite formée au sein de l'échantillon étudié. Le résultat final étant la moyenne des taux de mullite obtenus pour les quatre pics caractéristiques sélectionnés au départ.

Annexe 2 : Modèle d'Urbain et al^{1,2,3} pour le calcul de la viscosité des composés silicatés

Ce modèle est basé sur l'équation de Weymann-Frenkel (relation (1)), dans laquelle η désigne la viscosité (Pa.s), T la température absolue (K), A et B deux paramètres dépendant uniquement de la composition du liquide. Urbain a montré que ces deux paramètres peuvent être reliés à travers la relation empirique (2).

$$\eta + A \exp(10^3 B/T) \quad (1)$$

$$-\ln A = 0,2693B + 11,6725 \quad (2)$$

Ainsi, il suffit de déterminer le paramètre d'enthalpie B pour accéder à la viscosité du composé silicaté à une température donnée.

Dans ce modèle, le comportement des cations présents dans le liquide est pris en compte :

- les formateurs de réseaux qui sont toujours en site octaédriques tels que Si^{4+} , P^{5+} , etc. ;
- les modificateurs de réseau qui sont généralement associés aux polyanions de la phase liquide comme Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , etc ;
- les amphotères qui peuvent être formateurs ou modificateurs de réseaux suivant la composition du liquide, ce sont notamment les ions Al^{3+} et Fe^{3+} .

Compte tenu de ce qui précède, l'estimation de la viscosité d'un aluminosilicate comporte deux étapes principales :

A. Le calcul des fractions molaires équivalentes

A partir de la composition chimique massique en oxydes, il faut remonter aux fractions molaires normalisées à l'unité des différents oxydes de la phase considérée. Par la suite le calcul des fractions molaires équivalentes permet de passer du diagramme ternaire réel

Annexe 2 : Modèle d'Urbain et al^{1,1} pour le calcul de la viscosité des composés silicatés

SiO₂-Al₂O₃-CaO, sur lequel est basée l'étude d'Urbain et al, à un diagramme ternaire hypothétique TO₂-A₂O₃-MO qui prend en compte l'ensemble des constituants et dans lequel les termes T, A et M représentent respectivement le cation formateur de réseau, le cation amphotère (A³⁺) et le cation modificateur de réseau (M²⁺ ou M⁺) associé à un oxygène. Lorsque des silicates et des phosphates sont présents dans le liquide, alors :

$$T \text{ (équivalent)} = Si + P, \text{ ce qui se résume à } N(TO_2) = N(SiO_2) + 1,6N(P_2O_3).$$

Pour les cations M²⁺ (Mg, Ca, Fe, Mn, etc) ou M⁺ (Na, K, etc) associés à un seul oxygène (MO ou MO₂), les fractions molaires sont équivalentes. Par contre, pour les cations trivalents (Al₂O₃, Fe₂O₃) et tétravalents (TiO₂, ZrO₂, etc), les fractions molaires équivalentes sont obtenues à l'aide de la relation (3). De telles modifications dans le nombre de moles affecte les fractions molaires, ce qui nécessite une normalisation à l'unité pour les calculs ultérieurs :

$$N_{\text{éq}} = yN(M_xO_y) \quad (3)$$

B. La détermination du paramètre B

Après fois le calcul des fractions molaires équivalentes achevé, le paramètre b s'obtient à l'aide de la relation (4).

$$B = B_0 + B_1X + B_2X^2 + B_3X^3 \quad (4)$$

$$\text{Avec } B_i = a_i + b_i\alpha + c_i\alpha^2 \text{ et } i = 0, 1, 2, 3. \quad (5)$$

Dans la relation (4) X représente la fraction molaire équivalente des formateurs de réseau, $X = N(SiO_2) + 1,6N(P_2O_5)$. Le paramètre a correspond à $\alpha = MO / (MO + A_2O_3)$ avec, MO = (fractions molaires des oxydes modificateurs de réseau),

et A_2O_3 = (fractions molaires des amphotères).

Les valeurs des paramètres a_i, b_i et c_i de la relation (5) sont consignés dans le Tableau 1

Annexe 2 : Modèle d'Urbain et al^{1,1} pour le calcul de la viscosité des composés silicatés

Tableau 1 : Valeurs numériques des coefficients a_i , b_i et c_i d'après Urbain et al¹.

i	a_i	b_i	c_i
0	13,8	39,9355	-44,049
1	30,481	-117,1505	129,9978
2	-40,9429	234,0486	-300,04
3	60,7619	-153,9276	211,1616

En utilisant les relations (2) puis (1), on obtient la viscosité d'un liquide silicaté.

Bibliographie

¹ URBAIN G., CAMBIER F., DELETTER M. AND ANSEAU M.R., "Viscosity of silicate melts.," Transactions of the Journal of British Ceramic Society, 1981, Vol. 80, pp 139 - 141.

² QAFSSAOUI F., Rôle et effet de l'andalousite sur le comportement à la corrosion des céramiques réfractaires à haute teneur en alumine par les laitiers sidérurgiques., Thèse de doctorat d'université, Orléans : Université d'Orléans, Avril 2004, pp 63 - 65.

³ URBAIN G., "Viscosity estimation of slags.," Steel Research, 1987, Vol. 58, N°3, pp 111 - 116.

Résumé

Les argiles les plus utilisées pour l'élaboration des céramiques de grande diffusion ont des teneurs élevées en minéraux du groupe de la kaolinite et des micas. Pour étudier les propriétés d'usage de ces argiles dans les matériaux céramiques, nous avons analysé les transformations thermiques et structurales ainsi que le processus frittage de composés kaolinite-muscovite. Leurs teneurs en muscovite sont inférieures à 25% de la masse totale.

Le comportement idéal des composés s'insère dans le diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, dans une zone non étudiée. Nous proposons une étude expérimentale et une modélisation de deux sections verticales de ce diagramme, qui décrivent les composés kaolinite-muscovite. Il est ainsi montré l'existence d'un domaine d'immiscibilité sur la section reliant le point eutectique à 985°C au point de composition de la mullite, susceptible d'être le prolongement dans le ternaire de la lacune de miscibilité mise en évidence autour du point de composition de la kaolinite dans le diagramme binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Le comportement global est aussi caractérisé par l'analyse des transformations thermiques. On observe notamment que jusqu'à 900°C , la kaolinite et la muscovite évoluent sans interaction. Dès 925°C , la diffusion du potassium a pour effet de modifier les processus de réorganisation structurale de la métakaolinite. Le phénomène exothermique à 980°C s'en trouve fortement diminuer. Vers 1140°C le pic caractéristique de la réaction péritectique reste invariable et proportionnel à la quantité de muscovite réagissante, tandis que l'épaulement exothermique lié à cristallisation de la cristobalite et de la mullite secondaire est décalé vers les basses températures en présence de muscovite.

La croissance de la mullite à l'interface kaolinite-muscovite a été étudiée par diffraction des rayons X et par l'analyse des fonctions de distribution de paires atomiques. Les résultats montrent des orientations systématiques des cristallites de mullite, suivant les directions (010), (310) et ($\bar{3}10$) de la muscovite. La croissance préférentielle de la mullite à l'interface des minéraux a pu être expliquée par une relation d'épitaxie entre les phases haute température des phyllosilicates.

L'utilisation des modèles de frittage existant dans la littérature se heurte à la complexité des transformations des composés de phyllosilicates et de leurs morphologies particulières. Néanmoins, nous montrons l'existence de trois mécanismes principaux qui contrôlent la densification des composés : le frittage par flux visqueux, le frittage par diffusion aux joints de grains et le frittage avec phase liquide.

Cette étude a permis de mettre en évidence les interactions mutuelles entre les minéraux kaolinite et muscovite. Les transformations structurales et microstructurales qui résultent de traitements thermiques appropriés doivent permettre de réaliser des matériaux céramiques dont la microstructure est organisée. Nous avons aussi contribué à la compréhension des mécanismes de frittage de mélanges complexes de phyllosilicates. L'apport de ces résultats est favorable à l'industrie céramique, notamment en ce qui concerne la production des matériaux de grande diffusion.

Mots clés : *Comportement thermique, Frittage, Kaolinite, Muscovite, Mullite, Fonctions de distribution de paires atomiques, Diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, Séparation de phase, Modélisation thermodynamique, Composés texturés.*