

N° d'ordre: 55-2009

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

École Doctorale « Science, Technologie et Santé »

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : **Chimie-Chimie Physique**

Spécialité : **Science des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface**

Présentée et soutenue publiquement par

Ahmed ESHARGHAWI

Le 29 octobre 2009

**Élaboration de matériaux poreux à base de mullite
par procédé SHS**

Thèse dirigée par Mme Françoise NARDOU et par M. Claude PENOT

Président : M. Eric GAFFET.....UTBM, Sévenans

Rapporteurs : Mme Dominique GOEURIOT.....SMS, Saint- Etienne.
M. Dominique VREL.....LIMHP, Paris XIII

Examineurs : Mme Rachida BENHAMOU.....Université d'Oran.
Mme Françoise NARDOU.....SPCTS, Limoges
M. Claude PENOT.....SPCTS, Limoges

Élaboration de matériaux
poreux à base de mullite par
procédé SHS

A mes parents

A mon épouse

A mes enfants

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS UMR 6638 CNRS) de l'Université de Limoges sous la direction de Mme Françoise Nardou et de M. Claude Penot.

Que Mme le Professeur Françoise Nardou trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et mon extrême reconnaissance. Vous m'avez accepté au sein de votre équipe, vous m'avez témoigné votre confiance et votre soutien qui m'ont permis de continuer sur la voie de la recherche.

Je remercie profondément M. Claude Penot, Maître de Conférences de l'Université de Limoges, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de co-diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici toute ma profonde gratitude.

Je tiens également à exprimer à tous les deux ma reconnaissance pour les qualités humaines, la rigueur scientifique, l'enthousiasme et les précieux conseils qui ont fait progresser ce travail. Pour la confiance que vous m'avez accordée tout au long de ma thèse soyez assuré de toute mon estime et de mon profond respect.

Mes remerciements s'adressent également à M. Eric GAFFET, Directeur de Recherches CNRS à l'UTBM de Sévenans, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour cette étude.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Mme Dominique GOEURIOT Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et M. Dominique VREL, Chargé de Recherche CNRS-HDR au LIMHP, Université Paris XIII, en acceptant de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Que Mme le Professeur Rachida BENHAMOU de l'Université d'Oran (Algérie), reçoive également mon entière reconnaissance pour m'avoir consacré du temps et avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire SPCTS (Enseignants, Chercheurs, Techniciens, Secrétaires), qui m'ont soutenu et qui ont facilité mon intégration au sein du groupe, particulièrement : David Tingaud, Nicolas Pradeilles, Daniel Tétard, Jean Paul Laval, Pierre Carles, Etienne Laborde, Bernadette Talabot et tous ceux qui de près ou de loin, ont joué un rôle dans ce travail : mes camarades thésards, tous mes amis de Limoges et tant d'autres sans le soutien desquels je n'aurai pas pu soutenir cette thèse. A toutes et à tous je dis merci.

Je ne pourrais terminer cette page de remerciements sans y associer mon épouse et ma famille en Libye.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	I
INTRODUCTION	- 1 -
CHAPITRE I : Bibliographie	- 3 -
I.1. Le kaolin.	- 3 -
I.1.1. Généralités.	- 3 -
I.1.2. Structure.....	- 4 -
I.1.3. Morphologie.....	- 4 -
I.1.4. Applications	- 5 -
I.2. La mullite.....	- 5 -
I.2.1. Structure de la mullite	- 6 -
I.2.2. Propriétés de la mullite	- 7 -
I.2.3. Applications de la mullite.....	- 8 -
I.3. Élaboration de matériaux à base de mullite.....	- 9 -
I.3.1. Élaboration de mullite à partir d'argile et d'alumine.....	- 9 -
I.3.2.Élaboration de mullite à partir d'alumine et de silice.....	- 10 -
I.3.3. Élaboration de mullite à partir de cyanite ou de sillimanite.....	- 10 -
I.3.4. Influence du broyage sur l'élaboration de mullite.....	- 11 -
I.3.5. Influence d'additifs au cours de l'élaboration de mullite.....	- 11 -
I.3.6. Voie sol-gel pour l'élaboration de mullite.....	- 12 -
I.3.7. Élaboration de mullite à partir d'aluminium métallique.....	- 13 -
I.3.8. Élaboration de mullite à partir de déchets.....	- 13 -
I.4. Élaboration de corps poreux.....	- 14 -
I.5. Synthèse de matériaux par voie SHS.....	- 15 -
CHAPITRE II : Méthodes expérimentales de caractérisation	- 18 -
II.1. Méthodes de caractérisation physique.....	- 18 -
II.1.1 Analyse granulométrique.....	- 18 -
II.1.2. Mesure de la densité.....	- 19 -
II.1.3. Mesure de la surface spécifique.....	- 20 -
II.1.4. Observations morphologiques.....	- 21 -
II.1.4.1. Microscopie optique.....	- 21 -
II.1.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	- 22 -
II.1.5. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	- 23 -
II.2. Analyses thermiques.....	- 25 -
II.2.1. Analyse dilatométrique.....	- 25 -
II.2.2. Analyse thermique différentielle (ATD)	- 26 -
II.2.3. Analyse thermogravimétrique (TG).....	- 27 -
CHAPITRE III : Caractérisation des matières premières	- 29 -
III.1. Argile.....	- 29 -
III.1.1. Origine.....	- 29 -
III.1.2. Composition.....	- 30 -
III.1.3. Caractéristiques physiques.....	- 32 -
III.1.4. Comportement thermique.....	- 33 -
III.2. Poudres métalliques.....	- 36 -
III.2.1. Poudres d'aluminium.....	- 36 -

III.2.2. Poudres de magnésium.....	- 39 -
III.3. Conclusion.....	- 41 -
CHAPITRE IV : Etude de la réactivité SHS des mélanges kaolinite-poudres métalliques	- 42 -
.....
IV.1. Préparation des mélanges.....	- 42 -
IV. 2. Comportement thermique et évolution structurale des différents mélanges.....	- 43 -
IV.2. 1. Mélanges sans magnésium.....	- 43 -
IV.2.2 Mélanges avec magnésium.	- 47 -
IV.2.2.1. Sans aluminium.....	- 47 -
IV.2.2.2. Influence l'addition de magnésium au mélange argile/Al.....	- 48 -
IV.2.2.3. Evolution dimensionnelle en fonction de la température.....	- 49 -
IV.2.2.4. Influence de l'addition de 3% de magnésium sur l'évolution structurale.	- 51 -
IV.3. Réactivité longue durée à haute température.	- 54 -
IV.4. Influence de la granulométrie des poudres métalliques.	- 59 -
IV.5. Influence de la pré-calcination de l'argile.	- 63 -
IV.5.1. Comportement thermique sous air des différents mélanges.	- 64 -
IV.5.2. Evolution dimensionnelles en fonction de la température.....	- 65 -
IV.5.3. Evolution de la porosité en fonction du pourcentage de magnésium.	- 66 -
IV.6. Discussion.....	- 68 -
CHAPITRE V : Elaboration de matériaux poreux à base de mullite par synthèse SHS....	- 69 -
.....
V.1. Conditions d'ignition de la réaction SHS.	- 69 -
V.1.1. Influence de la vitesse de montée en température.....	- 69 -
V.1.2. Influence de l'atmosphère oxydante.	- 70 -
V.1.3. Synthèse des conditions opératoires.....	- 72 -
V.2. Dispositif expérimental.	- 73 -
V.2.1.Montage utilisé.....	- 73 -
V.2.2. Réalisation des échantillons.	- 75 -
V.2.3. Profil de température au cours de la réaction SHS.....	- 75 -
V.2.4. Mesure des paramètres expérimentaux.	- 77 -
V.3 Caractérisation des produits obtenus.....	- 78 -
V.3.1 Synthèse à partir de mélanges contenant des poudres métalliques grossières. .	- 78 -
V.3.1.1. Evolution de la microstructure des produits SHS en fonction du pourcentage de magnésium.....	- 78 -
V.3.1.2. Influence du pourcentage de magnésium sur la structure des produits SHS.....	- 79 -
V.3.1.3. Discussion.	- 82 -
V.3.2. Synthèse à partir de mélanges contenant des poudres métalliques fines.	- 82 -
V.3.2.1. Profils de température.	- 83 -
V.3.2.2.Caractérisation des produits obtenus.....	- 83 -
V.3.2.2.1. Porosité des compacts obtenus.....	- 83 -
V.3.2.2.2. Macrostructure des compacts obtenus après SHS.....	- 84 -
V.3.2.2.3. Microstructure.	- 85 -
V.3.2.2.4. Analyses par diffraction des rayons X.	- 86 -
V.3.2.2.5. Influence d'un post-traitement thermique.	- 87 -
V.3.2.3. Discussion.....	- 89 -
CONCLUSION.....	- 90 -
Références bibliographiques	92

INTRODUCTION

La mullite est un matériau très important à la fois dans le domaine des céramiques traditionnelles et dans celui des matériaux avancés car c'est le seul composé stable du système silico-alumineux. Du fait de ses propriétés thermomécaniques élevées, elle permet des applications comme matériau de structure dans le domaine des hautes températures telles que les filtres, les catalyseurs, les isolants thermiques. La mullite est aussi un très bon isolant électrique et possède également des potentialités de développement comme substrat électronique. Les substrats céramiques jouent un rôle très important dans les performances élevées des produits électroniques et ce marché est actuellement dominé par les céramiques de type alumine. Enfin, la mullite trouve d'autres applications à haute température sous forme de composites avec la zircone et l'alumine du fait de leurs stabilités respectives vis-à-vis de l'oxydation à température élevée.

La mullite de part sa bonne tenue en température est un matériau de choix pour des applications de pointe. Elle peut être élaborée à partir de matières premières de faible coût initial (argiles kaolinitiques par exemple) toutefois elle nécessite pour sa synthèse par voie traditionnelle, des températures élevées, voisines de 1600°C et des temps de maintien prolongés.

La politique industrielle s'orientant aujourd'hui dans le sens, non seulement d'une économie d'énergie, mais également vers le rejet de zéro polluant nous avons dans cette étude envisagé la production de mullite par une méthode ne nécessitant que peu d'énergie pour être mise en œuvre: la méthode de synthèse SHS (**S**elf-propagating **H**igh temperature **S**ynthesis). Cette méthode ne demande qu'un faible apport d'énergie initial (chauffage à basse température). Elle va par la suite s'auto-entretenir par la chaleur dégagée au cours du développement de la réaction mise en jeu (réaction exothermique).

Les argiles, de part leur nature, ne donnent lieu, à basse température, à aucune réaction exothermique susceptible d'être utilisée pour déclencher une réaction SHS. Il est donc nécessaire de leur associer un réactif permettant de fournir cette énergie par l'intermédiaire d'une telle réaction. Les métaux tels que l'aluminium et le magnésium, très réactifs vis-à-vis de l'oxygène lorsqu'ils sont divisés (poudres), nous ont semblés très attractifs. Actuellement le coût de production de ces poudres métalliques pures est élevés mais ces métaux sont de

plus en plus utilisés dans l'industrie et produisent donc de plus en plus de déchets potentiellement utilisables en vue d'une telle application.

Par ailleurs, du fait de leur intérêt croissant, les céramiques poreuses sont recherchées. Elles peuvent être obtenues à partir de kaolin par addition d'hydroxyde (d'aluminium) ou d'oxydes ou bien d'agents formateurs de pores. Nous nous proposons d'étudier la réalisation de poreux à partir de kaolin et par addition de poudres métalliques (aluminium et/ou magnésium) en utilisant le procédé SHS dont l'une des spécificités est aussi d'introduire une porosité résiduelle dans le produit formé. L'oxydation des poudres métalliques devrait permettre d'initier la synthèse de la mullite par SHS.

Ce travail sera développé suivant cinq chapitres :

- le premier chapitre fera une synthèse Bibliographique des connaissances actuelles sur le sujet,
- le second chapitre présentera les Méthodes Expérimentales mises en œuvre pour caractériser les matières premières et les produits formés,
- le troisième chapitre précisera les Caractéristiques des Matières Premières,
- le quatrième chapitre concernera l'Etude de la Réactivité SHS des Mélanges Kaolinite-Poudres Métalliques afin d'obtenir des informations sur le mécanisme de synthèse,
- le cinquième chapitre sera consacré à l'Elaboration de Matériaux Poreux à Base de Mullite par Synthèse SHS.

Enfin, la conclusion apportera quelques perspectives pour la poursuite de l'étude.

CHAPITRE I : Bibliographie

Dans cette partie, après avoir brièvement décrit les structures ainsi que les propriétés de la kaolinite et de la mullite, nous nous intéresserons, dans un premier temps, à l'élaboration de matériaux à base de mullite puis à l'élaboration de matériaux poreux enfin une troisième partie traitera de l'élaboration de matériaux par réaction SHS.

I.1. Le kaolin

I.1.1. Généralités

Le mot "kaolin", ou plus précisément "Kao Ling", provient du nom d'une argile entrant dans la fabrication des porcelaines chinoises, qui était extraite d'une colline proche de King Te-Ching.^[1]

Les argiles kaolinitiques proviennent de la dégradation, par érosion, de roches riches en feldspath comme le granit par exemple. Elles sont constituées pour l'essentiel, de kaolinite souvent associée à d'autres minéraux tels que de l'oxyde de titane (TiO_2) que l'on trouve sous forme d'anatase^[2], de quartz provenant du processus géologique de sa formation, de micas et/ou de feldspaths^[3].

La classification des argiles kaolinitiques se fait selon la teneur en Al_2O_3 du matériau calciné. Les argiles à faible teneur en alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$ en masse) sont utilisées dans les terres cuites tandis que les argiles riches en alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 30\%$ en masse) sont réservées aux céramiques réfractaires. La formule structurale théorique de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ peut être exprimée sous la forme $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ Elle correspond à la composition chimique pondérale : $\text{SiO}_2 \approx 46\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 40\%$; $\text{H}_2\text{O} \approx 14,0\%$. Ces argiles présentent une perte au feu élevée due, d'une part, à l'élimination de l'eau de constitution, mais aussi à la décomposition de minéraux associés tels que les carbonates et à la combustion de matières organiques.

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

I.1.2. Structure

La kaolinite, dont le système cristallin est triclinique, présente une structure en feuillets (constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique), avec une équidistance entre les feuillets d'environ 0,7 nm. Elle est de type dioctaédrique, les trois sites de la couche octaédrique sont remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. Les feuillets élémentaires des kaolinites sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium (figure I.1).

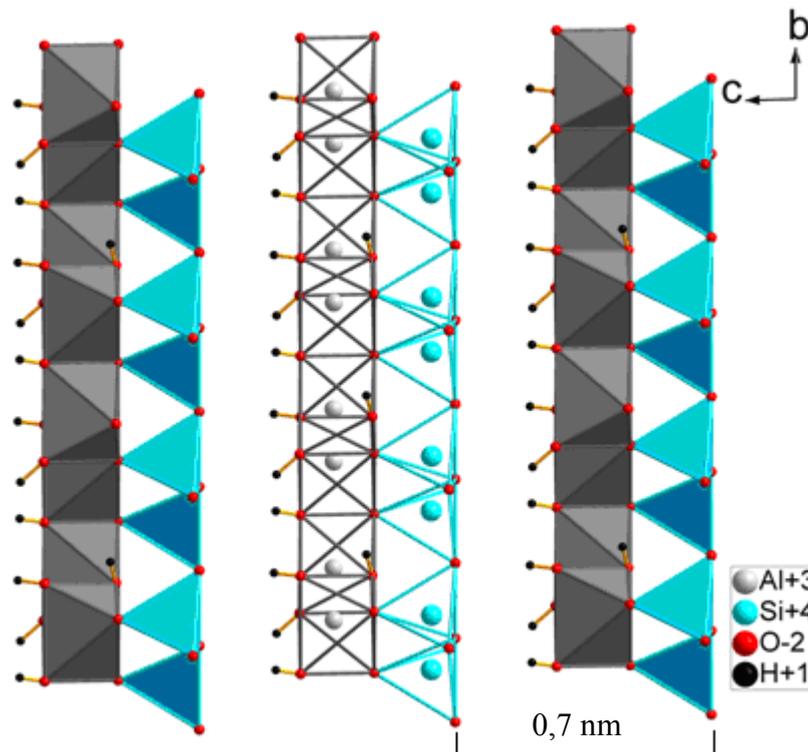


Figure I.1 : Structure de la kaolinite en projection dans le plan (bc). Mise en évidence des feuillets (1T : 1O), l'espace inter-foliaire est d'environ 0,7 nm.

I.1.3. Morphologie

A l'échelle microscopique les cristaux de kaolinite se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (figure I.2.a) dont les bases sont délimitées par les faces (001) avec deux séries de surfaces latérales : (110), et (010), (figure I.2.b). Les dimensions de ces plaquettes sont variables, leur diamètre étant compris entre 0,04 et 5 μm et leur épaisseur entre 10 et 200 nm ^[4]. Cette structure en feuillets confère à la kaolinite ses propriétés d'absorption d'eau et de plasticité.

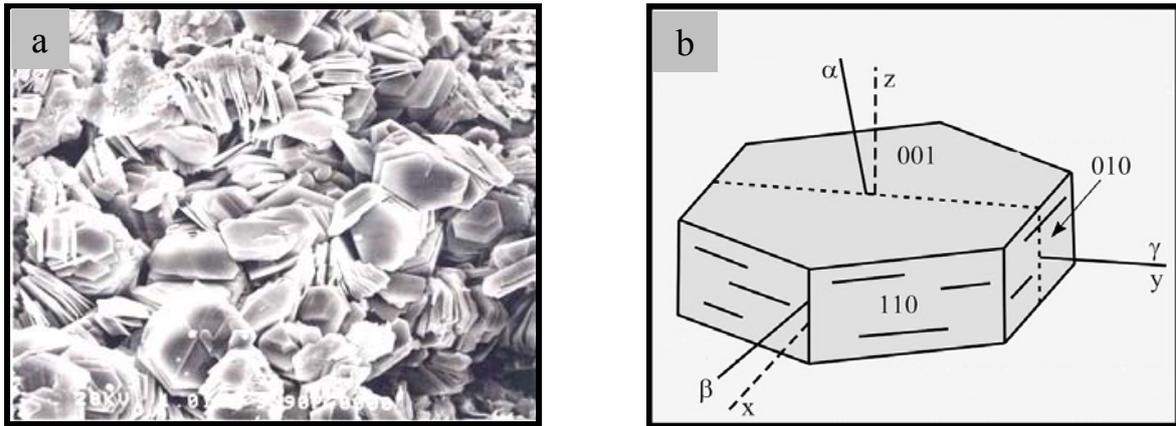


Figure I. 2 : a) morphologie d'une kaolinite bien cristallisée et b) représentations d'une plaquette de kaolinite^[4].

I.1.4. Applications

De part ses propriétés, le kaolin entre en jeu dans de nombreuses applications. C'est un minéral qui reste chimiquement inerte sur une plage de pH relativement large (de pH 4 à pH 9)^[5] et qui possède une excellente propriété de couverture pour des utilisations en tant que pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Plastique et non abrasif, il possède une faible conductibilité thermique et électrique. Ses deux plus importantes applications sont, après cuisson au dessus de 1000°C, la production de produits céramiques (porcelaine, faïence ...) et, à l'état brut, il est utilisé dans l'industrie papetière pour la fabrication du papier couché. A des degrés moindres, il est également utilisé dans de nombreux autres processus industriels tels que la fabrication de peintures, le caoutchouc, dont il améliore la résistance mécanique et comme armature de renforcement des fibres de verre.

I.2. La mullite

La mullite tire son nom de l'île de Mull, en Ecosse, où ce minéral existe à l'état naturel sous forme de dépôts formés par le contact d'argiles avec un magma volcanique, à haute température. Elle a été identifiée pour la première fois par Bowen en 1924^[6]. Sa composition chimique a été déterminée initialement comme étant $3Al_2O_3, 2SiO_2$ ^[7].

I.2.1. Structure de la mullite

Par cuisson à haute température la plupart des minéraux alumino-silicatés conduisent à la formation de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ou mullite 3:2) seul composé stable dans le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[8-10] (fig. I.3).

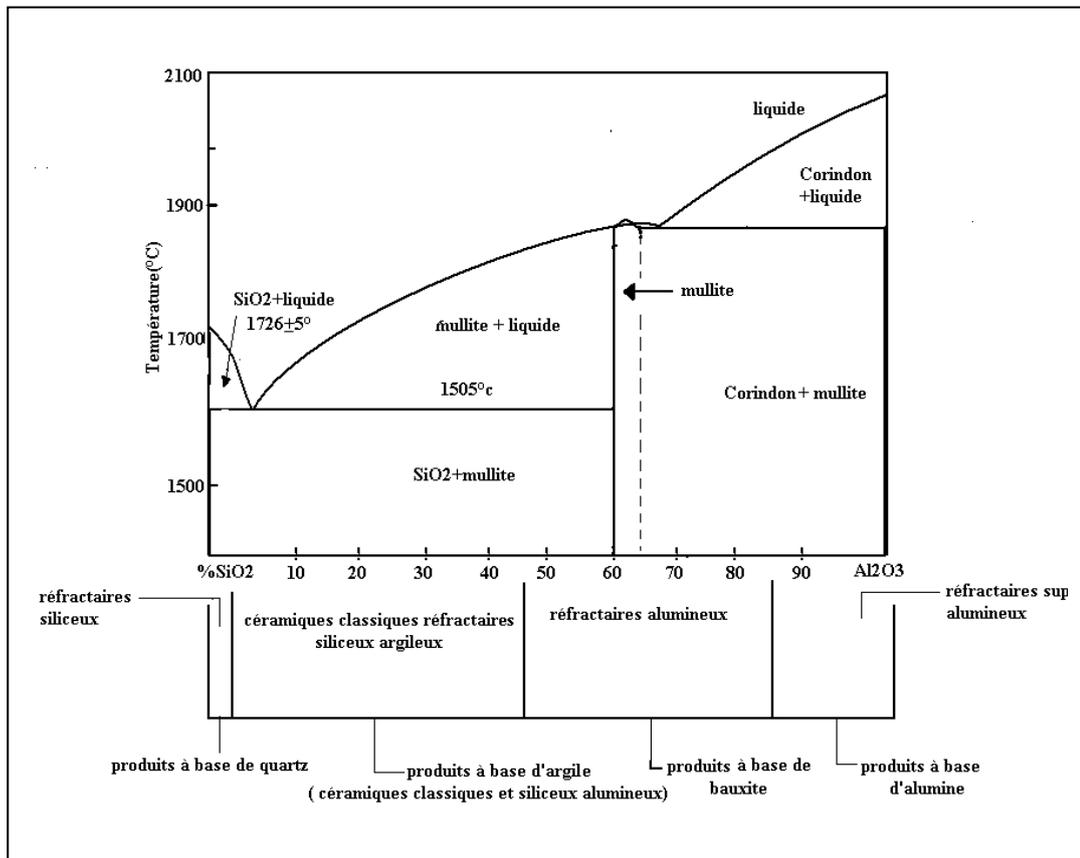


Figure I.3: Diagramme de phase du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (% massique)^[9].

La mullite peut présenter des écarts importants, par rapport à la stœchiométrie, sa composition pouvant en effet évoluer entre $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ (mullite 3:2) et $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ (mullite 2:1)^[10-12]. En fait c'est une solution solide de composition $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$ avec $0,17 \leq x \leq 0,5$ ^[13] les différentes stœchiométries étant obtenues par substitution d'ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} dans les sites tétraédriques suivant la réaction :



dans laquelle V_0 représente une lacune d'oxygène. Lorsqu'elle présente la stœchiométrie 3:2, la mullite cristallise dans le système orthorhombique (figure I.4) avec pour paramètres de maille $a = 0,7546 \text{ nm}$, $b = 0,7690 \text{ nm}$ et $c = 0,2884 \text{ nm}$.

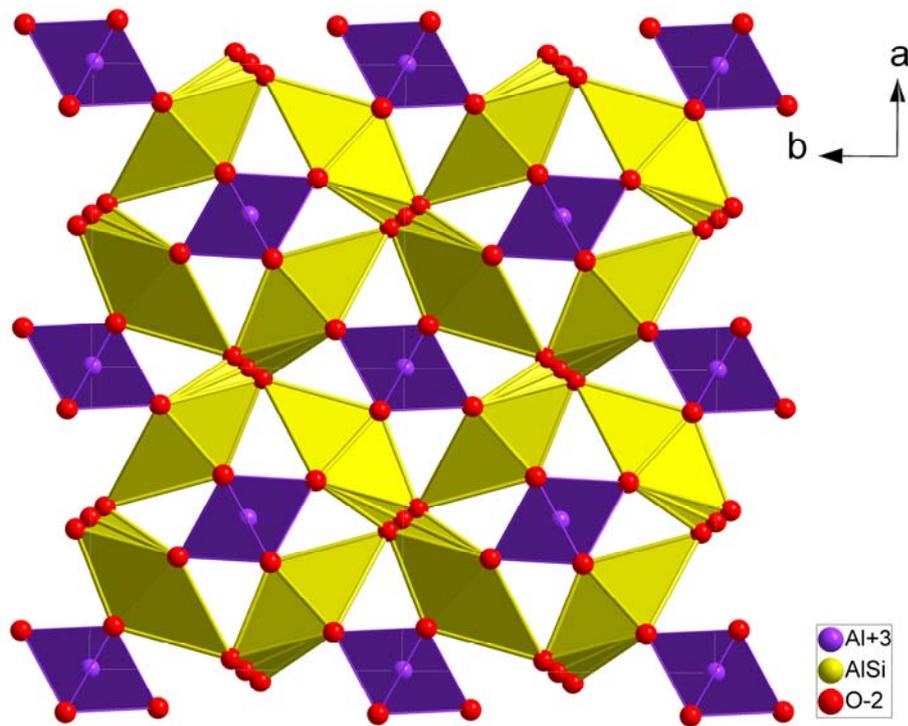


Figure I.4 : structure de la mullite en projection dans le plan (a b)

En général, suivant le type de synthèse, la mullite résulte de la coexistence de formes stables et métastables et la distribution des lacunes d'oxygène va modifier l'arrangement structural.

I.2.2. Propriétés de la mullite

La mullite est un matériau réfractaire très attractif de part ses propriétés physiques et mécaniques dont le tableau I.1 présente un aperçu^[14]. On notera qu'elle possède, en outre, une bonne stabilité thermique, une résistance élevée aux chocs thermiques, une forte résistance aux agents chimiques, aux atmosphères oxydantes et à l'abrasion ainsi qu'une résistivité électrique élevée.

Propriétés	
Densité	3,03
Module d'Young	130 GPa
Facteur d'intensité des contraintes	2-4 MPa.m ^{-1/2}
Module de rupture	160 MPa
Coefficient d'expansion thermique	4,5-5,6.10 ⁻⁶ /°C
Conductivité thermique	4,0-6,0 W/m.K (100-1400°C)
Température d'utilisation maximale	1725°C (à l'air)

Tableau I.1 : Propriétés physiques et mécaniques typiques de la mullite^[14].

I.2.3. Applications de la mullite

Du fait de ses bonnes propriétés thermomécaniques^[15-18] (faible coefficient de dilatation thermique, bonne stabilité thermique, résistance au fluage...) c'est un matériau très attrayant pour de nombreuses applications industrielles qui ont été récemment répertoriées par Schneider^[18].



Figure I.5. : Corps poreux élaborés à partir de composites mullite/alumine/et zirconie.

C'est un réfractaire idéal dans la réalisation de pièces pour les industries de l'acier et du verre qui nécessitent de bonnes propriétés (haute tenue en température et bonne résistance aux chocs thermiques). Elle est souvent utilisée, sous forme de composites, associée à l'alumine-

α , dont elle est proche du point de vue expansion thermique, ou à la zirconite. La mullite, selon ses formulations, est également utilisable dans des applications de pointe telles que des fenêtres transparentes aux IR, résistantes à la pression ou des substrats pour l'électronique. L'élaboration de corps poreux résistants à haute température (filtres pour métaux en fusion^[19] ou pour gaz chauds, supports de catalyseurs) fait également appel à des compositions à base de mullite (figure I.5).

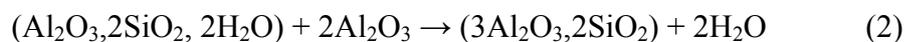
I.3. Élaboration de matériaux à base de mullite

Les procédés et matières premières utilisés pour l'élaboration de la mullite sont multiples (mélanges d'oxydes, d'hydroxydes, voie sol-gel...). Dans la suite de cette partie nous allons passer en revue ces diverses méthodes.

I.3.1. Élaboration de mullite à partir d'argile et d'alumine

Lorsqu'elles sont chauffées à haute température, la plupart des argiles et notamment celles contenant majoritairement de la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$), se transforment, du moins partiellement, en mullite^[20,21]. L'évolution thermique des argiles et en particulier de la kaolinite, intervenant dans la fabrication de la porcelaine, est actuellement bien connue^[22]. Leurs transformations liées à la composition chimique et minérale de l'argile ont fait l'objet de nombreuses études^[23-29]. Actuellement il est admis que lors de son chauffage la kaolinite subit une première étape endothermique de déhydroxylation (500-600°C) au cours de laquelle elle se transforme en métakaolin, amorphe, à partir duquel, aux environs de 975°C cristallise de façon exothermique, au sein d'une matrice vitreuse, de l'alumine- γ de structure spinelle^[22,23] ou de la mullite primaire^[28] sous-stœchiométrique. La cristallisation de mullite secondaire donne lieu à un phénomène exothermique, généralement peu marqué qui se situe aux environs de 1250°C^[22].

Le kaolin est l'argile la plus couramment utilisée, son constant principal est la kaolinite qui, de part sa formule chimique ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) est déficitaire en aluminium par rapport à la mullite stœchiométrique il est donc nécessaire d'ajouter de l'alumine pour obtenir la mullite 3:2. suivant la réaction :



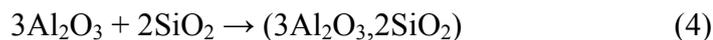
Le mélange kaolin alumine- α est broyé en voie humide soit en suspension aqueuse soit en suspension alcoolique^[30,31] puis, après séchage, mis en forme par pressage à sec avant traitement thermique à haute température (1500-1600°C). L'adjonction d'alumine au kaolin peut également s'effectuer après calcination de ce dernier à 700°C^[32] afin de la transformer en métakaolin pour augmenter la réactivité du mélange :



Au lieu de partir de l'alumine- α , certains auteurs ont effectué des synthèses à partir d'hydrates d'alumine tels que la Boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$)^[33,34] ou la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$)^[34,35]. L'obtention de mullite, à partir de tels mélanges s'effectue toujours à des températures élevées, voisines de 1600°C.

I.3.2.Élaboration de mullite à partir d'alumine et de silice

Le kaolin et les différentes argiles utilisées étant généralement des minéraux multiphasés, pour obtenir de la mullite pure la méthode la plus fréquemment employée consiste à mélanger de l'alumine et de la silice en quantités stœchiométriques puis, après broyage, à effectuer un pastillage et un traitement thermique à relativement haute température (1500-1600°C). La pureté de la mullite obtenue dépend de celle des matières premières:



Cette réaction a notamment été utilisée par Kleebe^[36] pour étudier le mécanisme de formation et la microstructure de la mullite. De même Ebadzadeh^[37] a étudié les transformations intervenant lors de la mullitisation à partir d'un mélange de boehmite et de silice à l'état colloïdal.

I.3.3. Élaboration de mullite à partir de cyanite ou de sillimanite

Ces deux minéraux de formule générale $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ ne diffèrent que par leur structure cristalline (triclinique pour la cyanite et orthorhombique pour la sillimanite), ils se transforment en mullite et en silice par traitement thermique. Cette transformation s'effectue entre 1250 et 1350°C pour la cyanite et au dessus de 1545°C pour la sillimanite^[38] :



Comme lors de l'utilisation de la kaolinite il est nécessaire d'ajouter de l'alumine pour obtenir la stœchiométrie de la mullite :



Cette méthode a été utilisée par Goski^[16] pour préparer un composite alumine/mullite à partir d'un mélange de cyanite et d'alumine et par Ganesh^[39] pour préparer des agrégats de mullite.

I.3.4. Influence du broyage sur l'élaboration de mullite

Quelles que soient les matières premières utilisées un broyage s'avère souvent efficace pour augmenter la réactivité. Temuujin^[40] a ainsi montré qu'après un broyage de 4h les réactions thermiques étaient accélérées dans un mélange de kaolin et d'alumine. Des études comparant un broyage classique et un broyage à haute énergie^[41,42] des matières premières ont montré que ce dernier permettait non seulement d'abaisser la température de formation de la mullite mais modifiait également la microstructure de la mullite obtenue .

I.3.5. Influence d'additifs au cours de l'élaboration de mullite

Les impuretés, naturellement contenues dans les argiles telles que Fe_2O_3 , CaO et Na_2O ^[43] jouent un rôle important tant sur la formation que sur la cristallisation de la mullite. L'oxyde de titane (TiO_2), présent dans un grand nombre de kaolins sous forme d'anatase^[2] peut également, lorsqu'il est introduit sous forme d'additif, favoriser la formation de la mullite^[44-47]. L'oxyde de magnésium (MgO) utilisé comme additif non seulement intervient de façon positive dans la formation de la mullite^[45,48,49] mais également dans son frittage^[15,50,51]. Pour accélérer la formation de la mullite certains auteurs ont préconisé l'introduction d'aluminium métallique. En effet, lors de son oxydation au cours du chauffage il forme des alumines de transition dont la réactivité vis-à-vis de la silice est améliorée. De telles adjonctions ont été effectuées soit à des mélanges d'alumine / silice^[52,53] soit à des minéraux tels que la sillimanite et la cyanite^[54,55], les températures de réaction restent toutefois élevées.

I.3.6. Voie sol-gel pour l'élaboration de mullite

C'est l'une des seules voies qui permette sans doute d'obtenir de la mullite à l'état pur, elle possède plusieurs variantes. La méthode la plus simple, consiste à faire réagir de la silice colloïdale avec un gel d'hydroxyde d'aluminium^[56,57] :



Cette voie a également été employée par Mitra ainsi que par Rajendran et Rossell pour préparer des composites zircone/mullite^[58,59] et pour élaborer de la mullite à partir de kaolinite préalablement déhydroxylée^[47] enrobée d'un gel d'hydroxyde d'aluminium obtenu à partir d'une solution de nitrate d'aluminium. Le nitrate d'aluminium nonahydraté associé à du tétraéthyle orthosilicaté (TEOS) permet l'obtention d'un gel, l'hydrolyse du TEOS étant assurée par l'eau de cristallisation du nitrate d'aluminium. Par cette méthode Chakraborty^[60] a préparé des cristallites fines de mullite et Ruiz de Sola^[12,61] des phases mullitiques 2:1 et 3:2 ainsi que des nanocristaux de mullite avec des ajouts de titane^[62]. Plus récemment Chen et Gu^[63] ont élaboré par cette voie des fibres de mullite. Une variante appliquée par Bernardo^[64,65] consiste à disperser des particules nanométriques d'alumine- γ dans une matrice en résine de silicone. Après un traitement thermique entre 1200 et 1500°C ils ont pu obtenir des échantillons de mullite dense à microstructure très fine.

La réaction d'autocombustion, souvent violente, se produisant dans la plupart des cas à basse température (500°C) entre un oxydant (nitrate) et un carburant (urée, acide citrique...) fut utilisée pour la première fois en 1973 par Courty et Delmon^[66] pour préparer des poudres submicroniques de différents oxydes. Elle a été reprise plus récemment par Walsøe de Reça^[67] pour élaborer des poudres nanométriques d'oxyde d'étain, entre autres, et peut également permettre d'obtenir des poudres fines de précurseur de mullite. Par adjonction de perchlorate d'ammonium Gopi Chandran^[68] a préparé par ce moyen un précurseur qui, après calcination vers 1300°C, permet d'obtenir de la mullite cristallisée. De même, Burgos-Montes par l'intermédiaire de divers carburants^[69,70], a pu préparer ainsi de la mullite cristallisée après traitement thermique du précurseur à 1400°C.

I.3.7. Élaboration de mullite à partir d'aluminium métallique

Dans la littérature l'utilisation d'aluminium métallique est citée pour l'élaboration de composites céramique/métal. Ainsi, des préformes en mullite imprégnées avec de l'aluminium liquide ont été utilisées pour produire un composite alumine/aluminium-silicium^[71]. Dans le même but, d'autres auteurs ont utilisé l'oxydation d'un alliage Al-Si^[72] moulé sous pression. Peu d'études ont cependant été menées pour l'obtention de mullite pure à partir d'aluminium métallique. On peut cependant citer Maitra^[73] qui a montré qu'un mélange en voie humide de poudre d'aluminium, d'alumine calcinée et de poudre de silice, permettait l'obtention d'échantillons composés en majorité de mullite et de corindon. Il a également utilisé cette méthode pour produire des composites mullite/SiC^[74]. Dans un autre but Khabas^[75] a montré que l'addition de poudres d'aluminium de taille nanométrique à un mélange d'alumine et de silice ou de kaolinite et d'alumine permettait d'augmenter le rendement en mullite. Anggono et Derby ont quand à eux utilisé un procédé mixte comportant un précurseur organique : le polyméthyl-siloxane et de l'aluminium métallique pour obtenir de la mullite cristallisée dans une matrice amorphe^[76,77].

I.3.8. Élaboration de mullite à partir de déchets

La production de déchets industriels que ce soit des déchets de carrières dans la production d'argiles pures, de boues résiduelles et de résidus métalliques produits lors de l'élaboration, du traitement et de l'usinage de l'aluminium, dont la consommation ne cesse d'augmenter de nos jours (en France elle est passée de 17 kg/an/habitant en 1992 à 23 kg/an/habitant en 2004, selon l'Association Française de l'Aluminium). L'élimination et la valorisation de ces déchets semblent aujourd'hui incontournables. Plusieurs études ont été récemment menées sur la récupération de divers déchets industriels. Les plus anciennes concernent la récupération de l'aluminium dont la valeur marchande est en progression constante. Dès 2000 Pascual^[78] a préconisé la récupération de déchets d'aluminium sous forme d'hydroxyde pour, par réaction avec de la kaolinite, former de la mullite poreuse et des composites à base de mullite. Par la suite, Ribeiro a récupéré une boue industrielle, issue d'un processus d'anodisation et riche en aluminium, pour, après traitement thermique de son mélanges avec des minéraux riches en silice, préparer des composites alumine/mullite^[79,80] ainsi que, plus récemment, des matériaux à base de cordiérite^[81]. La récupération de déchets

d'argiles et de matériaux minéraux est une préoccupation plus récente. Ainsi, en 2007, Vieira^[82] a étudié la cinétique de mullitisation d'un mélange de déchets industriels ayant des teneurs élevées en silice d'une part et en hydroxyde d'aluminium d'autre part, tandis que Menezes^[83] envisageait la possibilité d'utiliser des déchets de kaolin qui, mélangés avec de l'alumine, permettaient de produire des matériaux à base de mullite. De même, dans cet objectif, Brasileiro^[84] a utilisé des déchets provenant de l'industrie de transformation du kaolin. D'un autre côté, Ruan^[85] proposait d'utiliser les scories de rebut d'une usine de profilés d'aluminium et de la poudre fine de silicium issue d'une usine de ferro-alliage pour synthétiser une solution solide de mullite. A partir de résidus contenant de l'aluminium et des boues issues du découpage d'ardoises dans les carrières, Costa Oliveira^[86] a réussi en 2008 à produire par frittage réaction des pièces à forte teneur en mullite 2:1 pour des températures comprises entre 1425 et 1450°C. Dans le système MgO-Al₂O₃-SiO₂ Serry, de son côté, a pu élaborer du spinelle, de la cordiérite et de la mullite à partir de précipités d'hydroxydes chimiquement recyclés^[87].

I.4. Élaboration de corps poreux

De nos jours les matériaux réfractaires poreux susceptibles d'avoir des applications hautes températures présentent un intérêt croissant. Ils peuvent être élaborés par différentes techniques comme, par exemple l'adjonction de dolomie^[88] ou d'hydroxyde d'aluminium^[89] à de kaolin. L'utilisation de déchets comme matières premières a été proposé par Li et al. qui ont synthétisé de la mullite poreuse à partir d'hydroxyde d'aluminium et d'une gangue kaolinitique provenant de déchets de traitement d'une mine de charbon^[90,91]. De son côté, Dong^[92], utilisant des cendres volantes enduites d'hydroxyde d'aluminium, a observé dans ce cas que la mullitisation s'effectuait à partir de 1200°C. Menezes^[93] quant à lui a synthétisé de la mullite poreuse à partir d'acétate d'aluminium avec comme source de silice des déchets provenant des enveloppes de grains de riz.

La voie sol-gel peut également conduire à des composés poreux par formation d'aérogels^[94], de xérogels^[95], de gels lyophilisés^[96], les températures de traitement thermique nécessaires pour obtenir de la mullite étant voisines de 1400°C.

La méthode la plus utilisée pour l'obtention de corps poreux est l'addition d'agents formateurs de pores tels que des poudres (graphite^[97], amidon^[98,99]), des fibres organiques telles que la rayonne^[100], des éponges organiques^[101] ou végétales^[102].

Par adjonction de poudres d'aluminium métallique à une suspension de kaolinite, Juettner^[103] a obtenu, après avoir fixé le pH entre 7 et 9, une mousse qui après séchage et traitement thermique à 1600°C conduit à un matériau macro-poreux. Ebadzadeh^[104], pour sa part, a utilisé de la poudre d'aluminium métallique mélangée à du zircon pour produire un composite mullite/zircone par frittage réaction ; selon son interprétation la porosité de l'échantillon est créée par l'oxydation de l'aluminium métallique.

I.5. Synthèse de matériaux par voie SHS

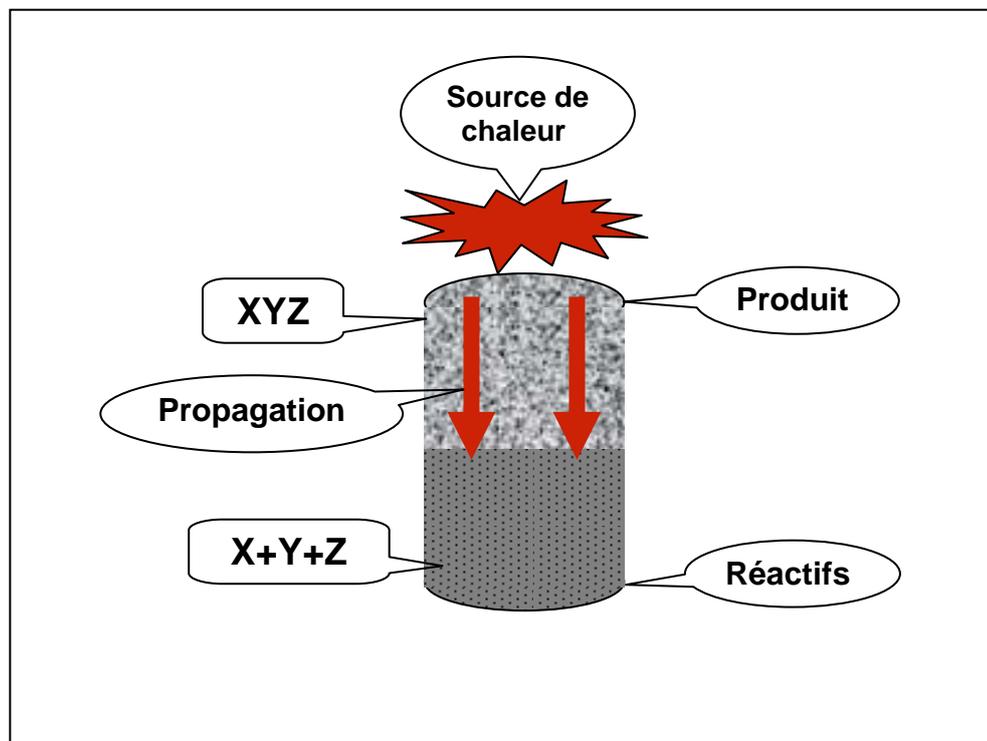


Figure I.6 : Principe d'une réaction SHS initiée localement avec déplacement du front de propagation.

Le procédé SHS (Self-propagating High temperature Synthesis) met en jeu une réaction exothermique qui, une fois amorcée par un faible apport d'énergie extérieure, est capable de s'auto-entretenir sous la forme d'une vague de combustion appelée front de propagation. Elle nécessite un appareillage relativement simple (figure I.6).

Il y a presque 50 ans, A.G. Merzhanov et ses équipes de recherches soviétiques se sont intéressés à cette technique qui connut alors un fort développement avec la synthèse d'un

grand nombre de matériaux différents ^[105]. C'est seulement depuis plus de vingt ans que les équipes européennes, américaines et japonaises s'y sont intéressées.

Selon le mode d'ignition, les réactions SHS se subdivisent en deux grandes catégories :

- la première consiste à amorcer localement la réaction, généralement à l'une des extrémités de l'échantillon par l'intermédiaire d'une source chaude. L'apport d'énergie doit être suffisant pour que localement l'échantillon soit porté à la température d'ignition (T_{ig}) de la réaction SHS et être suffisamment rapide pour éviter la conversion lente des réactifs. La réaction s'initie alors localement et se propage sans autre apport énergétique sous la forme d'une onde de chaleur à travers tout l'échantillon.
- la seconde, souvent appelée explosion thermique, consiste à chauffer tout le mélange de poudres jusqu'à la température d'ignition à laquelle la combustion se déclenche simultanément en tout point de l'échantillon. En quelques dixièmes de secondes, la température maximum dite température de combustion, proche de la température adiabatique du mélange réactionnel (T_{ad}) est atteinte dans tout le système.

Etant donné les vitesses et les températures mises en jeu au cours des synthèses SHS, ce procédé est habituellement considéré comme se déroulant en conditions adiabatiques (pas de perte d'énergie). De ce fait, la température adiabatique (T_{ad}) est un des paramètres les plus couramment utilisés pour caractériser ces réactions. Si on admet que toute l'énergie libérée au cours de l'auto-combustion ne sert qu'à chauffer le mélange réactif, T_{ad} peut être calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$-\Delta H_{T_{ig}} = \left[\int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_r C_p^k(r) dT + \sum_{T_0-T_{ig}} n_r L(r) \right] + \left[\int_{T_{ig}}^{T_{ad}} \sum n_p C_p^k(p) dT + \sum_{T_{ig}-T_{ad}} n_p L(p) \right]$$

dans laquelle $\Delta H_{T_{ig}}$ est l'enthalpie de formation du produit p à T_{ig} ; C^k , n et L sont respectivement les capacités calorifiques dans l'état k (solide ou liquide) des réactifs (r) et des produits (p), les coefficients stœchiométriques et les chaleurs latentes de fusion des réactifs ou produits; T_0 , T_{ig} et T_{ad} sont respectivement les températures ambiante, d'ignition et adiabatique. Plus simplement T_{ad} peut être calculée en considérant uniquement l'état initial et l'état final de la réaction. Compte-tenu des résultats obtenus sur de nombreux systèmes, il a été empiriquement conclu qu'un composé ne pouvait être synthétisé par SHS que si $T_{ad} >$

1800K. En réalité la réaction SHS ne s'effectue jamais en conditions adiabatiques, sauf conditions expérimentales très particulières.

Les avantages de la synthèse SHS de matériaux a plusieurs avantages. En plus du coût énergétique très faible, elle permet l'élimination sous forme gazeuse de certaines impuretés ce qui peut conduire à des produits très purs. De plus, du fait des températures très élevées atteintes pendant quelques secondes, elle offre la possibilité de stabiliser des phases haute température à température ambiante. Néanmoins, malgré ces avantages, il existe peu de développements industriels conduisant à la production de pièces massives par ce procédé qui reste difficile à contrôler et conduit à des produits très poreux ($\approx 50\%$). Néanmoins, il reste possible d'obtenir des pièces denses par application d'une pression mécanique après ou pendant la réaction SHS.

Ce type de synthèse a largement été utilisé pour la production de composés intermétalliques tels que NiAl^[106,107], FeAl^[108], NiAl(Fe)^[109], CoTi^[110], TiAl^[111] ainsi que pour la synthèse de composites intermétallique/oxyde comme Ni₃Al/alumine^[112], NiAl/zircone^[113] mais aussi de carbures^[114,115], de borures^[116], ainsi que de leurs composites^[117,118]. Un certain nombre de nitrures tels que AlN^[119], Si₃N₄^[120], BN^[121], TiN^[122,123] ont également pu être préparés, en atmosphère d'azote, par cette méthode. L'élaboration de différents oxydes (ZrO₂^[124], Al₂O₃^[125]), d'oxynitride de silicium^[126] et de sialons de différentes compositions^[127-130] est également possible par cette voie.

A notre connaissance cette méthode n'a pour l'instant, pas été envisagée pour la synthèse de mullite pure. On peut noter cependant que Adylov et al.^[129] ont effectué la fusion de mélanges alumine-silice dans un four solaire ce qui, de part les vitesses de chauffe et de refroidissement auquel l'échantillon est soumis, peut s'apparenter à une réaction SHS. Des études ont toutefois été effectuées par Zaki sur la synthèse de composites mullite/borure de titane^[131] à partir d'un mélange de poudres fines TiO₂-B₂O₃-Al-SiO₂ ainsi que sur la synthèse de composites zircone/mullite/borure de titane^[132]. Plus récemment Deqing^[133] a, pour sa part, utilisé comme additifs Al₂O₃, SiC et du kaolin pour l'élaboration de composites céramiques Al₂O₃/TiB₂ à partir du mélange Al-TiO₂-H₃BO₃.

Dans le cadre de cette étude nous nous proposons d'utiliser l'exothermicité des réactions d'oxydation de l'aluminium et du magnésium pour déclencher la synthèse SHS de la mullite au sein d'un mélange kaolin-poudres métalliques.

CHAPITRE II : Méthodes expérimentales de caractérisation

L'étude et la caractérisation des matières premières utilisées (kaolin et poudres métalliques) ainsi que celles des matériaux élaborés nécessitent l'utilisation des techniques suivantes :

- analyse granulométrique,
- mesure de la surface spécifique (BET),
- observations au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB) de la morphologie des matériaux.
- méthodes de caractérisation thermique adaptées à l'étude des transformations qui se produisent avec une consommation ou une libération d'énergie (analyse thermique différentielle : ATD), celles-ci pouvant être associées à une perte de masse (analyse thermogravimétrique : TG) ou à une variation de longueur de l'échantillon (analyse dilatométrique).
- analyses par diffraction des rayons X (DRX) permettant d'identifier la nature des phases cristallisées.

II.1. Méthodes de caractérisation physique

II.1.1 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique permet d'accéder à la dimension moyenne des grains ainsi qu'à leur distribution en taille dans le matériau. La technique utilisée est la diffraction laser : lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule il se forme des franges de diffraction dont l'intensité et l'angle de diffraction sont fonction de la taille de la particule. L'exploitation de cette technique suppose que les particules soient sphériques et diffractent la lumière avec la même intensité quelle que soit leur taille. L'appareil de mesure (figure II.1) est un granulomètre laser (CILAS 1064) qui permet, d'après le constructeur, de déterminer la répartition granulométrique de particules dont la taille est comprise entre 0,04 et 500 μm .

L'échantillon est tout d'abord dispersé soit dans de l'eau additionnée de 10% de métaphosphate de sodium soit dans de l'éthanol. Pour obtenir une meilleure dispersion des agglomérats de grains de poudre, il est ensuite soumis à un traitement aux ultrasons pendant 30 secondes avant d'effectuer l'analyse.

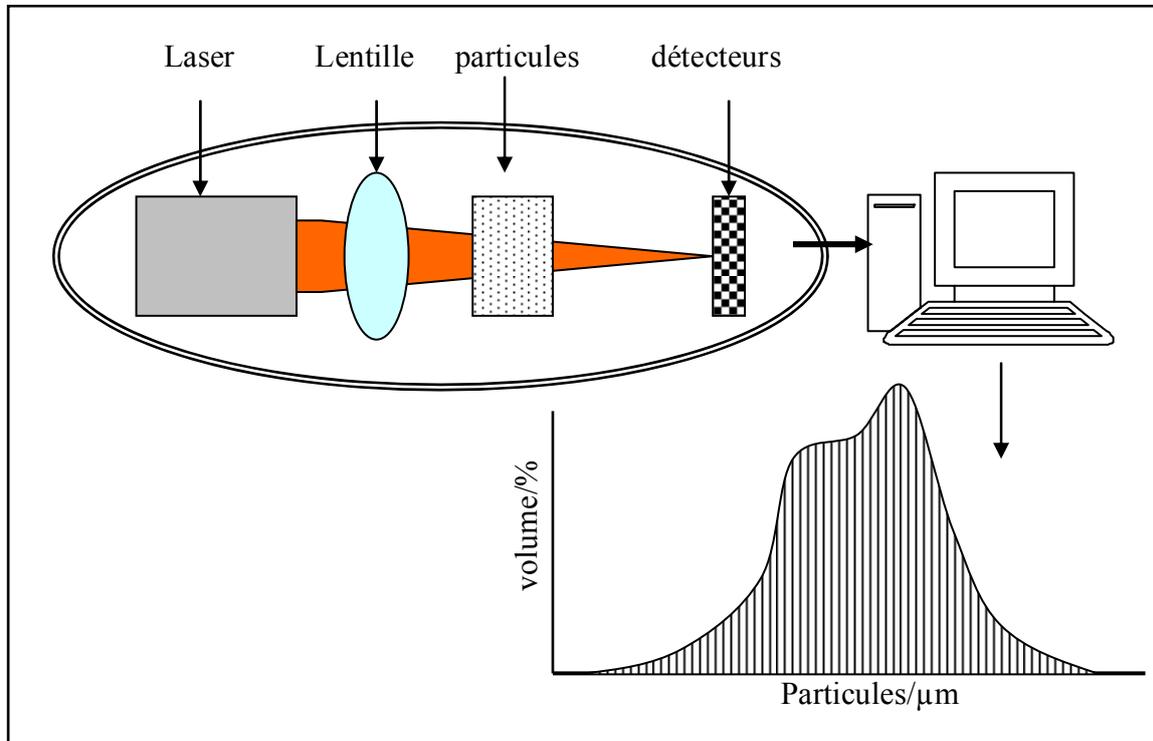


Figure II.1 : Principe d'un granulomètre laser.

II.1.2. Mesure de la densité

La densité des poudres a été déterminée par pycnométrie à l'hélium (MICROMERITICS – Accupyc 1330) dont le principe est basé sur la loi de MARIOTTE :

$$PV = Cst \quad (1)$$

à température donnée. On détend un gaz dont on connaît le volume (V_r) et la pression (P_1) dans une cellule de volume connu (V_c) contenant la poudre à analyser. Le volume de l'échantillon (V_e) est déduit de la mesure de la pression finale (P_2).

$$V_e = V_c - V_r[(P_1/P_2) - 1] \quad (2)$$

La densité des compacts avant traitement thermique a été évaluée par mesures géométriques. Celle des échantillons frittés a été déterminée par deux méthodes : mesures géométriques et méthode de la poussée hydrostatique d'Archimède.

Le pourcentage de porosité des échantillons frittés a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\% \text{ porosité} = \frac{V_p - V_M}{V_p} \times 100 \quad (3)$$

dans laquelle V_p est le volume du compact, obtenu par mesures géométriques, V_M le volume de mullite déduit de la masse du compact (m_p) et de la densité théorique de la mullite ($d_M = 3,17$) :

$$V_M = \frac{m_p}{d_M} \quad (4)$$

si d est le diamètre de la pastille et e son épaisseur, son volume (V_p) est égal à :

$$V_p = \frac{\pi \times d^2 \times e}{4} \quad (5)$$

en reportant la valeur de V_M (équation 4) et de V_p (équation 5) dans l'équation (3) on obtient :

$$\% \text{ porosité} = \left(1 - \frac{4}{3,17 \times \pi} \times \frac{m_p}{d^2 \times e} \right) = \left(1 - 0,4016 \times \frac{m_p}{d^2 \times e} \right) \quad (6)$$

Compte tenu des masses et des dimensions des échantillons utilisés au cours de cette étude, l'erreur commise sur la détermination du pourcentage de porosité peut être estimée à $\pm 1\%$.

II.1.3. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique des matériaux pulvérulents est une caractéristique importante dont dépend leur réactivité. Celle-ci augmente en général avec la surface spécifique. Elle est mesurée par détermination de la quantité de gaz adsorbée à la surface de l'échantillon sous forme d'une monocouche de molécules. Cette adsorption est effectuée à une température proche du point d'ébullition du gaz adsorbé. Dans ces conditions la surface recouverte par chaque molécule de gaz est connue avec une bonne précision. La surface de l'échantillon est alors calculée directement à partir du nombre de molécules, ce nombre étant lié à la quantité de gaz adsorbé par l'équation de Brunauer, Emmet et Teller .

$$\frac{P/P_0}{V[1-(P/P_0)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (7)$$

dans laquelle :

V est le volume de gaz adsorbé à la pression P ,

P_0 la pression à saturation c'est à dire la pression de vapeur du gaz liquéfié à la température d'adsorption,

V_m le volume de gaz nécessaire pour former une couche adsorbée monomoléculaire,

C une constante relative à l'énergie d'adsorption.

La détermination de la surface BET est effectuée à l'aide du dispositif MICROMETRICS ASAP 2000. Avant la mesure l'échantillon de poudre est soumis à un dégazage sous vide à 200°C pendant plusieurs heures (6 heures au minimum). Les valeurs de la surface spécifique sont obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote gazeux à la température de l'azote liquide (77K).

En supposant les grains de poudre sphériques et non poreux, il est possible d'accéder à la dimension des particules à l'aide de la relation :

$$R = \frac{3}{\rho S} \quad (8)$$

dans laquelle R est le rayon moyen en m, ρ la masse volumique en kg/m^3 et S la surface spécifique en m^2/kg .

II.1.4. Observations morphologiques

Les échantillons sont tout d'abord observés macroscopiquement puis par microscopie optique et, enfin, par microscopie électronique à balayage.

Après traitement thermique les pastilles sont tout d'abord polies mécaniquement à l'aide de papier abrasif recouvert de SiC (grades 180 à 2000) puis avec de la pâte diamantée ($\varnothing = 1 \mu\text{m}$).

II.1.4.1. Microscopie optique

La microscopie optique apporte de précieux renseignements sur la texture des matériaux compacts, elle permet notamment d'évaluer le taux de porosité du matériau ceci grâce à un fort grossissement et un éclairage bien adapté. Cette technique est limitée par la profondeur du champ qui est extrêmement faible. De ce fait elle est difficilement applicable aux poudres et ne sera utilisée que pour des échantillons massifs. Seules les surfaces rigoureusement planes peuvent être examinées, ce qui impose une préparation initiale des

échantillons à examiner. L'observation est effectuée sur un microscope optique à platine inversée (OLYMPUS - PMG3) qui permet des grossissements allant de 50 à 1800.

II.1.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe (figure II.2) consiste à effectuer un balayage sur une aire carrée de surface réglable de l'échantillon, à l'aide du spot d'un oscillographe cathodique en balayage synchrone avec un signal lié à la détection d'une émission de l'échantillon. On note que l'image est formée point par point et ligne par ligne.

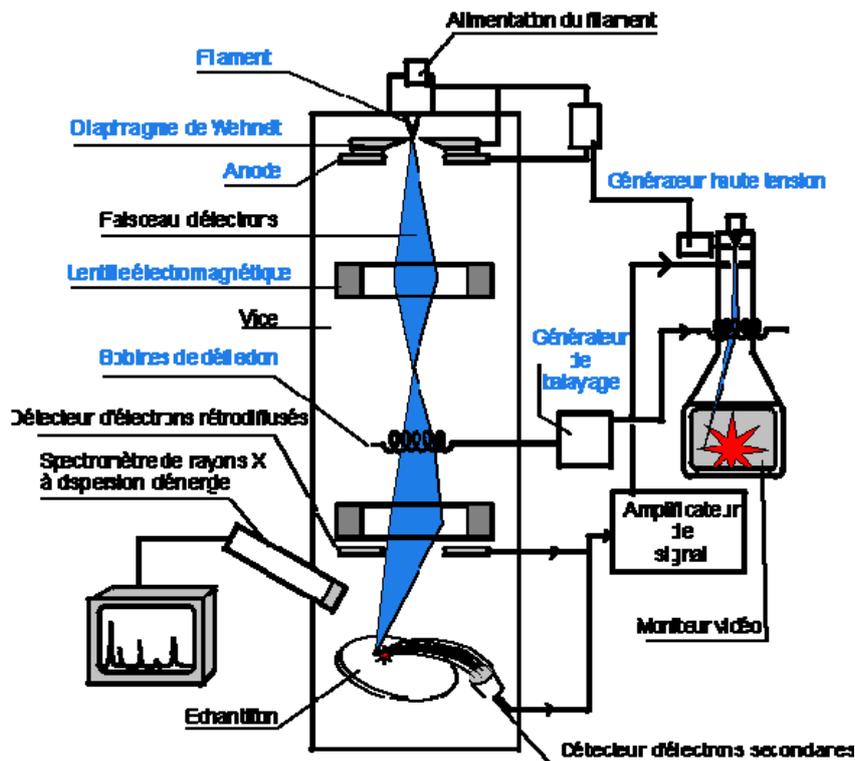


Figure II.2 : Schéma de principe du MEB^[134]

La microscopie à balayage utilise essentiellement l'émission d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils sont

renvoyés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie.

Les électrons secondaires sont émis lorsque le faisceau primaire qui a perdu une partie de son énergie excite les atomes de l'échantillon. Les électrons secondaires possèdent une énergie faible (autour de 50 eV) suivant un large spectre.

Les observations des échantillons (poudres et compacts) sont effectuées, après métallisation au carbone, à l'aide d'un équipement PHILLIPS, type XL30, travaillant sous une tension d'accélération de 30 kV. Il permet des grossissements allant de 20 à 10000. L'observation des compacts nécessite, de la même façon que les observations au microscope optique, un polissage préalable. Lors des traitements thermiques classiques, ce dernier est suivi d'un recuit à une température inférieure de 50°C à la température de synthèse afin de révéler les joints de grains.

II.1.5. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de la mesure est le suivant : si on considère une famille de plans (hkl) caractérisée par la distance inter-réticulaire d_{hkl} et irradiée sous un angle θ par un faisceau de rayons X monochromatique (λ) et si le cristal est relativement petit, chaque atome de ce cristal est baigné dans un faisceau d'intensité constante et diffuse une onde de façon cohérente. Les ondes diffractées interfèrent et donnent lieu à une onde de forte intensité dans la direction de diffraction θ . La loi de BRAGG donne la relation entre la différence de marche, $2d \sin\theta$, et la longueur d'onde λ , soit :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (9)$$

avec n, entier positif.

La mesure des angles de diffraction permet de déterminer les distances inter-réticulaires caractéristiques d'un cristal donné.

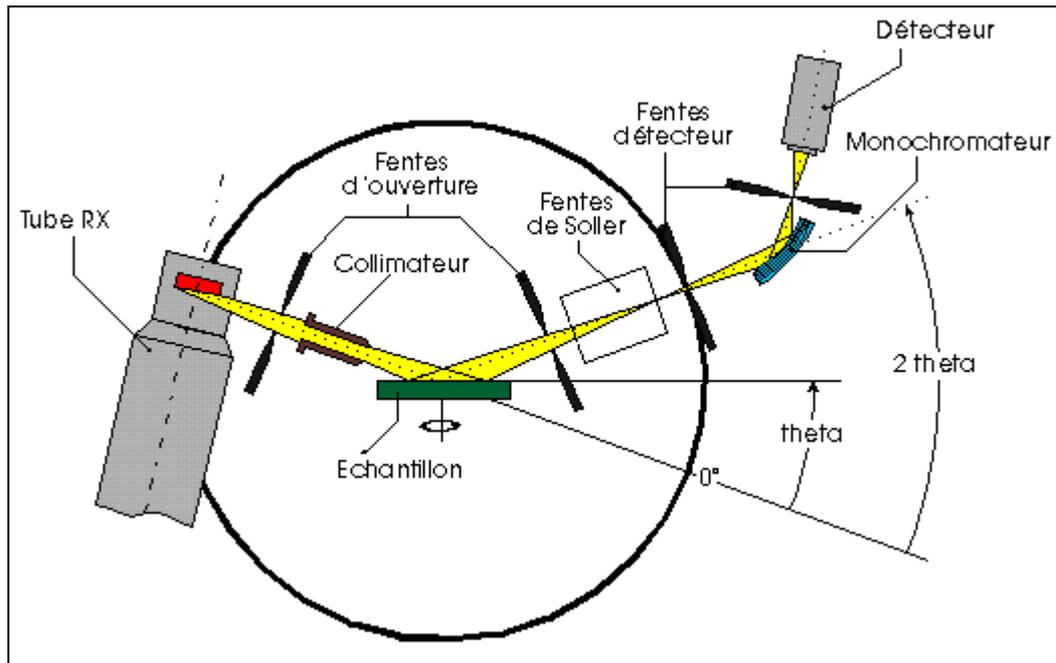


Figure II. 3 : Schéma du principe de diffraction de RX^[135].

Les différentes phases ont été identifiées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D 5000, équipé d'un monochromateur arrière. Un logiciel permet de déterminer la composition de l'échantillon en comparant l'enregistrement effectué à des diagrammes de référence ou à leurs fiches JCPDS.

La poudre soigneusement broyée a été placée sur une plaque porte échantillon sous forme d'une couche mince à surface plane. Les paramètres utilisés sont les suivants :

- pas de $0,04^\circ$
- temps d'acquisition $t = 1,8$ s
- durée de l'analyse : 45 min environ
- Radiation : $\text{Cu K}\alpha_1$
- Lambda (λ) = $0,154060$ nm.

Le logiciel EVA (DIFFRACT^{plus}) nous permet une estimation approximative des quantités relatives de chaque phase en pourcentage. Cette méthode semi-quantitative est basée sur l'intensité relative des pics par rapport à un échantillon parfaitement cristallisé de référence et sur la prise en considération de tous les pics de diffraction de chaque phase.

II.2. Analyses thermiques

Sauf pour l'étude de l'influence de la vitesse de chauffe, toutes les analyses thermiques ont été effectuées, sous air ou sous oxygène, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min.

II.2.1. Analyse dilatométrique

Pour un échantillon polycristallin la dilatation est un phénomène isotrope (sauf si la structure cristalline est anisotrope ou s'il existe une orientation préférentielle des cristallites). Si on appelle V le volume de l'échantillon on peut écrire:

$$\Delta V/V = 3 \Delta l/l \quad (10)$$

La mesure de la variation de volume se ramène donc à celle d'une variation de longueur. Lorsque le corps ne subit pas de transformation dans le domaine de température étudié, si l_0 est sa longueur initiale et l sa longueur à la température T , l et l_0 sont liées par la relation :

$$l = l_0 (1 + \alpha T + \beta T^2 + \dots) \quad (11)$$

on se limite généralement aux deux premiers termes:

$$l = l_0 + l_0 \alpha T \quad \text{d'où} \quad (l - l_0) / l_0 = \alpha T \quad (12)$$

La variation de longueur est proportionnelle à la température :

$$\Delta l / l_0 = \alpha T \quad (13)$$

α est appelé coefficient de dilatation linéaire. En fait cette loi n'est valable que dans un certain domaine de température. Lorsqu'il se produit une transformation le coefficient de dilatation varie, la courbe de dilatation présente alors une anomalie (cas d'une transformation allotropique par exemple).

L'appareil (LINSEIS, type L75) est composé d'un tube en alumine et d'un poussoir également en alumine frittée, l'échantillon sous forme de barreau de section carrée (0,5 × 0,5 × 2 cm) mis en forme par pressage uniaxial (100 MPa) est inséré dans le porte échantillon entre une butée et un poussoir (figure II.4).

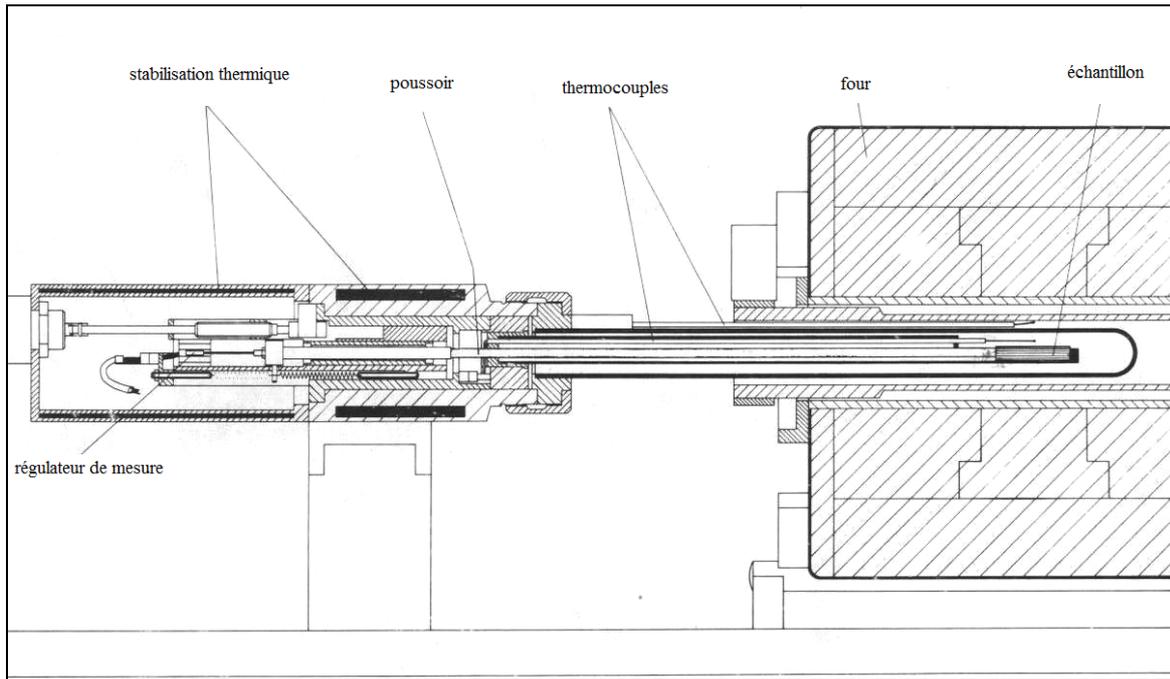


Figure II.4 : plan en coupe de principe du dilatomètre utilisé.

Il se dilate parallèlement à la direction de la mesure et ses variations de longueur sont transmises, par l'intermédiaire de la tige poussoir à un capteur de déplacement inductif. La température de l'échantillon est mesurée en continu par un thermocouple placé au dessus de lui. Les deux signaux (température et déplacement) sont enregistrés à des intervalles de temps réguliers par un logiciel travaillant sous Windows.

II.2.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

La méthode ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée à tout instant en fonction de la température. La substance et le matériau référence sont soumis au même programme de température contrôlé. L'intégration de cette différence de température pendant la durée de la transformation permet d'accéder à l'enthalpie de la transformation si l'analyse a été pratiquée à la pression atmosphérique. L'information énergétique obtenue sur l'échantillon apporte des informations sur les réactions de l'échantillon avec le milieu environnant mais aussi sur ses transformations structurales internes.

Le principe de la méthode ATD consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon actif et un échantillon témoin, en général inerte, disposés symétriquement. Un dispositif de deux thermocouples en opposition mesure la différence de

température entre les deux échantillons tandis qu'un troisième thermocouple donne la température au niveau du témoin. En l'absence de réaction ou de transformation, l'écart de température est faible et régulier et dépend de la différence entre les capacités calorifiques de l'échantillon et de la référence : c'est la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle ΔT est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps t . La température de l'enceinte T est enregistrée simultanément (figure II.5).

L'analyse thermique met ainsi en évidence en fonction de la température, les phénomènes endothermiques et exothermiques subis par l'échantillon à analyser. L'appareil utilisé est commercialisé par SETARAM et de type Labsys™, il est équipé d'un four constitué par un tube réfractaire chauffé par un résistor métallique et piloté par un logiciel multitâches permettant une élévation de température à vitesse constante. Le logiciel de pilotage permet également l'acquisition des mesures et le suivi de la manipulation en temps réel. L'échantillon de poudre à analyser et l'alumine prise comme matériau de référence sont placés séparément dans deux creusets en alumine.

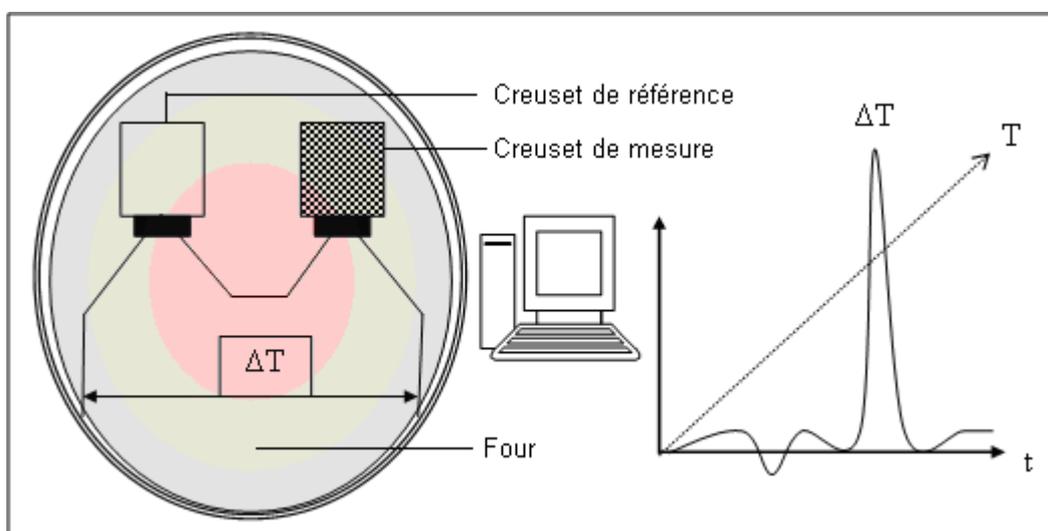


Figure II.5 : Schéma de principe de l'ATD.

II.2.3. Analyse thermogravimétrique (TG)

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer les variations de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage. Pour effectuer ce type d'analyse, des

dispositifs appelés thermobalances (figure II.6) enregistrent les variations de poids soit en fonction du temps à température constante, soit en fonction d'une élévation graduelle de la température. Dans notre cas, on a utilisé ces dernières conditions.

L'appareil utilisé de marque SETARAM est équipé de deux creusets en alumine, l'un contenant l'échantillon à étudier, l'autre étant vide, suspendus aux extrémités du fléau de la balance. Ils plongent dans deux tubes en alumine placés parallèlement à l'axe d'un four électrique vertical chauffé par des éléments en "superkhantal". Ce système symétrique permet de compenser la variation de la poussée d'Archimède avec la température. Comme dans le cas du dispositif d'ATD, la température est programmée et régulée par une PRT asservie à la température mesurée par un thermocouple au niveau de la zone isotherme du four. Un microordinateur, équipé d'un programme mis au point au laboratoire, permet, par l'intermédiaire d'une interface (AOIP mesures, type ITI), l'acquisition simultanée du temps, de la température et de la variation de masse.

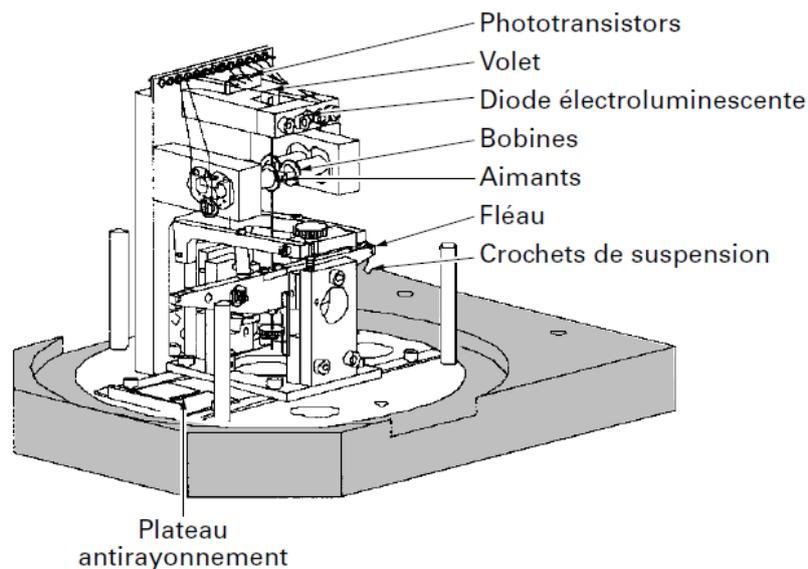


Figure II.6 : Schéma d'une thermobalance^[136].

Remarque : La détermination de la variation de masse sera également réalisée par la méthode classique de pesée manuelle de l'échantillon après refroidissement, sur une balance de précision. Après des traitements thermiques à des températures connues, on déterminera le pourcentage de perte de masse relatif à chacune de ces températures par cette méthode.

Après concassage du mélange, ce dernier est broyé, en milieu aqueux, avec des boulets d'alumine (dont les caractéristiques sont données au tableau III.1) dans une jarre en porcelaine. Le volume de la jarre étant de 5 L le broyage a dû être effectué en 4 fois, la charge pondérale du broyeur étant composée de 1/3 d'argile, 1/3 de boulets et 1/3 d'eau.

Numéro de boulet	N°1	N°2	N°3
Dimension moyenne (mm)	19	24	31
Masse moyenne (g)	13	27	69

Tableau III.1 : Caractéristiques des boules utilisées au cours du broyage.

Après une durée de broyage de 3h, les différents lots de barbotine obtenus ont été mélangés puis séchés à l'étuve à 110°C pendant 24 h ; l'objectif étant d'obtenir un lot de poudre bien homogène pour en essayant d'éviter l'agglomération.

III.1.2. Composition

La microanalyse élémentaire de l'échantillon de kaolin homogénéisé, réalisée de façon semi-quantitative par un système EDAX associé au MEB, a fourni les résultats donnés au tableau III.2.

Elément	% massique	% atomique
C*	38 ± 2	47 ± 2
O	50 ± 2	47 ± 2
Si	5,82 ± 0,3	3,1 ± 0,2
Al	4,8 ± 0,2	2,7 ± 0,2
S	0,32 ± 0,02	0,15 ± 0,01
Fe	0,32 ± 0,02	0,08 ± 0,01
Ti	0,31 ± 0,02	0,10 ± 0,01
Na	0,24 ± 0,01	0,16 ± 0,01
K	0,08 ± 0,01	0,03 ± 0,01

Tableau III.2 : Microanalyse de la poudre de kaolin par EDAX.

(*) Le carbone trouvé dans l'analyse correspond au dépôt de carbone nécessaire à la mise en œuvre de l'analyse MEB. Les pourcentages massiques réels, obtenus en faisant

abstraction du carbone, sont présentés dans le tableau suivant (III.3) :

Elément	% massique	% atomique
O	81 ± 4	88 ± 4
Si	9,4 ± 0,4	9,3 ± 0,4
Al	7,8 ± 0,4	5,0 ± 0,4
S	0,51 ± 0,03	0,43 ± 0,03
Fe	0,51 ± 0,03	0,22 ± 0,01
Ti	0,49 ± 0,03	0,28 ± 0,01
Na	0,38 ± 0,02	0,30 ± 0,02
K	0,12 ± 0,01	0,07 ± 0,01

Tableau III. 3 : Microanalyse de la poudre de kaolin sans le carbone.

La composition chimique de l'argile peut également être exprimée en pourcentage massique des oxydes correspondants aux différents éléments. Présentés sous cette forme, le tableau III.4 regroupe les résultats d'analyses effectuées par le Centre de Recherches Scientifiques en Libyen.

Perte au feu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O
12,23	51,32	30,77	1,93	1,76	0,06	0,03	0,10

Tableau III. 4 : Composition chimique massique du lot d'argile(en %).

Bruts de carrière les échantillons sont composés essentiellement de kaolinite. Après chauffage à 650°C la structure cristalline de la kaolinite est détruite, elle se transforme en métakaolin amorphe. Seules demeurent observables, par DRX, la présence des impuretés constituées principalement de quartz et d'oxyde de titane (sous forme d'anatase) comme le montre la figure III.2.

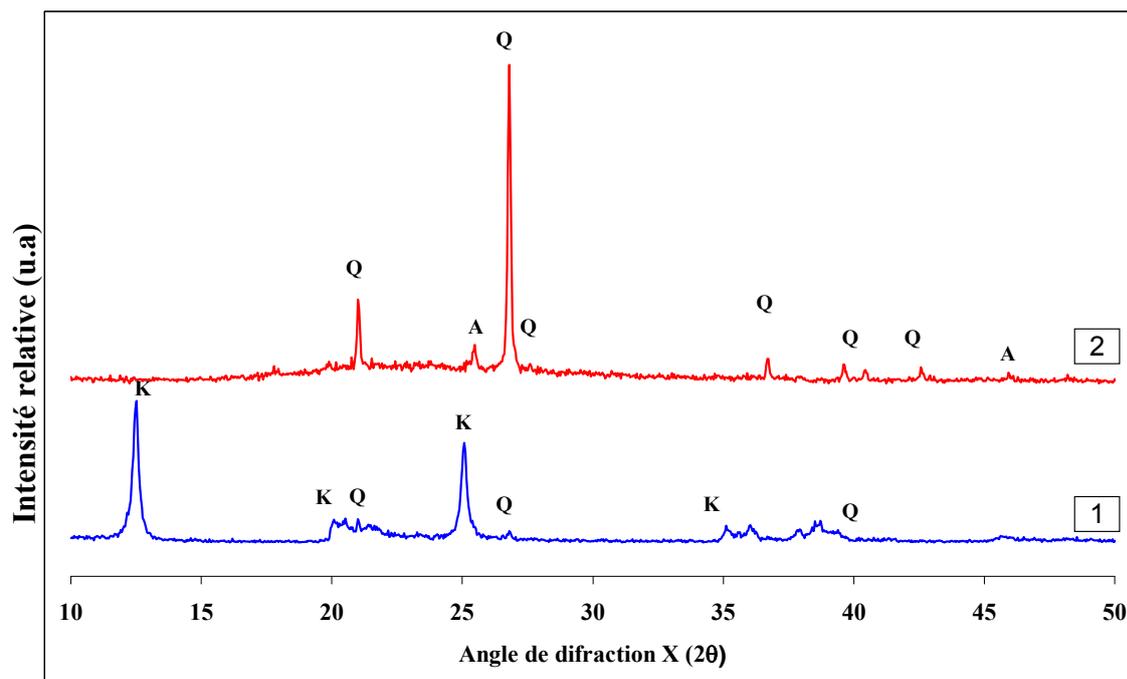


Figure III.2: Analyse par DRX de la poudre de kaolin : (1) avant traitement thermique, (2) après traitement thermique à 650°C (Q = quartz, A = anatase, K = kaolinite).

III.1.3. Caractéristiques physiques

Les caractéristiques physiques (densité, surface spécifique et diamètre moyen des grains) sont résumées dans le tableau III.5.

Densité	2,84 ± 0,06
Surface spécifique (m ² /g)	14.62 ± 0,05
Diamètre estimé (μm)	0,10

Tableau III.5 : Caractéristiques physiques du lot d'argile utilisé

La répartition granulométrique de la poudre, mesurée par granulométrie laser, montre que le diamètre moyen de la poudre de kaolin (D_{50}) est de l'ordre de 2,9 μm (figure III.3). En réalité la kaolinite ne se présente pas sous forme sphérique, comme le suppose le modèle du granulomètre laser pour calculer D_{50} , mais sous forme de plaquettes. La valeur obtenue (2,9 μm) n'a donc pas de signification physique réelle.

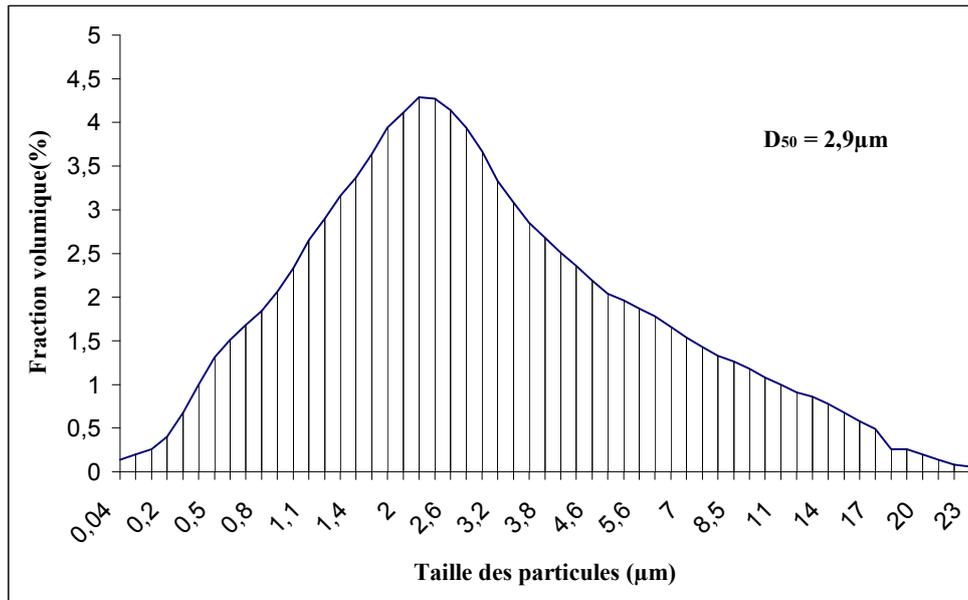


Figure III.3 : Distribution granulométrique de la poudre de kaolin

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre de kaolin (figure III.4) révèlent la présence de grands grains de teinte plus claire (encerclés sur la figure III 4a) qui peuvent correspondre au quartz libre révélé par DRX comme impureté dans la poudre de kaolin. A grossissement plus élevé (fig. III.4b) des agrégats de kaolinite de type lamellaire sont visibles.

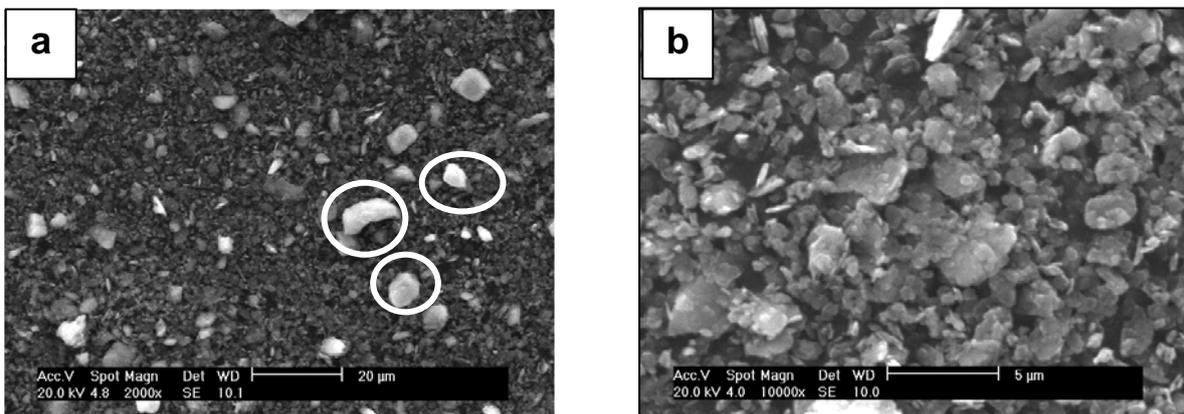


Figure III.4 : Micrographies MEB de la poudre du lot de kaolin (SE = électrons secondaires)

III.1.4. Comportement thermique

Les courbes d'analyse thermique (TG, ATD et dilatométrie) données figure III.5

présentent l'évolution de l'échantillon de kaolin. L'analyse thermogravimétrique indique :

- une première perte de masse (S_1), d'environ 1% , se produisant à une température voisine de 100°C, il correspond à la vaporisation de l'eau d'humidité résiduelle de l'échantillon,

- une deuxième perte de masse (S_2) d'environ 12,5 % qui apparaît dans le domaine 500-600°C. Elle est due au départ de l'eau de constitution de la kaolinite, au-dessus de cette température on obtient du métakaolin amorphe comme le montre la figure III.2,

- au delà de 800°C (S_3) la masse de l'échantillon reste pratiquement constante.

Les pertes de masse observées sont à relier aux effets thermiques observés en analyse thermique différentielle. La courbe ATD présente en effet deux crochets endothermiques, l'un (P_1) dont le maxima se situe à 115°C doit être associé au départ de l'eau d'humidité, l'autre, avec un maxima situé à 615°C (P_2), correspond au départ de l'eau de constitution. Outre ces deux crochets endothermiques la courbe ATD présente deux effets exothermiques (P_3 et P_4) qui ne sont associés à aucune variation de masse. Le premier (P_3) correspond, suivant les auteurs^[17,32,49,78], à la formation de germes de mullite 2/1 ou à la formation d'une solution solide spinelle/alumine γ . Traditionnellement cette transition correspond à la formation de la promullite^[137]. Le deuxième crochet exothermique (P_4) situé vers 1250 °C correspond quant à lui à la cristallisation de la mullite à partir de la promullite amorphe.

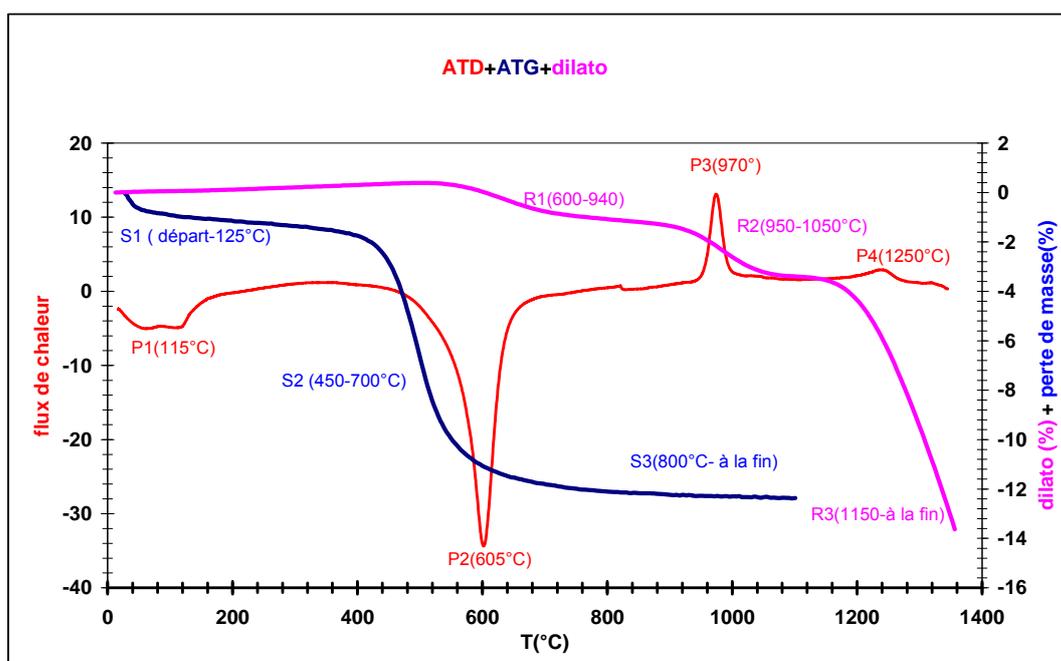


Figure III.5 : Évolution thermique du kaolin (vitesse de chauffe : 10°C/min).

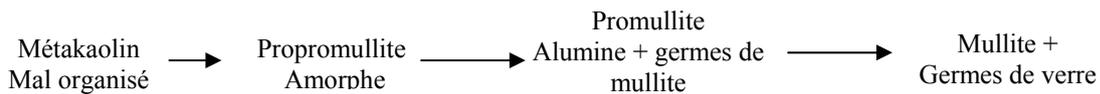
A ces effets sont liées les variations dimensionnelles observées par analyse dilatométrique :

- le départ de l'eau de constitution se traduit par un premier retrait (R_1) se situant vers 600°C,

- à la formation de la promullite correspond un second retrait de pente plus accentuée, observable entre 950°C et 1050°C constituant le préambule à l'effet exothermique observé à 1250 °C,

- le dernier retrait (R_3) se situant à partir de 1150°C marque le début de la cristallisation de la mullite et de la densification de l'échantillon.

Au cours du traitement thermique, on assisterait donc à une suite de transformations allant du métakaolin à la mullite en passant par un état amorphe^[137].



Par analyse DRX, après traitement thermique à 1400°C, l'échantillon de kaolin présente, comme seules phases détectables (fig. III.6), la mullite ($\approx 92\%$ en masse) formée à partir de la kaolinite et la cristobalite ($\approx 8\%$ en masse) résultant de la transformation du quartz excédentaire (par rapport à la formule de la mullite) en cristobalite^[138].

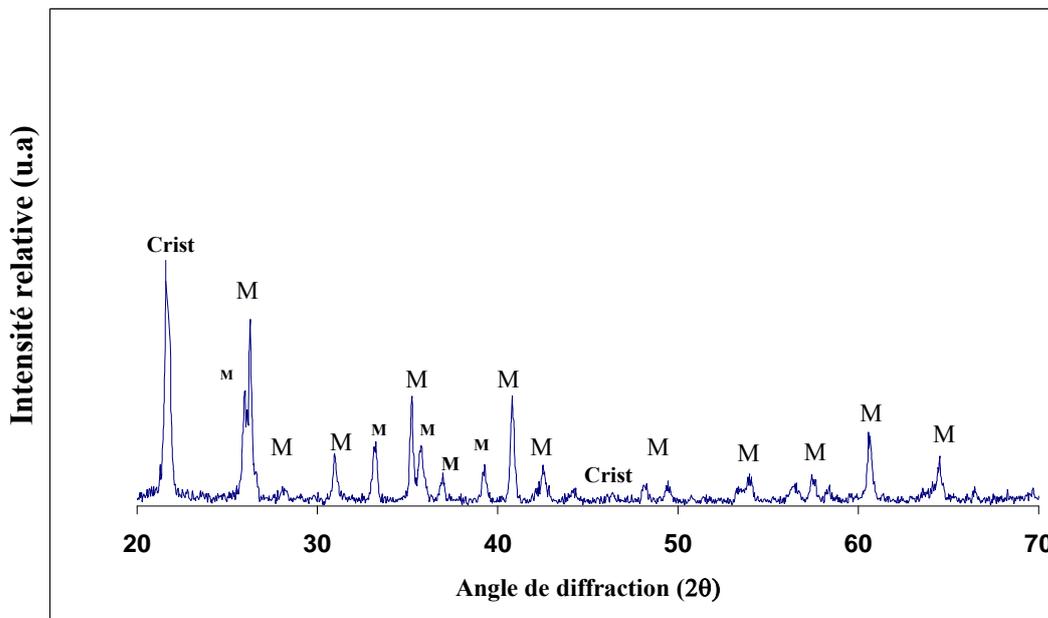


Figure III.6 : Diagramme de diffraction X d'un échantillon de kaolin après traitement thermique à 1400 °C (M = mullite, Crist = cristobalite).

III.2. Poudres métalliques

III.2.1. Poudres d'aluminium

Les poudres d'aluminium utilisées pour cette étude proviennent de la société CERAC, leur pureté est de 99%. Afin de juger de l'influence de la granulométrie nous avons utilisé deux poudres désignées par Al₁ et Al₂ dont l'analyse granulométrique est reportée figure III.7 et dont les principales caractéristiques sont fournies tableau III.6.

Caractéristiques des poudres	Al ₁	Al ₂
Granulométrie donnée par le fournisseur	< 5 µm	< 45 µm
Densité (g/cm ³)	2,7	2,7
Diamètre moyen (D ₅₀ en µm)	4,8	35

Tableau III.6 : Caractéristiques des poudres d'aluminium utilisées.

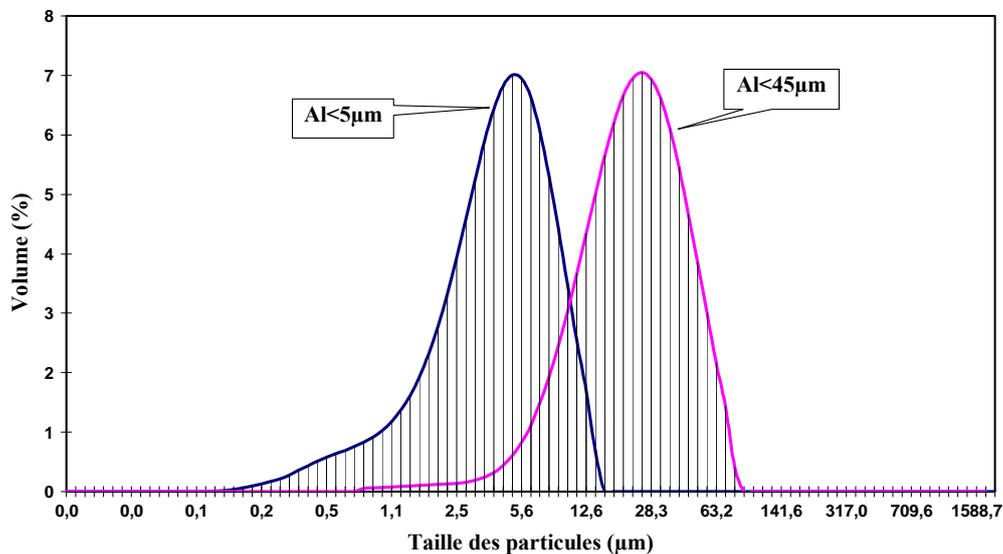


Figure III.7: Distribution granulométrique des lots de poudres d'aluminium utilisées.

Par observations au microscope électronique à balayage on peut constater (figures III.8a et 9b) que, outre leur distribution granulométrique, les deux poudres ont un aspect morphologique totalement différent (Fig. III.8) :

- La première poudre (Al₁) présente des grains sphériques, lisses et non agglomérés

dont les diamètres varient de 2 à 5 μ m.

- La seconde (Al_2) est constituée de grains lisses, allongés, plus ou moins agglomérés dont les dimensions varient de 15 à 45 μ m.

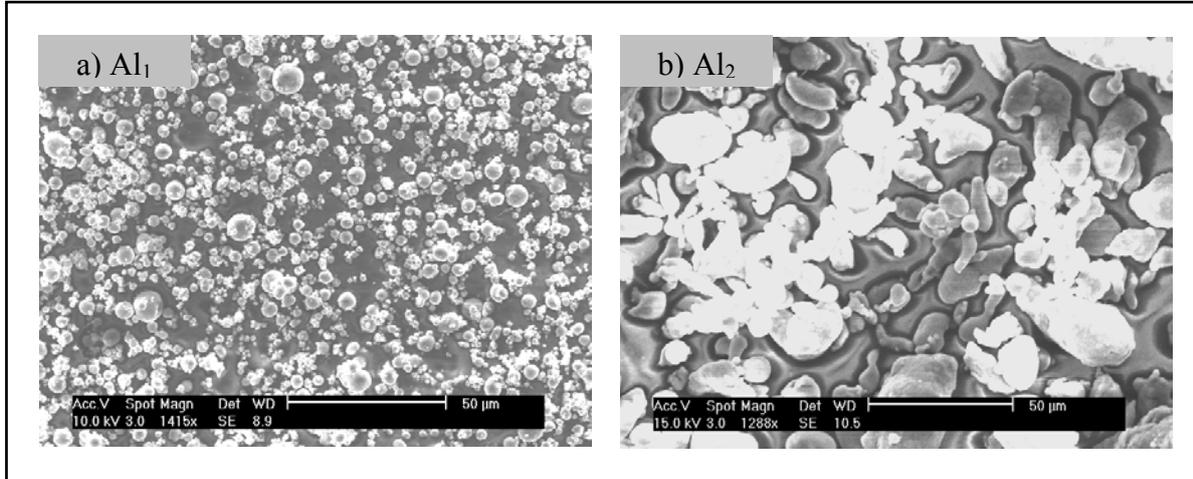


Figure III.8 : Micrographies MEB des poudres d'aluminium (a) poudre Al_1 $\varnothing < 5\mu m$ et (b) poudre Al_2 $\varnothing < 45\mu m$ (SE= électrons secondaires).

Le comportement thermique de la poudre d'aluminium ($Al_2 < 45 \mu m$) a été suivi, sous air, par TG et ATD (fig. III.9). Les résultats mettent en évidence plusieurs zones :

- dans un premier temps, à partir d'environ 600°C une oxydation à l'état solide qui se poursuit jusqu'au point de fusion de l'aluminium (660°C),
- puis, au dessus de son point de fusion, une oxydation à l'état liquide jusqu'à environ à 1030°C, comme il a été précédemment observé par T. Ebadzadeh^[104]
- une post-oxydation, à l'état liquide au-dessus de 1200°C.

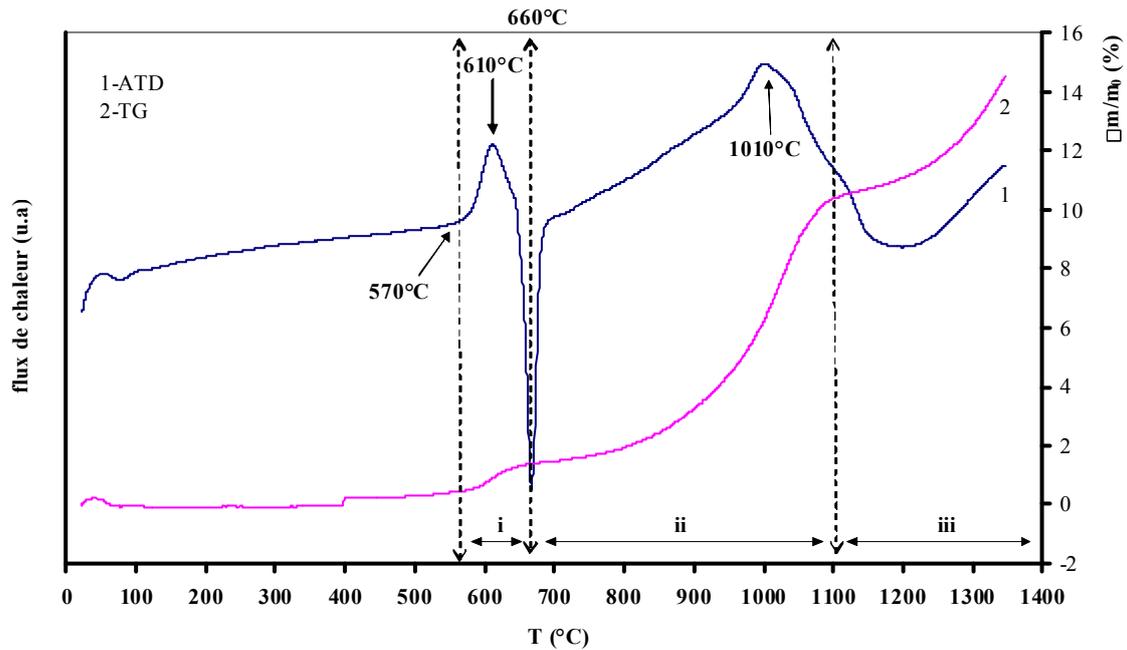
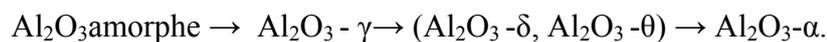


Figure III.9 : Évolution thermique de la poudre d'Aluminium (vitesse de chauffe 10°C/min).

Tous ces phénomènes sont été associés à un gain de masse entre 570°C et 1400°C présentant des accélérations dans chaque domaine. Trunov et al ^[139,140] expliquent ces diverses étapes de l'oxydation de l'aluminium par les transformations polymorphiques de phase qui se produisent à l'intérieur du film d'oxyde d'aluminium : les grains de la poudre d'aluminium sont naturellement revêtus d'une couche d'alumine amorphe qui reste plus stable que les phases de l'alumine cristallisée tant que son épaisseur ne dépasse pas une valeur critique. Au cours du chauffage, l'alumine amorphe cristallise successivement en Al₂O₃-γ puis en Al₂O₃-α au dessus de 1000°C. Cette dernière transformation (alumine γ → alumine α) aurait lieu par l'intermédiaire d'alumines de transition (Al₂O₃-δ puis Al₂O₃-θ). Avec la température, la succession des transformations du film d'alumine peut être résumée par l'enchaînement suivant :



Dans cette étude, nous n'avons observé ni la phase δ ni la phase θ lors des analyses par diffraction X des produits obtenus lors des différents traitements thermiques. Au cours de l'oxydation en phase solide on peut considérer que des microfissures sont générées dans la couche d'alumine amorphe à cause de la différence existant entre les coefficients de dilatation thermique de l'aluminium solide ($\alpha = 25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et de l'alumine amorphe ($\alpha = 8,3 \times 10^{-6}$

K⁻¹). Après la fusion de l'aluminium (660°C), la dilatation en volume de l'aluminium liquide est beaucoup plus élevée ($\Delta V = + 6,26\%$)^[141] que celle de l'aluminium solide et les fissures créées dans la couche d'alumine accélèrent l'oxydation. Lors de la cristallisation de l'alumine amorphe en Al₂O₃- γ , son volume spécifique étant inférieur à celui de l'alumine amorphe la fissuration de la couche d'oxyde s'accroît et augmente ainsi le taux d'oxydation jusqu'à 1000°C. Au-dessus de cette température, le taux d'oxydation ralentit lorsque la transformation de phase Al₂O₃- $\gamma \rightarrow$ Al₂O₃- α a lieu car l'alumine- α étant plus compacte que l'alumine- γ elle va pouvoir jouer le rôle de barrière de diffusion et la vitesse d'oxydation de l'aluminium va se trouver ralentie. Avec l'augmentation de la température la diffusion de l'oxygène vers l'aluminium augmente et la vitesse d'oxydation connaît une nouvelle accélération.

III.2.2. Poudres de magnésium

Les poudres de magnésium utilisées proviennent de deux fournisseurs, VWR et Alfa Aesar, leurs puretés, leurs granulométries et leurs caractéristiques sont données au tableau III.7. La figure III.10 montre leurs distributions granulométriques.

Caractéristiques des poudres	Mg ₁	Mg ₂
Fournisseur	Alfa Aesar	VWR
Pureté	98 %	99,8 %
Granulométrie fournisseur	< 45 μm	< 250 μm
Densité (g/cm ³)	1,8	1,8
Surface spécifique (m ² /g)	0,671	0,258
Diamètre moyen (D ₅₀ en μm)	34,7	156,1

Tableau III.7 : Caractéristiques des poudres de magnésium utilisées.

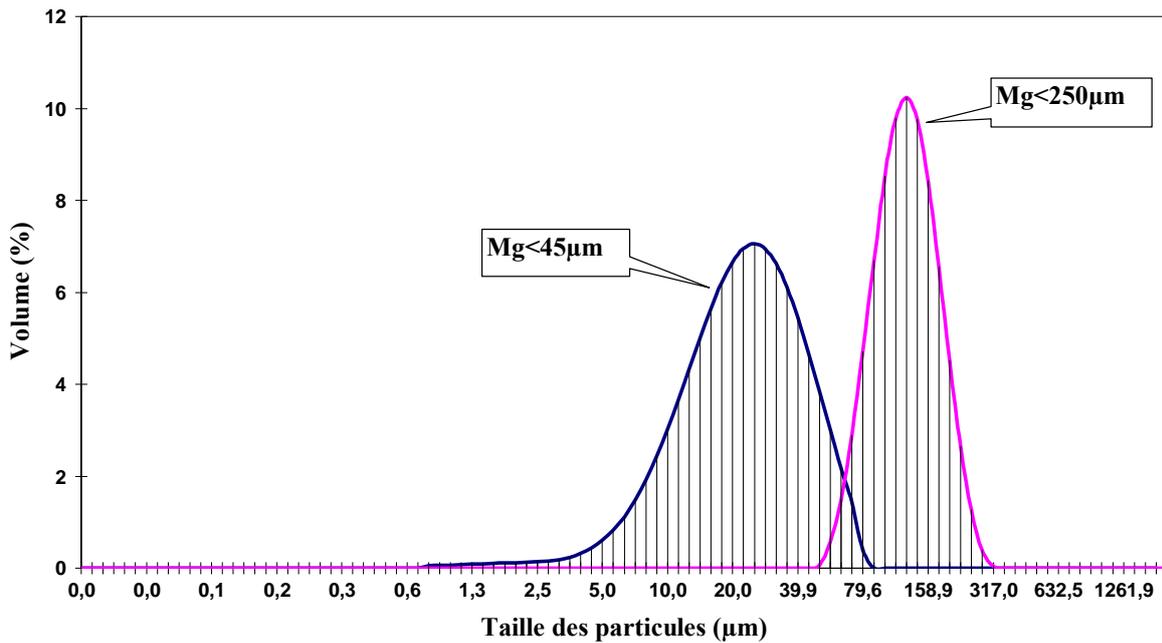


Figure III.10: Distributions granulométriques des poudres de magnésium.

Des observations en microscopie électronique à balayage (fig. III.11 a et b) montrent que

- La poudre Mg₁ (fig. III.11a) présente des grains de forme allongée, de taille estimée entre 25 et 45 µm.
- La poudre Mg₂ (figure III.11b) présente, quant à elle, des grains plus ou moins allongés dont la taille se situe vers 150 µm.

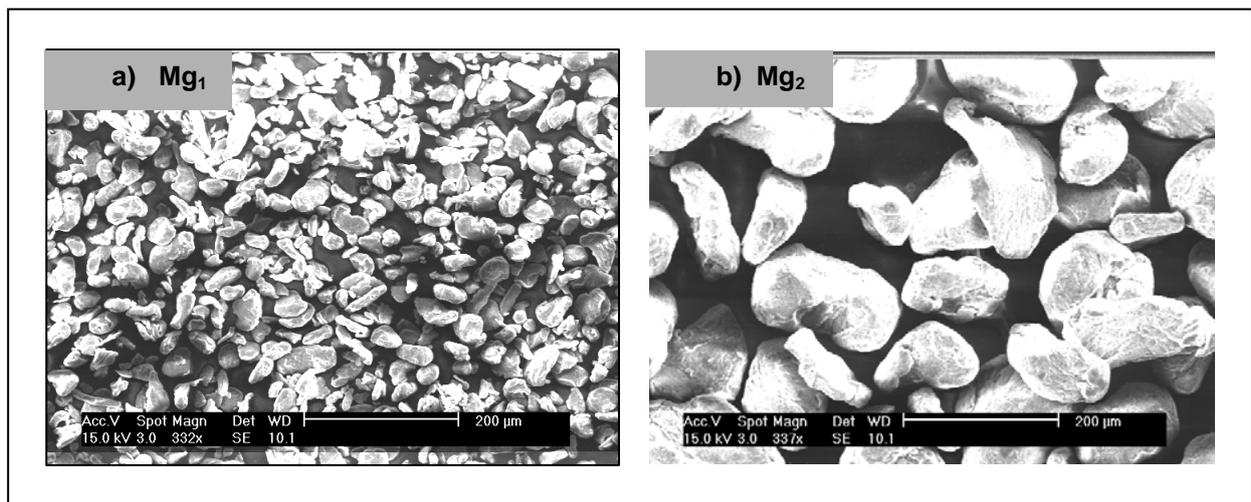


Figure III.11: Micrographies MEB des poudres de magnésium (a) poudre Mg₁ $\varnothing < 45\mu\text{m}$ et (b) poudre Mg₂ $\varnothing < 250\mu\text{m}$ (SE= électrons secondaires).

L'oxydation du magnésium étant très exothermique nous avons suivi son comportement

thermique par ATD sur un mélange de kaolin calciné à 650°C contenant 3% de poudre de magnésium Mg_2 (fig. III.12). La courbe ATD présente essentiellement un seul pic exothermique très prononcé et très étroit localisé à 609°C.

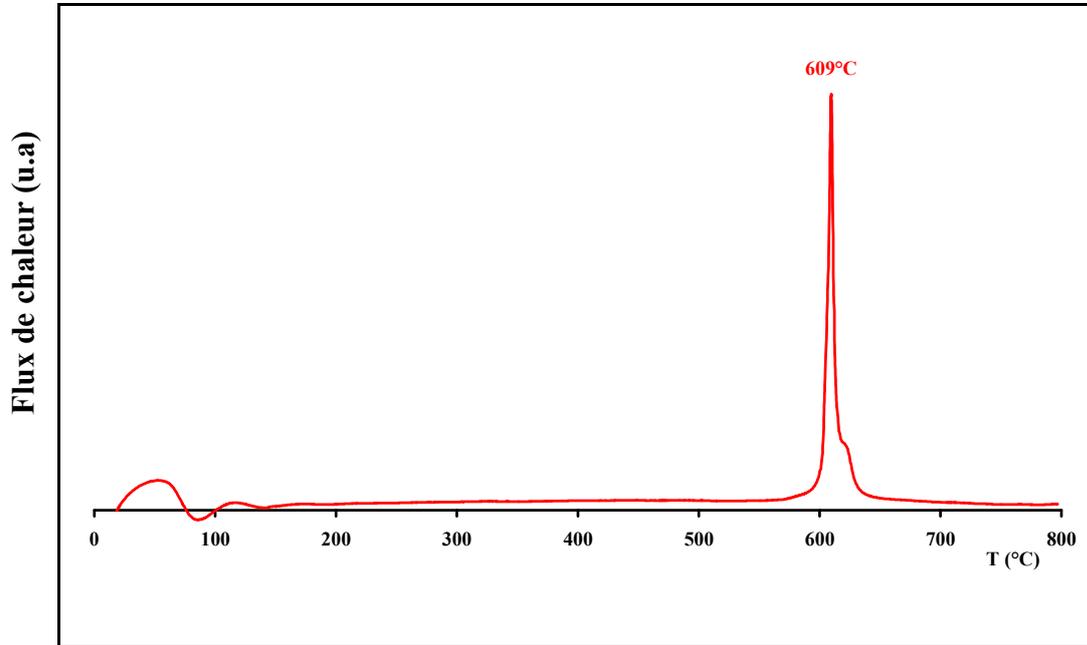


Figure III.12 : ATD d'un mélange de kaolin calciné à 650°C contenant 3% de poudre de magnésium Mg_2 (vitesse de chauffe : 10°C/min).

III.3. Conclusion

Dans le cadre de ce travail nous allons devoir mélanger des matériaux aux propriétés totalement différentes et nous devons envisager dans le chapitre suivant l'interaction de ces matériaux entre eux dans le mélange argile/poudre métallique.

CHAPITRE IV : Etude de la réactivité SHS des mélanges kaolinite-poudres métalliques

Afin d'élaborer de la mullite à basse température à partir de kaolin, il a été décidé d'ajouter de l'aluminium sous forme de poudre dans le but d'utiliser l'énergie développée par l'oxydation de l'aluminium pour initier la synthèse par le procédé SHS.

Le traitement thermique à haute température du kaolin conduisant à la formation de mullite, il est nécessaire d'étudier l'influence de l'addition d'aluminium au kaolin sur sa transformation en mullite.

L'aluminium métallique étant toujours recouvert d'une pellicule protectrice d'alumine, nous avons également étudié l'influence d'ajouts de magnésium (1% et 3%) dans le but d'accélérer son oxydation et de favoriser la formation de la mullite^[15,48,50,51].

IV.1. Préparation des mélanges

Trois mélanges de poudre, dont les compositions sont données au (tableau IV.1), ont été effectués à partir des poudres de kaolin, d'aluminium Al_2 ($\varnothing < 45\mu m$) et de magnésium Mg_2 ($\varnothing < 250\mu m$).

Lot	kaolin (g)	Al_2 (g)	Mg_2 (g)	Mg_2 (%)
A	44,75	5,25	0	0
B	44,25	5,25	0,5	1
C	43,25	5,25	1,5	3

Tableau IV.1 : Composition des différents mélanges (% massique).

La réalisation des mélanges est effectuée, en présence d'éthanol, dans un broyeur planétaire FRITSCH (pulverisette 6) à la vitesse de 280 tours/min pendant deux heures avec des billes d'alumine de tailles et de masse différentes dont les caractéristiques sont données au tableau IV.2.

Dimension moyenne (mm)	2	15	20
Masse moyenne (g)	2	6	16
Nombre de boulets	6	4	2

Tableau IV.2 : Caractéristiques des boulets utilisées au cours du broyage.

La charge totale du broyeur est constituée, en masse, de 1/3 de poudre, 1/3 de boulets et 1/3 d'éthanol. Après broyage la barbotine obtenue est séchée à l'étuve pendant 24h à 100°C.

IV. 2. Comportement thermique et évolution structurale des différents mélanges

Le comportement thermique des différents mélanges a été suivi par ATD et TG sous air, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de l'ajout de poudre d'aluminium métallique à l'argile (mélange A) puis celle d'un ajout de 1% et de 3% de poudre de magnésium (mélanges B et C).

IV.2. 1. Mélanges sans magnésium

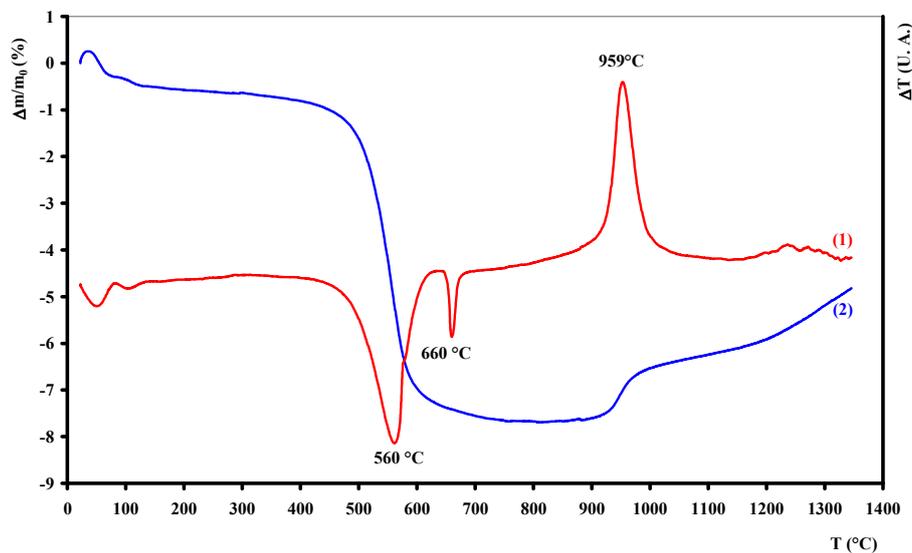


Figure IV.1 : Evolution thermique du mélange Kaolinite /Aluminium 10,5% en masse. 1) courbe ATD ; 2) courbe TG (vitesse de chauffe : 10°C/min).

La figure IV.1 présente l'évolution thermique du mélange A (kaolinite/10,5% en masse de poudre d'aluminium). Par rapport au comportement thermique de l'argile pure (ch. III, fig. III.5) nous pouvons constater que l'addition de poudre d'aluminium apporte de grandes modifications :

- l'oxydation de l'aluminium, exothermique, qui commence vers 600°C, favorise la déhydroxylation de l'argile. Le crochet endothermique de celle-ci est en effet déplacé de 602°C, pour l'argile pure, à 560°C.

- la perte de masse associée qui était de 12,5% pour l'argile pure est réduite à environ 10% en masse.

- la fusion de l'aluminium se produit normalement à 660°C.

- la transformation du métakaolin, qui se produisait à 974°C, est maintenant avancée à 959°C. Cet effet exothermique est associé à un gain de masse significatif qui doit être attribué à l'augmentation du taux d'oxydation de l'aluminium.

Afin de suivre l'évolution des phases cristallines, des échantillons pastillés ont été portés à des températures comprises entre 800 et 1400°C puis trempés à l'air, à la température ambiante (fig.IV.2).

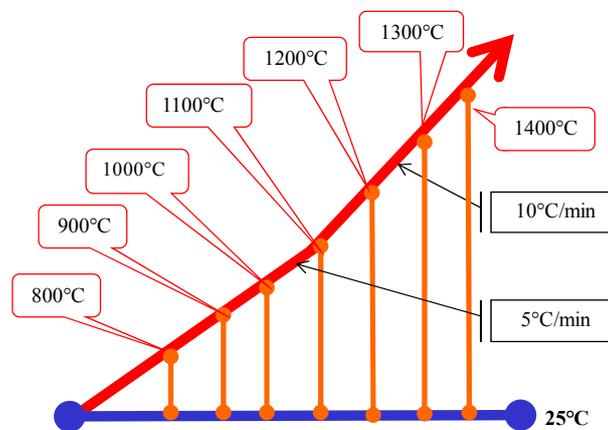


Figure. IV.2 Cycles thermiques utilisé pour l'étude de l'évolution structurale par trempe sous air

Après broyage, ils ont été soumis à une analyse par diffraction des rayons X (Fig. IV.3) et la composition cristallographique pondérale (tableau IV.3) a été estimée à l'aide du logiciel Eva Siemens. Même si les valeurs données par ce logiciel ne sont qu'approximatives elles permettent toutefois de suivre l'évolution thermique des phases constituant les échantillons.

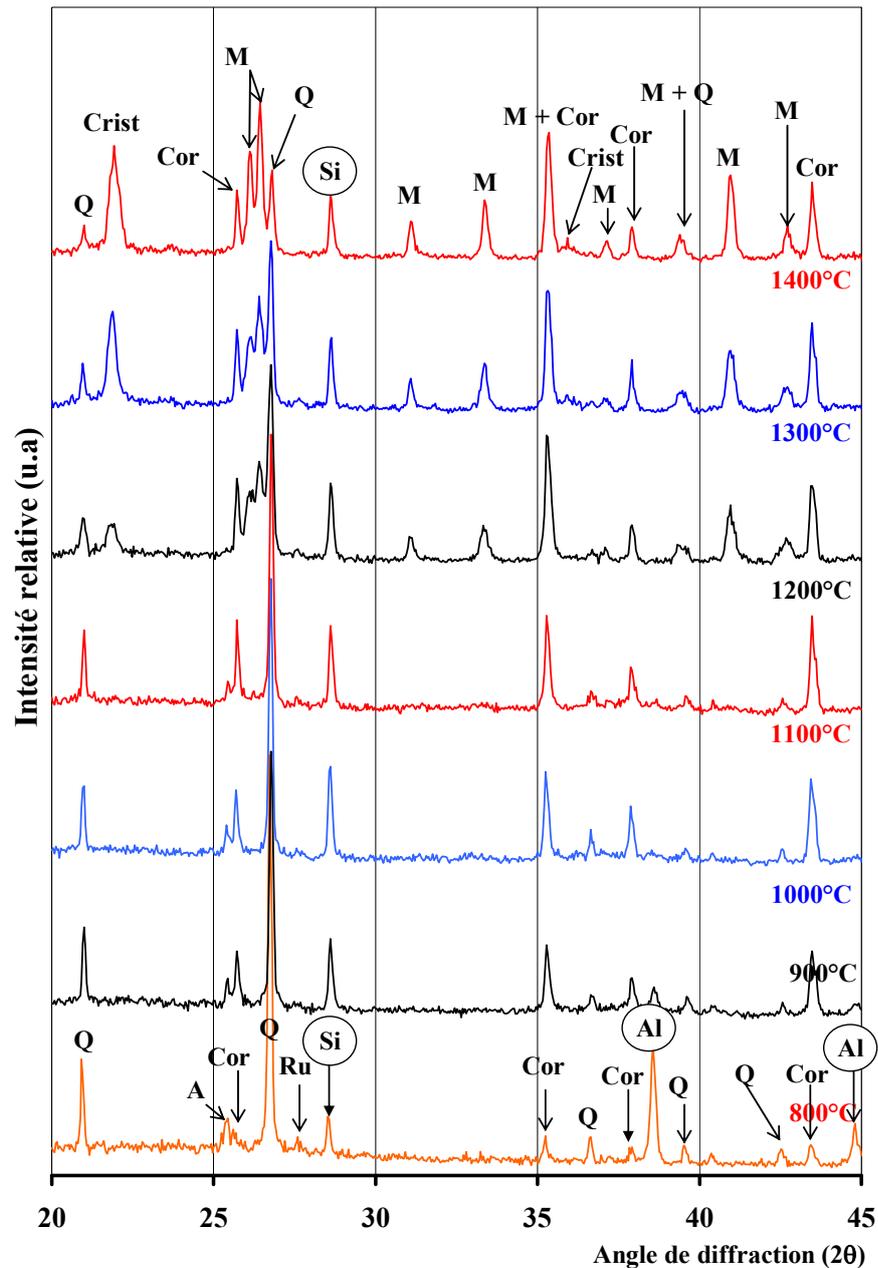


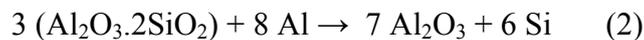
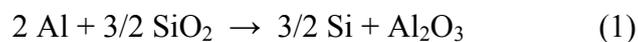
Figure IV3 : Diagrammes de diffraction X d'échantillons du mélange argile/Al 10,5% après traitement thermique à différentes températures et trempé à l'ambiante (Q = quartz, Al = aluminium, A = anatase, Ru = rutile, Si = silicium, Cor = corindon, Crist = cristobalite, M = mullite)

Phases	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
Quartz	63	57	49	45	25	16	13
Silicium	5	7	9	8	5	5	4
Aluminium	11	4	2	-	-	-	-
Al ₂ O ₃ -α	12	26	35	32	35	33	30
Mullite	-	-	-	10	31	38	46
Cristobalite	-	-	-	-	3	5	7
anatase	4	4	3	3	-	-	-
Rutile	4	3	2	2	1	1	-

Tableau IV.3 : Évolution cristallographique du mélange argile/aluminium en fonction de la température de traitement (les valeurs données sont exprimées en % pondéraux).

Les résultats montrent qu'il y a :

1 - précipitation de silicium (visible dès 800°C) provenant de la réduction de la silice contenue dans l'argile par l'aluminium suivant l'une ou l'autre des réactions :



selon que l'aluminium réagit avec le quartz libre ou la silice contenue dans la kaolinite. La réaction (1) devrait générer une alumine de transition tandis que la réaction (2) pourrait être à l'origine de l'alumine α visible au dessous de 1000°C. Ces résultats peuvent paraître surprenants car dans ce domaine de température ce sont normalement les aluminés de transition qui se forment, la phase corindon n'étant stable qu'à des températures plus élevées (>1200°C).

2 - oxydation ultérieure du silicium conduisant par la suite à la formation de mullite visible à 1200°C.



3 - oxydation de l'aluminium à partir de 570°C, comme on l'a noté précédemment (ch. III, fig. II.10), jusqu'à 1000°C avec formation d'alumine de transition.

4 - présence jusqu'à 1400°C du quartz qui disparaît progressivement au profit de la cristobalite qui se forme à partir de 1200°C.



5 - augmentation de la quantité d'alumine- α jusqu'à 1200°C. Au dessus de cette température la mullite commence à se former et l'alumine- α disparaît progressivement.



6 - transformation en rutile de l'oxyde de titane initialement présent dans l'argile sous la phase anatase. Le rutile disparaît ensuite avec la formation de la mullite.

IV.2.2 Mélanges avec magnésium

IV.2.2.1. Sans aluminium

Le comportement thermique d'un mélange de kaolin et de 3% de poudre de magnésium, en l'absence d'aluminium, (fig. IV.4) montre que, à la différence de celle de l'aluminium, l'oxydation du magnésium est très rapide et brutale. Elle débute vers 616°C et se traduit par un pic fortement exothermique dont le maximum se situe vers 631°C.

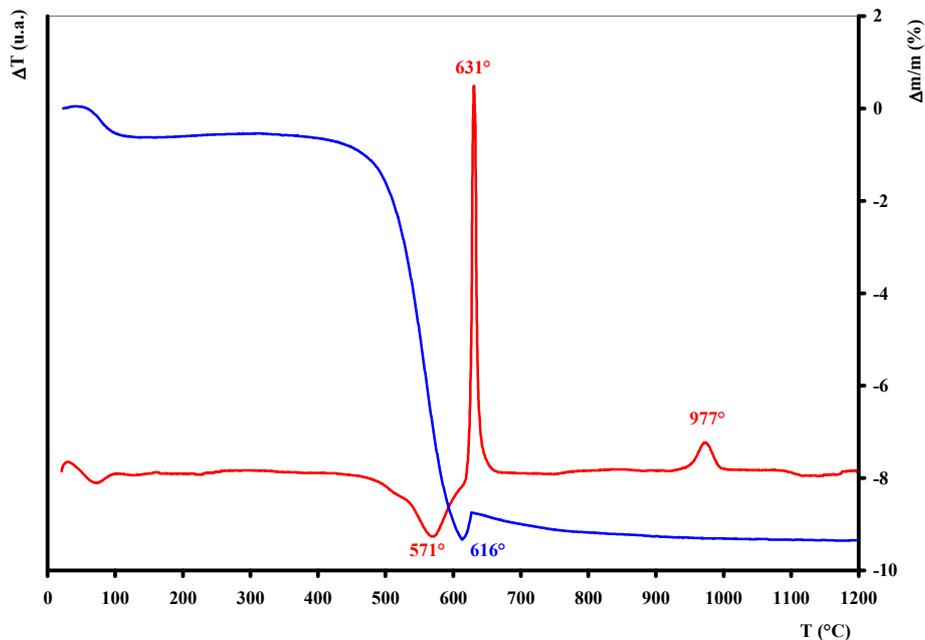


Figure IV.4 : Evolution thermique dans l'air du mélange kaolinite /magnésium-3% en masse ; 1) courbe ATD ; 2) courbe TG (vitesse de chauffe 10°C/min).

IV.2.2.2. Influence l'addition de magnésium au mélange argile/Al

Sous air, l'addition de magnésium à un mélange de kaolin et de poudre d'aluminium modifie radicalement les phénomènes thermiques se produisant lors de l'élévation en température d'un mélange kaolinite/aluminium (fig. IV.5.A). On peut noter (fig. IV.5.B et C) que l'oxydation du magnésium se traduit par un effet exothermique ($\approx 629^\circ\text{C}$) d'autant plus marqué que la teneur en magnésium est élevée. L'oxydation de l'aluminium est visible aux environs de 960°C , après le point de fusion de l'aluminium, toujours situé à $660 \pm 1^\circ\text{C}$. Le pic exothermique localisé approximativement vers 1240°C pour l'argile pure et se rapportant à la cristallisation de la mullite disparaît complètement sur la courbe (C), sans doute à cause de son amplitude très faible.

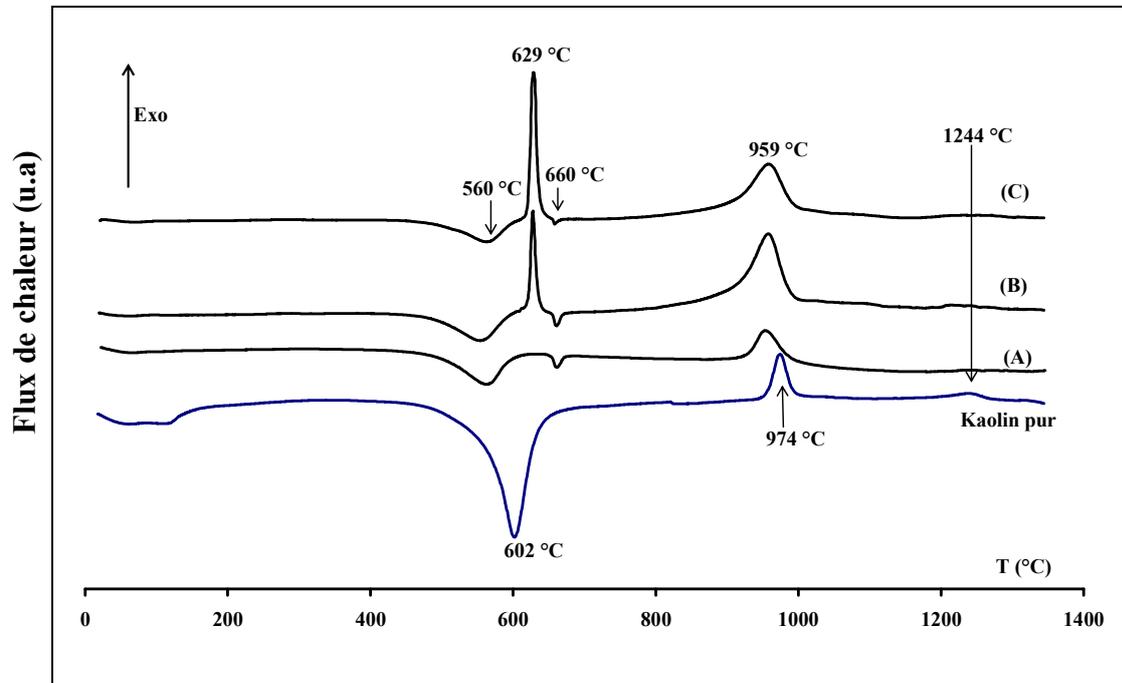
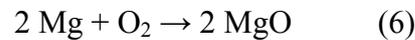


Figure IV.5 : Courbes ATD obtenues dans l'air, avec le kaolin pur et les mélanges A (Al : 10,5% - Mg : 0%), B (Al : 10,5% - Mg : 1%) et C (Al : 10,5% - Mg : 3% (vitesse de chauffe $10^\circ\text{C}/\text{min}$)).

Si l'on considère les enthalpies de formation de chaque oxyde ($\Delta H_{\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -1675.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta H_{\text{Mg}/\text{MgO}}^0 = -601.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[141]), il est étonnant d'avoir un effet thermique plus marqué pour le magnésium que pour l'aluminium. Cette 'anomalie' peut s'expliquer par les valeurs des coefficients de Pilling et Bedworth^[142,143] relatifs à la

formation de chacun des oxydes à partir du métal soit $\Delta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,286$ et $\Delta_{\text{MgO}} = 0,806$. Ainsi, en raison de son $\Delta > 1$, l'alumine peut jouer le rôle d'une barrière de diffusion pour l'oxygène pendant l'oxydation de l'aluminium et de ce fait ralentir la vitesse de réaction. L'oxydation de l'aluminium est très lente après la formation de la mince couche d' Al_2O_3 amorphe. La magnésie, au contraire avec un $\Delta < 1$ ne peut pas jouer ce rôle, la réaction d'oxydation du magnésium est très rapide, l'avancement étant uniquement contrôlé par la réaction à l'interface gaz/métal. Dans le cas du magnésium l'oxydation est totale et a lieu avant le point de fusion du magnésium ($T_f = 651^\circ\text{C}$), les particules métalliques s'oxydent en un temps très court, comme dans le cas d'une réaction explosive.

On peut noter que de la même façon que l'aluminium, le magnésium peut réagir soit avec l'oxygène de l'atmosphère ambiante :



soit avec la silice libre ou contenue dans la kaolinite pour donner de la magnésie et du silicium suivant la réaction :



IV.2.2.3. Evolution dimensionnelle en fonction de la température

Les analyses dilatométriques (fig. IV.6) indiquent que le frittage commence vers 1200°C pour l'échantillon d'argile contenant 10,5 % en masse d'aluminium (courbe b). Toutefois le retrait observé dans ce cas est plus faible que celui noté avec l'argile seule (courbe a), les valeurs respectives obtenues sont de 11 et 18% pour un traitement thermique allant jusqu'à 1350°C . Les courbes obtenues avec des échantillons correspondant aux mélanges contenant 1% (non représentée sur la figure) et 3% de poudre de magnésium sont identiques. La présence de magnésium (fig. IV.6 courbe c) diminue encore le retrait qui passe à 5 %.

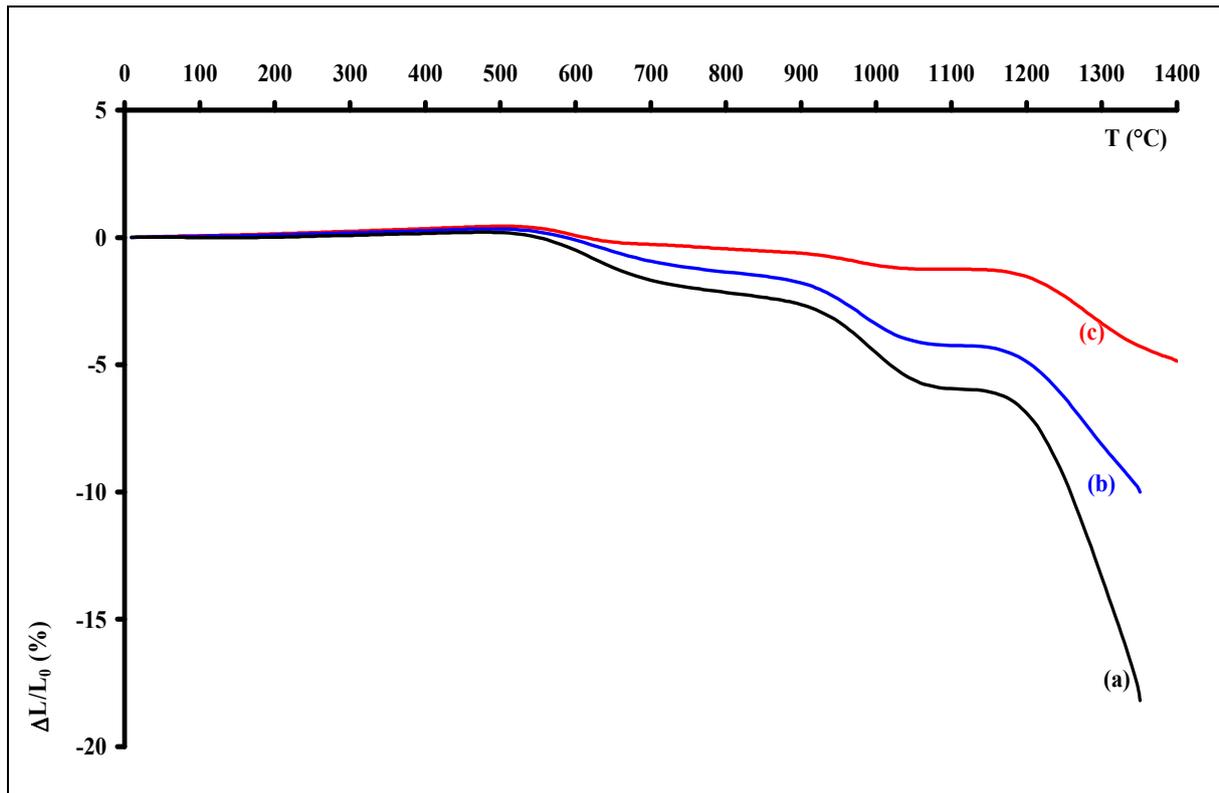


Figure IV.6: Analyses dilatométriques sous air : a) de l'argile brute; b) de l'argile brute + 10,5 % d'Al; c) de l'argile brute + 10,5% d'Al + 3 % de Mg (vitesse de chauffe 10°C/min).

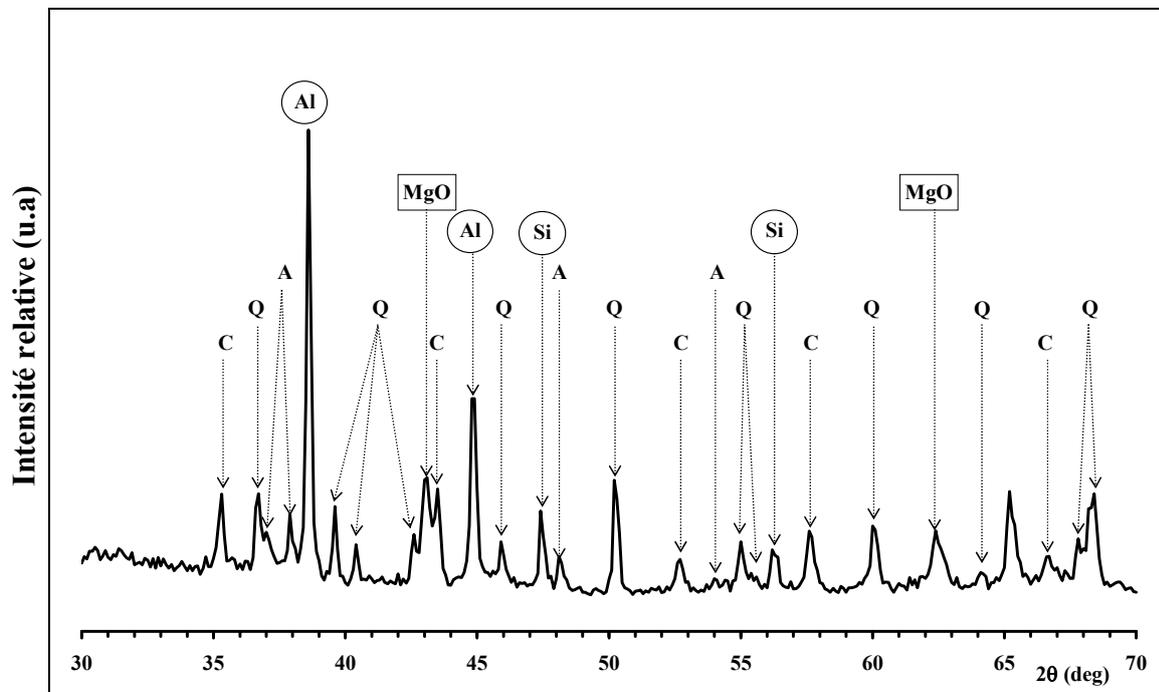


Figure IV.7 : Diagramme de diffraction X d'un échantillon correspondant au mélange C après traitement thermique à 800°C et trempe à la température ambiante.

IV.2.2.4. Influence de l'addition de 3% de magnésium sur l'évolution structurale

En effectuant des trempes dans l'air à différentes températures sur des compositions correspondant au mélange C (kaolinite/10,5 % d'aluminium/3% de magnésium métallique) nous avons effectivement observé, dans le domaine 800-1000°C, la formation de magnésie par diffraction des rayons X (fig. IV.7) en plus des réactions déjà observées à $T < 1200^{\circ}\text{C}$ pour les mélanges sans magnésium.

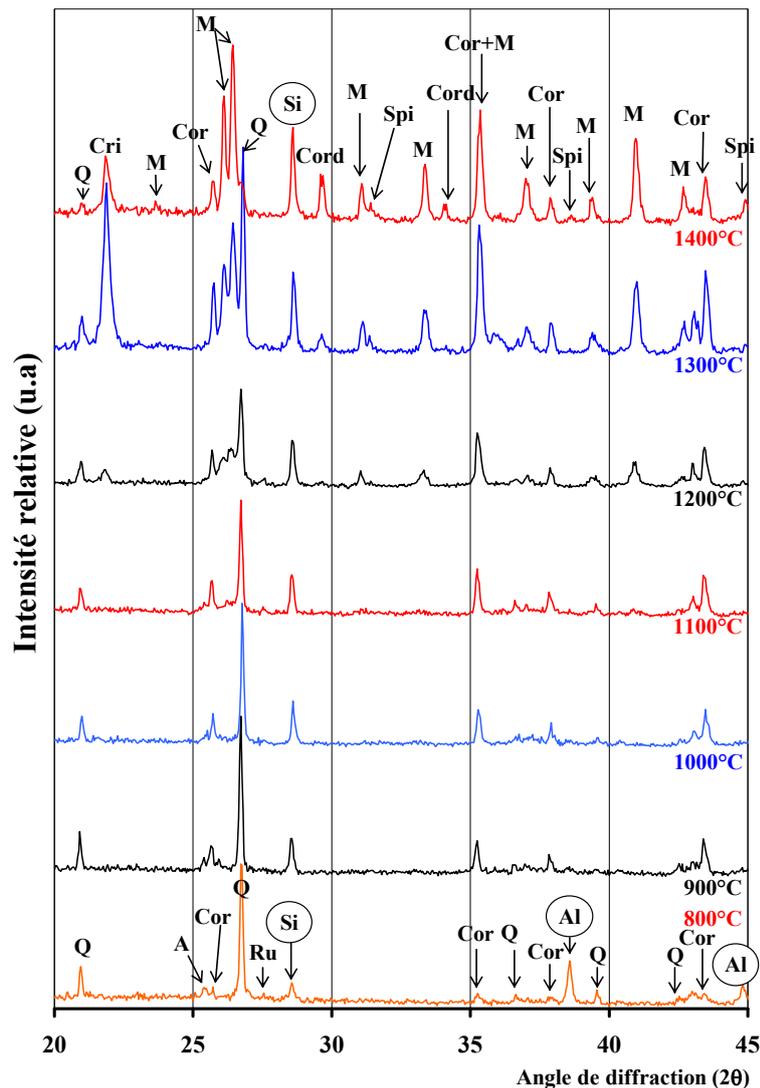
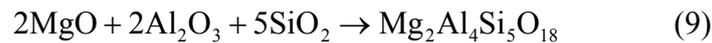


Figure IV.8 : Diagrammes de diffraction X d'échantillons du mélange argile/Al 10,5%/Mg 3% après traitement thermique sous air à différentes températures et trempe à l'ambiante (Q = quartz, Al = aluminium, A = anatase, Ru = rutile, Si = silicium, Co = corindon, Cri = cristobalite, M = mullite, Spi = spinel, Cord = cordiérite).

De la même façon, en plus des réactions identifiées dans les mélanges sans magnésium à plus haute température, on observe (fig. IV.8 et tableau IV.4) la transformation progressive de l'oxyde de magnésium précédemment formé, en spinelle par réaction avec l'alumine selon :



et à plus haute température en cordiérite suivant :



Phases	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
Quartz	57	54	53	38	22	12	11
Silicium	6	7	7	7	6	5	4
Aluminium	10	2	1	-	-	-	-
Al ₂ O ₃ -α	18	26	30	34	28	19	11
Mullite	-	-	-	14	33	48	59
MgO	4	4	3	-	-	-	-
Spinel	-	-	-	-	3	5	5
Cordiérite	-	-	-	-	4	5	8
Cristobalite	-	-	-	-	2	5	7
Anatase	5	4	3	2	-	-	-
Rutile	5	3	2	2	2	<1	-

Tableau IV.4: Évolution cristallographique du mélange argile/aluminium/magnésium en fonction de la température de traitement (les valeurs semi-quantitatives données sont exprimées en % pondéraux).

Les figures IV.9 et IV.10 résument l'évolution des principales phases obtenues sans (fig. IV.9) et avec (fig. IV.10) adjonction de poudre de magnésium. Elles montrent que l'addition de magnésium :

- diminue le pourcentage du quartz de plus de 60% à 57% visible à 800°C.
- ne modifie pas le taux d'alumine qui reste pratiquement constant (globalement 30%).
- favorise la formation de mullite qui, à 1400°C, passe de 46% à 60%.

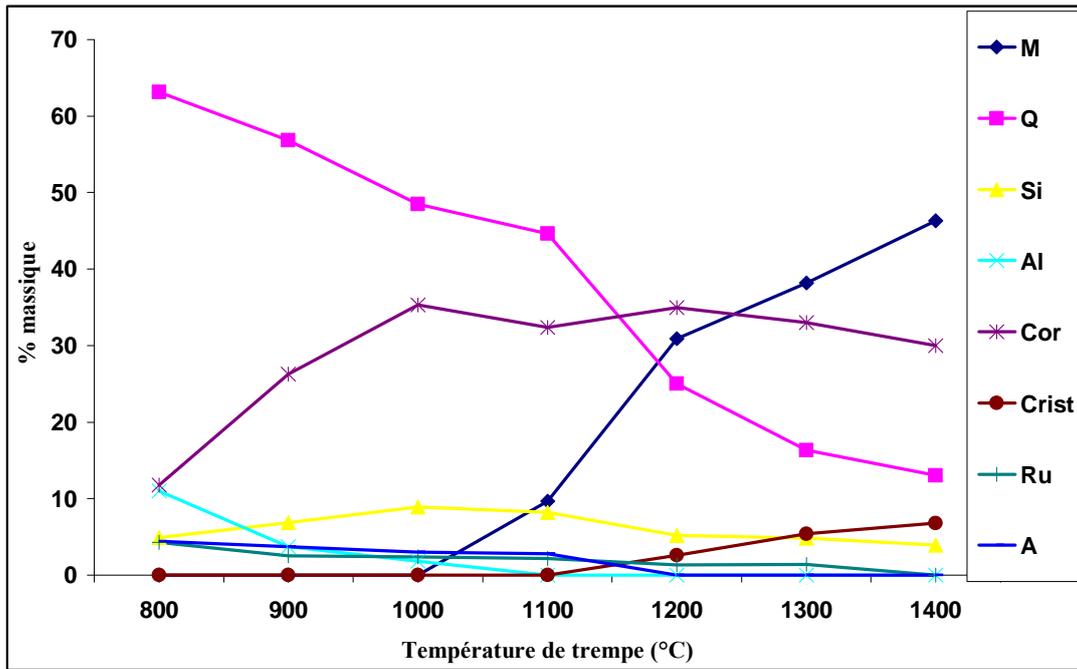


Figure IV.9 : Echantillon A ($Mg = 0\%$) ; évolution des différentes phases en fonction de la température ($M =$ Mullite, $Q =$ quartz, $Si =$ Silicium, $Al =$ Aluminium, $Cor =$ Corindon, $Crist =$ Cristobalite, $Ru =$ Rutile, $A =$ Anatase).

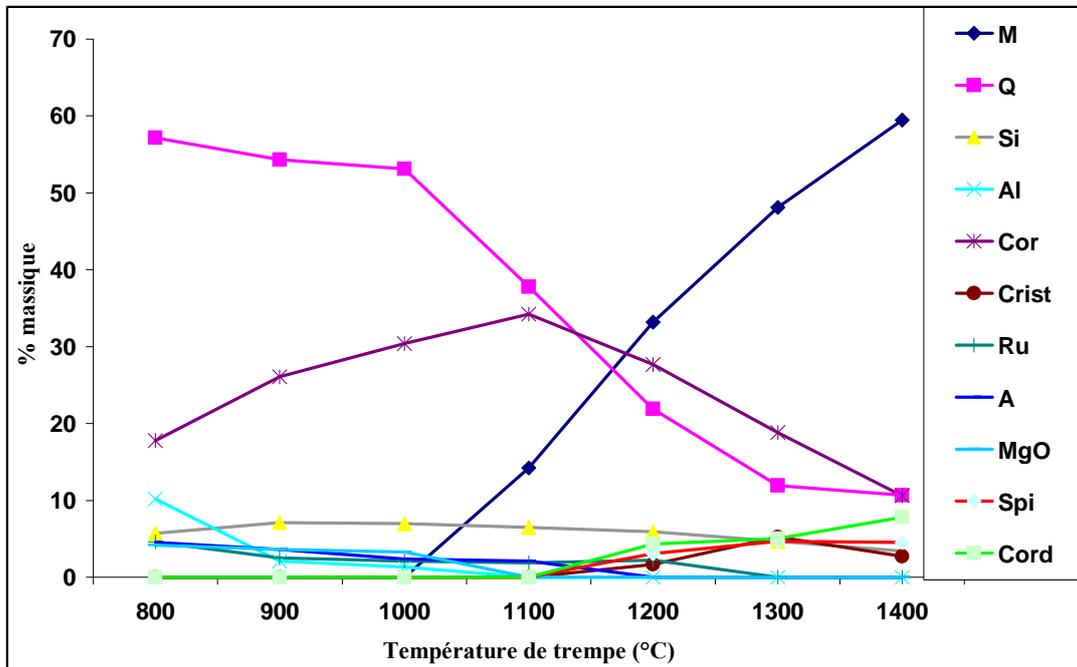


Figure IV.10 : Échantillon C ($Mg = 3\%$) ; évolution des différentes phases en fonction de la température ($M =$ mullite, $Q =$ quartz, $Si =$ silicium, $Al =$ aluminium, $Cor =$ corindon, $Crist =$ cristobalite, $Ru =$ rutile, $A =$ anatase, $Spi =$ spinelle, $Cord =$ cordiérite)

IV.3. Réactivité longue durée à haute température

Le frittage d'échantillons réalisés à partir des différents mélanges a été suivi sur des pastilles traitées à 1400 et 1550°C.

Des pastilles ont été préparées à partir des mélanges A, B et C et compactées soit par pressage uniaxial dans une matrice de diamètre 10 mm, soit par pressage isostatique à froid dans un moule souple cylindrique, en latex, de diamètre 10 mm. Dans chaque cas la pression appliquée est de 100 MPa, et les pastilles obtenues ont des densités en cru moyennes de 1,5 g/cm³.

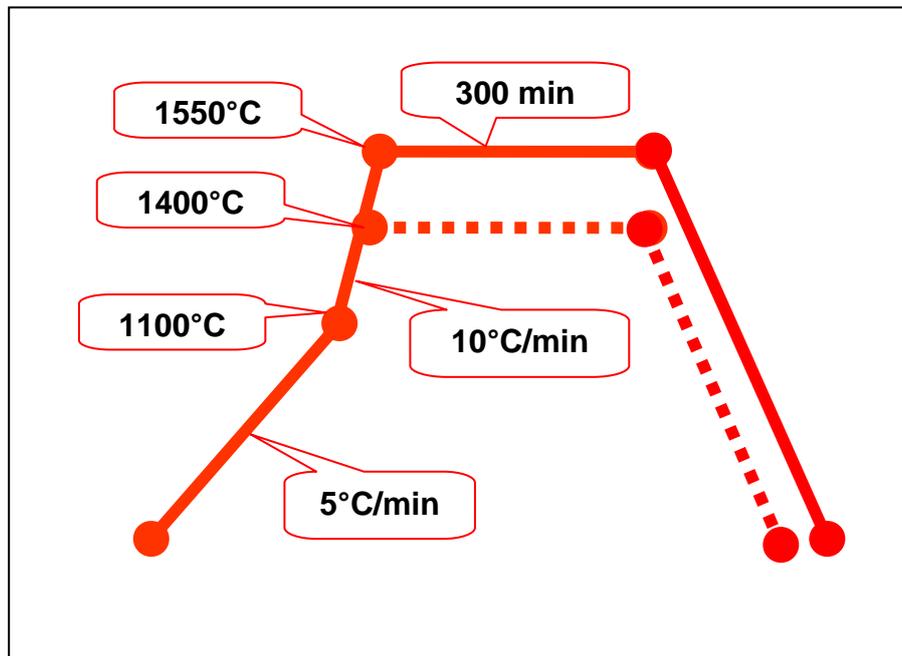


Figure IV.11: Cycle thermique utilisé pour le frittage des différents échantillons.

Ces pastilles ont été frittées sous air dans un four à moufle. Le cycle thermique (fig. IV.11) comprend une montée en température à la vitesse de 5°C/min jusqu'à 1100°C, puis de 10°C/min jusqu'à la température du palier 1400°C ou 1550°C, un maintien de 5h, enfin une descente libre jusqu'à la température ambiante.

Les analyses par diffraction des rayons X, sur des poudres issues des échantillons broyés obtenus après frittage réaction à 1550°C montrent (fig. IV.12), en accord avec la fiche JCPDS 15-0776, que la mullite est la seule phase cristalline présente. Par contre, à 1400°C, outre la mullite les échantillons contiennent du corindon et de la cristobalite.

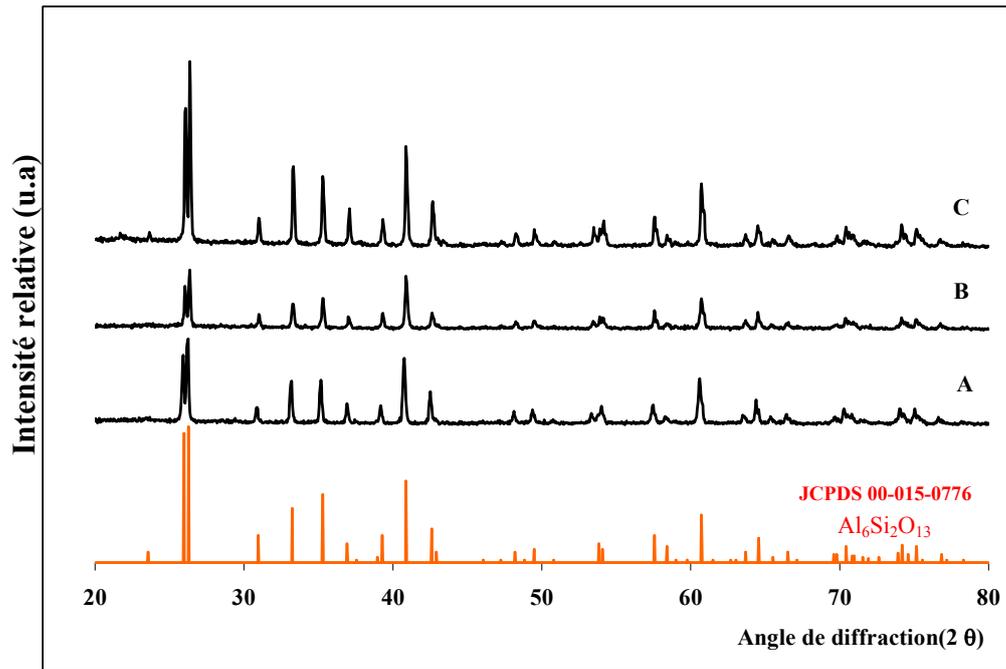


Figure IV.12: Diagrammes de diffraction X des différents échantillons préparés sous air à partir du mélange argile/aluminium 10,5% et d'ajouts de magnésium [A) Mg = 0% ; B) Mg = 1% ; C) Mg = 3%] frittés à 1550°C pendant 5h. Seuls les pics de diffraction de la mullite sont clairement visibles.

Lorsque seul l'aluminium est présent, les densités des pastilles obtenues après frittage à 1400 et 1500°C pendant 5 h (tableau IV.5) sont cohérentes avec les courbes dilatométriques. Les densités relatives obtenues sont faibles et n'atteignent au maximum que 76% de la densité théorique de la mullite ($d = 3,17$) pour les échantillons frittés à 1550°C. Des résultats similaires ont été obtenus par T. Ebadzadeh^[104] lors de l'élaboration de composites mullite-zircone à partir de zircon et de poudre d'aluminium.

Température de frittage	Pressage uniaxial		Pressage isostatique	
	1400°C	1550°C	1400°C	1550°C
Mélange A	2,40	2,05	2,44	2,37
Mélange B	2,24	1,78	2,20	2,08
Mélange C	2,07	1,24	2,18	1,50

Tableau IV. 5 : Densités des différents échantillons frittés sous air à 1400°C et 1550°C pendant 5 heures.

Un ajout de 3% de magnésium a pour effet de diminuer les valeurs des densités. De plus, la densité diminue lorsque la température de frittage augmente. Cependant, à 1400°C, les échantillons, étant constitués, outre de mullite, d'un peu de corindon ($d = 3,99$) et de cristobalite ($d = 2,33$), il est difficile de comparer leur densité à celle de la mullite ($d = 3,17$). Après frittage pendant 5h à 1550°C, l'échantillon étant composé uniquement de mullite pure, il est possible dans ce cas d'évaluer sa porosité. Les résultats obtenus (tableau IV.6 et fig. IV.13) montrent que la porosité atteint la valeur de 61% pour l'échantillon contenant 3% de magnésium, dans le cas d'un pressage uniaxial. Quelle que soit la teneur en magnésium, le pourcentage de porosité obtenu est inférieur dans le cas du pressage isostatique.

	Pressage uniaxial	Pressage isostatique
Mélange A	35%	24%
Mélange B	56%	34%
Mélange C	61%	53%

Tableau IV. 6 : Évolution de la porosité des échantillons frittés sous air 5h à 1550°C en fonction de la teneur en magnésium

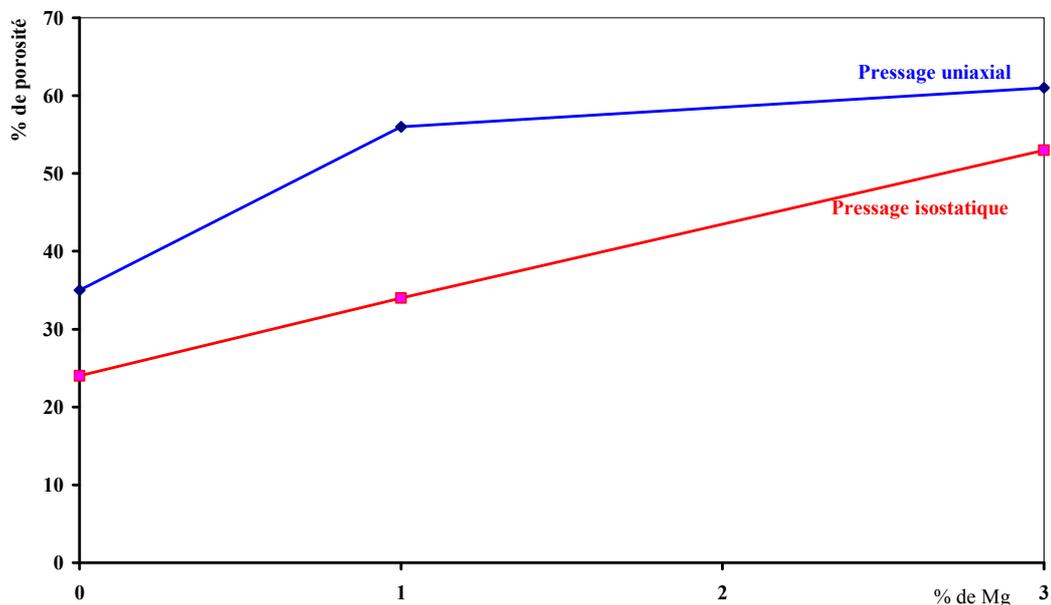


Figure IV.13: Évolution de la porosité des échantillons frittés sous air 5h à 1550°C en fonction de la teneur en magnésium.

Les observations au MEB ont confirmé la présence de cette importante porosité (fig IV.14 et IV.15). A faible grossissement, quelle que soit la méthode de mise en forme (pressage uniaxial ou isostatique), en l'absence de magnésium (échantillon A) on constate la présence de cavités sphériques dont la dimension peut être estimée à environ 30 μm . On peut supposer que ces vides ont été créés, lors de l'oxydation de l'aluminium aux emplacements des grains d'Al initiaux.

En raison de sa grande dimension particulaire ($\text{\O} < 45 \mu\text{m}$) l'oxydation de l'aluminium se produit en grande partie en phase liquide ce qui expliquerait l'aspect sphérique de la porosité. Pour être complète en phase solide l'oxydation de poudres d'aluminium exige des dimensions particulières inférieures à 1 μm mais dans ce cas on aurait une réaction très rapide, comme une auto combustion.

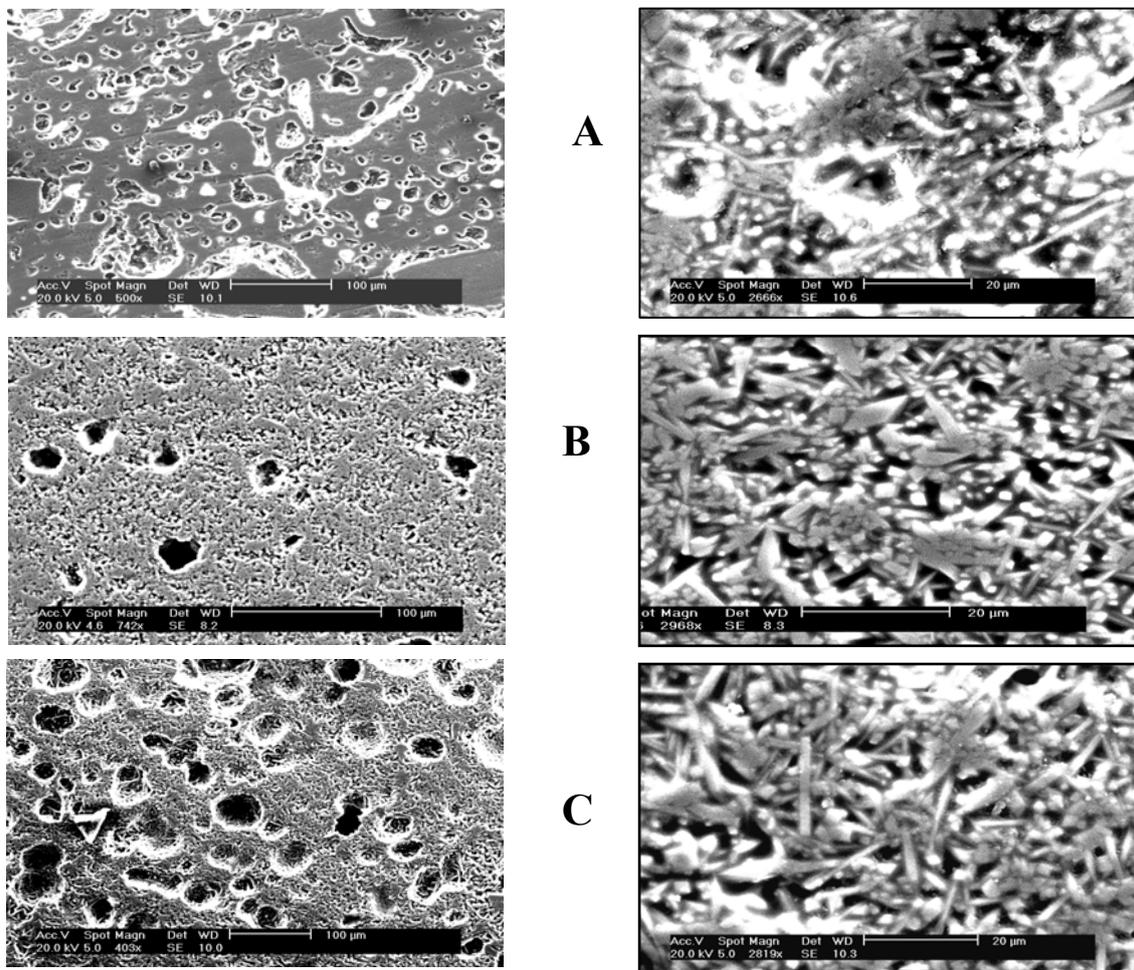


Figure IV.14 : observations MEB des pastilles A, B et C préparées par pressage isostatique et traitées à 1550°C. (SE = électrons secondaires)

Lorsqu'au mélange argile/aluminium on ajoute de la poudre de magnésium (échantillons B et C), on constate, outre la présence de la première porosité, l'apparition de pores de taille beaucoup plus importante (parfois supérieure à 200 μm) qui pourrait être attribuée à l'oxydation du magnésium dont les particules ont une taille moyenne beaucoup plus élevée. Ceci suggère que la porosité des corps frittés pourrait être contrôlée en jouant autant sur les quantités de poudres métalliques ajoutées que sur leurs granulométries.

A grossissement plus fort, en présence de magnésium, on observe la formation de cristallites en forme d'aiguille dont la taille semble d'autant plus grande que la teneur en magnésium est importante. L'addition de magnésium serait donc non seulement responsable d'une autre porosité en réduisant le frittage réactif de la mullite mais également de la germination de la phase aciculaire de mullite.

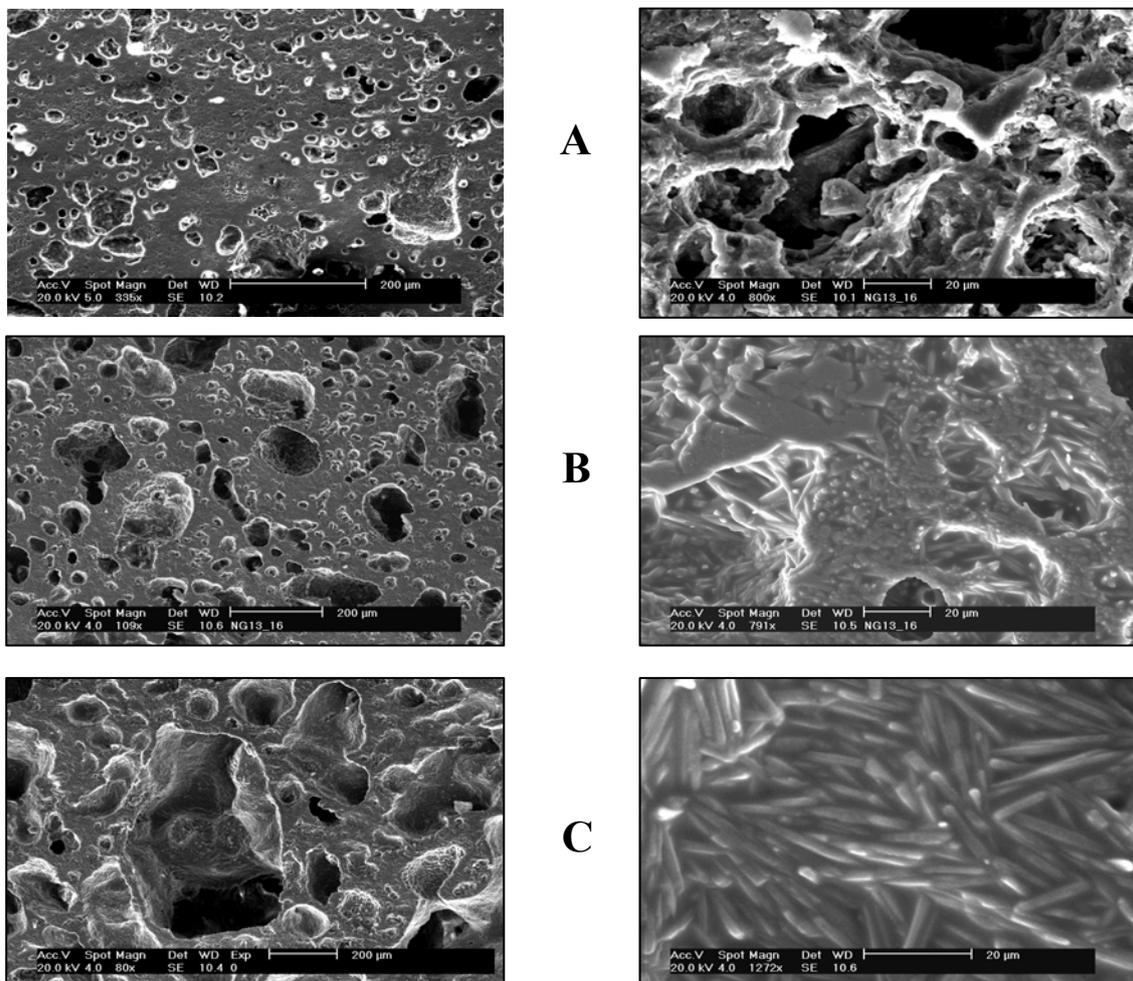


Figure IV.15 : Observations MEB des pastilles (A, B et C) préparées par pressage uniaxial et traitée à 1550°C. (SE = électrons secondaires)

IV.4. Influence de la granulométrie des poudres métalliques

Afin d'étudier l'influence de la taille des particules métalliques nous avons, à partir du lot de kaolin, préparé différents lots de poudres, avec des granulométries et des compositions différentes puis, après réalisation de pastilles par pressage uniaxial, nous avons soumis les échantillons aux traitements thermiques précédemment décrits (fig. IV.15). La réalisation des différents mélanges est basée sur quatre lots principaux (notés A, B, C et D) suivant la granulométrie des poudres métalliques. A l'intérieur de chaque lot nous avons fait varier la teneur en magnésium de 0 à 3%. La composition et la nomenclature des différents lots sont données dans le tableau IV.7.

Lot	A			B			C			D		
Aluminium	Al ₁ (<5µm)			Al ₂ (<45µm)			Al ₁ (<5µm)			Al ₂ (<45µm)		
Magnésium	Mg ₂ (<250µm)			Mg ₂ (<250µm)			Mg ₁ (<45µm)			Mg ₁ (<45µm)		
% de Mg	0	1	3	0	1	3	0	1	3	0	1	3
N° de lot	A ₀	A ₁	A ₃	B ₀	B ₁	B ₃	C ₀	C ₁	C ₃	D ₀	D ₁	D ₃

Tableau IV.7: Caractéristiques granulométriques des différents mélanges kaolin/poudres métalliques.

Comme on peut le remarquer les compositions et granulométries des mélanges C₀ et A₀ d'une part, D₀ et B₀ d'autre part sont identiques puisque ceux-ci ne contiennent pas de magnésium.

Les densités des différents échantillons après traitement thermique à 1400°C et 1550°C ont été mesurées par la méthode géométrique (tableau IV.8).

Lot	A			B			C			D		
Echantillon	A ₀	A ₁	A ₃	B ₀	B ₁	B ₃	C ₀	C ₁	C ₃	D ₀	D ₁	D ₃
1400°C	2,05	2,06	1,91	2,17	2,19	2,07	2,05	2,20	1,97	2,17	2,14	2,09
1550°C	2,27	1,99	1,54	2,23	2,03	1,34	2,27	2,09	1,43	2,23	1,97	1,29

Tableau IV.8 : Densités des échantillons préparés à partir des différents mélanges après 5 heures de frittage.

En l'absence de magnésium, dans tous les cas, les densités des échantillons traités à 1400°C sont inférieures à celles des échantillons traités à 1550°C.

Lot	A			B			C			D		
Echantillon	A ₀	A ₁	A ₃	B ₀	B ₁	B ₃	C ₀	C ₁	C ₃	D ₀	D ₁	D ₃
% de porosité	28	37	51	30	36	57	28	34	55	30	38	59

Tableau IV.9 : Pourcentage de porosité en fonction du pourcentage de magnésium ajouté et des différentes granulométries pour les différents lots d'échantillons traité à 1550°C pendant 5 heures.

En présence de magnésium, c'est l'inverse et les plus faibles densités sont obtenues pour les mélanges comportant 3% de magnésium. Pour les échantillons frittés 5h à 1550°C, nous avons évalué le pourcentage de porosité (tableau IV.9). L'évolution de la porosité est représentée figure IV.16.

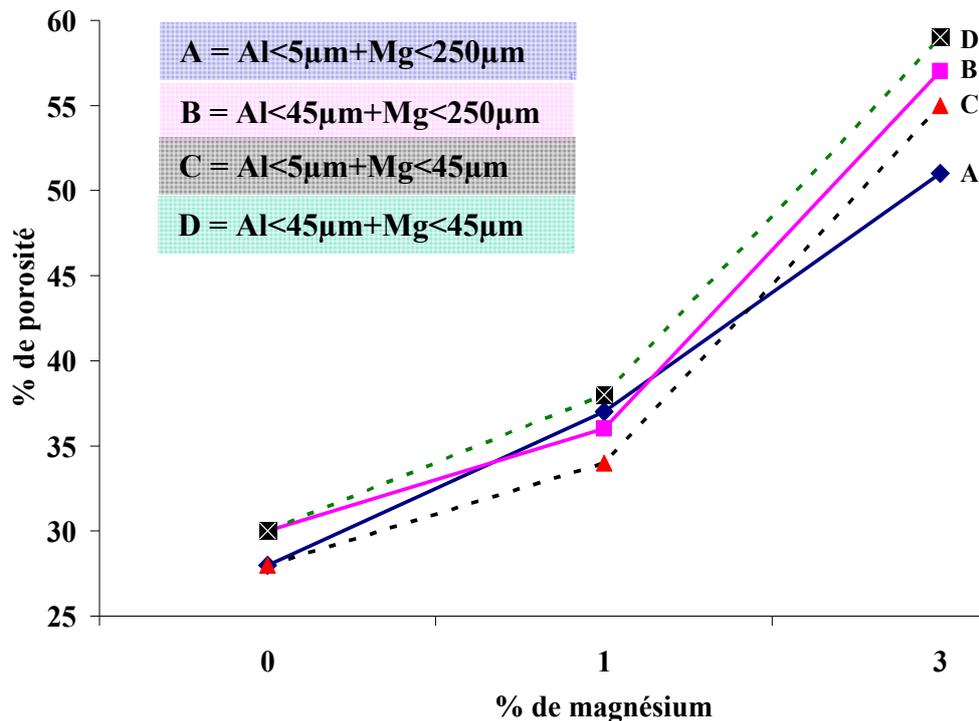


Figure IV.16 : Evolution de la porosité en fonction de la granulométrie et du pourcentage de magnésium ajouté (A et C aluminium fin, B et D aluminium gros, en traits pleins magnésium gros, en pointillé magnésium fin).

Sans que les différences de porosité soient considérables, on remarque que les valeurs les plus élevées sont obtenues avec de gros grains d'aluminium et des grains de magnésium fins.

Des observations par microscopie électronique à balayage (fig. III.16) effectuées sur des échantillons exempts de magnésium A_0 ($Al < 5\mu m$) et B_0 ($Al < 45\mu m$) confirment ce résultat : on ne constate pas de très grande différence en ce qui concerne la taille de la porosité entre les deux échantillons bien que les pores semblent légèrement plus gros dans le cas de la poudre d'aluminium la plus grosse.

L'utilisation de poudres fines favorise, par contre la formation de la mullite. Des analyses par diffraction X pratiquées sur des échantillons de même composition (A_0 et B_0) portés à $1400^\circ C$ puis trempés à l'air (fig. IV.17) montrent que la quantité de mullite formée est nettement plus importante lorsqu'on utilise des poudres fine

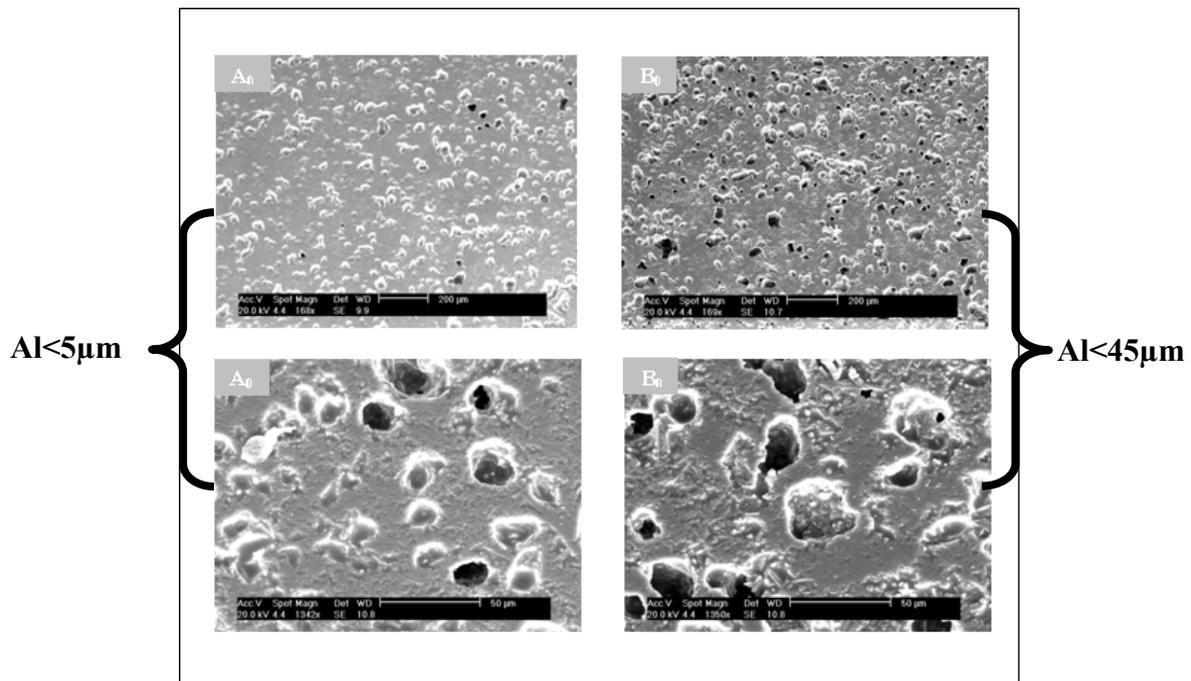


Figure IV.17 : Observations au MEB des échantillons A_0 ($Al < 5\mu m$) et B_0 ($Al < 45\mu m$) après un frittage de 5h à $1550^\circ C$. (SE = électrons secondaires)

Le pourcentage pondéral des phases les plus importantes (tableau IV.10) montre une quantité de mullite formée de 75% pour la poudre d'aluminium la plus fine contre 46% pour la plus grossière, la quantité de corindon variant en sens inverse (respectivement 10 et 20%). La densité de l'alumine α (3,99) étant supérieure à celle de la mullite (3,17), ce résultat

pourrait expliquer les différences de densité entre les échantillons obtenus à 1400°C mais n'explique pas celles notées à 1550°C.

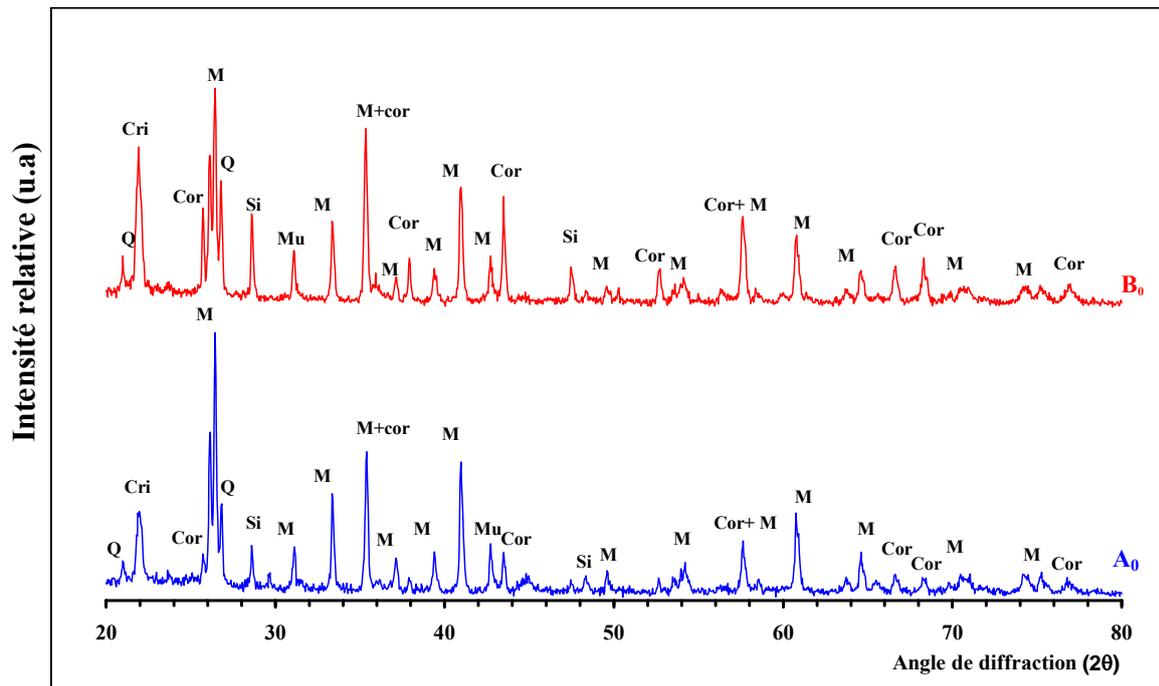


Figure IV.18 : Diagrammes de diffraction X des échantillons A₀ (Al < 5µm) et B₀ (Al < 45µm) portés à 1400°C puis trempés à la température ambiante (Cor = corindon, Cri = cristobalite, M = mullite, Si = silicium).

Phase	A ₀ (Al < 5µm)	B ₀ (Al < 45µm)	D théorique
Mullite	75	46	3,17
Cristobalite	4	7	2,24
Silicium	2	4	2,33
Quartz	10	13	2,65
Corundum (Al ₂ O ₃ α)	10	30	3,99

Tableau IV.10 : Influence de la taille de grain de la poudre d'aluminium sur le pourcentage massique des phases sur des échantillons portés à 1400°C et trempés.

L'évolution thermique des phases des mélanges constitués de différents pourcentages de magnésium et différentes tailles de grains d'aluminium et de magnésium a été analysée par diffraction des rayons X après 5h à 1550°C. Les résultats montrent que, dans tous les cas, la mullite est la seule phase cristalline détectable.

Toutefois, un gonflement a été observé sur la pastille contenant 3% de magnésium à grains fins par rapport à la pastille à 3% de magnésium à gros grains. Ceci est dû à la présence de phase vitreuse qui apparaît au cours du frittage du fait de l'augmentation de réactivité provoquée par la présence de poudre du magnésium.

Les densités obtenues après frittage restent relativement faibles. Ce qui laisse supposer l'existence d'une forte porosité. Ceci est confirmé par des observations au MEB qui, à faible grossissement, montrent une porosité ouverte. De plus, cette porosité devient importante quand on augmente le pourcentage de magnésium et les tailles des grains d'aluminium et du magnésium (fig IV.19). A plus fort grossissement on constate aussi, dans l'échantillon à 3% de Mg, que la mullite se présente essentiellement sous la forme d'aiguilles (fig. IV.15C).

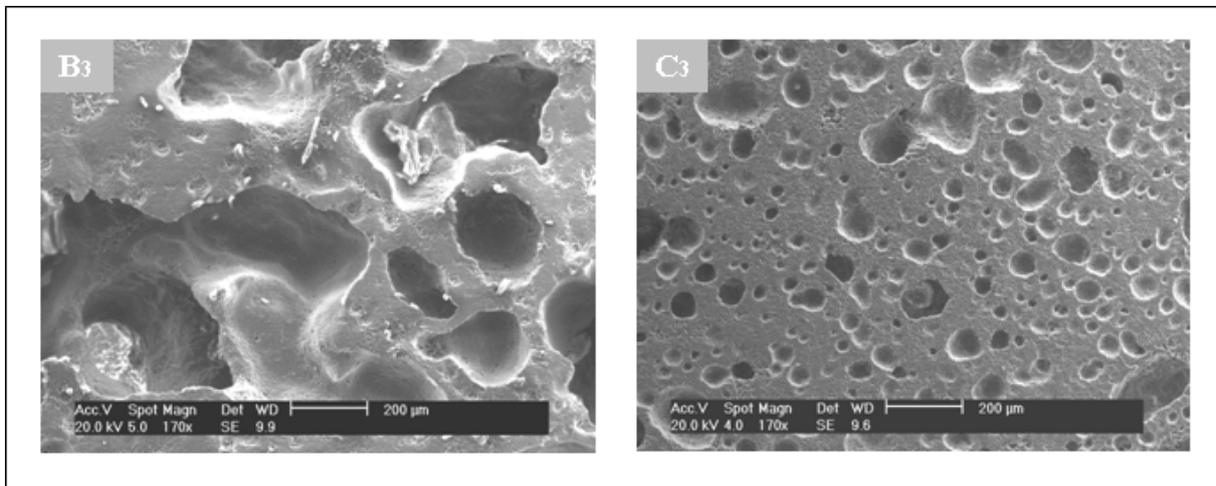
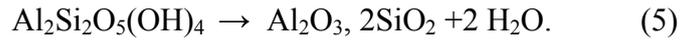


Figure IV.19 : Observations au MEB des échantillons B₃ (Al<45μm+Mg<250μm) et C₃ (Al<5μm+Mg<45μm) après un frittage de 5h à 1550°C. (SE = électrons secondaires)

IV.5. Influence de la pré-calcination de l'argile

Le comportement thermique (fig. IV.1 et IV.4) des mélanges kaolin brut/poudres métalliques nous a montré que l'effet endothermique de la déhydroxylation du kaolin (situé vers 560°C) avait un effet négatif sur l'exothermicité de l'oxydation de l'aluminium et du magnésium que l'on souhaitait, au contraire, exalter pour initier le procédé SHS. Cet effet peut donc être gênant dans le cas d'une synthèse de la mullite par la méthode SHS. Afin d'éviter cet effet, la poudre de kaolin a été pré-calcinée à 650°C pendant une heure :



A partir du métakaolin obtenu nous avons réalisé, avec les poudres Al_2 (<45 μm) et Mg_2 (<250 μm) trois nouveaux mélanges notés A', B' et C' dont les compositions sont données au tableau IV.11 dont nous avons étudié le comportement thermique.

Mélange	A'	B'	C'
Métakaolin	89,5	88,5	86,5
Aluminium	10,5	10,5	10,5
Magnésium	0	1	3

Tableau IV.11 : Composition pondérale des différents mélanges métakaolin/poudres métalliques.

IV.5.1. Comportement thermique sous air des différents mélanges

Les ATD de ces différents mélanges (fig. IV.20) réalisées sur des masses identiques (59 mg) indiquent que la déhydroxylation est totale puisque son pic endothermique a disparu.

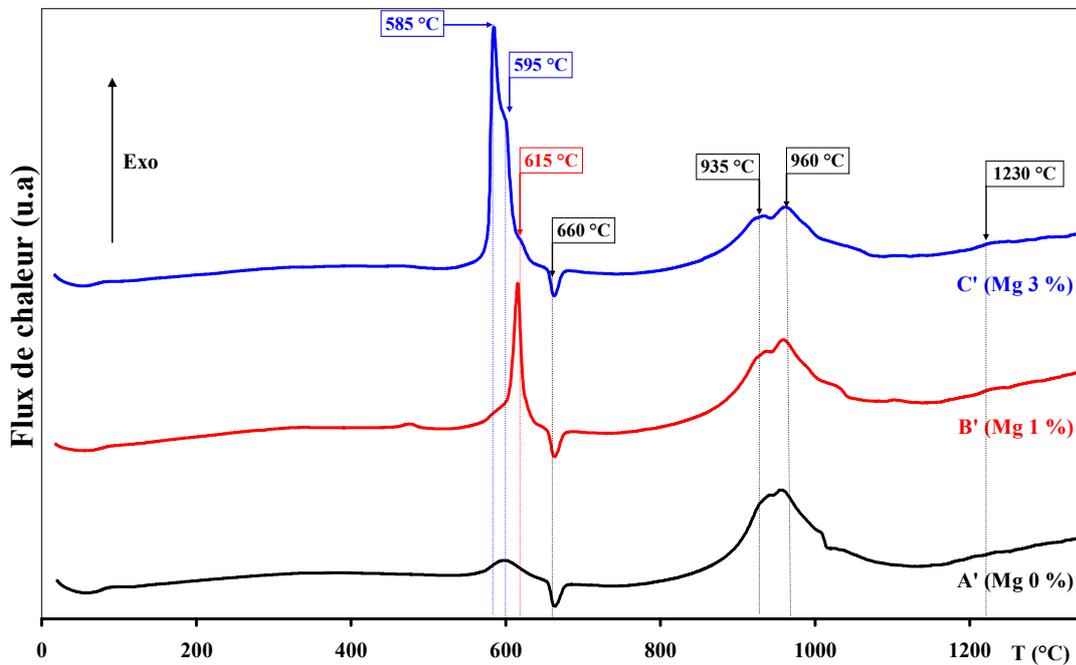


Figure IV.20 : Courbes ATD sous air des différents mélanges de métakaolin/poudre d'aluminium avec de différentes teneurs en magnésium : A' (0% de Mg), B' (1% de Mg) et C' (3% de Mg) (vitesse de chauffe 10°C/min).

Sans ajout de magnésium, l'oxydation de l'aluminium s'effectue progressivement comme nous l'avions précédemment constaté (ch III fig. III.10), tout d'abord en phase solide puis, au-delà de 660°C, en phase liquide. L'oxydation du magnésium étant beaucoup plus rapide et très exothermique (fig. IV.4) accentue cet effet exothermique de l'aluminium (fig. IV.20 courbes B' et C') tout en le décalant vers les basses températures. Cet effet est d'autant plus marqué que la teneur en magnésium est élevée : ainsi, avec 3% de magnésium, le maximum du pic exothermique est situé à 585°C.

A plus haute température, le pic exothermique, correspondant à la transformation métakaolin → promullite, apparaissant à 970°C pour le kaolin pur devient plus large et présente deux maxima (courbe C') dont l'un, situé à 935°C, pourrait provenir de l'oxydation de l'aluminium en phase liquide.

IV.5.2. Evolution dimensionnelles en fonction de la température

Les courbes dilatométriques relatives aux mélanges réalisés avec du métakaolin (fig. IV.21) sont très différentes de celles observées dans le cas d'échantillons préparés avec du kaolin non calciné (fig. IV.6).

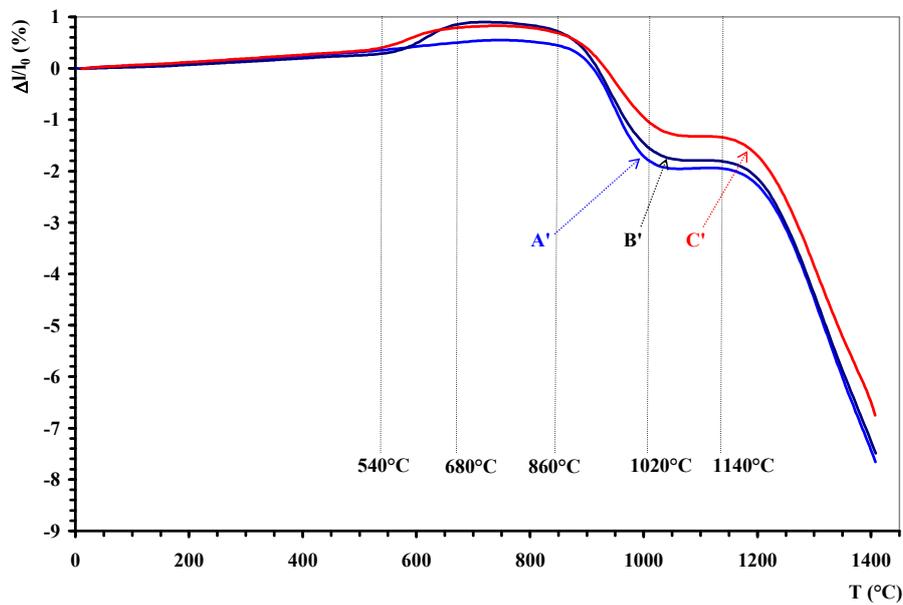


Figure IV.21 : Analyses dilatométriques des échantillons préparés à partir des mélanges A' (métakaolin/Al = 10,5 %), B' (métakaolin/Al = 10,5 %, Mg = 1%) et C' (métakaolin/Al = 10,5 %, Mg = 3 %) (vitesse de chauffe 10°C/min).

En l'absence de magnésium (courbe A') l'échantillon se dilate linéairement jusqu'à environ 860°C avant un premier retrait provoqué, sans doute, par la transition métakaolin →

promullite. De 1020 à 1140°C les dimensions de l'échantillon restent stables avant le grand retrait correspondant au frittage qui commence au delà de 1140°C.

En présence de magnésium (courbes B' et C'), entre 540°C et 680°C on observe, en outre, un gonflement de l'échantillon. L'origine de ce phénomène est l'effet très exothermique de l'oxydation du magnésium (fig. IV.20) qui augmente la dilatation de l'aluminium en fournissant une énergie suffisante pour fissurer la couche d' Al_2O_3 qui le protège. Cette dilatation est maximale lorsque le point de fusion de l'aluminium est atteint (660°C). Comme pour l'échantillon exempt de magnésium, apparaît ensuite un premier retrait entre 860°C et 1020°C correspondant aux effets exothermiques observés à 935 et 960°C pour les échantillons B' et C' de la figure IV.20. On peut noter que ce retrait est moins marqué pour l'échantillon C' (contenant 3% de Mg), probablement du fait de la formation de spinelle puis de cordiérite. Au-delà de 1140°C, la densification de l'échantillon débute comme pour l'échantillon A'.

IV.5.3. Evolution de la porosité en fonction du pourcentage de magnésium

Les différents mélanges (A', B' et C') ont été pastillés par pressage uniaxial et soumis à un frittage réaction à 1550°C, sous air, suivant le cycle thermique précédemment décrit (§ IV.3). Après frittage, les valeurs des densités et des porosités évaluées géométriquement (tableau IV.12) montrent, conformément à ce qui a été observé dans le cas de kaolin non calciné, que la porosité augmente avec la teneur en magnésium pour atteindre un maximum de 57% pour l'échantillon C' contenant 3% de magnésium.

Échantillon	A'	B'	C'
	(Mg = 0%)	(Mg = 1%)	(Mg = 3%)
Densité	2,30	1,75	1,37
Porosité	27%	45%	57%

Tableau IV.12 : Évolution de la densité et de la porosité des différents échantillons, après frittage 5h à 1550°C, avec la teneur en magnésium.

Les analyses par diffraction X confirment que la mullite est la seule phase cristallisée présente. Les échantillons obtenus sont de couleur jaune ce qui est certainement dû à l'oxyde de fer initialement présent dans l'argile. Les observations macrographiques (fig. IV.22) indiquent la présence d'une macroporosité dont la taille et la proportion augmente avec la teneur en magnésium. Les observations au MEB (non présentées) montrent, en outre, la

présence d'une microporosité semblable à celle que nous avons pu observer avec les échantillons réalisés avec du kaolin non calciné.

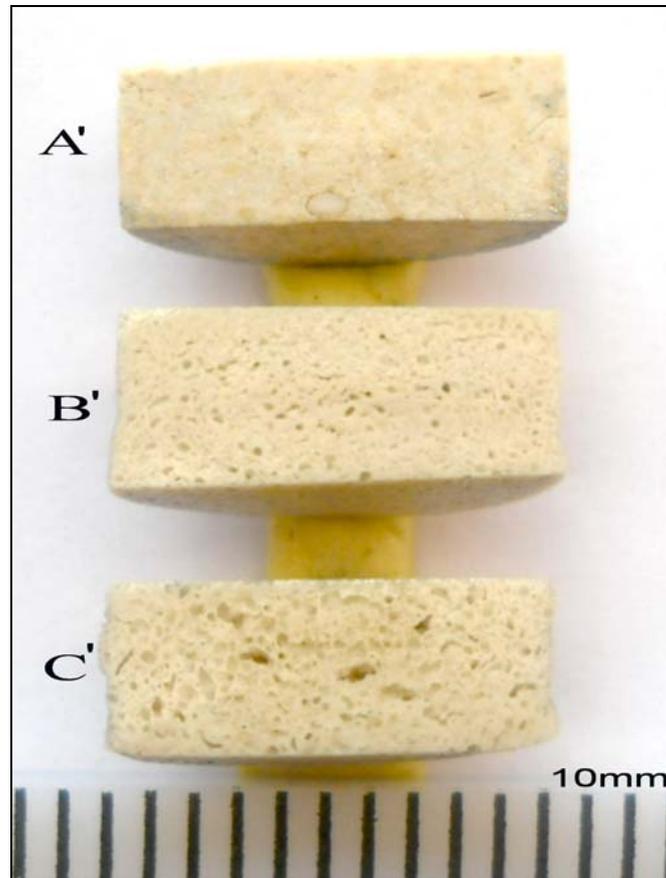


Figure IV.22 : Macrographies montrant l'augmentation de la porosité avec la teneur en magnésium (A' : 0% MG; B' : 1% Mg; C' : 3% Mg).

La comparaison des porosités des mélanges en fonction de l'addition de magnésium et de la pré-calcination du kaolin (tableau IV.13) montre que dans le cas des mélanges contenant uniquement du kaolin et de l'aluminium, la pré-calcination permet de réduire la porosité du fritté même si la quantité d'aluminium ajoutée est supérieure à celle du mélange contenant le kaolin calciné. Il est beaucoup plus difficile de conclure pour les mélanges contenant du magnésium car on se trouve en présence de trois variables même si deux d'entre elles ont seulement des valeurs légèrement différentes (%Al et %Mg) car il est bien connu, que les ajouts de frittage sont actifs à très faible pourcentage.

Différents types de mélanges	%	%	%
% Al (<45µm) noté dans tableaux	10,5	10,5	10,5
% Al réel avec kaolin non calciné	10,5	10,5	10,5
% Al réel avec kaolin non calc.(/métakaolin)	11,7	11,7	11,7
% Al réel avec kaolin calciné	10,5	10,5	10,5
% Mg (<250µm) noté dans tableaux	0	1,0	3
% Mg réel avec kaolin non calciné	0	1,0	3
% Mg réel avec kaolin non calc.(/métakaolin)	0	1,1	3,3
% Mg réel avec kaolin calciné	0	1,0	3,3
Mélange avec kaolin non calciné	30	36	57
Mélange avec kaolin calciné	27	45	57
Ecart porosité en % (kaolin non calciné – kaolin calciné)	+3	- 9	0

Tableau IV.13 : Influence du traitement de calcination sur la porosité après frittage à 1550°C pendant 5h.

IV.6. Discussion

On peut conclure de ces différents résultats que les meilleures conditions pour mettre en œuvre la synthèse de mullite par réaction SHS à partir de mélange de kaolin et de poudre d'aluminium (10,5% en masse) sont les suivantes :

- (1) pré-calcination de l'argile à 650°C,
- (2) addition de 3% de magnésium en poudre,
- (3) utilisation de poudres métalliques fines, en particulier pour l'aluminium.

Ces conditions seront donc appliquées dans le chapitre suivant relatif à l'élaboration de mullite par procédé SHS.

Par ailleurs, deux autres paramètres devront probablement être considérés : il s'agit de la vitesse de chauffage et de la nature de l'atmosphère dans laquelle se déroulera l'élaboration de mullite. Pour l'étude préliminaire présentée au chapitre III et IV, nous avons pris l'option de travailler dans l'air et à vitesse de chauffage toujours identique (10°C/min). Cependant, les réactions d'oxydation de l'aluminium et du magnésium étant beaucoup plus exothermiques en présence d'oxygène pur, nous serons amenés à tester cette atmosphère pour la mise en œuvre du procédé SHS.

CHAPITRE V : Elaboration de matériaux poreux à base de mullite par synthèse SHS

Des essais préliminaires ayant montré que les mélanges de poudres étudiés dans le chapitre précédent ne permettaient pas l'ignition de la synthèse SHS dans l'air, nous avons décidé d'explorer les conditions d'ignition sous oxygène.

Ce travail sera effectué sur des mélanges contenant du kaolin prétraité à 650°C, de la poudre d'aluminium et de la poudre de magnésium, en opérant avec les mêmes masses de poudres métalliques que précédemment.

V.1. Conditions d'ignition de la réaction SHS

V.1.1. Influence de la vitesse de montée en température

Lors d'une réaction SHS la vitesse d'échauffement de l'échantillon étant très élevée, nous avons essayé de vérifier, en fonction des capacités de l'appareillage dont nous disposons, l'influence de la vitesse de montée en température sur l'allure de la courbe ATD pour des échantillons ayant la composition C' (Mg = 3%). Les expériences ont été conduites sous air, entre la température ambiante et 800°C, à des vitesses de montée en température variant de 2 à 30°C/min sur des échantillons de masse identique (59 mg) afin de comparer les flux de chaleur. Les résultats présentés à la figure V.1 montrent que le pic d'oxydation (aluminium/magnésium) situé vers 600°C :

- se décale logiquement vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffe augmente.
- sa surface et son intensité augmentent avec l'augmentation de la vitesse de chauffe ce qui signifie que l'énergie d'activation augmente avec la vitesse de chauffe.
- enfin, quelle que soit la vitesse de montée en température, le point de fusion de l'aluminium apparaît toujours à 660°C.

On peut conclure, d'après ces résultats, que la quantité de chaleur libérée par le système sera d'autant plus importante que la vitesse de chauffage sera élevée. Les réactions SHS devant être quasi instantanées, il faudra donc utiliser la vitesse de chauffage la plus élevée pour augmenter le flux de chaleur dégagé à 600°C par le mélange (métakaolin/aluminium 10,5%

/magnésium 3%) et permettre une élévation de température significative de l'échantillon afin de déclencher une réaction SHS.

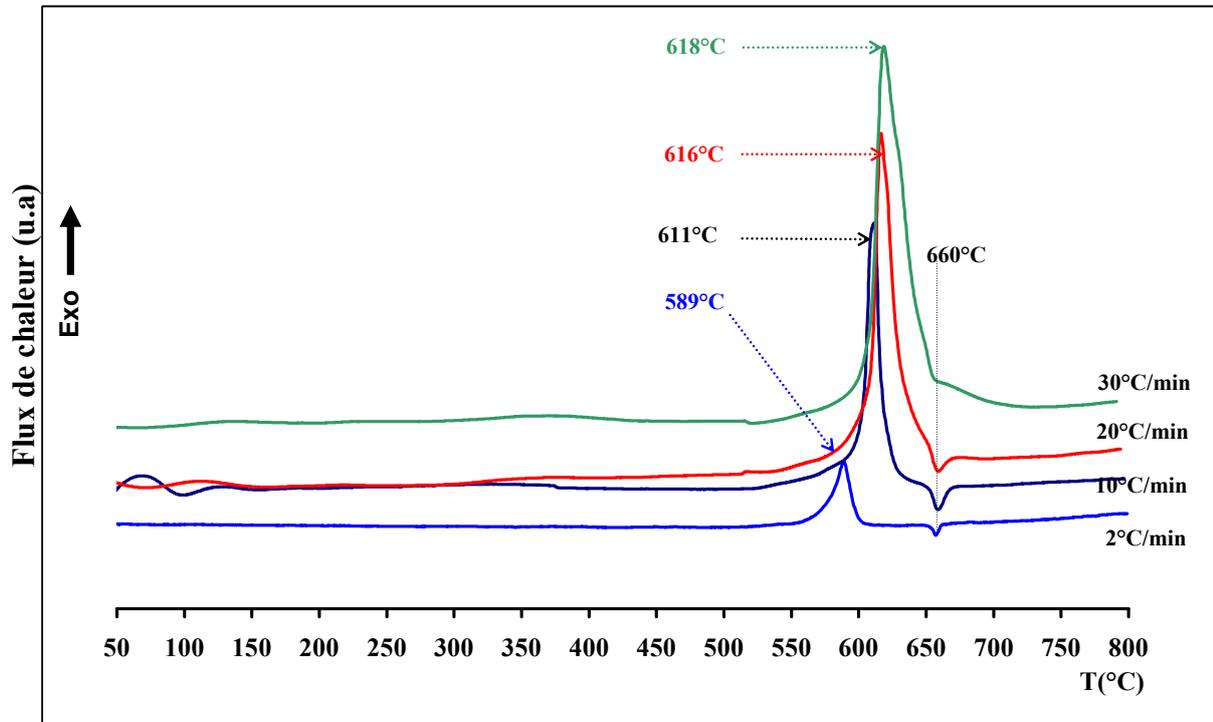


Figure V.1 : Influence de la vitesse de montée en température, dans l'air, sur le comportement thermique d'un mélange métakaolin/aluminium 10,5%/magnésium 3%.

V.1.2. Influence de l'atmosphère oxydante

La figure V.2 présente les résultats des analyses ATD des différents mélanges A', B' et C' composés de métakaolin, de poudre d'aluminium et de poudre de magnésium, dont le comportement a été précédemment étudié sous air (ch IV, §IV.5.1.).

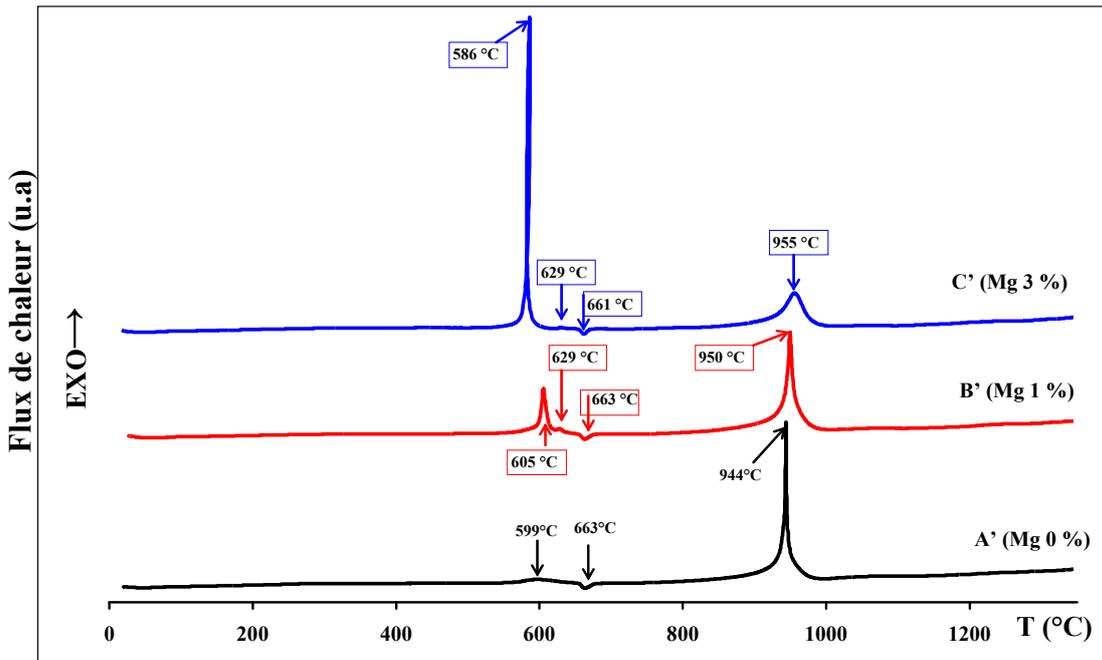


Figure V.2 : Courbes ATD des échantillons A' (0% de Mg), B' (1% de Mg) et C' (3% de Mg) sous balayage d'oxygène. (vitesse de chauffe 10°C/min).

Sous oxygène et en l'absence de magnésium, (échantillon A'), l'oxydation de l'aluminium débute encore aux environs de 600°C, à l'état solide, avec un pic exothermique large et étendu (fig. V.2.A'). Au-delà de 660°C, l'aluminium, à l'état liquide, présente un pic d'oxydation exothermique, très marqué à 944°C. A la différence de ce qu'on a pu observer dans l'air statique, ce pic exothermique apporte une opportunité d'initier une réaction SHS sous balayage d'oxygène mais avec une température relativement élevée.

Pour les échantillons B' et C' (contenant respectivement 1 et 3% de Mg) un seul pic bien défini apparaît vers 600°C mais le maximum de l'effet se déplace de 605°C pour le lot B' à 586°C pour le lot C' (fig. V.2. B' et C'). Cette évolution nous rappelle ce qui a été observé dans l'air statique (ch. IV, fig. IV 20). Sous balayage d'oxygène, l'oxydation du magnésium est complète à 586°C (fig. V.2.C') et est marquée par un effet exothermique très abrupt, caractéristique d'une réaction SHS. De ce fait, le pic exothermique dû à l'oxydation de l'aluminium en phase solide est masqué.

Sur la figure V.2.C' nous pouvons constater que cet effet exothermique est si intense qu'il inter-réagit avec la régulation de température du four par un dégagement de chaleur équivalent à un dépassement de consigne ce qui produit un arrêt du chauffage et se traduit par un pic en forme de boucle. Malgré cette forte exothermicité, l'aluminium n'est pas

entièrement oxydé puisque l'effet endothermique, correspondant à son point de fusion, apparaît toujours à 660°C. A 955°C on peut noter un dernier effet exothermique correspondant soit à l'oxydation de l'aluminium liquide soit/et à la formation de spinelle (échantillons B' et C').

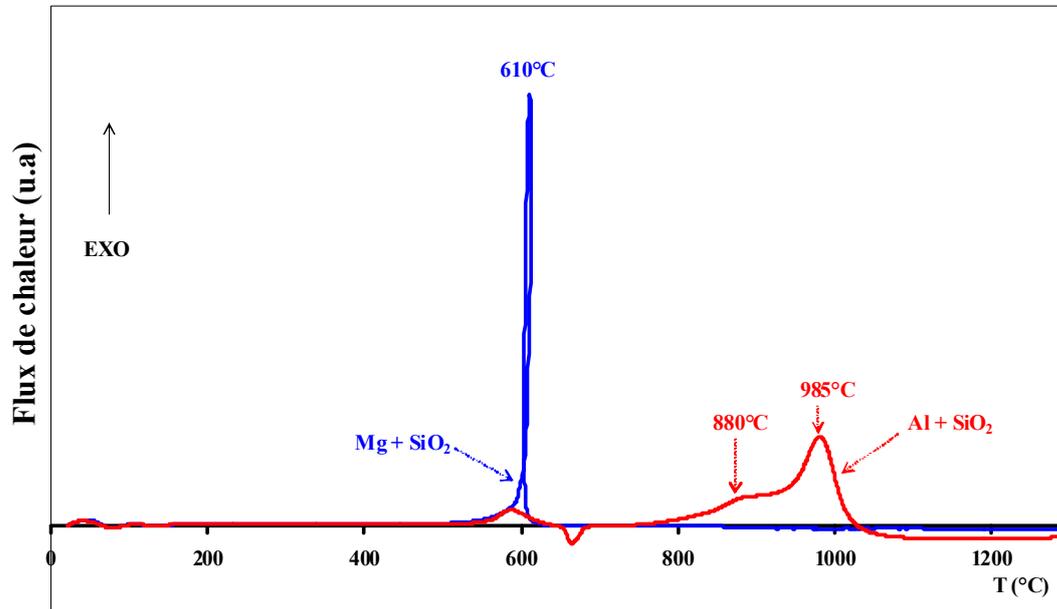


Figure V.3 : Analyses ATD, sous balayage d'oxygène, de mélanges de SiO_2 et de poudres métalliques d'aluminium et de magnésium (vitesse de chauffe $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Afin de tenter d'expliquer ce dernier point, des analyses ATD ont été effectuées, sous balayage d'oxygène, d'une part sur un mélange SiO_2/Mg 3% et d'autre part sur un mélange SiO_2/Al correspondant à la stœchiométrie de la mullite. Les résultats (fig. V.3) montrent que pour le mélange SiO_2/Al on observe effectivement un pic vers 985°C alors que pour le mélange SiO_2/Mg le pic exothermique en forme de boucle apparaît avec un maximum à 610°C .

V.1.3. Synthèse des conditions opératoires

Compte tenu de ces résultats, il sera possible de déclencher une réaction SHS, sous balayage d'oxygène, soit à basse température ($\sim 600^\circ\text{C}$), en présence de magnésium, soit à plus haute température ($\sim 950^\circ\text{C}$), pour les échantillons ne contenant pas de magnésium. Nous avons choisi d'utiliser les conditions résumées dans le tableau V.1.

- Pré-calcination de l'argile
- Addition de 3% Mg
- Vitesse de chauffage élevée
- Poudres métalliques fines
- Balayage d'oxygène

Tableau V.1: Résumé des conditions opératoires.

V.2. Dispositif expérimental

V.2.1. Montage utilisé

Le réacteur utilisé (figure V.4), réalisé au laboratoire, est constitué par une enceinte cylindrique amovible, en acier inox, de 12 cm de diamètre et de 38 cm de hauteur. Ce tube est muni de deux fenêtres : l'une en plexiglas, permet des observations optiques (caméra vidéo), la seconde, en ZnSe, est transparente dans le domaine infrarouge, elle est destinée à recevoir une caméra thermique.

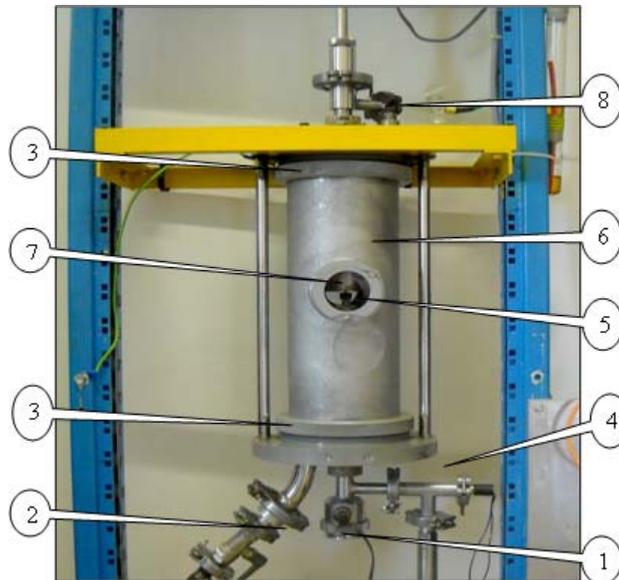
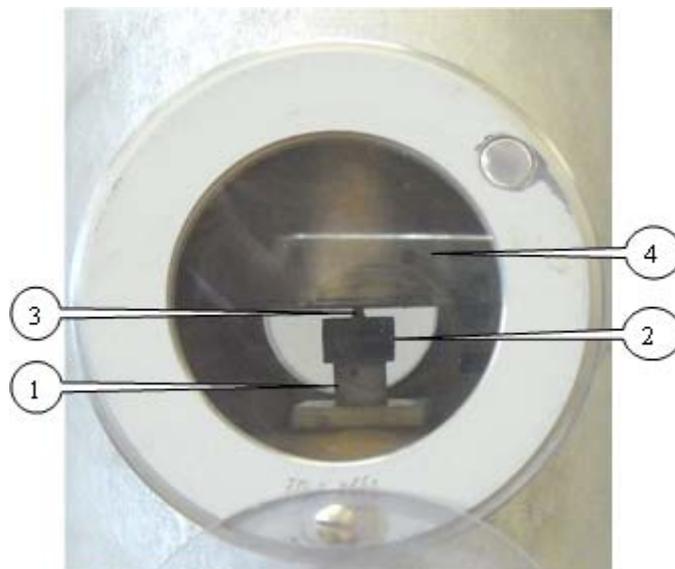


Figure V.4 : Vue détaillée du réacteur SHS [1-entrée étanche pour les thermocouples. 2-entrée d'oxygène. 3-étanchéités pour l'enceinte. 4-capteur de pression. 5-fenêtre transparente pour l'observation par caméra infra rouge. 6-enceinte métallique (chambre réactionnelle). 7-four amovible. 8-sortie d'oxygène.]

L'échantillon, sous forme de pastilles de diamètre 14 mm et d'environ 10 mm d'épaisseur, est placé sur un support en alumine, (fig. V.5) au centre du réacteur.

L'enregistrement de la température s'effectue :

- soit par l'intermédiaire d'un thermocouple Pt-PtRh10%, placé près de la face supérieure de l'échantillon et connecté à une carte d'acquisition permettant la mesure par un ordinateur, sous le logiciel "Excel",
- soit à l'aide d'une caméra IR (FLIR SC 3000) calibrée pour des températures comprises dans le domaine 500-2500°C.



*Figure V.5 : Vue détaillée du positionnement de l'échantillon dans la chambre réactionnelle
[1-support en alumine, 2-échantillon, 3-thermocouple, 4-four amovible]*

Le système d'amorçage est constitué par un petit four électrique, permettant d'atteindre, dans sa zone isotherme, une température maximale de 1100°C. Deux séries d'expériences ont été conduites : la première a été effectuée en portant le four à sa température maximale (1100°C) puis en le descendant vers la surface de la pastille jusqu'à obtenir l'ignition, la seconde en plaçant dès le début de l'essai l'extrémité inférieure du four froid à 3 mm de la surface de pastille et en le maintenant dans cette position pendant la durée de l'expérience. Dans cette deuxième alternative, le four est soumis à une rampe de température rapide (30°C/min) jusqu'à ignition de la pastille. La température à laquelle est soumis l'échantillon est mesurée par le thermocouple situé à la surface de l'échantillon et a

une valeur très inférieure à la température de consigne du four (600°C pour une consigne à 1100°C).

Par ailleurs, une pompe est reliée à l'enceinte afin d'effectuer un vide primaire avant de remplir le réacteur d'oxygène jusqu'à ce que la pression atmosphérique soit atteinte. Un flux d'oxygène, contrôlé par un débitmètre, est alors maintenu à 200 mL/min pendant la durée de l'expérience.

V.2.2. Réalisation des échantillons

Pour effectuer une réaction SHS il est indispensable de travailler avec du métakaolin. La mise en forme des différents échantillons utilisés a été réalisée par pressage uniaxial dans une matrice de 14 mm de diamètre, sous une pression de 100 MPa. La masse de poudre utilisée pour la confection d'une pastille a été fixée à 2 g et, de cette façon, l'épaisseur des échantillons est d'environ 10 mm. La densité relative, en cru, des diverses pastilles obtenues est d'environ 1,5 g/cm³.

V.2.3. Profil de température au cours de la réaction SHS

La mesure de la température, comme nous l'avons vu précédemment (§ V.2.1), s'effectue simultanément par l'intermédiaire d'un thermocouple placé sur la surface supérieure de la pastille et d'une caméra thermique visant sa surface latérale. Il faut noter que le nombre d'images acquises (30 images/seconde) par la caméra IR permet de suivre en continu la température de la surface de l'échantillon alors que les mesures fournies par le thermocouple ne reflètent pas exactement les températures réelles de la surface de l'échantillon du fait des pertes thermiques. Au moment de l'ignition, la caméra donne quasi instantanément la température maximale atteinte par la surface latérale de l'échantillon. Par contre, elle est imprécise à basse température du fait de ses gammes de mesure et, dans ce cas, la température donnée par le thermocouple sera plus proche de la température d'ignition réelle (T_{ig}).

La figure V.6 présente le profil thermique enregistré avec un échantillon de type C' contenant 3% de magnésium, le four étant maintenu fixe à 3 mm de la surface de la pastille.

- (1) Dans un premier stade, la surface de l'échantillon est chauffée par le four électrique : dans ce domaine de température la caméra est imprécise.

- (2) Lorsque la température d'ignition est atteinte ($T_{ig} = 473^{\circ}\text{C}$) la température de l'échantillon augmente très rapidement pour atteindre la température de combustion ($T_c = 1264^{\circ}\text{C}$) : dans ce deuxième stade la caméra devient plus précise que le thermocouple.
- (3) Après ignition, le front de combustion ne se propage pas de façon régulière mais par vagues successives; la durée totale de la réaction est d'environ 20 s avant que ne commence le refroidissement de l'échantillon.

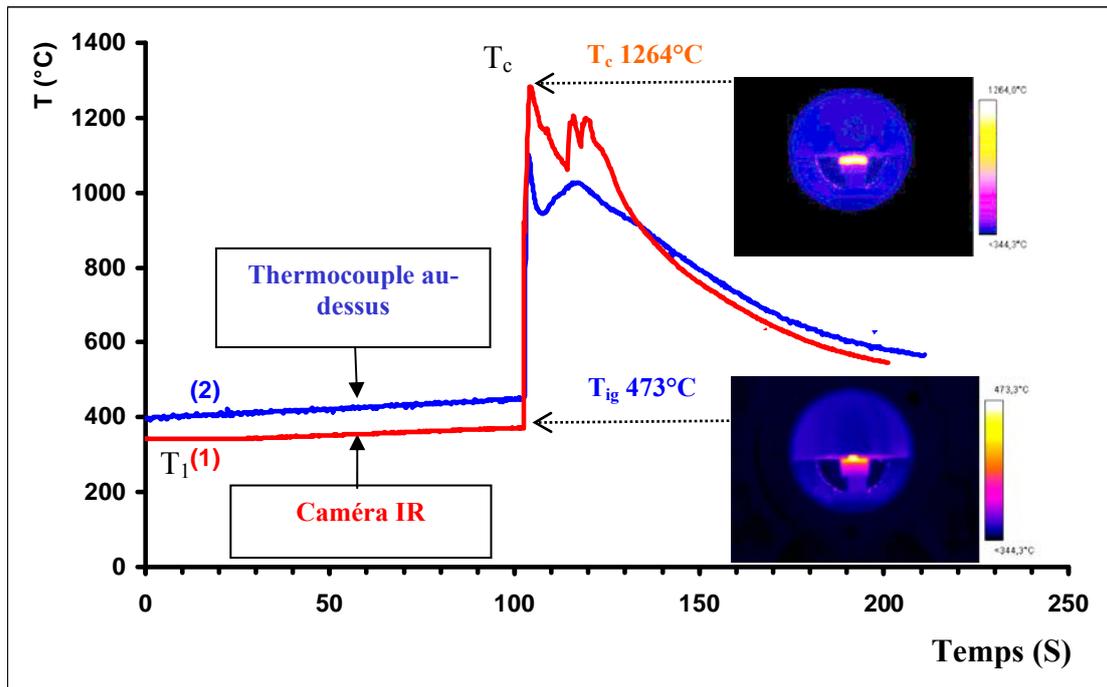


Figure V.6 : Profil thermique obtenu avec un échantillon correspondant au mélange C' (contenant 3% de magnésium).

On peut constater que la température d'ignition ($T_{ig} = 473^{\circ}\text{C}$) est inférieure à la température d'oxydation du magnésium déterminée par ATD (fig.V.2). En effet, selon les mélanges ou l'atmosphère, celle-ci se situe toujours entre 585 et 605°C.

En fait, les conditions expérimentales imposées dans le réacteur du dispositif d'ATD et celles qui interviennent dans le réacteur SHS sont difficilement comparables comme le montre le tableau V.2. La masse de l'échantillon, son état de dispersion, son positionnement à l'intérieur du four, le volume de l'enceinte dans laquelle l'énergie thermique dégagée par la réaction se dissipe et surtout le flux d'oxygène sont très différents. Pour une analyse ATD, l'échantillon, sous forme de poudre, est placé à l'intérieur d'un creuset en alumine alors que,

lors d'une réaction SHS, l'échantillon sous forme de pastille est placé sur un support en alumine ; le contact échantillon/oxygène est donc favorisé dans ce dernier cas.

	<i>Volume enceinte (cm³)</i>	<i>Masse échantillon (g)</i>	<i>Vitesse de chauffe °C/min</i>	<i>Flux d'oxygène mL/min</i>	<i>Type d'échantillon</i>
ATD	141	0,059	10	30	poudre
SHS	4900	2	30	200	pastille

Tableau V.2 : Comparaison des paramètres expérimentaux correspondants aux conditions imposées à l'échantillon dans les réacteurs propres à l'analyse ATD ou à la synthèse SHS.

V.2.4. Mesure des paramètres expérimentaux

Lorsque le four est descendu vers la surface de l'échantillon ses parois cachent la pastille et, de ce fait, il n'est souvent pas possible de déterminer, par l'intermédiaire de la caméra IR, la température d'ignition de l'échantillon.

Quelques résultats obtenus avec différentes granulométries de poudres d'aluminium et de magnésium, sont présentés dans le tableau V.3 et permettent d'ores et déjà de comparer les réactivités des différents mélanges.

Poudre d'Al	Poudre de Mg	% de Mg	T _{ig}	T _{Max} (thermocouple)	T _{Max} (caméra IR)
Al ₂ (<45µm)	Mg ₁ (<45µm)	3	-	-	1630°C
Al ₂ (<45µm)	Mg ₂ (<200µm)	3	-	-	1462°C
Al ₁ (<5µm)		0	-	-	1558°C
Al ₁ (<5µm)		0	>890°C	1037°C	1572°C
Al ₁ (<5µm)	Mg ₁ (<45µm)	1	>714°C	1086°C	1575°C
Al ₁ (<5µm)	Mg ₁ (<45µm)	1	>739°C	1073°C	1653°C
Al ₁ (<5µm)	Mg ₁ (<45µm)	3	>580°C	1134°C	1528°C

Tableau V.3 : Réactivité des différents mélanges de poudres.

Les résultats présentent une reproductibilité assez grossière du fait du caractère explosif de la réaction SHS mais surtout du fait des hétérogénéités du mélange des poudres ainsi que de la porosité initiale qui est liée à la structure en feuillets de l'argile. Néanmoins, ils permettent de montrer que la température maximale est atteinte avec 3% de poudre de magnésium fine (Mg_1) et de l'aluminium à grains fins (Al_1).

V.3 Caractérisation des produits obtenus

V.3.1 Synthèse à partir de mélanges contenant des poudres métalliques grossières

Les synthèses ont été réalisées sur des mélanges d'argile calcinée/aluminium (Al_2) avec ou sans magnésium (Mg_2) de type A', B' et C'.

V.3.1.1. Evolution de la microstructure des produits SHS en fonction du pourcentage de magnésium

Après refroidissement les échantillons sont de couleur noire (figure V.7) ce qui peut s'expliquer par leur structure comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

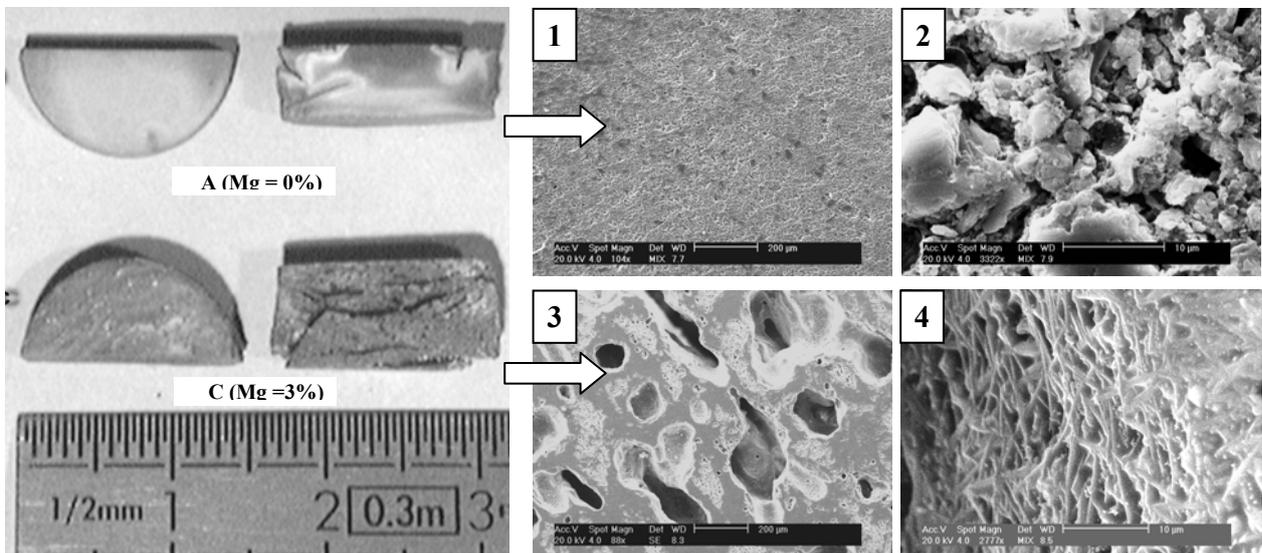


Figure V.7 Observations des échantillons provenant des mélanges A'(0% Mg) et C'(3% Mg) après réaction SHS. (a) Macrographies des surfaces et des sections transversales des échantillons. (b) Micrographies MEB de sections transversales montrant des échantillons obtenus à partir de : (1) et (2) un mélange A', (3) et (4) un mélange C' (3% Mg).

(SE = électrons secondaires)

La figure V.7a montre également de larges fissures sur les deux échantillons. Ces fissures sont dues au très grand gradient de température qui intervient au cours du procédé SHS et dont le refroidissement peut être assimilé à une véritable trempe. Près de ces larges fissures, il existe des zones plus compactes présentant une porosité qui augmente avec le taux de magnésium comme dans le cas du traitement thermique longue durée (ch. IV). Les observations MEB des sections transversales des pastilles montrent un aspect vitreux avec des porosités interconnectées. La taille des pores augmente avec la quantité de magnésium, mais, du fait du cycle thermique inhérent au procédé SHS (durée du cycle thermique très courte), la microstructure est plus fine que celle qui est obtenue par traitement classique. Par exemple, les aiguilles de mullite sont plus fines (fig. V.7b).

V.3.1.2. Influence du pourcentage de magnésium sur la structure des produits SHS

L'analyse par diffraction des rayons X des poudres provenant des pastilles écrasées des échantillons contenant respectivement 0 et 3% de magnésium (figure V.8) a permis d'identifier la mullite, le quartz, l'alumine- α et le silicium métal comme phases significatives avec des traces d'aluminium métallique. La présence de silicium montre que la silice a été partiellement réduite par l'aluminium et ceci, en dépit, du fait que la réaction a lieu sous oxygène. C'est une conséquence de la formation de phase vitreuse à la périphérie de l'échantillon, qui constitue une barrière à la diffusion de l'oxygène vers le centre de l'échantillon.

Quand les échantillons contiennent du magnésium (fig. V.8, échantillon C'), une autre phase apparaît et s'ajoute aux précédentes, il s'agit du spinelle ($MgAl_2O_4$). De plus, la présence de magnésium dans les échantillons initiaux accroît la quantité de mullite présente dans l'échantillon après le traitement SHS. Si l'on se réfère à la bibliographie, MgO est bien connu pour stimuler la formation de mullite. Dans notre cas MgO ne peut provenir que de l'oxydation du magnésium ajouté initialement et de plus il réagit très vite avec l'alumine pour former un spinelle. Il apparaît donc comme une phase transitoire dans le mécanisme de formation de la mullite et ne peut pas jouer sur la densification du matériau. La phase spinelle identifiée ($MgAl_2O_4$) après réaction SHS dans les échantillons contenant du magnésium, provient de la réaction suivante :



et inter-réagit probablement avec le métakaolin pour former de la mullite.

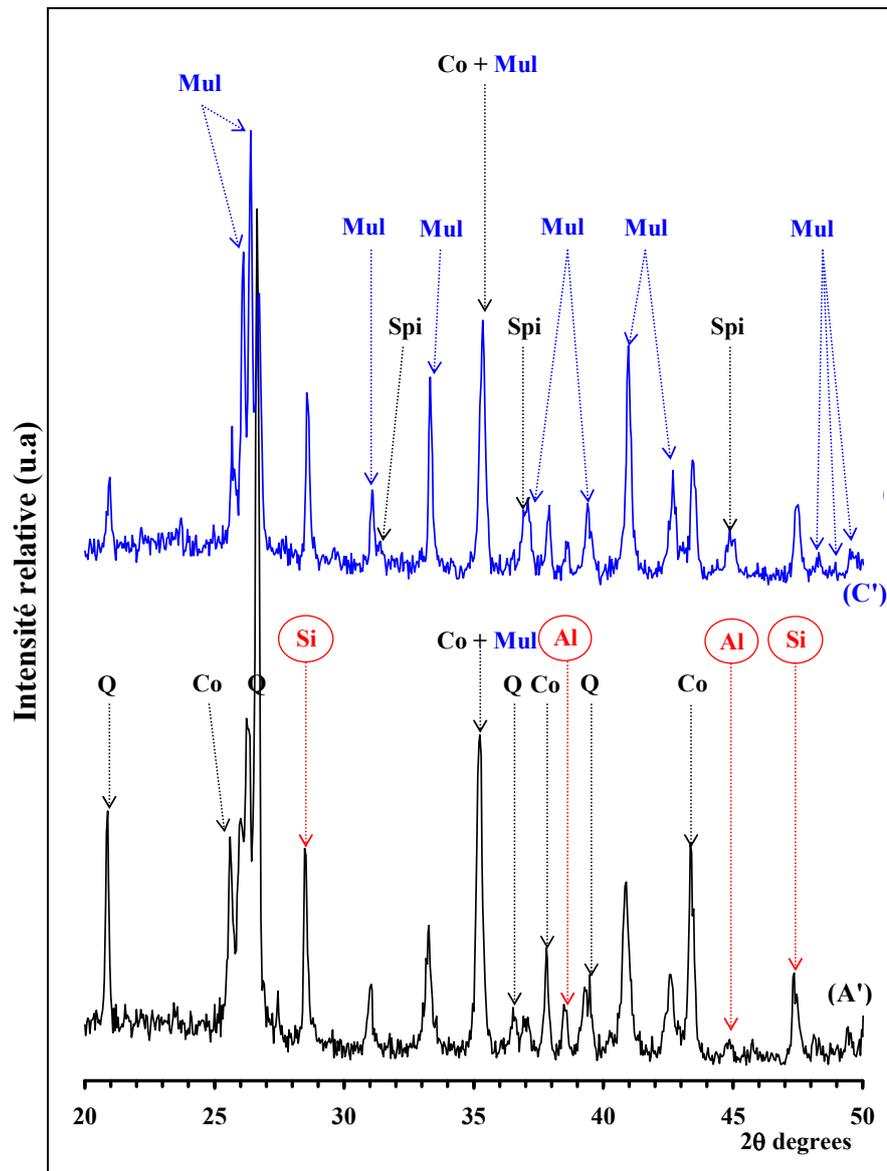


Figure V.8. Diagrammes DRX d'échantillons provenant des mélanges A'(0% Mg) et C'(3% Mg) juste après le traitement SHS (Q = quartz, C = corindon, M = mullite, Spi = spinelle, Al = aluminium, et Si = silicium).

Ainsi, après traitement SHS, les pastilles A', B', C' sont composées de :

- phases métalliques (Si et traces d'Al),
- quartz,
- alumine- α
- et spinelle ($MgAl_2O_4$) en présence de Mg,

en plus de la mullite (fig. V.9).

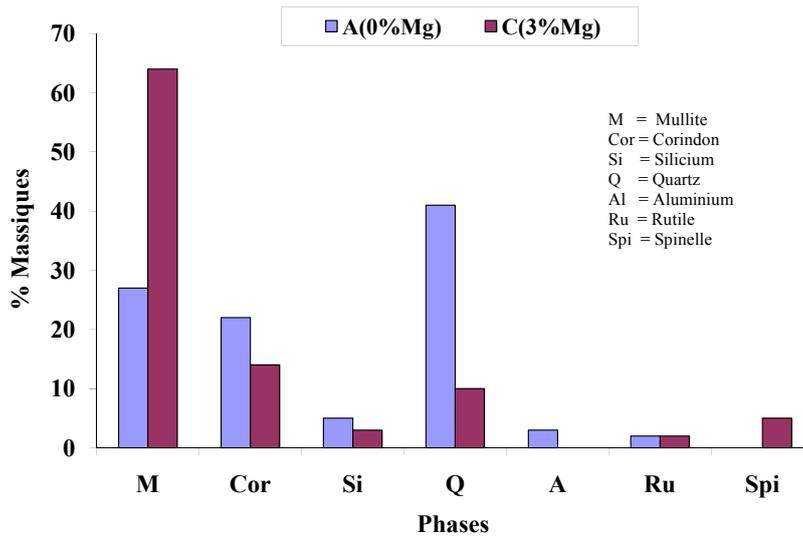


Figure V.9 : Estimation quantitative, pondérale (en %), des phases formées dans les échantillons A' (10,5% d'Al<45μ+0% de Mg) et C' (10,5% d'Al<45μ+3% de Mg <250μ) après réaction SHS.

Cela signifie que toutes les réactions conduisant à la formation de mullite ne sont pas complètes puisque les phases restantes correspondent aux phases réactives pas encore transformées en mullite.

Ceci a pu être confirmé en appliquant aux échantillons traités par SHS, un post traitement (5h à 1550°C dans l'air) identique au traitement thermique de longue durée (ch. IV). En fait, après ce post traitement, les échantillons SHS deviennent jaunes (fig. V.10) et la mullite est maintenant la seule phase observée même lorsque les échantillons contiennent 3% de magnésium (fig. V.11).

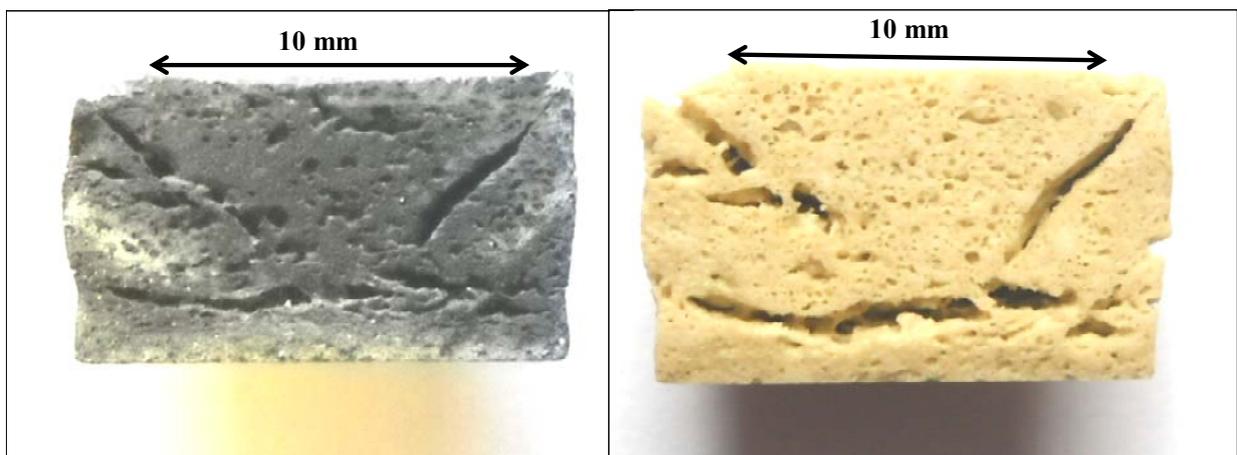


Figure V.10 : Macrographies de la section transversale d'échantillons provenant du mélange C' contenant 3 % de Mg: a) juste après la réaction SHS, b) après la réaction SHS et le post traitement de 5h à 1550°C.

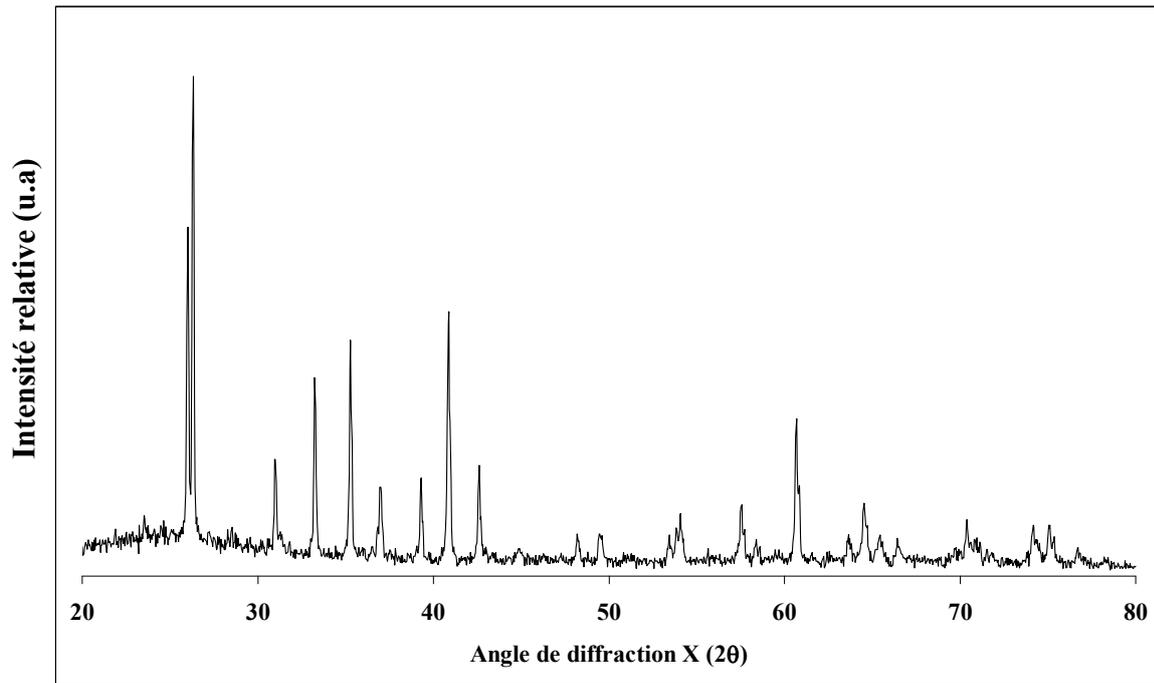


Figure V.11 : Diagramme DRX d'un échantillon provenant du mélange C' (3% Mg) après réaction SHS et post traitement thermique de 5h à 1550°C. Seule la mullite est visible.

V.3.1.3. Discussion

On peut conclure que la température la plus élevée atteinte dans le cœur de l'échantillon au cours du procédé SHS mis en œuvre dans l'oxygène, n'est pas suffisante pour obtenir la conversion totale des réactifs et des phases transitoires en mullite, même si le mélange initial contient 3% de magnésium.

V.3.2. Synthèse à partir de mélanges contenant des poudres métalliques fines

Compte tenu des résultats obtenus avec les mélanges contenant les poudres grossières et les valeurs de températures maximales mesurées (tableau IV.2), nous avons non seulement opéré sur des échantillons de compositions A', B', C' contenant des poudres fines d'aluminium (Al_1 soit $<5\mu m$) et de magnésium (Mg_1 soit $<250\mu m$) mais nous avons aussi modifié la procédure expérimentale d'ignition : le four a été maintenu fixe à 3 mm au-dessus de la pastille, avec, sur la surface de celle-ci pour favoriser l'ignition, une petite quantité (4 mg environ) de poudre de magnésium (Mg_1). Le four a ensuite été porté très rapidement à sa température maximale sous flux d'oxygène puis maintenu pendant toute la durée de la réaction.

V.3.2.1. Profils de température

Les profils de température ont été enregistrés et ont la même allure que précédemment.

La température d'ignition, les températures maximales atteintes, déduites de ces profils, ont été rassemblées dans le tableau V.4 en fonction de la teneur en magnésium du mélange étudié. La vitesse de propagation du front de réaction a également été déduite de l'évolution des températures maximales fournies par la caméra infrarouge.

<i>% de Mg</i>	<i>T_{ig}</i>	<i>T_{Max}</i> <i>(thermocouple)</i>	<i>T_{Max}</i> <i>(Caméra IR)</i>	<i>Vitesse de</i> <i>propagation (m/s)</i>
0	489°C	1090°C	1190°C	$6,9 \cdot 10^{-4}$
1	486°C	1082°C	1209°C	$7,3 \cdot 10^{-4}$
3	460°C	1181°C	1497°C	-
3	473°C	1100°C	1264°C	$7,6 \cdot 10^{-4}$

Tableau V.4 : Influence de la teneur en magnésium sur l'ignition et la propagation du front de réaction.

On constate, d'une part, que la vitesse de propagation et la température maximale augmentent légèrement avec la teneur en magnésium et, d'autre part, que la température d'ignition diminue avec l'augmentation de la teneur en magnésium.

V.3.2.2. Caractérisation des produits obtenus

V.3.2.2.1. Porosité des compacts obtenus

Les densités ont été déterminées géométriquement et les porosités calculées selon la formule précédemment utilisée. Ce calcul n'est pas tout à fait exact car, dans ce cas, les échantillons ne sont pas constitués de mullite pure et on ne peut donc pas faire référence à sa densité théorique.

<i>Echantillon</i>	<i>A' (Mg = 0%)</i>	<i>B' (Mg = 1%)</i>	<i>C' (Mg = 3%)</i>
Densité	1,60	1,50	1,36
Porosité	49%	52%	57%

Tableau V.5 : Evolution de la densité et de la porosité des compacts obtenus après réaction SHS, en fonction de leur teneur en magnésium.

Les chiffres présentés (tableau V.5) ne peuvent donc donner qu'une tendance de l'évolution de la porosité. En tenant compte de l'estimation pondérale des différentes phases, la densité théorique de l'échantillon A' serait de 3,35 (il contient beaucoup de corindon $d = 3,99$) et celle de l'échantillon C' de 3,21 au lieu de 3,17 pour la mullite pure. Si on corrige les valeurs de porosité en tenant compte de la densité calculée les valeurs données dans le tableau précédent augmentent. Globalement on peut tout de même noter une augmentation de la porosité avec la teneur en magnésium.

V.3.2.2.2. Macrostructure des compacts obtenus après SHS

Des observations macroscopiques montrent effectivement une croissance de la porosité avec la teneur en magnésium.

Au sortir du réacteur (fig. V. 12) les échantillons présentent une couleur noire dont la justification peut probablement être attribuée à la présence de silicium identifié sur la figure V.8.



Figure V. 12 : Macrographies d'échantillons obtenus après réaction SHS.

Outre leur coloration, les pastilles présentent de nombreuses fissures dues aux grandes vitesses de chauffage mais aussi de refroidissement auxquelles elles sont soumises.

Sur les coupes transversales on peut observer une hétérogénéité des échantillons, le cœur étant plus sombre que la périphérie ; ces différentes observations peuvent s'expliquer par les gradients de température et de pression gazeuse ainsi que par la densité à cru^[144]. Il ne faut pas oublier que la température maximale observée par la caméra thermique est mesurée

sur la surface latérale de la pastille (courbe). Or, cette dernière est non seulement refroidie par le flux d'oxygène mais se trouve aussi naturellement bien inférieure à celle du cœur de l'échantillon du fait des faibles coefficients de conduction thermique du kaolin et des produits réfractaires formés (mullite, corindon...).

La mullite étant un composé comportant un domaine de non stœchiométrie dans le diagramme de phase (silice-alumine), peut-être devrait-on y chercher également la réponse à la coloration noire des échantillons. Ceci nécessiterait la détermination très précise de la structure de la mullite obtenue dans les deux cas (frittage réaction et frittage SHS) : nous nous proposons d'effectuer ce type d'analyse par la suite.

V.3.2.2.3. Microstructure

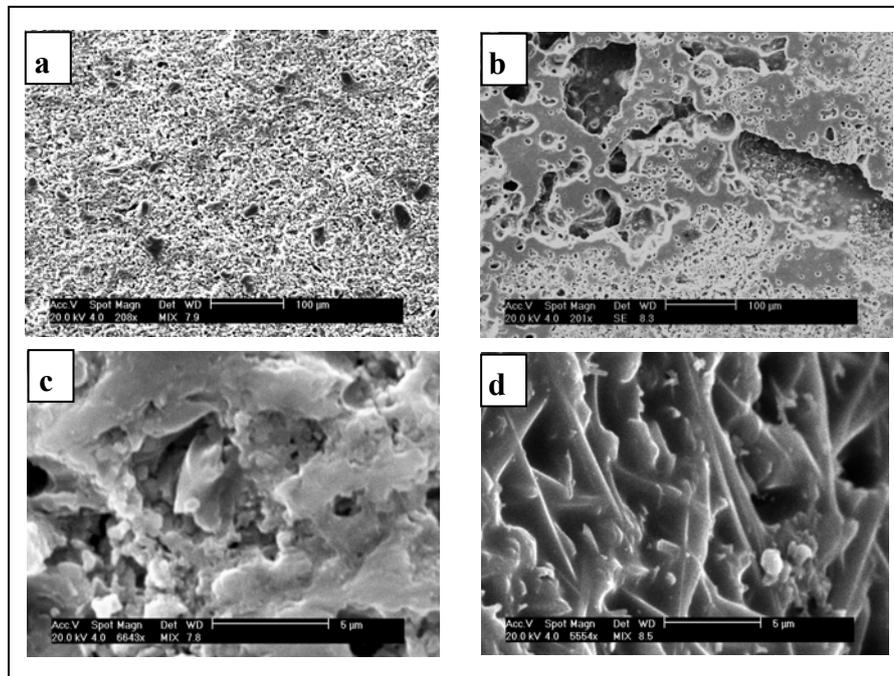


Figure V.13 : Micrographies des échantillons A' (Mg = 0%, figures a et c) et C' (Mg = 3%, figures b et d) après la réaction SHS. (SE= électrons secondaires)

Les observations réalisées par microscopie électronique à balayage (fig.V.13) sur des sections d'échantillons mettent en évidence une porosité binodale : à faible grossissement on peut observer une porosité de taille importante (environ 10 µm pour l'échantillon A' et jusqu'à 50 µm pour l'échantillon C') ainsi qu'une porosité de dimension beaucoup plus faible, dont la taille est de l'ordre de quelques µm ; cette dernière porosité semble toutefois de plus grande dimension pour le compact issu du mélange C' (avec 3% de magnésium). A plus fort grossissement (observations c et d) des cristaux aciculaires de mullite noyés dans une phase

vitreuse sont visibles sur l'échantillon C' alors que de telles structures n'apparaissent pas en l'absence de magnésium.

V.3.2.2.4. Analyses par diffraction des rayons X

Après traitement SHS, des analyses par diffraction des rayons X effectuées sur des échantillons réduits en poudre ont permis l'identification des phases présentes ainsi que leur évaluation semi-quantitative. La figure V.14. rassemble les diagrammes obtenus avec un échantillon ne contenant pas de magnésium (A') et un échantillon contenant 3% de magnésium (C').

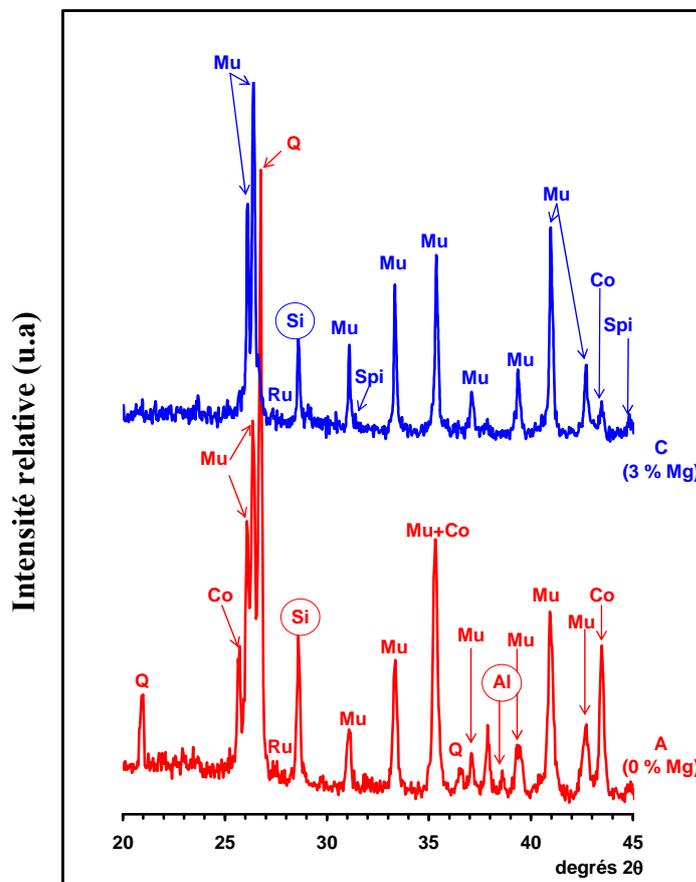


Figure V.14 : Diagrammes de diffraction X des échantillons A' (0% de Mg) et C' (3% de Mg) après réaction SHS ; (Q = quartz, Co = corindon, Mu = mullite, Si = silicium, Ru = rutile, Spi = spinelle.)

Celle ci montre qu'en présence de 3% de magnésium la formation de mullite est favorisée : c'est la phase majoritaire, même si on note la présence de phases secondaires telles

que le silicium et le spinelle et de phases résiduelles telles que le corindon et le quartz. Les analyses par DRX ne nous ont pas permis de détecter de cristobalite sur ces échantillons ce qui laisserait supposer que soit la température atteinte au cœur de la pastille était trop faible, soit la transformation quartz \rightarrow cristobalite n'a pas eu le temps de s'effectuer.

L'estimation quantitative des différentes phases présentes (fig. V.15) montre clairement l'influence de l'ajout de magnésium. En sa présence on constate que la quantité de mullite a pratiquement doublé par rapport à celle contenue dans l'échantillon A' ; de plus, les quantités de quartz et de corindon résiduelles sont pratiquement divisées par trois. La quantité de silicium formé est par contre pratiquement la même dans les deux cas, sa formation ne serait donc pas due à une réaction d'oxydoréduction avec le magnésium mais avec l'aluminium.

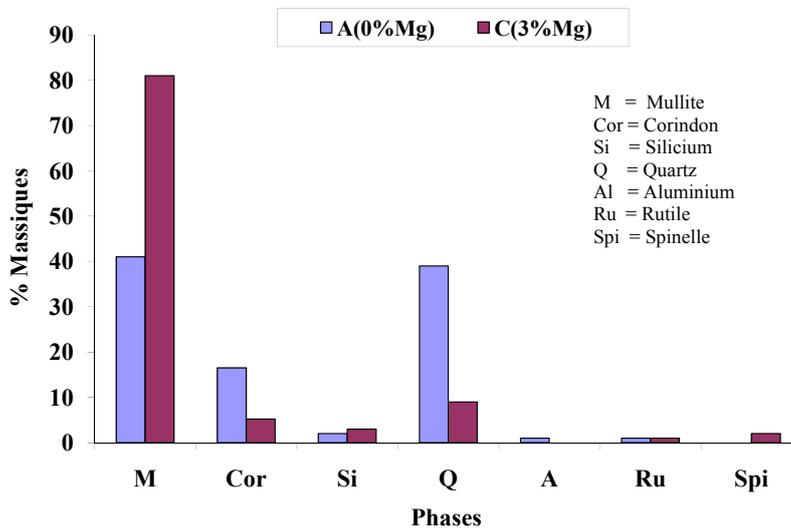


Figure V.15 : Estimation semi-quantitative, pondérale, des phases formées dans les échantillons A' (0% de Mg) et C' (3% de Mg) après réaction SHS.

Outre les phases identifiées précédemment, en présence de magnésium, il se forme du spinelle, comme nous l'avons constaté par l'intermédiaire des trempes, (ch. IV, § IV.2.2.4.). Nous n'avons pas, par contre, mis en évidence la présence de cordiérite.

V.3.2.2.5. Influence d'un post-traitement thermique

La composition cristalline des échantillons n'étant pas totalement celle qui était recherchée, nous les avons soumis à un post traitement thermique comprenant une montée en

température de 40°C/min, un palier de 25 min à 1400°C et une descente libre à la température ambiante afin de suivre leur évolution.

A l'échelle macroscopique, après ce traitement, la couleur noire des échantillons disparaît (fig. V.16) au profit de la couleur jaune précédemment observée par traitement thermique longue durée (ch.IV § IV.5.3) et les analyses par DRX (fig. V.17) révèlent que la seule phase cristalline présente est la mullite.

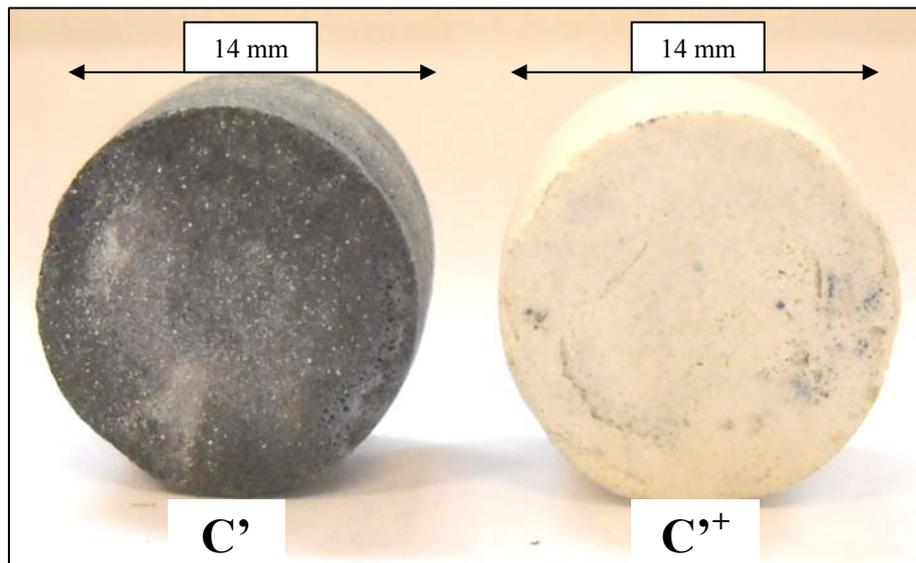


Figure IV.16 : Macrographies représentant l'évolution d'un échantillon C' traité par SHS avant et après post-traitement thermique à 1400°C dans l'air.

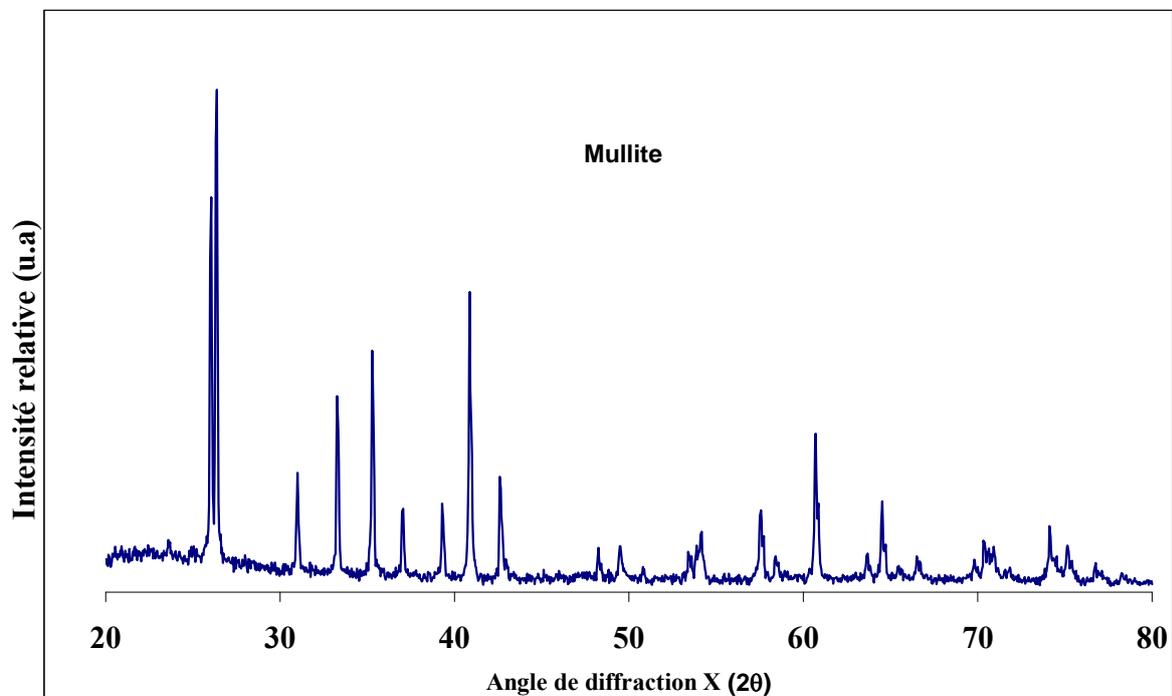


Figure V.17 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une pastille de composition C' (avec 3% de Mg) ayant subi un post traitement à 1400°C dans l'air.

V.3.2.3. Discussion

L'influence de la granulométrie des poudres métalliques sur le procédé SHS d'obtention de mullite à partir de mélanges de métakaolin/poudre d'aluminium (10,5%) a porté sur trois paramètres : la porosité, la densité et le taux de mullite. Elle a été testée sur des poudres métalliques fines ou grossières (tableau V.6)

Poudres utilisées	Al < 45 µm – Mg < 250 µm		Al < 5 µm – Mg < 45 µm	
	0% de Mg	3% de Mg	0% de Mg	3% de Mg
Densité mesurée	1,66	1,42	1,60	1,36
Densité calculée	3,34	3,22	3,35	3,21
Taux de mullite (%)	27	64	41	81
Porosité (avec $d = 3,17^*$) (%)	48	55	49	57
Porosité (avec d calculée) (%)	50	56	52	58

Tableau V.6: Comparaison des matériaux obtenus par SHS en fonction de la granulométrie des poudres métalliques et de la teneur en magnésium (§II.1.2).*

On constate qu'avec les poudres fines la microstructure est plus fine et qu'elle est associée à un taux de mullite beaucoup plus élevé, même lorsqu'il n'y a pas de magnésium. Ceci signifie que la diminution de la taille des grains des poudres métalliques a permis d'augmenter suffisamment la température pour se rapprocher de la conversion complète des réactifs en mullite.

L'optimisation du procédé devra emprunter cette direction (dimension des grains) à la fois en ce qui concerne les poudres métalliques mais également le métakaolin de façon à obtenir de la mullite pure par le procédé SHS. L'utilisation de méthodes de broyage appropriées pour réduire la dimension des grains de poudre devrait permettre d'y parvenir tout en améliorant l'homogénéité du produit fini et en activant la réactivité des différents composants du mélange. Ces méthodes de broyage sont aussi un moyen de s'affranchir des contraintes de sécurité ainsi qu'économiques liées à l'utilisation de poudres métalliques de très petites tailles.

CONCLUSION

L'élaboration de poreux à base de mullite a été abordée sur des mélanges d'argile et de poudres d'aluminium et/ou de magnésium en explorant les conditions d'application du procédé basse température SHS avec l'objectif de trouver des conditions de production de poreux à base de mullite pure à faible coût, ce qui n'avait pas encore été étudié jusqu'à présent.

L'argile, d'origine libyenne, a, tout d'abord été caractérisée du point de vue composition, structure et microstructure avant d'étudier son comportement thermique à haute température. Celui-ci a révélé l'intervention d'une étape de déhydroxylation endothermique aux alentours de 600°C, domaine de température dans lequel se manifestaient d'une part l'oxydation exothermique de l'aluminium et d'autre part celle du magnésium quand celui-ci était présent. L'effet compensatoire de l'étape de déhydroxylation de l'argile kaolinitique sur l'exothermicité des oxydations des poudres métalliques nous a conduits à appliquer un prétraitement de calcination à 650°C de façon à mettre en œuvre le procédé SHS sur des mélanges contenant du métakaolin et les poudres métalliques.

L'étude de l'évolution thermique dans l'air des différents mélanges d'argile et de poudres métalliques a été étudiée ainsi que l'évolution des phases en fonction de la température et de la composition des mélanges, en particulier du taux de magnésium, en effectuant des trempes à différentes températures. Les étapes de la synthèse de mullite à partir des mélanges portés dans l'air à haute température, ont ainsi pu être identifiées globalement.

Des traitements thermiques des mélanges dans l'air à 1550°C pendant 5 heures selon le procédé de frittage réaction traditionnel ont conduit à l'obtention de mullite pure dont la porosité était influencée par la taille des grains de la poudre d'aluminium ; l'influence du magnésium dans le mélange initial se manifestant par la présence d'une porosité binodale liée également à sa teneur. Par contre, lorsque le frittage est effectué pour la même durée mais à température inférieure (1400°C), le produit obtenu contient du corindon, du quartz et du silicium en plus de la mullite ; la présence de magnésium ayant essentiellement pour conséquence une augmentation très significative du taux de mullite.

L'influence de la granulométrie des poudres métalliques a montré que l'utilisation des poudres fines favorisait la formation de mullite mais ne modifiait pas globalement la porosité des produits obtenus.

Nous avons également montré que, l'aluminium et le magnésium, bien que possédant des propriétés similaires en tant que métaux, différent, par l'évolution de leur oxydation, en particulier sous atmosphère d'oxygène. Lorsqu'ils sont en présence l'un de l'autre avec le métakaolin, le magnésium, même en quantité faible interfère très fortement sur l'oxydation de l'aluminium, et sa réaction très exothermique avec l'oxygène a été utilisée pour initier le procédé SHS.

L'étude de l'élaboration de mullite poreuse à partir de mélanges métakaolin/aluminium et/ou magnésium sous oxygène par procédé SHS a conduit à des composites poreux constitués non seulement de mullite mais également de corindon, quartz et silicium. La présence de 3% de magnésium augmentant la teneur en mullite de 27 à 64%. La diminution de la taille des grains d'Al et du Mg a contribué à accroître ce taux de mullite qui passe alors de 41 (sans Mg) à 81% (avec 3% Mg).

Nous avons donc montré la faisabilité du procédé de production de poreux à base de mullite par réaction SHS.

Nous retiendrons de cette étude :

- qu'il est possible, par adjonction de poudres métalliques, de produire des corps poreux constitués majoritairement de mullite.
- que l'addition d'une poudre de magnésium, à un mélange composé de métakaolin et de poudre d'aluminium, favorise à la fois la formation de mullite et, à l'intérieur du compact obtenu, l'apparition d'une macroporosité.
- que la granulométrie de la poudre d'aluminium n'a pratiquement pas d'influence sur la porosité obtenue mais notablement sur le pourcentage de phase mullite formée.

L'obtention de mullite pure, par la méthode SHS, pourrait être envisageable en réduisant la taille des poudres métalliques en utilisant des poudres nanométriques d'aluminium ou de magnésium mais ceci augmenterait le prix de revient du produit.

Cependant, un broyage prolongé et bien adapté des poudres de métakaolin et des mélanges pourrait non seulement modifier la répartition granulométrique tout en homogénéisant les mélanges mais aussi accroître leur réactivité et peut-être réduire encore la température d'ignition.

De plus, l'influence des teneurs en aluminium et en magnésium pourrait également être explorée en relation avec la stœchiométrie de la mullite (pas du tout envisagée ici) et les propriétés mécaniques des poreux.

Références bibliographiques

- [1] <http://membres.lycos.fr/cambrien/kaolins.htm>
- [2] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Masson, Paris 1982, tome 2, 26.
- [3] Mineral data publishing, version1,2
<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/kaolinite.PDF>.
- [4] F. Gridi, Matériaux de mullite à microstructure organisée composée d'assemblages muscovite-kaolinite, thèse de doctorat, Université de Limoges, N° 67-2007.
- [5] J.Yuan, W.L. Garforth, R.J. Pruett, Influence of dispersants on the solubility of calcined kaolin, *Appl. Clay Sci.*, 1998, **13**, 137-147.
- [6] L. Bowen et J.W. Greig, The System: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1924, **7**, 238-254, *ibid.*, p. 410.
- [7] W. E. Cameron, Exsolution in "stoichiometric" mullite, *Nature*, 1976, **264**, 736-738.
- [8] J.A. Pask, Current Understanding of Stable and Metastable Phase Equilibria and Reactions in the $\text{SiO}_2\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ System, *Ceramics Powders*, Edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1983, 21-31.
- [9] G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Editions Septima, Paris, 1979, 95.
- [10] J.A. Pask, Importance of starting materials on reactions and phase equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**, 101-108.
- [11] S. Freimann, S. Rahman, Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 2453-2461.
- [12] E. Ruiz de Sola, F. J. Serrano, F. J. Torres, M. M. Reventós, V. J. Esteve, M. A. Kojdecki, J. M. Amigó, J. Alarcón, An X-ray powder diffraction study of the microstructural evolution on heating 3:2 and 2:1 mullite single-phase gels, *Cryst. Reas.Techn.*, 2006, **41**, 1036-1044.
- [13] E. Ruiz de Sola, F. J. Torres, J. Alarcón, Thermal evolution and structural study of 2 :1 mullite from monophasic gels, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 2279-2284.
- [14] The AZo Journal of Materials Online, <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=925>.

- [15] L. Montanaro, J. M. Tulliani, C. Perrot, A. Negro, Sintering of industrial mullites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, **17**, 1715-1723.
- [16] D. G. Goski, W. F. Caley, Reaction sintering of kyanite and alumina to form mullite composites, *Can. Metal. Q.*, 1999, **38**, 119-126.
- [17] V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, M. Balasubramanian, Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures, *Ceram. Int.*, 2003, **29**, 561-571.
- [18] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, structure and properties of mullite-A review, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**, 329-344.
- [19] J. Luyten, W. Vandermeulen, F. de Schutter, C. Simensen, M. Ryckeboer, *Adv. Eng. Mater.*, 2006, **8**, 705-707.
- [20] M. Romero, J. Martín-Márquez, J.Ma. Rinçon, Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 1647–1652.
- [21] M. Kolli, M. Hamidouche, G. Fantozzi, J. Chevalier, Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin, *Ceram. Inter.*, 2007, **33**, 1435–1443.
- [22] C.A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Editions Septima, Paris, 1979, 225-284.
- [23] G. B. Mitra, Evidence of lattice defects preceding oriented transformations during the heat treatment of kaolinite, *Nature*, 1958, **182**, 1794.
- [24] O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet, P. Blanchart, The influence of heating rate on the thermal behavior and mullite formation from a kaolin raw material, *Ceram. Int.*, 2001, **27**, 517 – 522.
- [25] G.L. Lecomte, J.P. Bonnet, P. Blanchart, A study of the influence of muscovite on the thermal transformations of kaolinite from room temperature up to 1100 °C, *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 8745–8752.
- [26] A. Ghorbel, M. Fourati, J. Bouaziz, Microstructural evolution and phase transformation of different sintered Kaolins powder compacts, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **112**, 876–885.
- [27] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeriot, F. Valdivieso, Differential thermal analysis of mullite from Algerian kaolin, *Adv. Appl. Ceram.*, 2008, **107**, 9-13.
- [28] W.E. Lee, G.P. Souza, C.J. McConville, T. Tarvornpanich, Y. Iqbal, Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**, 465–471.

- [29] C.Y. Chen, W.H. Tuan, The processing of kaolin powder compact, *Ceram. Int.*, 2001, **27**, 795-800.
- [30] C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan, Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 2519-2525.
- [31] M.A. Sainz, F.J. Serrano, J.M. Amigo, J. Bastida, A. Caballero, XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 403–412.
- [32] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeriot, F. Valdivieso, Algerian kaolinite used for mullite formation, *Appl. Clay Sci.*, 2008, **38**, 304–310.
- [33] F. Belnou, D. Goeriot, P. Goeriot, F. Valdivieso, Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain- 1. Effect on reactivity and mullitisation, *Ceram. Int.*, 2004, **30**, 883-892.
- [34] V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian, Mullitisation behavior of calcined clay-alumina mixtures, *Ceram. Int.*, 2003, **29**, 561 – 571.
- [35] V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian, Mullitisation behavior of south Indian clays, *Ceram. Int.*, 2002, **28**, 557 – 564.
- [36] H.-J. Kleebe, F. Siegelin, T. Straubinger, G. Ziegler, Conversion of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 2521–2533.
- [37] T. Ebadzadeh, Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, **355**, 56-61.
- [38] C.A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Editions Septima, Paris, 1979, 590, 598.
- [39] I. Ganesh, G. Sundararajan, J.M.F. Ferreira, Formation and Densification Behavior of Mullite Aggregates from Beach Sand Sillimanite, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2008, **91**, 2464-2468.
- [40] J. Temuujin, K.J.D. MacKenzie, M. Schmücker, H. Schneider, J. McManus, S. Wimperis, Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 413–421.
- [41] L.B. Kong, T.S. Zhang, Y.Z. Chen, J. Ma, F. Boey, H. Huang, Microstructural composite mullite derived from oxides via a high-energy ball milling process, *Ceram. Int.*, 2004, **30**, 1313–1317

- [42] N. Behmanesh, S. Heshmati-Manesh, A. Ataie, Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano-structured mullite phase, *J. Alloys and Comp.*, 2008, **450**, 421-425.
- [43] I. Ganesh, J. M. F. Ferreira, Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates, *Ceram. Int.*, 2009, **35**, 2007-2015.
- [44] L. Pavlovic, S. Martinovic, A. Terzic, Influence of mineralizers on mullite synthesis *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 2006, **85**, 9301-9306.
- [45] S. Maitra, S. K. Roy, A. Dwivedi, Role of some additives on the formation of mullite, *Ind. Ceram.*, 2005, **25**, 31-36.
- [46] G. T. Adylov, B. E. Bibershtein, B. E. Mansurova, E. M. Urazaeva, Investigation of mullite obtained by fusion in solar furnaces, *Refractories*, 1989, **30**, 349-353.
- [47] N.K. Mitra, A. Mandal, S. Maitra, A. Basumajumdar, Effect of TiO₂ on the interaction of deshydroxylated kaolinite with Al(OH)₃ gel in relation to mullitisation, *Ceram. Int.*, 2002, **28**, 235 – 243.
- [48] V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, Effect of MgO on mullitisation behavior of clays, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2003, **22**, 663-668.
- [49] V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian, Mullite from clay-reactive alumina for insulating substrate application, *Appl. Clay Sci.* 2004, **25**, 29-35.
- [50] M. Heraiz, A. Merrouche, N. Saheb, Effect of MgO addition and sintering parameters on mullite formation through reaction sintering kaolin and alumina, *Adv. Appl. Ceram.*, 2006, **105**, 285-290.
- [51] L.B. Kong, Y.Z. Chen, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey, H. Huang, Effect of alkaline-earth oxides on phase formation and morphology development of mullite ceramics, *Ceram. Int.*, 2004, **30**, 1319–1323.
- [52] S. Maitra, R. Shibayan, A. K. Bandyapadyay, Synthesis of mullite from calcined alumina, silica and aluminium powder, *Ind. Ceram.*, 2004, **24**, 39-42.
- [53] A. Khabas, O. V. Nevvonen, V. I. Vereshchagin, Synthesis of mullite in the presence of nanodisperse aluminium powder, *Refractories and Ind. Ceram.*, 2005, **46**, 71-75.
- [54] R.C. Bradt, J. Aguilar-Santillan, H. Balmori-Ramirez, Nano-milling of the sillimanite mineral, kyanite, and its reactions with alumina to form mullite, *Ceram. Proc. Res.*, 2005, **6**, 271-275.
- [55] H. Balmori-Ramirez, E. Rocha-Rangel, E. Refugio-Garcia, R.C. Bradt, Dense mullite from attrition-milled kyanite and aluminum metal, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2004, **87**, 144 – 146.

- [56] J. S. Lee, S. C. Yu, Characteristics of mullite prepared from co-precipitated $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ powders, *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**, 5203-5208.
- [57] D. Ribero, R. Restrepo, C. Paucar, C. García, Highly refractory mullite obtained through the route of hydroxyhydrogels, *J. Mater. Proc. Techn.*, 2009, 209, 986–990.
- [58] S. Maitra, S. Das, N. K. Mitra, Studies on the kinetics of thermal dehydration of mixed hydroxide hydro gel of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ternary system, *J. Australasian Ceram. Soc.*, 2006, **42**, 1-5.
- [59] S. Rajendran, H. J. Rossell, Coprecipitation-derived mullite and zirconia composites, *J. Mater. Sci.*, 1991, **26**, 5815-5822.
- [60] A.K. Chakraborty, Reaction study of various mixtures of tetra ethyl orthosilicate and aluminum nitrate, *J. Mater Sci*, 2008, **43**, 5376-5384.
- [61] E. Ruiz de Sola, F.J. Torres, J. Alarcón, Thermal evolution and structural study of 2:1 mullite from monophasic gels, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 2279–2284.
- [62] E. Ruiz de Sola, F. Estevan, J. Alarcón, Low-temperature Ti-containing 3:2 and 2:1 mullite nanocrystals from single-phase gels, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**, 2655-2663.
- [63] X. Chen, L. Gu, Structural evolution of sol–gel derived mullite fibers with different solid contents during sintering, *J. Mater. Proces. Techn.*, 2009, **209**, 3991–3998.
- [64] E. Bernardo, P. Colombo, E. Pippel, J. Woltersdorf, Novel mullite synthesis based on alumina nanoparticles and a preceramic polymer, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2006, 89, 1577-1583.
- [65] F. Griggio, E. Bernardo, P. Colombo, G. L. Messing, Kinetic studies of mullite synthesis from alumina nanoparticles and a preceramic polymer, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2008, **91**, 2529-2533.
- [66] P. Courty, H. Ajoy, C. Marcilly, B. Delmon, Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes. *Powder techn.*, **7**, 21-38.
- [67] L. Fraigi, G. Lamas, N.E. Walsøe de Reça, Novel methode to prepare nanocrystalline SnO_2 powders by a gel-combustion process, *Nanostr. Mat.* 1999, **11**, 311-318.
- [68] R. Gopi Chandran, K. C. Patil, A rapid combustion process for the preparation of crystalline mullite powders, *Mater. Let.*, 1990, **10**, 291-295.
- [69] O. Burgos-Montes, R. Moreno, M.T. Colomer, J.C. Fariñas, Influence of combustion aids on suspension combustion synthesis of mullite powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 3365–3372.

- [70] O. Burgos-Montes, R. Moreno, Colloidal behaviour of mullite powders produced by combustion synthesis, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**, 4751-4757.
- [71] E. Saiz, A.P. Tomsia, R.E. Loehman, K. Ewsuk, Effects of composition and atmosphere on reactive metal penetration of aluminium in mullite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**, 275-280.
- [72] S. Li, J. Liu, Z. Li, W. Fan, P. Zhang, Microstructure and mechanical properties of mullite composites via pressure molding and by oxidation of an Al-Si alloy powder, *Key Eng. Mater.*, 2008, **368-372, Part 1**, 815-817.
- [73] S. Maitra, R. Shibayan, A. K. Bandyapadyay, Synthesis of mullite from calcined alumina, silica and aluminium powder, *Ind. Ceram.*, 2004, **24**, 39-42.
- [74] S. Maitra, S. Das, A. Sen, N. Bandyopadhyay, K. Das, S. Patra, B. Ghosh, Synthesis of mullite-SiC composites and its characterization, *J. Aust. Ceram. Soc.*, 2006, **42**, 22-26.
- [75] A. Khabas, O. V. Nevvonen, V. I. Vereshchagin, Synthesis of mullite in the presence of nanodisperse aluminium powder, *Refract. Ind. Ceram.*, 2005, **46**, 71-75.
- [76] J. Anggono, B. Derby, Intermediate phases in mullite synthesis via aluminum and alumina-filled polymethylsiloxane, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2005, **88**, 2085-2091.
- [77] J. Anggono, B. Derby, Mullite formation from the pyrolysis of aluminium-loaded polymethylsiloxanes: The influence of aluminium powder characteristics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 1107-1119.
- [78] J. Pascual, J. Zapatero, M.C. Jimenez de Haro, I. Varona, A. Justo, J.L. Perez-Rodriguez, P.J. Sanchez-Soto, Porous mullite and mullite-based composites by chemical processing of kaolinite and aluminium metal wastes, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1409 – 1414.
- [79] M. J. Ribeiro, J. C. C. Abrantes, J. M. Ferreira, J. A. Labrincha, Predicting processing-sintering-related properties of mullite–alumina ceramic bodies based on Al-rich anodising sludge by impedance spectroscopy, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 3841–3848.
- [80] M. J. Ribeiro, D. U. Tulyagavov, J. M. Ferreira, J. A. Labrincha, High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**, 703–710.
- [81] M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha, Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodising sludge, *Ceram. Int.*, 2008, **34**, 593–597.
- [82] S.C. Vieira, A.S. Ramos, M.T. Vieira, Mullitization kinetics from silica- and alumina-rich wastes, *Ceram. Int.*, 2007, **33**, 59–66.
- [83] R.R. Menezes, M.F. Oliveira, L.N.L. Santana, G.A. Neves, H.C. Ferreira, Use of kaolin processing waste for the production of mullite bodies, *Ceramica*, 2007, **53**, 388-395.

- [84] M. I. Brasileiro, R. R. Menezes, M. O. Farias, H. L. Lira, G. A. Neves, L. N. L. Santana, Use of kaolin processing waste for the production of mullite bodies, *Mater. Sci. Forum*, 2008, **591-593**, 799-804.
- [85] R. Wu, Y. Yu, Y. Ruan, Effects of mineralizers on synthesis of mullite from waste aluminum slag and silica fume, *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2007, **35**, 1092-1096.
- [86] F.A. Costa Oliveira, V. Livramento, F. Delmas, Novel mullite-based ceramics manufactured from inorganic wastes I. Densification behavior, *J. Mater. Proces. Techn.*, 2008, **196**, 101–108.
- [87] M.A. Serry, S.E. Ahmed, M.S. Elmaghraby, Shaped MgO-Al₂O₃-SiO₂ refractory ceramics from recycled materials, *Adv. Appl. Ceram.*, 2007, **106**, 149-154.
- [88] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Achour, A. Larbot, Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 1663–1671.
- [89] G. Chen, H. Qi, W. Xing, N. Xu, Direct preparation of macroporous mullite supports for membranes by in situ reaction sintering, *J. Membrane Sci.*, 2008, **318**, 38-44.
- [90] W. Yan, N. Li, Pore-size distribution and strength of porous mullite ceramics, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 2006, **85**, 9401-9406.
- [91] S. Li, N. Li, Effects of composition and temperature on porosity and pore size distribution of porous ceramics prepared from Al(OH)₃ and kaolinite gangue, *Ceram. Int.*, 2007, **33**, 551–556.
- [92] Y. Dong, J. Diwu, X. Feng, X. Feng, X. Liu, G. Meng, Phase evolution and sintering characteristics of porous mullite ceramics produced from the fly ash-Al(OH)₃ coating powders, *J. Alloys and Comp.*, 2008, **460**, 651–657.
- [93] R.R. Menezes, E. Fagury-Neto, M.C. Fernandes, P.M. Souto, R.H.G.A. Kiminami, Porous mullite obtained using silica from rice husk and aluminium acetate, *Ceramica*, 2008, **54**, 245-252.
- [94] F. Cluzel, G. Larnac, J. Phalippou, Structure and thermal evolution of mullite aerogels, *J. Mater. Sci.*, 1991, **26**, 5979-5984.
- [95] M.-A. Einarsrud, S. Pedersen, E. Larsen, T. Grande, Characterization and sintering of gels in the System MgO-Al₂O₃-SiO₂, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**, 389-397.
- [96] S. Ding, Y.-P. Zeng, D. Jiang, Fabrication of mullite ceramics with ultrahigh porosity by gel freeze drying, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2007, **90**, 2276-2279.
- [97] B.A. Lattella, L. Henkel, E.G. Mehtens, Permeability and high temperature strength of porous mullite-alumina ceramics for hot gas filtration, *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**, 423-430.

- [98] R. Barea, M.I. Osendi, J.M.F. Ferreira, P. Miranzo, Thermal conductivity of highly porous mullite material, *Acta Mater.*, 2005, **53**, 3313–3318.
- [99] R. Barea, M.I. Osendi, P. Miranzo, J.M.F. Ferreira, Fabrication of highly porous mullite materials, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2005, **88**, 777-779.
- [100] K. Okada, S. Uchiyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, T. Kurata, Capillary rise properties of porous mullite ceramics prepared by an extrusion method using organic fibers as the pore former, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**, 2491-2497.
- [101] F.R. Albuquerque, S.J.G. Lima, C.A. Paskocimas, E.Longo, A.G. Souza, I.M.G. Santos, Processing of reticulated ceramics using natural raw material, *Ceramica*, 2006, **52**, 185-192.
- [102] S.A. Silva, D.D. Brunelli, F.C.L. Melo, G.P. Thim, Preparation of a reticulated ceramic using vegetal sponge as templating, *Ceram. Int.*, 2009, **35**, 1575-1579.
- [103] T. Juettner, H. Moertel, V. Svinka, R. Svinka, Structure of kaoline–alumina based foam ceramics for high temperature applications, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**, 1435-1441.
- [104] T. Ebadzadeh, Porous mullite–ZrO₂ composites from reaction sintering of zircon and aluminium, *Ceram. Int.*, 2005, **31**, 1091-1095.
- [105] A.G. Merzhanov, Combustion and plasma synthesis of high temperature materials, New York, 1990.
- [106] K. Morsi, Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials, *Mater. Sci. Eng. A*, 2001, **299**, 1–15.
- [107] R.M. Marin-Ayral, M.C. Dumez, J.C. Tédénac, Influence of high gas pressure on combustion synthesis of the solid–solid reaction of NiAl compound, *Mater. Res. Bull.*, 2000, **35**, 233–243.
- [108] F. Charlot, F. Bernard, E. Gaffet, D. Klein, J.C. Niepce, In situ time-resolved diffraction coupled with a thermal I.R. camera to study mechanically activated SHS reaction : case of Fe-Al binary system, *Acta mater.*, 1999, **47**, 619-629.
- [109] G.P. Cammarota, A. Casagrande, Effect of ternary additions of iron on microstructure and microhardness of the intermetallic NiAl in reactive sintering, *J. Alloy. Comp.*, 2004, **381**, 208–214.
- [110] C.L. Yeh, C.C. Yeh, Preparation of CoTi intermetallics by self-propagating combustion synthesis, *J. Alloy. Comp.*, 2005, **396**, 228–232.
- [111] R.G. Blair, E.G. Gillan, N.K.B. Nguyen, D. Daurio, R.B. Kaner, Rapid Solid-State Synthesis of Titanium Aluminides, *Chem. Mater.* 2003, **15**, 3286-3293.

- [112] R. Ismail, I.I. Yaacob, The formation of aluminides in intermetallic nickel aluminide-based nanocomposites, *J. Alloy. Comp.*, 2005, **392**, 214–219.
- [113] D. Tingaud, F. Nardou, Influence of non-reactive particles on the microstructure of NiAl and NiAl-ZrO₂ processed by thermal explosion, *Intermetallics*, 2008, **16**, 732-737.
- [114] I.P. Borovinskaya, T.I. Ignat'eva, O.M. Emel'yanova, V.I. Vershinnikov, V.N. Semenova, Self-propagating high-temperature synthesis of ultrafine and nanometer-sized TiC particles, *Inorg. Mater.*, 2007, **43**, 1206–1214.
- [115] S. Kumar, Self-propagating high temperature synthesis of refractory nitrides, carbides and borides, *Adv. Ceram.*, 1991, **56-57**, 183-188.
- [116] C. Curfs, I.G. Cano, G.B.M. Vaughan, X. Turrillas, Å. Kvick, M.A. Rodríguez, TiC–NiAl composites obtained by SHS: a time-resolved XRD study, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**, 1039–1044.
- [117] L. Contreras, X. Turrillas, M.J. Mas-Guindal, G.B.M. Vaughan, Å. Kvick, M.A. Rodríguez, Synchrotron diffraction studies of TiC/FeTi cermets obtained by SHS, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 1595–1600.
- [118] W.-C. Lee, C.-L. Tu, C.-Y. Weng, S.-L. Chung, Novel process for combustion synthesis of AlN powder, *J. Mater. Res.*, 1995, **10**, 774-778.
- [119] A. De Pablo, J. Bermudo, M.I. Osendi, Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride Materials Fabricated from SHS Powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**, 1033-1036.
- [120] Y. Zhang, X. He, J. Han, S. Du, Combustion synthesis of hexagonal boron-nitride-based ceramics, *J. Mater. Proces. Techn.*, 2001, **116**, 161-164.
- [121] C.L. Yeh, H.C. Chuang, Combustion characteristics of SHS process of titanium nitride with TiN dilution, *Ceram. Int.*, 2004, **30**, 705-714.
- [122] D. Carole, N. Fréty, S. Paris, D. Vrel, F. Bernard, R.-M. Marin-Ayral, Investigation of the SHS mechanisms of titanium nitride by in situ time-resolved diffraction and infrared thermography, *J. Alloys Comp.*, 2007, **436**, 181-186.
- [123] F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, G. Spinolo, Z.A. Munir, Zirconia-based metastable solid solutions through self-propagating high-temperature synthesis: Synthesis, characterization, and mechanistic investigations, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**, 1935-1941.
- [124] E.C. Partington, P. Grieveson, B. Terry, Self-sustaining oxidation of liquid aluminium and its alloys containing magnesium and silicon, *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**, 2447-2455.

- [125] N. Pradeilles, M.C. Record, R.M. Marin-Ayral, A.V. Linde, I.A. Studenikin, V.V. Grachev, Influence of thermal conditions on the combustion synthesis of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ phase, *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43**, 463-472.
- [126] M.A. Rodriguez, F.J. Limpo, J.A. Escrifia, N.S. Makhonin, M.I. Osendi, M.F. Barba, J.E. Iglesias, J.S. Maya, Single crystal β -sialon fibers obtained by self-propagating high-temperature synthesis, *Scripta Mater.*, 1997, **37**, 405-410.
- [127] W. Chen, P. Wang, D. Chen, B. Zhang, J. Jiang, Y. Cheng, D. Yan, Synthesis of (Ca,Mg)- α -sialon from slag by self-propagating high-temperature synthesis, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1199-1202.
- [128] L. Guanghua, C. Kexin, Z. Heping, R. Kegang, C. Pereira, J.M.F. Ferreira, Fabrication of (Ca + Yb)- and (Ca + Sr)-stabilized α -SiAlON by combustion synthesis, *Mater. Res. Bull.*, 2006, **41**, 547-552.
- [129] N. Pradeilles, M.C. Record, D. Granier, R.M. Marin-Ayral, Synthesis of β -SiAlON: A combined method using sol-gel and SHS processes, *Ceram. Int.*, 2008, **34**, 1189-1194.
- [130] G.T. Adylov, B.E. Bibershtein, B.E. Mansurova, E.M. Urazaeva, Investigation of mullite obtained by fusion in solar furnaces, *Refractories*, 1989, **30**, 349-353.
- [131] Z.I. Zaki, Combustion synthesis of mullite-titanium boride composite, *Ceram. Int.*, 2009, **35**, 673-678.
- [132] Z.I. Zaki, E.M.M. Ewais, M.M. Rashad, Novel route for combustion synthesis of zirconia-mullite/TiB₂ composites, *J. Alloy. Comp.*, 2009, **467**, 288-292.
- [133] W. Deqing, Effects of additives on combustion synthesis of Al₂O₃-TiB₂ ceramic composite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**, 1485-1492.
- [134] ECAM, <http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/meb/principes.html>
- [135] <http://www.etudes.ecp.fr/physique/illustrations/diffraction/animations.htm>
- [136] J-L DAUDON, thermogravimétrie, Techniques de l'ingénieur, <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/TI-p1260.pdf>
- [137] C.A. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux minéraux, Editions Septima, Paris, 1979, 246.
- [138] C.A. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux minéraux, Editions Septima, Paris, 1979, 286.

- [139] M. A. Trunov, M. Schoenitz, X. Zhu, E. L. Dreizin, Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxydation kinetics of aluminum powders, *Combustion and Flame*, 2005, **40**, 310-318.
- [140] M. A. Trunov, S. M. Umbrajkar, M. Schoenitz, J. T. Mang, E. L. Dreizin, Oxidation and melting of aluminum nanopowders, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 13094-13099.
- [141] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press USA, 72nd edition 1991-1992, **5-7** and **5-8**.
- [142] N. B Pilling and R.E Bedworth, the oxidation of metals at high temperatures, *J. Inst. Metals*, 1923, **29**, 529-651.
- [143] C. Xu, W. Gao, Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys, *Mat. Res. Innovat.*, (2000), **3**, 231–235.
- [144] D. Tingaud, Contribution au contrôle du frittage SHS de composites à matrice intermétallique et de céramiques de type oxyde, thèse de l'Université de Limoges, 2006.