

STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS OF A SYNTHESIZED MULLITE

F. Chargui^{1,2}, M. Hamidouche^{1,2*}

1. Unité de Recherche Matériaux Emergents, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 19000 Sétif, Algérie.
2. Institut d'optique et Mécanique de Précision, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 19000 Sétif, Algérie.

ABSTRACT

The use of ceramics as substrates for photovoltaic cells lends itself well to the various thin film deposition techniques. The mullite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ is a very good material for this application. It can be synthesized by different methods. The best indicated way is to enrich kaolin with alumina. In this work we studied the different transformations of phase of kaolin and kaolin- aluminum slag mixtures are studied. The raw materials used are local (from Algeria). During heat treatment, the kaolin- aluminum slag mixture undergoes several transformations of phase leading to the formation of mullite. The beginning of crystallization of the primary mullite is at 1000°C . The firing of the kaolin at 1400°C led to the formation of the larger quantity of mullite but for the mixture led to the acceleration of the formation of secondary mullite. At 1500°C , the mullitization of the mixture is almost complete.

Keywords: kaolin (DD2), mullite, aluminum slag, phase transformations.

Author Correspondence, e-mail: cherguifouzia@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

1.1. La mullite est l'une des céramiques les plus étudiées et les plus utilisées. Elle possède de très bonnes propriétés thermomécaniques, lui permettant d'être un matériau promoteur, elle est stable thermiquement et chimiquement de l'ambiante jusqu'à sa température de fusion [1]. Plusieurs méthodes sont utilisées pour synthétiser la mullite dont sa composition chimique est située entre $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ et $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. La mullite peut être obtenue par réaction en phase solide à hautes températures de mélanges d'oxydes alumine-silice [2]. La mullite peut être synthétisée par ajout d'oxyde d'aluminium ou des scories d'aluminium [3].

1.2 Le kaolin, dont le constituant principal est la kaolinite, subit des transformations structurales et microstructurales successives lors du traitement thermique [4]. dans la synthèse de la mullite, et à haute température de traitement thermique les argiles et essentiellement le kaolin est la matière première la plus utilisée, les transformations de phase de la kaolinite sont extrêmement importantes dans la formation de la mullite. L'effondrement graduel de la métakaolinite favorise la formation de cristaux nanométriques de mullite, en plus de la formation de la cristobalite. La présence, dans le kaolin de départ, de certains fondants tel que CaO, Na₂O et K₂O favorise la vitrification de la cristobalite, cette dernière se réajuste avec de l'alumine pour obtenir la mullite secondaire.

2. RESULTS AND DISCUSSION

Fig 3 montre l'analyse thermique et thermogravimétrique (ATD/ATG) du kaolin et du mélange kaolin+scories d'aluminium.

Les courbes ATD du kaolin montrent la présence de deux pics endothermiques. Le premier pic centré sur 86°C lié au départ de l'eau d'humidité résiduelle (eau de surface). Le second dont le maximum se situe à 532°C, accompagné par une perte de masse de 1,50% est associé à la déshydratation du kaolin [1]. Outre ces deux pics endothermiques, la courbe ATD présente un autre effet exothermique de faibles intensités, au voisinage de 988°C; correspond à la cristallisation de la mullite formée à partir du kaolin [2,3].

Pour le mélange kaolin+scories d'aluminium la courbe ATD montre un pic endothermique situé à 100°C lié au départ de l'eau de surface avec une perte de masse de 17,29% (ATG). un deuxième pic dont le maximum se situe à 519°C accompagnée avec une perte de masse de 4,75% liée à la déshydratation de la métakaolinite [5]. La courbe ATD présente deux types exothermiques, le premier situé à 989°C montre la formation de la mullite primaire [6,7] et le second à 1237°C attribué à la formation de la mullite secondaire. Comparaison avec la courbe ATD du kaolin DD2 l'ajout des scories d'aluminium conduit à la formation d'une quantité plus grande de la mullite causée par la nucléation de Al₂O₃ avec la silice libre.

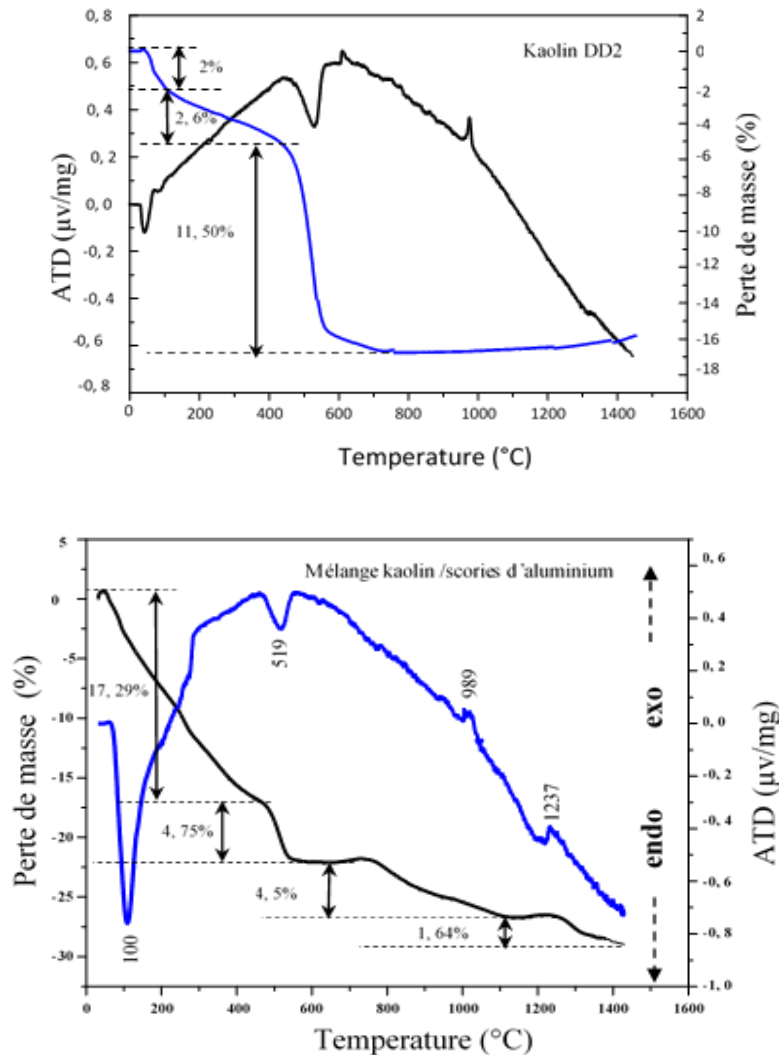


Fig.1. ATD/ATG du kaolin DD2 et du mélange kaolin DD2 +scories d'aluminium

Fig.2. montre les spectres de diffractions du kaolin et du mélange traités à différentes températures pour un temps de maintien de 2heures.

Le début de la cristallisation apparaît à 1000°C avec l'apparition des pics de faibles intensités. La phase mullitique devient importante à 1200°C à cette température l'intensité des pics est plus grande pour le mélange. À 1400°C l'intensité des pics caractérisant la mullite est plus grande avec l'apparition d'un nouveau pic caractérisant la cristobalite. Comparaison avec le mélange ce pic est absent. À 1500°C pour le kaolin le pic caractérisant la cristobalite disparaît et l'intensité des pics caractérisant la mullite augmente. Cette augmentation de l'intensité est plus remarquable pour le mélange kaolin +scories d'aluminium ou la mullitisation est probablement complète ce qui explique que l'ajout de l'alumine venant des scories d'aluminium augmente la formation de la mullite.

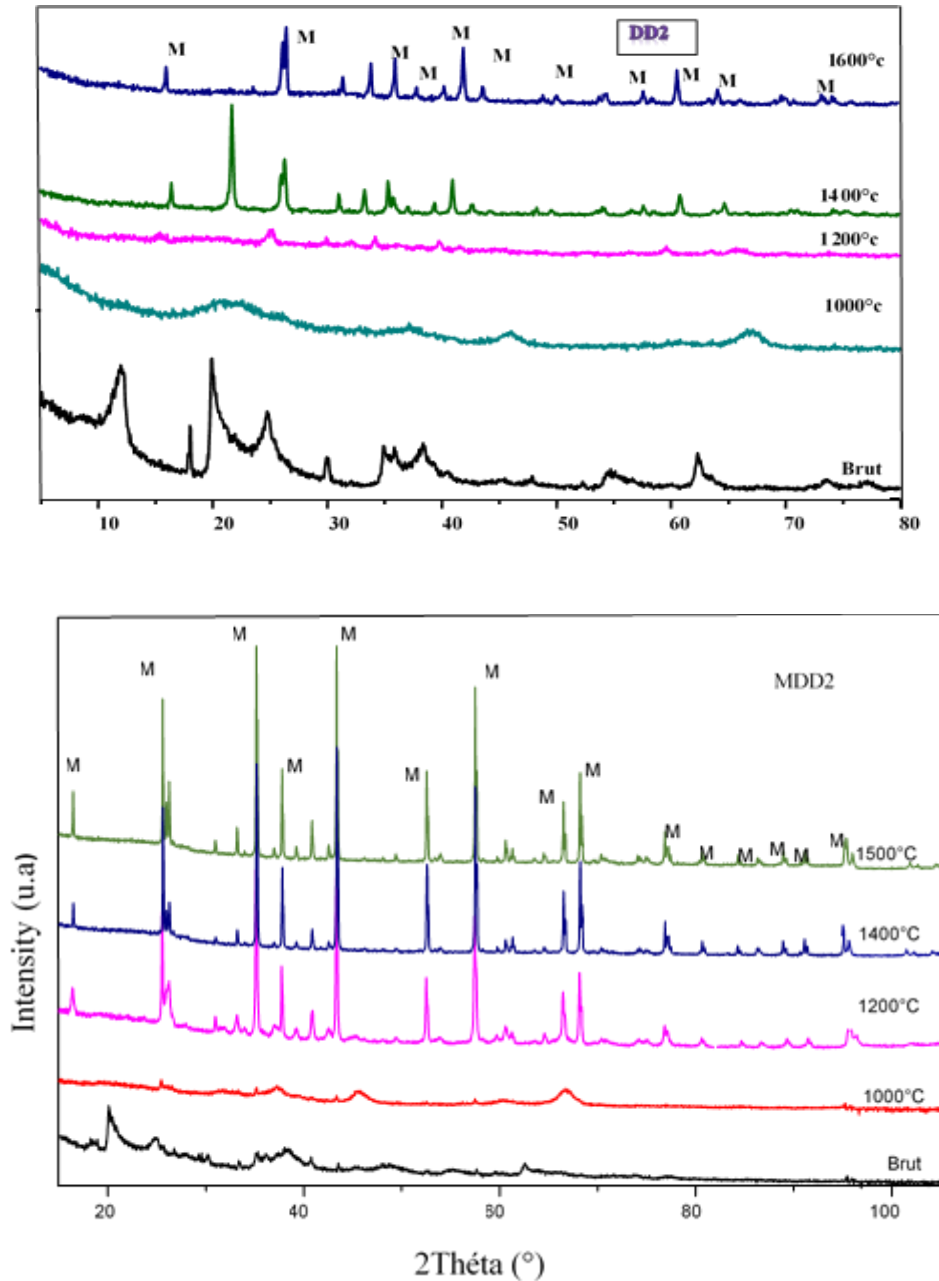


Fig.2. Spectre de diffraction du kaolin DD2er du mélange kaolin+scories d'aluminium

La morphologie de la mullite obtenue par ajout des scories d'aluminium au kaolin DD2 est bimodale (primaire et secondaire) (Fig.3), La mullite primaire, présente sous forme d'aiguilles allongées, est entourée par une matrice vitreuse. Les cristaux de la mullite secondaire présentent une structure différente (aculaire) sont nucléés dans le liquide transitoire par la dissolution de l'alumine des scories.

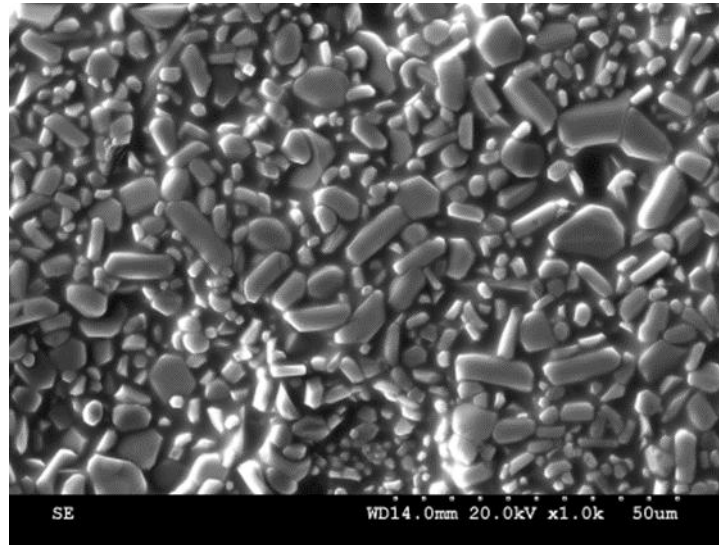


Fig.3. Morphologie du mélange kaolin+scories d'aluminium traité à 1400°C.

3. EXPERIMENTAL

Dans ce travail, le kaolin utilisé est naturel note DD2. IL est extrait de Djebel Debbagh près de Guelma (Algérie). Ce kaolin a une couleur blanchâtre ,et le taux d'alumine dans ce dernier égale à 36,38 % .La densité absolue, mesurées avec un pycnomètre à helium du kaolin DD2 égale à 2,63 g/cm³ L'analyse par DRX de ce kaolin montre que la kaolinite est lae mineral majeur (Fig 4). Lesscories d'aluminium utilisées, résidus de l'industrie de l'aluminium, sont fournies par l'entreprise ALGAL (Algérie).Elles sont de couleur blanche, leur teneur en oxyde d'aluminium est de l'ordre à87%. La densité absolue de ces scories est 4,03g/cm³. Les scories d'aluminium montredes pics présentant la gibbsite anssi que la boheimite (Fig 5).

Le tableau 1 présente les compositions chimiques du kaolin DD2 et des scories d'aluminium.

Table 1. Composition chimique des kaolin DD2 et des scories d'aluminium (% en masse).

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	PF (%)
Kaolin DD2	44	38,36	0,22	0,23	0,13	0,33	0,44	0,19	16,1%
Scories d'aluminium	2,5	87	0,15	0,12	0,21	0,1	0,2	0,1	9,52%

Dans un premier temps le mélange préparé en quantité stoechiométrique (kaolin/scories d'aluminium) pour obtenir de la mullite ont été broyés par voie humide au moyen d'un broyeur planétaire pendant 5heurs; avec un rapport poudre /billes égale à (50/200) g dans 80ml d'eau.

Après étuvage et désagglomération au mortier, des échantillons sous forme de barrette ($40 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$) ont été préparés par pressage uniaxial sous une pression de 100 MPa. Les échantillons ont été cuits entre 1000°C et 1500°C durant 2h, avec une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. le comportement thermique du kaolin et du mélange a été testé par une analyse thermique différentielle (ATD), couplée avec une analyse thermogravimétrique (TG) de type SETARAM Labsysevo. Les analyses thermique (ATG/ATD) a été effectuée sous air avec une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. L'évolution de la structure cristalline, en fonction de la température de cuisson a été étudiée par la diffraction des rayons X (type Brüker AXS). La morphologie des échantillons frittés été observées en utilisant un microscope électronique à balayage de type Zeiss SUPRA 55VP.

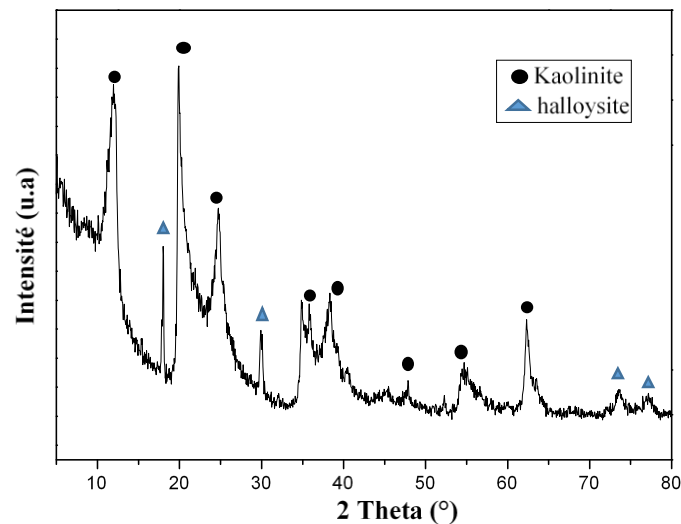


Fig.4. Spectre de diffraction des rayons X des kaolins DD2.

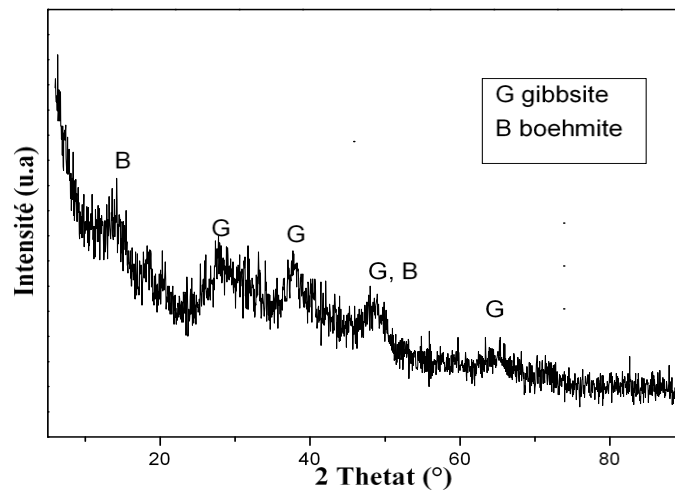


Fig.5. Spectre de diffraction des rayons X des scories d'aluminium.

4. CONCLUSION

Les scories d'aluminium contiennent une quantité très importante d' Al_2O_3 , ce dernier se transforme en alumine alpha à haute température, ce qui montre la possibilité de leurs utilisation comme ajout pour l'élaboration de la mullite à partir du kaolin Algérien.

Les courbes d'analyses thermique différentielle et thermogravimétries (ATD/TG) montrent que la formation de la mullite pour le mélange kaolin +scories d'aluminium suit deux étape la première montre la formation de la mullite primaire et la seconde indique la formation de la mullite secondaire. Les résultats de l'analyse DRX montre que la mullite est la phase majeure pour le kaolin et le mélange. Et que l'ajout des scories d'aluminium influence l'augmentation de la formation de la mullite d'une façon significative, et que ce dernier favorise la formation d'une deuxième mullite (mullite secondaire) par la réaction de l'alumine venant des scories d'aluminium avec phase vitreuse.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

Grand remerciement au professeur HAMIDOUCHE Mohamed de l'université Ferhat Abbas-Sétif 1, Sétif.

6. REFERENCES

- [1] 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, *Jour. of the Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 21, 2521-2533, 2001.
- [2] L.B. Kong, T.S. Zhang, Y.Z. Chen, J. Ma, F. Boey, H. Huang, Microstructural composite mullite derived from oxides via a high-energy ball milling process, *Ceram. Int.*, 30, 1313–1317, 2004.
- [3] T. J., Mackenzie, J. D. Schurcker, H. Schneider, J. Mcmanus, S. Wimperis, Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite). *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, p. 413-421
- [4] Y-F. Chena, M-C. Wang, M.H. Hona, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2389–2397
- [5] A.H.Deza, X.Turrilas, M.A.Rodriguez, T.Duran, P.Pena, Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite, *J.Am.Chem.Soc.*34 (2014) 1409-1421.
- [6] F.Franco, LA.Pérez-Mqueda, J.I.Pérez-Rodriguez, The influence of ultrasound on the thermal behaviour of a well ordered kaolinite, *thermochim.Acta* 404(2003)71-79.
- [7] F.Dellisanti, G.Valde, Linearrelationship between thermo-dehydroxylation and induced-strain by mechanical.processing in vacuum : the case of industrial kaolinite, talc and montmorillonite.*Int.I.Miner.Process.*88(2008)94-99.