

Modèle cinétique du frittage

4.1 Introduction

L'étude cinétique du frittage des matériaux céramiques a souvent été élaborée dans la littérature à l'aide des modèles géométriques [239, 90, 224, 217, 150]. Des modèles comme celui de Frenkel, Mackenzie-Shuttleworth et de clusters ont été employés pour décrire les mécanismes du frittage par flux visqueux des céramiques (chapitre 1). Cependant, ces modèles géométriques ont été basés sur des hypothèses limitantes : comme considérer que la géométrie des particules est sphérique et n'étudier qu'une seule étape du frittage (single-step model). En effet, les particules constituant le matériau argileux ne sont pas toutes de forme sphérique ou quasi-sphérique. Au cours du frittage, plusieurs transformations physico-chimiques, minéralogiques et microstructurales ont lieu, ce qui rend le paramètre de la géométrie très variable et le mécanisme de densification divisé en plusieurs étapes.

L'analyse la plus courante pour étudier les variations dimensionnelles liées aux transformations physico-chimiques des mélanges argileux est l'analyse thermomécanique (ATM) (chapitre 3) [248, 243, 244, 242, 247, 32, 31]. Les études cinétiques basées sur les données de l'ATM peuvent être conduites dans des conditions isothermes ou anisothermes. Dans les deux cas, il existe deux procédures principales pour déterminer le modèle cinétique qui régit le processus : les méthodes basées sur le model-fitting et celles basées sur le model-free (ou modèle d'iso-conversion) [140, 154, 312, 313, 311, 310].

L'objectif de ce travail est de développer un modèle cinétique décrivant les mécanismes liés aux variations dimensionnelles du CSR15-1, le mélange MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR15-1 au cours de la cuisson et en particulier l'étape du frittage du matériau. Ce modèle cinétique va identifier les différents mécanismes associés à chaque variation dimensionnelle associée aux interactions entre le mélange argileux ML et le CSR15-1. Cette étude combine l'utilisation de la déconvolution de Fraser-Suzuki et la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) pour déterminer les énergies d'activation E_α de chaque pseudo-composant du matériau [313, 312, 311, 154]. Ainsi l'étude apporte de l'originalité, la méthode de master-plot est utilisée pour déterminer la fonction modèle $f(\alpha)$ décrivant le mécanisme réactionnel et le facteur pré-exponentiel A.

Les résultats du chapitre 3 ont montré que les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 ont permis d'avoir le meilleur compromis entre l'amélioration des propriétés thermiques et l'augmentation de la résistance mécanique. L'objectif de ce chapitre est de comprendre les différentes interactions entre la matrice argileuse de ML et le CSR15-1.

4.2 Matériels et méthodes

4.2.1 Matériaux

Les matériaux choisis pour cette étude cinétique sont des matériaux homogènes et isotropes et sont : le CSR15-1, le mélange standard de fabrication MEL FAB ML B40, la matrice argileuse ML incorporée de 4%.m de CSR15-1 désignée ML4CSR15-1 B30 et de 8%.m de CSR15-1 désignée ML8CSR15-1 B20, respectivement. Leurs compositions élémentaires ont été présentées dans le chapitre 2.

4.2.2 Analyse thermomécanique ATM

L'analyse thermomécanique du CSR15-1 et des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 a été réalisée à l'aide de l'appareil TMA Setsys 16/18 de SETARAM. Les analyses ont été faites sur des échantillons cylindriques de 13 mm de hauteur et de 6 mm de diamètre, supposés homogènes et isotropes et placés dans un creuset en alumine. Une charge de 10 g a été appliquée sur l'échantillon à l'aide d'un palpeur de surface plane pour assurer la bonne répartition de la charge sur la surface de l'échantillon. Le débit d'air a été fixé à 3L/h avec une montée en température de 30°C à 1100°C à différentes vitesses de 2 ; 5 et 10°C/min, respectivement. Les analyses ont été répétées deux fois et la déformation a été considérée bien répétable (erreur < 0,05 %). L'objectif de cette étude est de comprendre et comparer les étapes de la phase du frittage des mélanges MEL FAB ML B40, ML/CSR15-1 et du CSR15-1. Pour cette raison et selon les résultats du chapitre 3 nous focalisons notre étude sur la zone de 650°C à 1000°C.

4.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La détermination des phases cristallines présentes dans les formulations des mélanges argileux a été réalisée à l'aide du diffractomètre aux rayons X de marque PanAlytical X'Pert Philips (45mA, 40kV) (voir chapitre 3). Les analyses ont été réalisées à différentes températures après cuisson à : 600°C, 800°C et 950°C, pour le CSR15-1, MEL FAB ML B40 et ML8CSR15-1 B20, respectivement.

4.3 Résultats expérimentaux

4.3.1 Analyse thermomécanique du CSR15-1

La figure 4.3.1 présente les courbes expérimentales de la déformation et de la vitesse de déformation (ATM-DATM) du CSR15-1 à 2, 5 et 10°C/min et dans l'intervalle de 650-1000°C de la phase du frittage. Le CSR15-1 se compose majoritairement d'éléments inorganiques avec une teneur en cendres de 65,7%.m.sec. (chapitre 2). A partir de 700°C, la calcite présente dans le CSR15-1 (fig. 4.3.2) se décompose thermiquement et libère du CO₂. Le dégagement de CO₂ a conduit à une création des pores au sein de CSR15-1, et donc à un faible retrait du matériau entre 700°C et 800°C (fig.4.3.1). Au-delà de 800°C, le CSR15-1 a montré un retrait important observé dans les courbes ATM-DATM. Par exemple, à 2°C/min un pic de la vitesse de déformation a été enregistré à -0,58°C⁻¹ dans la courbe de DATM (fig. 4.3.1). Ce retrait est lié à la densification du matériau qui est associée à une formation de l'albite NaAlSi₃O₈, une nouvelle phase cristalline

identifiée dans le DRX de CSR15-1 après la cuisson à 900°C (fig.4.3.2). L'albite est un élément fondant formant une phase liquide et conduit à une accélération de la cinétique du frittage du CSR15-1 [161, 31]. L'augmentation de la vitesse de chauffe a conduit à un déplacement des courbes ATM-DATM vers des températures plus élevées (fig.4.3.1). Ceci est dû aux limitations de transfert de chaleur résultant de la différence de température entre l'échantillon et le four.

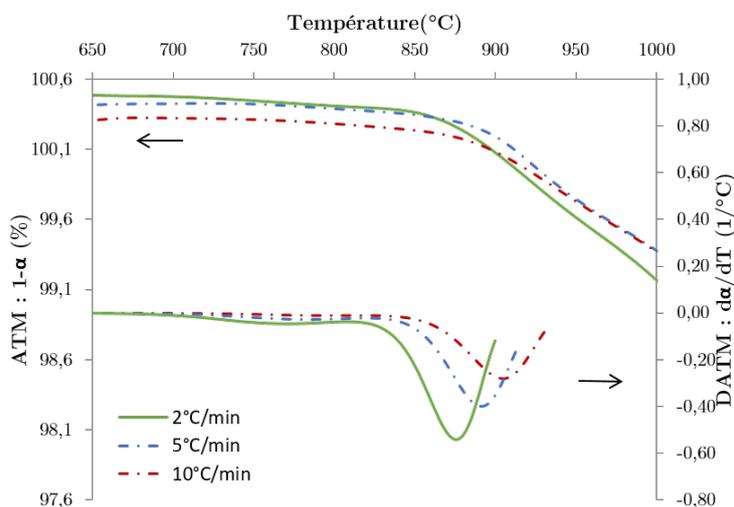


FIGURE 4.3.1 – Courbes expérimentales ATM-DATM du CSR15-1 entre 650°C et 1000°C

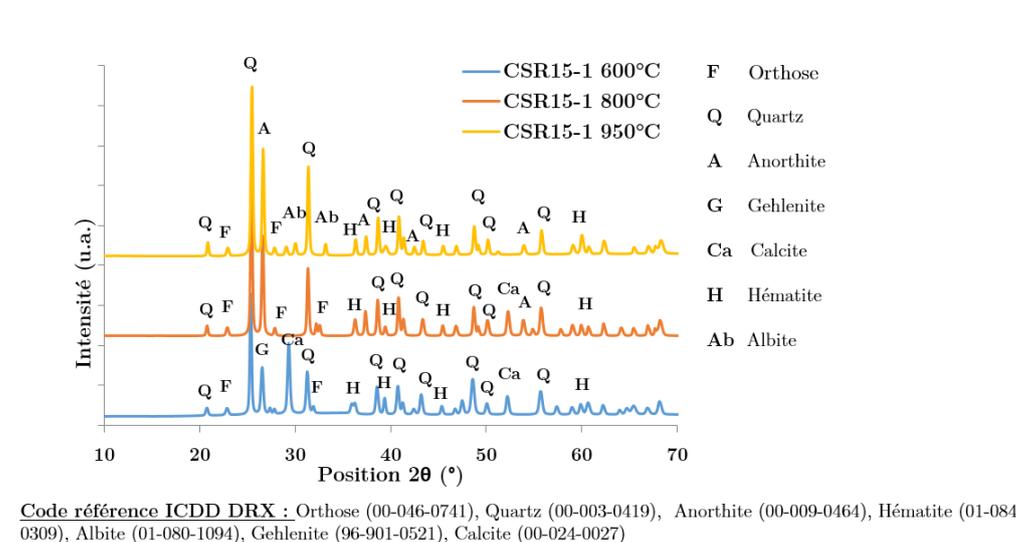


FIGURE 4.3.2 – Diffractogrammes DRX de CSR15-1 après cuisson à 600°C, 800°C et 950°C

4.3.2 Analyse thermomécanique du mélange MEL FAB ML B40

Les courbes ATM-DATM du mélange MEL FAB ML B40 sont présentées dans la figure (fig. 4.3.3). Le mélange standard de fabrication MEL FAB ML B40 a enregistré un retrait progressif au-delà de 700°C. Ce retrait est lié au phénomène de frittage du matériau. Le frittage de MEL FAB ML B40 se fait en deux étapes principales : la décarbonatation suivie

par le rapprochement des joints de grains et la densification du matériau (chapitre 3). Chacune de ces étapes est caractérisée par sa propre cinétique de déformation. La présence de la calcite au sein de la matrice argileuse (fig. 4.3.4) occasionne une décarbonatation associée à un dégagement de CO_2 . Ce dégagement de CO_2 s'effectue au moyen de transport de matière entre les particules et par la suite une création des cavités poreuses au sein de la matrice argileuse [220, 221]. Avec l'augmentation de la température, le transport de matière continue et donne lieu à une création des joints de grains entre les particules donc à une élimination progressive des pores [44, 220]. Au-delà de la zone de la décarbonatation de la matrice argileuse, de nouvelles phases cristallines se créent (fig. 4.3.4).

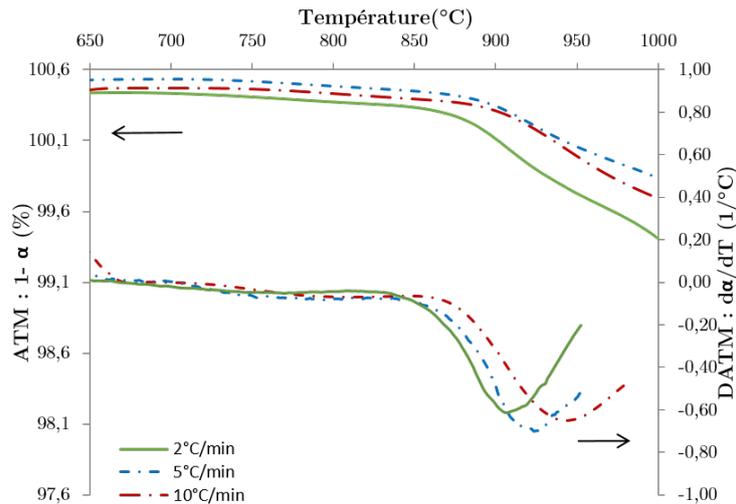


FIGURE 4.3.3 – Courbes expérimentales ATM-DATM de MEL FAB ML B40 entre 650°C et 1000°C

Ensuite, la chaux (CaO) libérée durant la dégradation de la calcite peut s'associer au SiO_2 afin de former une phase cristalline de wollastonite selon la réaction. 4.3.1 qui a été identifiée par DRX du mélange MEL FAB ML B40 pour une cuisson à 950°C (fig. 4.3.4), ce qui a conduit à un retrait de 0,7% du mélange MEL FAB ML B40 et un pic de vitesse de déformation à $-0,6^\circ\text{C}^{-1}$ enregistrés dans les courbes ATM-DATM à 2°C/min de la figure 4.3.3. L'augmentation de la vitesse de chauffe a conduit à un déplacement des courbes ATM-DATM vers des températures plus élevées (fig. 4.3.3) à cause de la limitation des transferts de chaleur. Par exemple pour les courbes DATM à 10°C/min (fig. 4.3.3), la position des pics de la vitesse de déformation correspondant à la formation de la calcite et de la wollastonite a été décalée vers des intervalles de températures plus élevées que ceux de DATM à 2°C/min.



4.3.3 Analyse thermomécanique des mélanges ML/CSR15-1

Les courbes des déformations thermomécaniques ATM-DATM des mélanges ML4CSR15-1 B30 et de ML8CSR15-1 B20 durant la phase du frittage sont présentées dans les figures 4.3.5 et 4.3.6, respectivement. A partir de 700°C, les deux mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 ont montré un retrait faible lié à leur décarbonatation respective (chapitre 3). Pour la vitesse de chauffe de 2°C/min, le dégagement de CO_2 a occasionné un

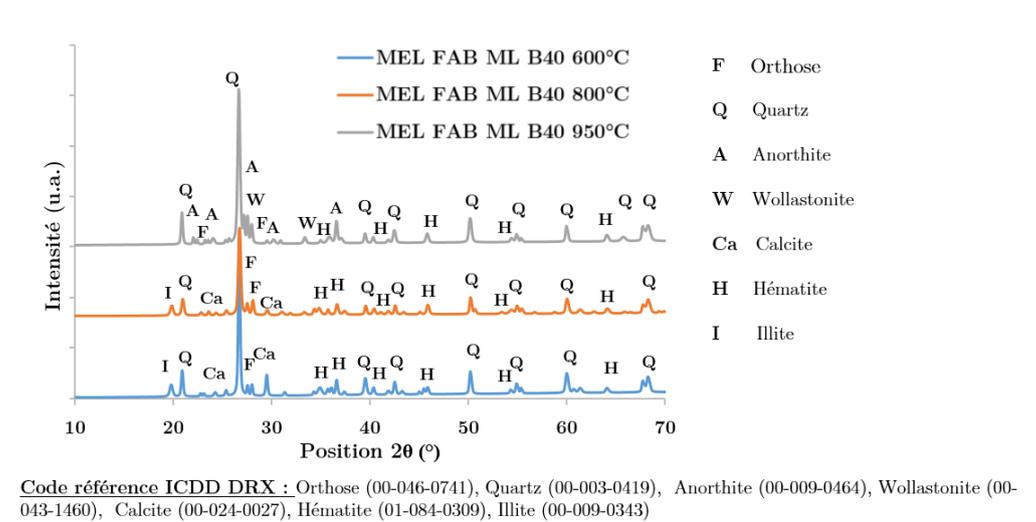


FIGURE 4.3.4 – Diffractogrammes DRX de MEL FAB ML B40 après cuisson à 600°C, 800°C et 950°C

retrait faible du matériau entre 700°C et 850°C. Au-delà de 850°C et après l'épuisement de la calcite, un retrait important a été enregistré, qui est associé à la densification du matériau (fig. 4.3.5 et 4.3.6).

L'ajout du CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML a conduit à la formation des éléments fondants provenant de l'interaction entre la matrice argileuse ML et le CSR15-1 (chapitre 3). La vitesse de déformation de la phase de densification entre 850°C et 950°C du mélange ML8CSR15-1 B20 a été supérieure à celle du mélange ML4CSR15-1 B30. A titre d'exemple, à une vitesse de chauffe de 2°C/min, les pics des vitesses de déformation des mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 ont été enregistrés à $-0,5 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $-0,9 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (fig. 4.3.5 et 4.3.6), respectivement. Cela est dû à l'augmentation du taux d'incorporation de CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML, ce qui a conduit à une amplification de l'interaction entre la matrice argileuse ML et le CSR15-1.

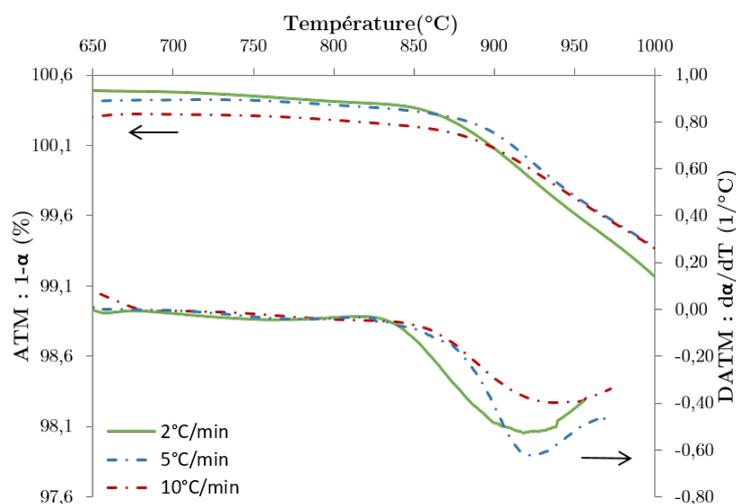


FIGURE 4.3.5 – Courbes expérimentales ATM-DATM de ML4CSR15-1 B30 entre 650°C et 1000°C

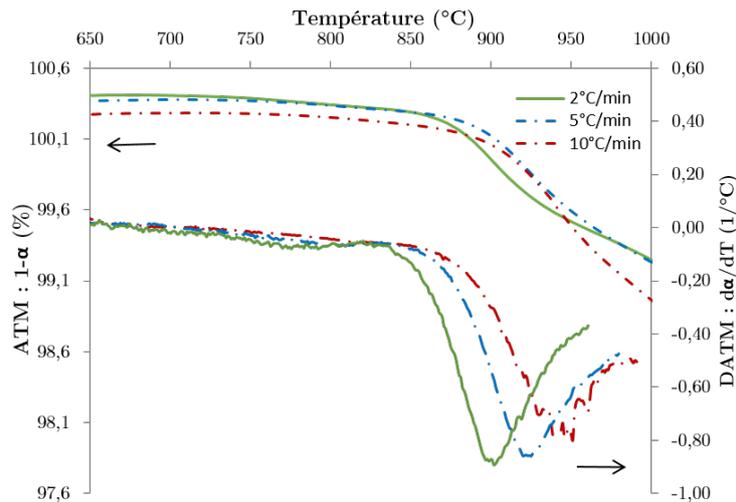


FIGURE 4.3.6 – Courbes expérimentales ATM-DATM de ML8CSR15-1 B20 entre 650°C et 1000°C

L'accélération de la phase de densification des mélanges ML/CSR15-1 est liée aux nombreuses interactions entre la matrice argileuse ML et les éléments inorganiques du CSR15-1. La diffraction des rayons X permet d'identifier les différentes phases cristallines formées après cuisson à haute température des mélanges ML/CSR15-1. Les DRX après cuisson à 600°C, à 800°C et à 950°C des mélanges MEL FAB ML B40 et ML8CSR15-1 B20 sont présentées dans les figures 4.3.4 et 4.3.7, respectivement.

Après la cuisson à 600°C, les deux mélanges MEL FAB ML B40 et ML8CSR15-1 B20 se composent majoritairement d'illite et de calcite. Au-delà de 950°C et après l'épuisement de la calcite dans les deux mélanges, la formation de nouvelles phases cristallines prend place. Pour le mélange MEL FAB ML B40, la formation de wollastonite (CaSiO_3) a été enregistrée (fig. 4.3.4). La chaux (CaO) libérée durant la dégradation de la calcite a été associée à la silice (SiO_2) afin de former la phase cristalline de wollastonite (CaSiO_3). Dans la même zone de température, la formation d'albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a été observée pour le mélange ML8CSR15-1 B20 (fig. 4.3.7). La phase cristalline d'albite est un élément fondant et accélérateur de la cinétique du frittage (chapitre 3)[261, 195, 211, 174, 162, 160, 159, 46]. Dans ce cas, le frittage s'effectue en présence d'une phase visqueuse.

4.4 Approche du modèle cinétique

4.4.1 Hypothèses et schéma réactionnel du modèle cinétique

Afin de décrire les courbes ATM-DATM du CSR15-1 et des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR15-1, un mécanisme de déformation est défini selon les hypothèses et les conditions suivantes :

- les matériaux sont homogènes et isotropes,
- les déformations sont linéaires,
- la plage de température de l'étude cinétique est de 650°C à 1000°C.

Le schéma réactionnel lié au mécanisme de déformation de CSR15-1 (fig. 4.3.1) est proposé à l'aide des pseudo-composants. Les deux pseudo-composants principaux sont celui de la calcite du CSR15-1 ($\text{C}(\text{CSR15-1})$) et de l'albite du CSR15-1 (Ab). Ces deux pseudo-

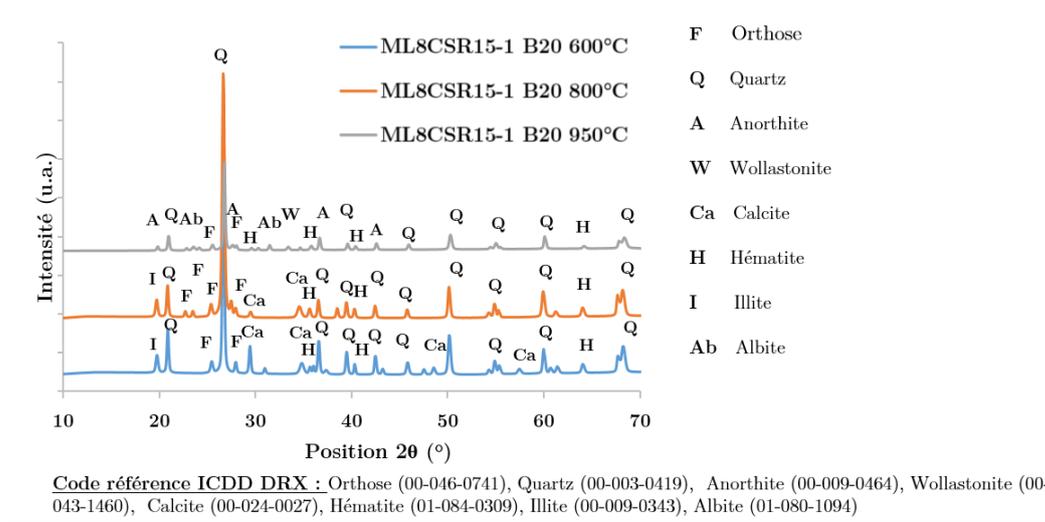


FIGURE 4.3.7 – Diffractogrammes DRX de ML8CSR15-1 B20 après cuisson à : 600°C, 800°C et 950°C

composants se décomposent indépendamment selon les deux équations suivantes 4.4.1 et 4.4.2 :

$$C(CSR15 - 1) \xrightarrow{k_1, CSR15-1} D_{C(CSR15-1)} \quad (4.4.1)$$

$$Ab \xrightarrow{k_2, CSR15-1} D_{Ab} \quad (4.4.2)$$

où k est la constante de vitesse et D est la déformation thermomécanique associée à chaque transformation physico-chimique. D'autres composants du CSR15-1 ont été identifiés dans les DRX (fig. 4.3.2) pouvant aussi se déformer en fonction de la température et dans les mêmes conditions d'analyse ATM, mais leurs déformations restent très faibles et donc négligeables dans notre modèle cinétique.

Un mécanisme de deux pseudo-composants de la déformation du mélange MEL FAB ML B40 est proposé, $C(ML)$ présentant la déformation liée à la décarbonatation de la calcite ainsi la déformation liée à la formation de wollastonite ($CaSiO_3$) nommée (Wo). Les équations suivantes 4.4.3 et 4.4.4 décrivent la déformation correspondante à chaque pseudo-composant de MEL FAB ML B40 :

$$C(ML) \xrightarrow{k_1, ML} D_{C(ML)} \quad (4.4.3)$$

$$Wo \xrightarrow{k_2, ML} D_{Wo} \quad (4.4.4)$$

Les mécanismes liés aux déformations des mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 sont ainsi proposés par un modèle de six pseudo-composants selon les équations 4.4.5, 4.4.6, 4.4.7, 4.4.8, 4.4.9 et 4.4.10, comme suit :

$$C(CSR15 - 1) \xrightarrow{k_1, ML/CSR15-1} D_{C(CSR15-1)} \quad (4.4.5)$$

$$Ab \xrightarrow{k_2, ML/CSR15-1} D_{Ab} \quad (4.4.6)$$

$$C(ML) \xrightarrow{k_3, ML/CSR15-1} D_{C(ML)} \quad (4.4.7)$$

$$W_o \xrightarrow{k_4, ML/CSR15-1} D_{W_o} \quad (4.4.8)$$

$$C(CSR15 - 1) - C(ML) \xrightarrow{k_5, ML/CSR15-1} D_{C(CSR15-1)-C(ML)} \quad (4.4.9)$$

$$Ab - W_o \xrightarrow{k_6, ML/CSR15-1} D_{Ab-W_o} \quad (4.4.10)$$

Les premières déformations enregistrées dans la phase du frittage sont celles liées à la décarbonatation du CSR15-1 et de la matrice argileuse ML, respectivement. Les déformations de ces deux pseudo-composants C(ML) et C(ML) sont présentées par les équations 4.4.5 et 4.4.7, respectivement. La déformation liée à la formation de pseudo-composant d'albite du CSR15-1 permettant de créer une viscosité au sein de la matrice argileuse ML est présentée par l'équation 4.4.6. Ensuite, la déformation liée à la formation de wollastonite de la matrice argileuse est décrite par l'équation 4.4.8.

Les interactions entre le mélange argileux ML et le CSR15-1 se présentent dans la phase de la décarbonatation parallèle de la calcite provenant du mélange MEL FAB ML B40 et celle provenant du CSR15-1 (équation. 4.4.9). Ainsi que l'interaction entre le wollastonite et l'albite permettant d'accélérer le frittage (équation. 4.4.10). Des autres composants correspondant à la formation des nouvelles phases cristallines pouvant aussi se déformer en fonction de la température et dans les mêmes conditions de l'analyse ATM. Mais, comme le montre la figure (fig. 4.3.7) de la DRX, les deux principaux éléments sont la phase de wollastonite et d'albite.

4.4.2 Modèle cinétique de l'ATM

Le modèle des réactions à l'état solide est décrit par l'équation suivante 4.4.11 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4.4.11)$$

avec α le taux de déformation calculé à partir de la longueur initiale de l'échantillon à l'aide de l'équation suivante 4.4.12 :

$$\alpha = \frac{L_0 - L}{L_0 - L_\infty} \quad (4.4.12)$$

où L_0 et L_∞ sont la longueur initiale et la longueur finale de l'échantillon, respectivement. L est la longueur de l'échantillon à l'instant t de l'analyse. Selon l'équation d'Arrhenius, la constante de vitesse k dépend de la température :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4.4.13)$$

où A est le facteur pré-exponentiel (min^{-1}), E est l'énergie d'activation (kJ/mol), R est la constante de gaz (8,314 J/K/mol) et le T est la température absolue (K). En combinant les deux équations 4.4.11 et 4.4.13 nous obtenons l'équation 4.4.14. Cette équation permet de déterminer les paramètres cinétiques E et A décrivant les résultats ATM.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.4.14)$$

Pour des analyses ATM dans des conditions non-isothermiques et avec une vitesse constante et linéaire $\beta = \frac{dT}{dt}$, l'équation 4.4.14 devient comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.4.15)$$

4.4.3 Déconvolution Fraser-Suzuki (FS)

La déconvolution de Fraser-Suzuki (FS) permet de tracer mathématiquement les pics de DATM [140, 151, 289] à l'aide des fonctions suivantes :

$$\frac{d\alpha}{dT}(i) = H_{p,i} \exp\left[\frac{\ln(2)}{A_{p,i}^2} \ln\left(1 + 2A_{s,i} \frac{T - T_{p,i}}{W_{hf,i}}\right)^2\right] \quad (4.4.16)$$

où $H_{p,i}$, $A_{s,i}$, $W_{hf,i}$ et $T_{p,i}$ sont les paramètres de FS : l'amplitude du pic (K^{-1}), le coefficient de symétrie (sans unité), la moitié de la largeur du pic (K) et la température du pic (K) respectivement. Ces paramètres permettent de tracer $\frac{d\alpha}{dT}(i)$ en fonction de T pour chaque pseudo-composant i. La somme de la déconvolution de chaque pseudo-composant donne le profil de $\frac{d\alpha}{dT}$ en fonction de T suivant l'équation 4.4.15 :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \sum_{i=1}^{N_c} H_{p,i} \exp\left[\frac{\ln(2)}{A_{p,i}^2} \ln\left(1 + 2A_{s,i} \frac{T - T_{p,i}}{W_{hf,i}}\right)^2\right] \quad (4.4.17)$$

où N_c est le nombre des pseudo-composants pour chaque échantillon.

Afin d'estimer les valeurs des paramètres inconnus $H_{p,i}$, $A_{s,i}$, $W_{hf,i}$ et $T_{p,i}$, des valeurs de $T_{p,i}$ ont été au début estimées à base des données des analyses expérimentales de ATM et les DRX montrant les plages de température de la formation de chaque pseudo-composants. Puis, les autres valeurs des $H_{p,i}$, $A_{s,i}$, $W_{hf,i}$ ont ainsi été ajustées jusqu'à l'obtention d'une déviation minimale entre la courbe de ATM expérimentale et celle calculée par FS. La déviation Dev(%) a été calculée à l'aide de la méthode de moindre carrée non linéaire [312, 313, 265] :

$$Dev(\%) = \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^{N_d} \left[\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_e T_j - \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_c T_j \right]^2}}{h \cdot N_d} \times 100 \quad (4.4.18)$$

où j est le j^{ème} point expérimental et N_d est le nombre total des points de la base de données de l'analyse. $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_e$ et $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_c$ sont la courbe expérimentale obtenue de l'analyse ATM et celle calculée mathématiquement à l'aide de FS, respectivement. Le h est la valeur minimale de $d\alpha/dT$. Ensuite, l'intégration des $\frac{d\alpha}{dT}(i)$ à l'aide de l'équation de Middle Riemann Sum permet d'obtenir la valeur de α correspondante à chaque courbe i, comme suit :

$$\alpha_i = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i - \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{i-1} \right] (T_i - T_{i-1}) \quad (4.4.19)$$

4.4.4 Méthode Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

La méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [246, 245] permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation apparente à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{RA_\alpha}{g(\alpha)E_\alpha}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (4.4.20)$$

La pente de la droite de $\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right)$ en fonction de $\frac{1000}{T_\alpha}$ donne $\frac{-E_\alpha}{R}$ ce qui permet de déterminer la valeur de E_α l'énergie d'activation apparente.

L'intégrale de l'équation 4.4.15 en fonction de T donne :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (4.4.21)$$

où $f(\alpha)$ est la fonction modèle : la fonction qui décrit le mécanisme de déformation de l'échantillon au cours du frittage. La fonction $g(\alpha)$ représente la fonction intégrale de $f(\alpha)$.

4.4.5 Détermination de la fonction modèle : Master plots

Dans le cas où l'écart entre la valeur minimale et celle maximale de E_α ne dépasse pas 30%, la méthode master-plots est appliquée. La méthode de master plots permet de déterminer la fonction modèle la plus appropriée au mécanisme de déformation des matériaux [128, 140, 238, 281, 313].

L'équation de master plots est donnée comme suit :

$$\lambda(\alpha) = \frac{f(\alpha)}{f(\alpha)_{0,5}} = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0,5}} \times \frac{\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right)}{\exp\left(\frac{E_{0,5}}{RT_{0,5}}\right)} \quad (4.4.22)$$

où $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0,5}$, $E_{0,5}$ et $T_{0,5}$ sont le taux de déformation, l'énergie d'activation pour $\alpha = 0,5$ et la température qui correspond à $\alpha = 0,5$, respectivement.

Les fonctions modèles $f(\alpha)$ théoriques les plus utilisées pour décrire les mécanismes du frittage des matériaux céramiques dans la littérature sont présentées dans le tableau 4.1.

Et les diagrammes $\lambda(\alpha)$ définis par la méthode master plots sont présentés dans la figure 4.4.1.

4.5 Résultats du modèle cinétique ATM

4.5.1 Déconvolution de Fraser-Suzuki (FS)

Les écarts entre les données expérimentales et les modèles de déconvolution ont été calculés à l'aide de l'équation 4.4.18. Les modèles de déconvolution s'adaptent aux données expérimentales avec une déviation satisfaisante d'un faible écart de (<10%). Les paramètres du modèle de déconvolution de Fraser-Suzuki (FS) de la déformation à des vitesses de chauffe de 2, 5 et 10°C/min des échantillons du CSR15-1 et les mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 sont présentés aux tableaux 4.2 et 4.3, respectivement.

TABLE 4.1 – Majorité des mécanismes réactionnels utilisés pour l'analyse cinétique de solid-state, la fonction modèle $f(\alpha)$ et sa fonction intégrale $g(\alpha)$ [140, 154, 265, 276]

Modèle		$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Order-based	Or1, first order	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
	Or2, second order	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)]-1$
	Or3, third order	$(1-\alpha)^3$	$[1/(1-\alpha)^2]-1$
Power law	Pn, power law	$n(\alpha)^{(n-1)/n}$	$\alpha^{1/2}$
Diffusion	D1, one dimensional	$1/(2\alpha)$	α^2
	D2, two dimensional	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
	D3, three dimensional	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Geometrical contraction	R2, contracting area	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
	R3, contracting volume	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Random scission	L2, Random scission	$2(\alpha^{1/2}-\alpha)$	-
Growth of nuclei and diffusion	KJMA n Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov avec n = exposant d'Avrami (0,5 et 4)	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/n}$

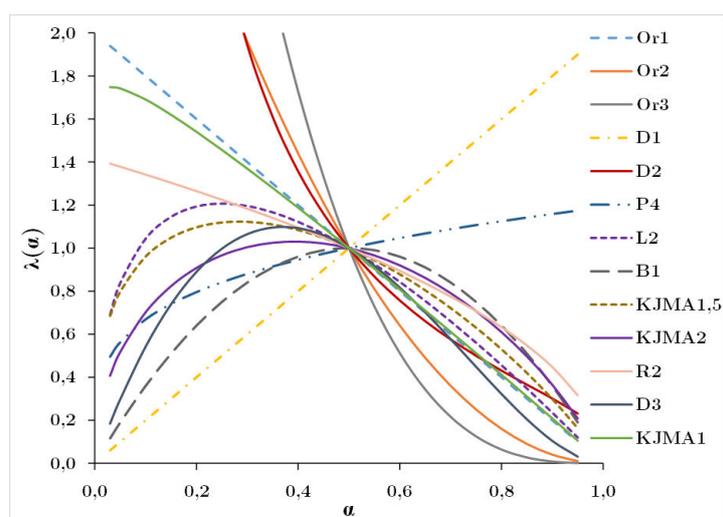


FIGURE 4.4.1 – Les diagrammes master plots calculés à l'aide de l'équation 4.4.22 associés aux différents modèles cinétiques du tableau 4.1

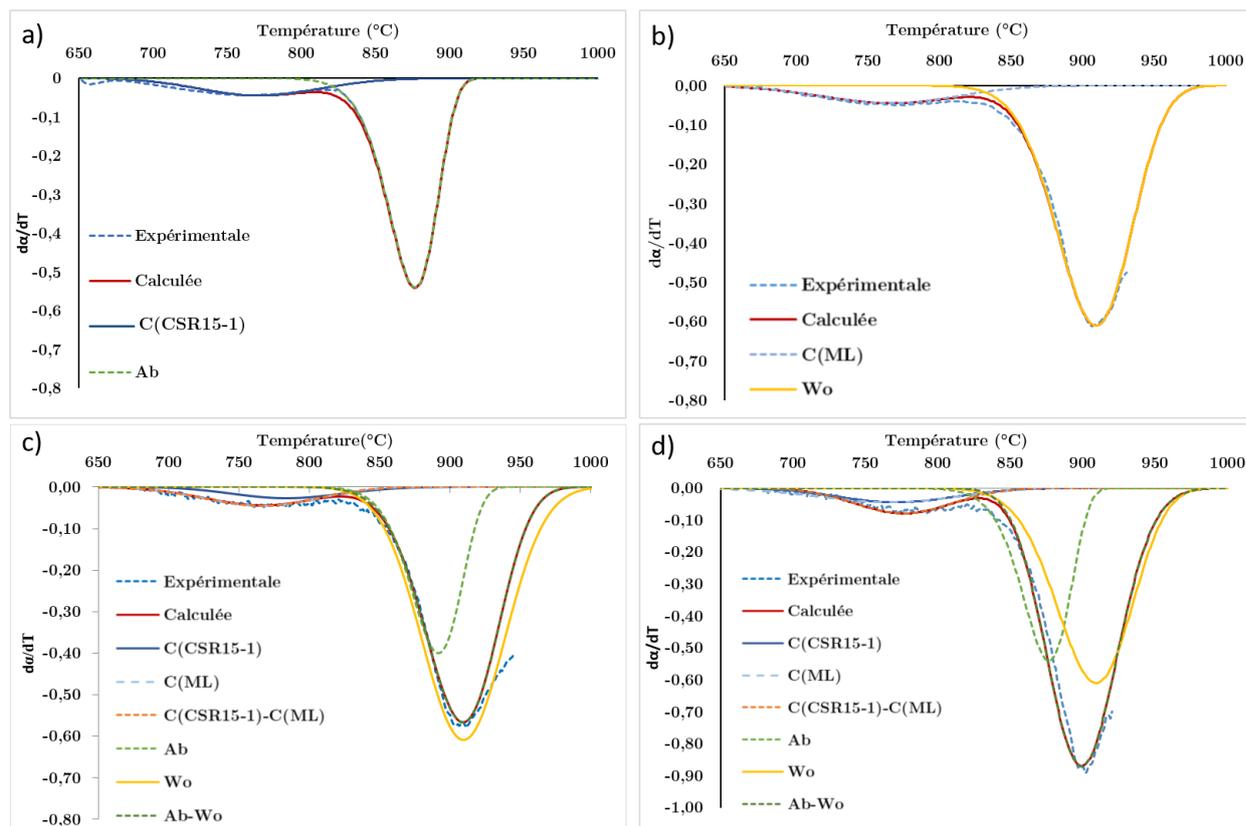


FIGURE 4.5.1 – Déconvolution des courbes DATM de : a) CSR15-1, b) MEL FAB ML B40, c) ML4CSR15-1 B30 et d) ML8CSR15-1 B20 à 2°C/min

TABLE 4.2 – Résultats de déconvolution de Fraser-Suzuki (FS) pour CSR15-1 et MEL FAB ML B40 à 2, 5 et 10°C/min

Composants	paramètres	CSR15-1			MEL FAB ML B40		
		2	5	10	2	5	10
C(CSR15-1)	H_p	-0,04	-0,02	-0,01	-	-	-
	T_p	770,20	782,40	794,60	-	-	-
	W_{hf}	95,20	92,30	85,20	-	-	-
	A_s	0,02	0,02	0,02	-	-	-
Ab	H_p	-0,54	-0,40	-0,28	-	-	-
	T_p	875,60	890,30	945,00	-	-	-
	W_{hf}	38,90	42,00	45,00	-	-	-
	A_s	-0,25	-0,20	-0,25	-	-	-
C(ML)	H_p	-	-	-	-0,04	-0,07	-0,07
	T_p	-	-	-	765,60	782,80	800,00
	W_{hf}	-	-	-	112,00	105,10	98,20
	A_s	-	-	-	-0,06	0,10	0,27
Wo	H_p	-	-	-	-0,61	-0,69	-0,64
	T_p	-	-	-	908,20	920,00	945,00
	W_{hf}	-	-	-	61,00	55,00	90,00
	A_s	-	-	-	-0,10	-0,26	0,10
Dév(%)		4,29	1,65	0,91	1,62	1,67	6,62

4.5.2 Détermination de l'énergie d'activation par KAS

Après avoir obtenu les déconvolutions de Fraser-suzuki (FS) des courbes DATM (fig.4.5.1), la méthode intégrale de Riemann (équation. 4.4.19) a été utilisée pour obtenir les valeurs du taux de déformation α de 0,1 à 0,9 en prenant en compte la température de chaque pseudo-composant pour les trois vitesses de chauffe (2 ; 5 et 10°C/min). Ensuite, l'énergie d'activation iso-conversionnelle (E_α) de chaque déformation de pseudo-composant a été évaluée à une valeur donnée de α à partir de la pente du graphique KAS dans l'équation 4.4.20, c'est-à-dire $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ en fonction de $1/T_\alpha$.

TABLE 4.3 – Résultats de déconvolution de Fraser-Suzuki (FS) pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 à 2, 5 et 10°C/min

Composants	paramètres	ML4CSR15-1 B30			ML8CSR15-1 B20		
		2	5	10	2	5	10
C(CSR15-1)	H_p	-0,04	-0,02	-0,01	-0,04	-0,02	-0,01
	T_p	770,20	782,40	794,60	770,20	782,40	794,60
	W_{hf}	95,20	92,30	85,20	95,20	92,30	85,20
	A_s	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ab	H_p	-0,54	-0,40	-0,28	-0,54	-0,40	-0,28
	T_p	875,60	890,30	945,00	875,60	890,30	945,00
	W_{hf}	38,90	42,00	45,00	38,90	42,00	45,00
	A_s	-0,25	-0,20	-0,25	-0,25	-0,20	-0,25
C(ML)	H_p	-0,04	-0,07	-0,07	-0,04	-0,07	-0,07
	T_p	765,60	782,80	800,00	765,60	782,80	800,00
	W_{hf}	112,00	105,10	98,20	112,00	105,10	98,20
	A_s	-0,06	0,10	0,27	-0,06	0,10	0,27
Wo	H_p	-0,61	-0,69	-0,64	-0,61	-0,69	-0,64
	T_p	908,20	920,00	945,00	908,20	920,00	945,00
	W_{hf}	61,00	55,00	90,00	61,00	55,00	90,00
	A_s	-0,10	-0,26	0,10	-0,10	-0,26	0,10
C(CSR15-1)-C(ML)	H_p	-0,04	-0,04	-0,03	-0,08	-0,06	-0,05
	T_p	765,60	790,20	810,00	775,46	797,70	820,00
	W_{hf}	95,00	97,00	105,00	78,90	76,90	75,00
	A_s	-0,06	0,02	0,02	-0,01	0,05	0,15
Ab-Wo	H_p	-0,56	-0,62	-0,46	-0,87	-0,85	-0,76
	T_p	908,00	925,00	936,20	898,25	921,50	945,20
	W_{hf}	61,00	56,26	56,00	57,00	62,30	65,00
	A_s	-0,10	-0,10	-0,10	0,03	0,02	-0,15
Dév(%)		5,32	6,41	3,65	6,64	3,12	1,08

À titre d'exemple, la figure 4.5.2 présente les diagrammes KAS pour les six pseudo-composants du mélange ML8CSR15-1 B20 dans la plage du taux de déformation de $\alpha=0,1$ à 0,9. Les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) comprises entre 0,99 et 1 ont été obtenues à partir de l'analyse de régression linéaire de ces courbes ce qui indique que les énergies d'activation (E_α) calculées sont relativement précises.

Les évolutions de l'énergie d'activation E_α en fonction de la conversion α du CSR15-1 et des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR15-1 sont présentées en figure 4.5.2. La différence entre la valeur minimale et celle maximale de E_α , ne doit pas dépasser plus

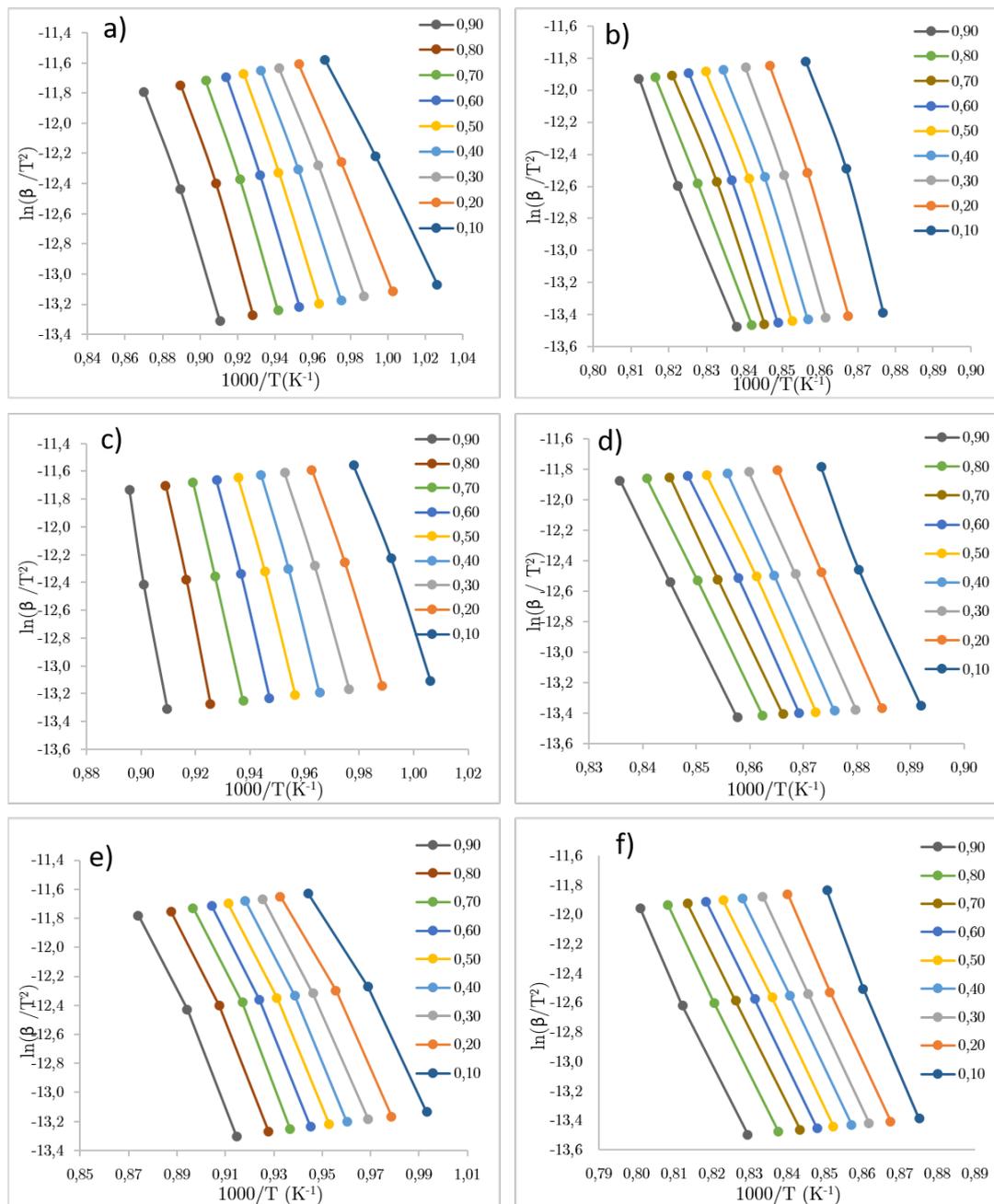


FIGURE 4.5.2 – Les courbes de KAS pour la détermination de E de chaque pseudo-composant de $\alpha= 0,1$ à $0,9$, le cas de ML8CSR15-1 B20 : a) C(ML); b) Wo; c) C(CSR15-1); d) Ab; e) C(CSR15-1)-C(ML) et f) Ab-Wo

que 20-30% pour pouvoir appliquer la méthode master-plots [312, 313]. Cette consigne a été respectée pour toutes les formulations étudiées. En effet, les variations des énergies d'activation de la déformation du CSR15-1 et du mélange MEL FAB ML B40 ont été enregistrées à : 19% pour $E_{C(CSR15-1)}$, 16% pour E_{Ab} , 16% pour $E_{C(ML)}$, 23% pour E_{Wo} . Ce qui explique que les mécanismes respectifs de chaque pseudo-composant du CSR15-1 et du mélange MEL FAB ML B40 sont dominés par un seul mécanisme réactionnel non complexe [312, 313, 140]. Tandis que, la déformation liée à la wollastonite a montré une variation de 23%. Cela est probablement associé à la formation d'une phase cristalline comme anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) en parallèle à l'apparition de wollastonite (fig.4.3.4).

Pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, les variations de $E_{C(CSR15-1)-C(ML)}$ et E_{Ab-Wo} ont été de 10%-18% et 15-17% respectivement.

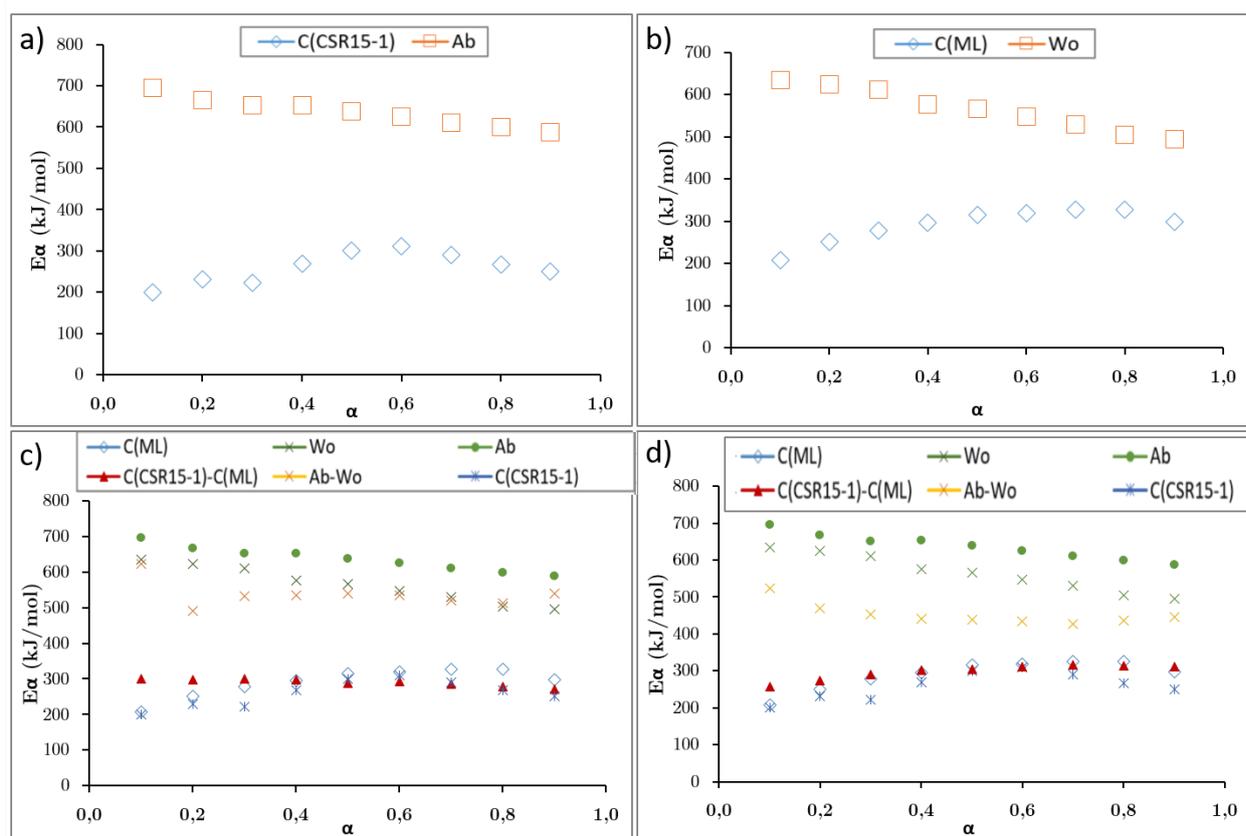


FIGURE 4.5.3 – Distributions de l'énergie d'activation E en fonction de α de chaque pseudo-composant de : a) CSR15-1; b) MEL FAB ML B40; c) ML4CSR15-1 B30 et d) ML8CSR15-1 B20

Dans la littérature plusieurs travaux comme [245, 247, 246, 248, 243, 244, 242, 69, 90, 261, 32, 31] ont étudié les mécanismes du frittage des minéraux argileux à base de kaolinite. Ainsi que la compréhension des étapes du frittage des cendres volantes ou des verres a été rapportée dans plusieurs articles [50, 119, 167, 187, 206, 211, 249, 317]. Ces travaux ont constitué la base de la compréhension de l'étude actuelle.

Le travail de Reyes Lopez et al. [261] a montré que les énergies d'activation liées au frittage par flux visqueux de la porcelaine ont été de 200-500 kJ/mol. En effet, l'auteur a montré que durant la première étape du frittage de la porcelaine entre 400°C et 600°C, la valeur de E a été de 253 kJ/mol. Cette phase peut correspondre à la phase de la déshydroxylation de la kaolinite et la décomposition de la calcite. Ce qui est cohérent

avec notre cas, les valeurs des énergies d'activation correspondant à la décomposition de la calcite $E_{C(CSR15-1)}$, $E_{C(ML)}$ et $E_{C(CSR15-1)-C(ML)}$ ont été de 259,5-299,2 kJ/mol.

Au-delà de la décarbonatation, la densification de différents type des minéraux argileux a été étudié par Amoros et al. [31]. Ce travail a montré que le mécanisme du frittage d'un mélange argileux contenant des éléments alcalins (Na, K) est associé à la dissolution des phases cristallines. Ainsi que le mécanisme du frittage est divisé en trois étapes : la dissolution de l'albite, la formation de wollastonite et la dissolution-précipitation progressive de wollastonite dans la masse fondue de l'albite. Les énergies d'activation correspondantes à chaque pseudo-composants pour des vitesse de chauffes de 1 à 10°C/min ont été de 750 kJ/mol et 550 kJ/mol pour la dissolution de l'albite et l'interaction entre l'albite et le wollastonite. Ce qui est en cohérence avec les valeurs de E_{Ab} et E_{Ab-Wo} trouvées dans notre étude (tableau.4.4 et 4.5).

Il a aussi été remarqué que l'augmentation du taux d'incorporation du CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML a conduit à une diminution de l'énergie d'activation de $E_{C(CSR15-1)-C(ML)}$ et E_{Ab-Wo} . Ce qui prouve que les interactions entre la matrice argileuse ML et le CSR15-1 permettent d'accélérer les mécanismes du frittage des mélanges ML/CSR15-1. L'énergie d'activation liée à la déformation de wollastonite n'a pas été rapportée dans la littérature. Cependant, la formation de l'anorthite à partir de wollastonite a beaucoup été discutée [244, 288, 249, 298].

4.5.3 Détermination de la fonction modèle par Master plots

La figure (4.5.4) présente les fonctions modèles expérimentales de chaque pseudo-composant calculées à l'aide de l'équation 4.4.22 et comparées aux fonctions modèles théoriques (tableau. 4.1).

Les mécanismes des déformations liées à la décomposition des pseudo-composants C(CSR15-1), C(ML) et C(CSR15-1)-C(ML) ont été décrits par les fonctions d'ordre $F_{Or1,5}$, F_{Or2} et $F_{Or1,5}$, respectivement (fig. 4.5.4 a), b) et c)). Les fonctions de type order-based sont des fonctions semi-empiriques dans la cinétique de solid-state qui décrivent un seul mécanisme réactionnel. Cependant, les fonctions d'ordre supérieure à 3 peuvent être combinées à des réactions de diffusion ou de création des nouvelles phases cristallines [244, 224]. Ce qui signifie que la première étape du frittage du CSR15-1, MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR15-1 est contrôlée par la réaction chimique de décarbonatation de la calcite qui est la suivante (réaction. 4.5.1) :



Pour le CSR15-1 et le mélange MEL FAB ML B40, les deuxièmes étapes du frittage ont été contrôlée par la création de l'albite et la formation de wollastonite, respectivement. Les deux mécanismes de la déformation de l'albite Ab et de wollastonite Wo ont été décrits par la fonction KJMA1 (fig. 4.5.4). Il s'agit d'une fonction modèle décrivant la formation d'une nouvelle phase cristalline en présence d'un flux visqueux [247, 276, 135].

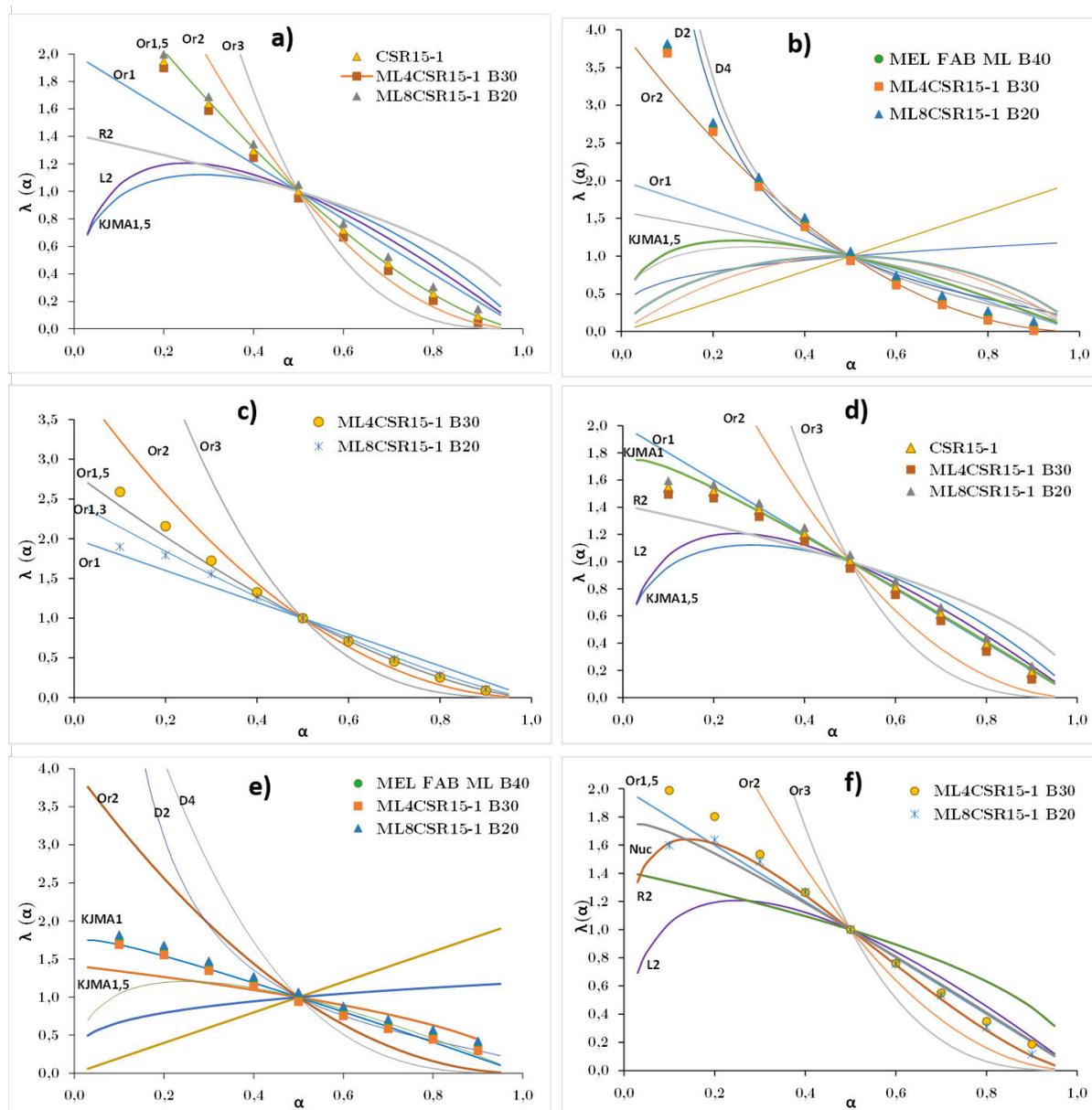


FIGURE 4.5.4 – Comparaison des fonctions modèles expérimentales et théoriques en fonction de pseudo-composant : a) C(CSR15-1); b) C(ML); c) C(CSR15-1)-C(ML); d) Ab; e) Wo et f) Ab-Wo

TABLE 4.4 – Paramètres cinétiques de la déformation du CSR15-1 et MEL FAB ML B40 pour les trois vitesses de chauffe 2, 5 et 10°C/min

Composants	Paramètres	CSR15-1	MEL FAB ML B40
C(CSR15-1)	E(kJ/mol)	259,5	-
	A(min ⁻¹)	6,8x10 ²⁴	-
	F-Modèle	F _{Or1,5}	-
Ab	E(kJ/mol)	636,1	-
	A(min ⁻¹)	2,0x10 ²⁷	-
	F-Modèle	F _{KJMA1}	-
C(ML)	E(kJ/mol)	-	290,6
	A(min ⁻¹)	-	2,6x10 ¹¹
	F-Modèle	-	F _{Or2}
Wo	E(kJ/mol)	-	593,1
	A(min ⁻¹)	-	1,0x10 ²⁴
	F-Modèle	-	F _{KJMA1}

TABLE 4.5 – Paramètres cinétiques de la déformation de ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 pour les trois vitesses de chauffe 2, 5 et 10°C/min

Composants	Paramètres	ML4CSR15-1 B30	ML8CSR15-1 B20
C(CSR15-1)	E(kJ/mol)	260,5	261,0
	A(min ⁻¹)	4,0x10 ²⁴	4,5x10 ²⁴
	F-Modèle	F _{Or1,5}	F _{Or1,5}
C(ML)	E(kJ/mol)	288,4	289,5
	A(min ⁻¹)	6,1x10 ¹⁰	2,9x10 ¹¹
	F-Modèle	F _{Or2}	F _{Or2}
C(CSR15-1)-C(ML)	E(kJ/mol)	299,2	297,1
	A(min ⁻¹)	2,6x10 ²²	7,6x10 ¹⁰
	F-Modèle	F _{Or1,5}	F _{Or1,5}
Ab	E(kJ/mol)	635,5	634,2
	A(min ⁻¹)	1,6x10 ²⁷	1,4x10 ²⁶
	F-Modèle	F _{KJMA1}	F _{KJMA1}
Wo	E(kJ/mol)	590,2	591,8
	A(min ⁻¹)	7,0x10 ²²	2,8x10 ²⁴
	F-Modèle	F _{KJMA1}	F _{KJMA1}
Ab-Wo	E(kJ/mol)	536,2	451,6
	A(min ⁻¹)	2,3x10 ¹⁴	5,2x10 ¹⁸
	F-Modèle	F _{NUC}	F _{NUC}

Concernant les mélanges ML/CSR15-1, la formation de la phase visqueuse d'albite a correspondu à la deuxième étape du frittage. Ensuite, la formation de wollastonite provenant de la matrice argileuse ML a été repérée comme troisième étape du frittage. Et enfin comme dernière étape de densification, la dissolution-précipitation progressive de wollastonite dans la masse fondue de l'albite a été enregistrée. Pour la déformation de l'interaction Ab-Wo, elle a été décrite à l'aide d'une nouvelle fonction $F_{NUC} = \alpha \times (1 - \alpha)^{1,5}$, qui a été déterminée en utilisant la régression des moindres carrés non linéaires et le solveur dans le logiciel Excel pour ajuster les données expérimentales en minimisant le paramètre

d'écart calculé à l'aide de l'équation 4.4.18. Cette fonction F_{NUC} est une fonction basée sur le modèle Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (tableau. 4.1) montrant la formation accélérée d'une nouvelle phase cristalline en raison de la présence d'une phase liquide. Ce qui est en accord avec les travaux de Amoros et al. [31] et ceux de Ptáček et al. [248, 247].

4.6 Conclusion

Les travaux de ce chapitre ont été focalisés sur le développement d'une approche basée sur des variations dimensionnelles à l'aide de l'analyse ATM afin de comprendre toutes les étapes du frittage des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR15-1 et du CSR15-1. Les paramètres apparents de ce modèle cinétique de type multi-step ont été déterminés en combinant les méthodes du model-free (iso-conversion), de la déconvolution de Fraser-Suzuki (FS) et de la méthode de master-plots. Le modèle développé a montré une bonne corrélation avec les données expérimentales, avec une déviation inférieure à 6,6%.

Les résultats ont montré que l'augmentation du taux d'incorporation de 4%.m à 8%.m du CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML a conduit à une diminution de l'énergie d'activation de $E_{C(CSR15-1)-C(ML)}$ et E_{Ab-Wo} de 299,2 kJ/mol à 297,1 kJ/mol et de 536,2 kJ/mol à 451,6 kJ/mol, respectivement, ce qui prouve que les interactions entre la matrice argileuse ML et le CSR15-1 permettent d'accélérer les mécanismes du frittage des mélanges ML/CSR15-1 à l'aide de la création de la phase visqueuse provenant de l'albite.

Les mécanismes du frittage du CSR15-1 et le mélange MEL FAB ML B40 ont été contrôlés par la décarbonatation de la calcite et la création des phases cristallines en présence d'un flux visqueux. Le mécanisme du frittage des mélanges ML/CSR15-1 est divisé en quatre étapes : la décarbonatation de la calcite provenant de la matrice argileuse ML et du CSR15-1, la dissolution de l'albite, la formation de wollastonite et la dissolution-précipitation progressive de wollastonite dans la masse fondue de l'albite. L'interaction entre le CSR15-1 et la matrice ML a conduit à l'apparition de la viscosité au cours du frittage. Des fonctions type F_{KJMA1} et F_{NUC} décrivant les mécanismes de formation des phases cristallines en présence d'un flux visqueux ont été enregistrées pour les déformations liées aux transformations physico-chimiques de ML/CSR15-1 au cours du frittage.

Les résultats de cette étude sont originaux vu qu'à l'heure actuelle les modèles cinétiques du frittage développés dans la littérature sont basés sur des hypothèses limitantes comme n'étudier qu'une seule étape du frittage ou encore considérer des hypothèses géométriques qui ne prennent pas en compte toutes les variations dimensionnelles des matériaux à base d'argile au cours du traitement thermique.