



Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID : 2892

To link to this article :

URL :

To cite this version : El Ouatib, Rachida and Guillemet-Fritsch, Sophie and Durand, Bernard and Er Rakho, Lahcen and Samdi, Azzeddine and Moussab, Redouane (2006) [*Influence du milieu fondu Na₂SO₄, sur la décomposition de gels précurseurs de la mullite.*](#) Silicates Industriels, vol. 71 (n° 7 - 8). pp. 135-139.
ISSN 0037-5225

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@inp-toulouse.fr

Influence du milieu fondu Na_2SO_4 , sur la décomposition de gels précurseurs de la mullite

Rachida El Ouatib^{a,b}, Sophie Guillemet^a, Bernard Durand^{a*}, Lahcen Er Rakho^b,
Azzeddine Samdi^b et Redouane Moussa^b

^a Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux / Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et Energétiques, UMR 5085, Université Paul Sabatier, Bât 2R1, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 04, France

^b Equipe Microstructure et Physico-chimie des Matériaux (EMP), UFR Physico-chimie des matériaux (C 53197), Faculté des Sciences Aïn Chock, Université Hassan II, B.P. 5366 Maârif, Casablanca, Maroc.

Résumé

Nous avons préparé des gels de mullite par neutralisation de solutions de sulfate d'aluminium et de silicate de sodium dans un rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1.5$. Les gels obtenus ont été séchés à 120°C pendant 12 heures, puis décomposés, d'une part par calcination à l'air à 950°C pendant 6 heures et d'autre part, par traitement thermique dans un bain fondu de sulfate de sodium toujours à 950°C pendant 6 heures.

Les différentes poudres obtenues ont été caractérisées par diffraction de rayons X, par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par microscopies à balayage (MEB) et à transmission (MET).

L'étude de paramètres tels que la nature du traitement thermique et le pH montre que le processus de mullitisation est favorisé quand les précurseurs sont traités en milieu sel fondu et à pH acide.

Summary

Mullite gels were prepared by neutralization of solutions of aluminium sulfate and sodium silicate in a molar ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1.5$. The gels obtained were dried at 120°C for 12 hours, then decomposed, on the one hand, by calcination in air at 950°C for 6 hours and, on the other hand, by thermal treatment in a molten sodium sulfate bath with the same temperature and time values.

The various powders obtained were characterized by X-ray diffraction, Fourier transformed infrared spectrometry and electron microscopy (SEM and TEM).

The investigation of the influence of parameters, such as the nature of thermal treatment and the pH, shows that the formation of mullite is promoted when the gel precursors are decomposed in a molten salt medium and at acidic pH.

I. Introduction

La mullite de composition chimique $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ présente des propriétés mécaniques et optiques intéressantes. Ceci justifie les nombreux travaux de recherche dont elle a fait l'objet ⁽¹⁻²⁾.

Plusieurs méthodes d'élaboration de la mullite ont été explorées, en particulier celles qui font intervenir les réactions à l'état solide entre les oxydes ou hydroxydes de silicium et

d'aluminium à des températures élevées ($> 1300^\circ\text{C}$) ⁽³⁾, celles qui font intervenir les réactions chimiques par voie sol/gel à des températures relativement plus basses ($1000-1300^\circ\text{C}$) ⁽⁴⁻⁵⁾ et, récemment, celles qui font intervenir les réactions en milieux sels fondus à des températures modérées, environ 950°C ^(4,6).

Le but de notre travail est de préparer par voie sol-gel des précurseurs de la mullite et d'étudier l'influence d'un milieu

sel fondu composé de sulfate de sodium sur leur décomposition

II. Matériaux et méthodes expérimentales

Les réactifs utilisés pour la synthèse de nos gels sont: le sulfate d'aluminium [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ pur à 98%, Aldrich], une solution de silicate de sodium [(Na_2SiO_3) d~1,36 (Pan-reac)] et l'ammoniaque ($NH_3(aq)$) (5N). Pour le bain fondu nous avons utilisé le sulfate de sodium [Na_2SO_4 pur à 99% (Acros)].

Nous avons préparé des gels à différents pH (4, 7 et 9) par neutralisation d'une solution aqueuse de sulfate d'aluminium et de silicate de sodium pris dans un rapport molaire $Al_2O_3/SiO_2 = 1,5$. Les gels obtenus sont séchés à $120^\circ C$ pendant 12 heures et sont notés G_i avec $i = pH$. Ces derniers sont décomposés à $950^\circ C$ pendant 6 heures de deux façons différentes :

- par simple calcination à l'air donnant des poudres notées $G_{i,cat}$,

- par traitement thermique dans le bain fondu de sulfate de sodium avec un rapport molaire $G_i/Na_2SO_4 = 1$, donnant, après extraction aqueuse, des poudres notées G_{i,SO_4} .

Les poudres obtenues sont caractérisées par diffraction de rayons X (Diffractomètre Siemens D501 piloté par microprocesseur Daco MP et équipé d'une anticathode de cuivre $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Spectromètre PERKIN-ELMER 1760) et par microscopies électroniques à balayage (Microscope JEOL-JSM6400) et à transmission (Microscope JEOL 2010).

III. Résultats expérimentaux

Pour le gel G4, le diffractogramme met en évidence la présence d'un mélange de phases mal cristallisées avec des raies caractéristiques du sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ et des raies non identifiées qui pourraient être attribuées à un silicate de sodium. L'accroissement du pH (gels G7 et G9) favorise la cristallisation d'une seule phase : le sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ (JCPDS 84-132) (Fig. 1).

Les micrographies (MEB) des gels G_i séchés (Fig. 2) montrent la présence d'agglomérats de taille supérieure à $10 \mu m$. Pour le gel G4, les agglomérats ont une forme simple et sont peu compacts : ils sont constitués de particules polyédriques individualisées de taille micronique. Les gels G7 et G9 présentent le même aspect. Ils apparaissent plus denses avec à leur surface des particules beaucoup plus petites.

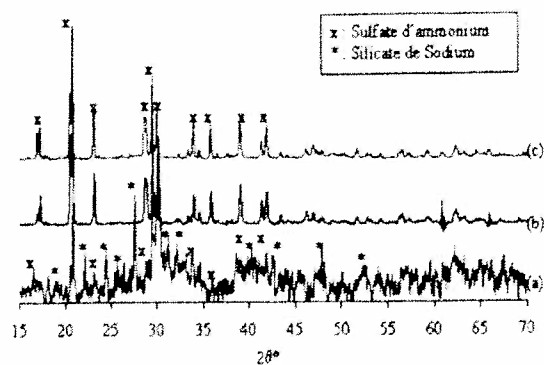


Fig. 1: Diagrammes de diffraction de rayons X des poudres G_i : (a) G4, (b) G7 et (c) G9



Fig. 2: Morphologie des gels G_i : (a) G4, (b) G7 et (c) G9

Le traitement thermique des gels détruit le sulfate d'ammonium et fait cristalliser, à partir des phases amorphes renfermant de l'aluminium et du silicium, des phases de nature différente selon qu'il est réalisé à l'air ou en milieu sel fondu. La calcination à l'air donne les poudres $G_{i,cat}$ dont les diffractogrammes (Fig. 3) mettent en évidence un mélange de plusieurs phases : mullite, silice cristobalite et alumine γ . Le traitement dans le bain fondu Na_2SO_4 donne des phases dif-

férentes (Fig. 4): mullite, alumines α et γ . La silice cristobalite a disparu et il s'est formé de l'alumine α . Dans les deux cas, la proportion de l'alumine γ semble augmenter avec le pH.

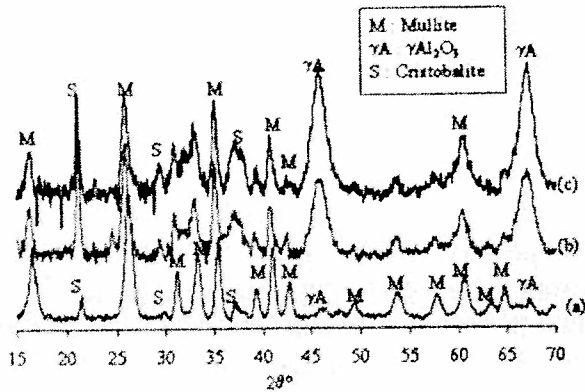


Fig. 3: Diagrammes de diffraction de rayons X des gels calcinés Gical : (a) $G4_{cal}$, (b) $G7_{cal}$ et (c) $G9_{cal}$

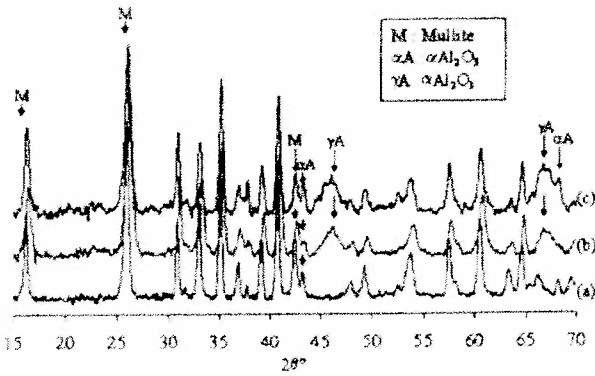


Fig. 4: Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons $GiSO_4$: (a) $G4_{SO_4}$, (b) $G7_{SO_4}$ (c) $G9_{SO_4}$

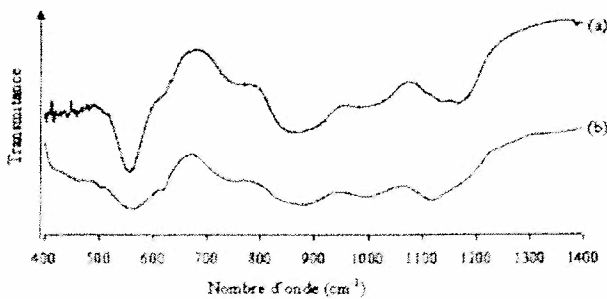


Fig. 5: Spectres IR des échantillons (a) $G4_{SO_4}$ et (b) $G4_{cal}$

L'analyse par spectroscopie infrarouge identifie les mêmes phases que l'analyse radiocristallographique et montre en plus la présence de la silice amorphe. En outre, pour les échantillons $G4_{cal}$ et $G4_{SO_4}$ (Fig. 5, tableau 1), on observe que le traitement thermique en milieu sulfate fondu fournit une proportion de mullite beaucoup plus grande que la calcination à l'air. En effet l'intensité des bandes infrarouges caractéristiques de la mullite est plus élevée dans le cas des poudres Gi_{SO_4} . Donc le phénomène de mullitisation semble

être favorisé par le traitement dans le bain fondu Na_2SO_4 . Ceci nous a amené à examiner la morphologie de ces dernières.

Tableau 1: Bandes infrarouges caractéristiques des phases identifiées dans $G4_{SO_4}$ et $G4_{cal}$

Phases	bandes caractéristiques en cm^{-1}	(refs)	Echantillons	
			$G4_{cal}$	$G4_{SO_4}$
Mullite	1170, 113, 875, 750, 560	(9)	x	x
α Alumine	445, 635	(10)		x
γ Alumine	600, 740, 820 et 880	(11-12)	x	
Cristobalite	780, 618, 500	(13)	x	
Silice Amorphe	1100, 1030, 458	(14-15)	x	x

L'observation au microscope électronique à balayage des échantillons Gi_{SO_4} (Fig. 6) montre une évolution de leur morphologie en fonction du pH.

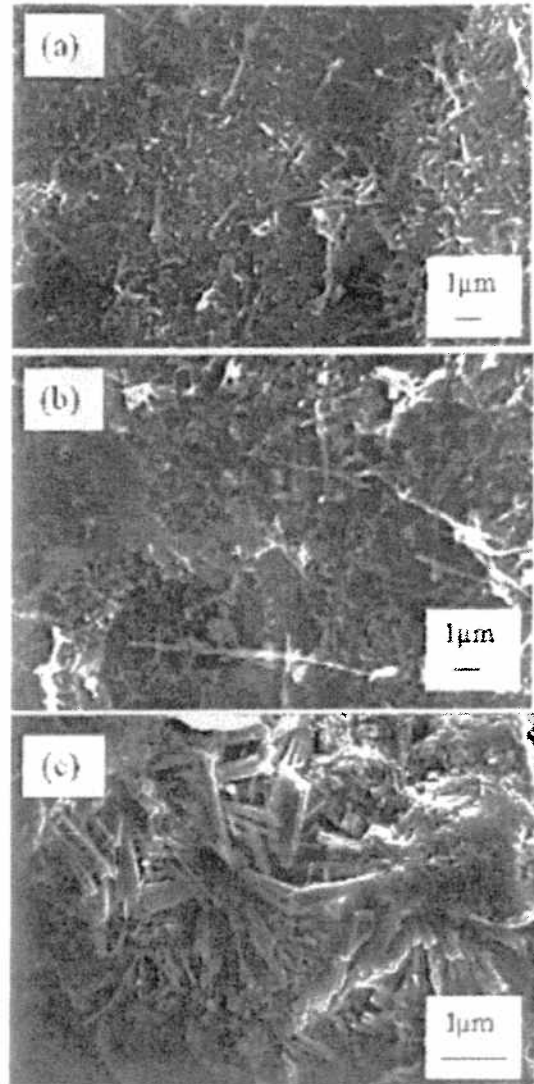


Fig. 6: Morphologie des poudres $GiSO_4$ en fonction du pH (a) $G4_{SO_4}$, (b) $G7_{SO_4}$ et (c) $G9_{SO_4}$

On note dans le cas de $G9_{SO_4}$ un grossissement des grains de mullite sous forme d'un enchevêtrement d'aiguilles. L'analyse par microscopie électronique à transmission et disper-

sion d'énergie de rayons X (EDX) (Fig. 7) confirme la nature mullitique de ces aiguilles avec un rapport molaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ voisin de 1,5.

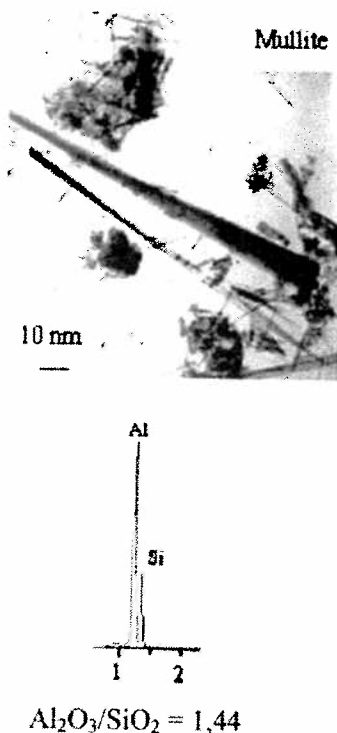


Fig. 7: Micrographie MET et analyse EDX du solide $G4_{SO4}$

IV. Discussion

La nature du traitement thermique a une grande influence sur la composition minéralogique des poudres préparées à 950°C .

Les poudres décomposées à l'air sont formées de mullite, de cristobalite et d'alumine γ , tandis que celles traitées dans le bain Na_2SO_4 fondu sont composées de mullite et d'alumines (γ et α). La présence de cristobalite et d'alumine γ indique que le phénomène de mullitisation est moins important dans les poudres $G_{i_{air}}$. Le traitement dans le bain fondu semble favoriser ce phénomène. En effet pour $G_{i_{SO4}}$, nous avons remarqué l'influence du pH. Pour les gels préparés à $\text{pH} \geq 7$ ($G7_{SO4}$ et $G9_{SO4}$) nous avons noté, à côté de la mullite la présence des deux variétés d'alumines α et γ (Fig. 4). Ceci a été déjà observé⁽⁷⁾ et expliqué par la formation d'une phase intermédiaire la boehmite (AlOOH). Cette phase favorise vraisemblablement l'agglomération des précurseurs d'alumine et diminue leur réactivité avec la silice en cours de traitement thermique, ce qui explique, qu'en absence de la formation de la boehmite en milieu acide, la quantité de mullite formée est plus importante (Fig. 4). Le même constat a été fait par Quaranta et coll.⁽⁸⁾ qui ont observé une évolution sensible du taux de mullitisation en fonction du pH: 74% en

milieu basique, 92% à pH neutre et 98% en milieu acide. Ce résultat a une incidence sur certaines propriétés telle que la dureté qui augmente fortement avec l'accroissement du taux de mullitisation. Ces différents résultats nous suggère que la poudre $G4_{SO4}$ est susceptible de donner les meilleurs produits.

V. Conclusion

Nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur le phénomène de mullitisation à partir des précurseurs préparés par voie sol-gel. Nous avons ainsi examiné l'effet du traitement thermique (à l'air et dans un bain fondu) ainsi que celui du pH. On observe les meilleurs résultats pour le composé préparé en milieu acide et décomposé en milieu sulfate de sodium fondu.

VI. Bibliographie

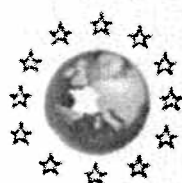
- [1] "Mullite and Mullite matrix composites", Ceramic Transaction, Am. Soc., Westerville, Vol 6, (1990), Editeurs : S. Somiya, R. F. Davis et J. A. Rak
- [2] T. Ehadzadeh, "Formation of mullite precursor powders : sintering, microstructure and mechanical properties," Materials Science and Engineering A 355, Issues 1-2, 56-61 (2003).
- [3] 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., 21, 2521-2533 (2001).
- [4] L. Saadi, R. Moussa, A. Samdi, "Synthèse et caractérisation de précurseurs pour l'élaboration de la mullite" Sil. Ind. Vol 63 Nr 1-2, 13-17 (1998).
- [5] M. F. de Souza, J. Yamamoto, and I. Regiani, " Mullite Whiskers from Erbium-Doped Aluminum Hydroxide-Silica Gel", J. Am. Ceram. Soc., 83 [I] 60-64 (2000).
- [6] R. El Ouatib, S. Guillemet, B. Durand, A. Samdi, L. Er Rakho and R. Moussa, "Reactivity of aluminium and silica in molten alkali-metal sulfates in order to prepare mullite" J. Eur. Ceram. Soc. 25, 73-80 (2005).
- [7] P.K. Sharma, V. V. Varadan et V. K. Varadan, "A critical role of pH in the colloidal synthesis and phase transformation of nanosized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with high surface area" J. Eur. Ceram. Soc. 23, 659-666 (2003).
- [8] N. E. Quaranta, R. E. Caligaris, L. E. Briand and H. J. Thomas, "pH influence on the properties of mullite coatings" Key Engineering Materials, 132-136, 1544-1547(1997).
- [9] C. H. Rüscher, G. Schrader & M. Götte, "Infra-red spectroscopic investigation in the mullite field of composition: $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$ with $0.55 > x > 0.25$ II, J. Eur. Ceram. Soc. 16, 169-175 (1996).

- [10] R. K. Pati, J. C. Ray, and P. Pramanik, "Synthesis of nanocrystalline α alumina using triethanolamine" *J. Am. Ceram. Soc.* 84[12], 2849-52 (2001).
- [11] S. K. Saha and P. Pramanik, "Aqueous Sol-Gel synthesis of mullite powder by using aluminium oxalate and tetraethoxysilane" *J. Mater. Sci.*, 29, 3425 (1994).
- [12] A. Beran, D. Voll, H. Schneider, "Dehydration and structural development of mullite precursors : a FTIR spectroscopic study" *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 24 79-2485 (2001).
- [13] S. J. Raina, S. N. Ghosh and V. N. Visvanathan, "Estimation of quartz in silica bricks by infrared spectra" *J. Mater Sci Lett.* 13, 913-914 (1978).
- [14] M. A. Saltzberg, S. L. Bors, H. Bergna, and S. C. Winchester, "Synthesis of chemically stabilized cristobalite" *J. Am. Ceram. Soc.* 75[1], 89-95(1992).
- [15] M. Sales and J. Alarcon, "Synthesis and phase transformations of mullites obtained from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ gels" *J. Eur. Ceram. Soc.* 16, 781-789 (1996).

VII. Remerciements

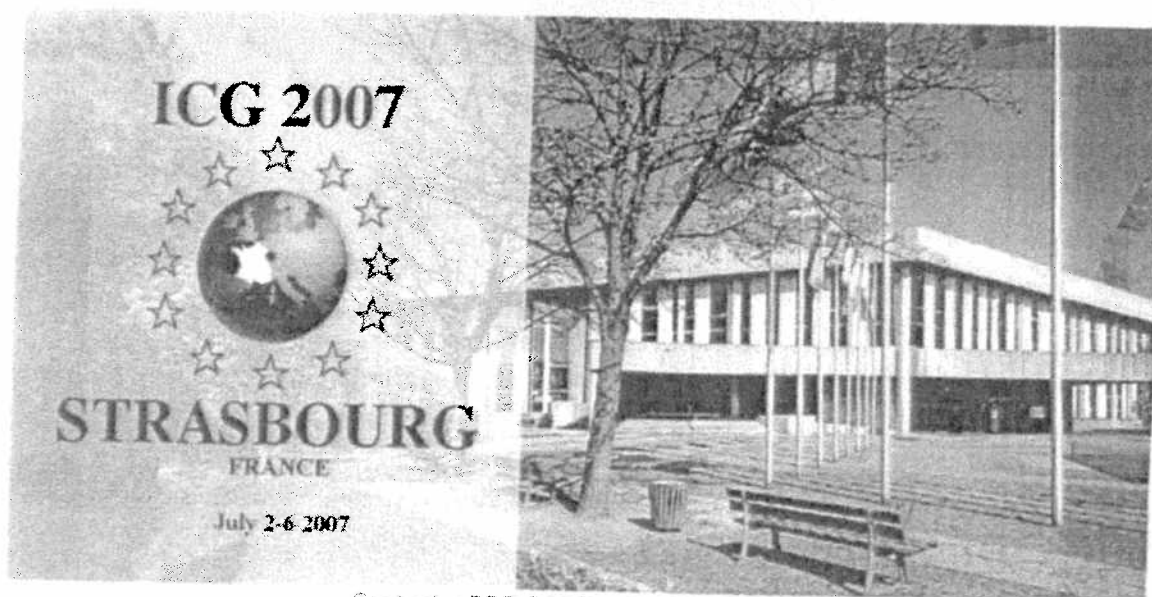
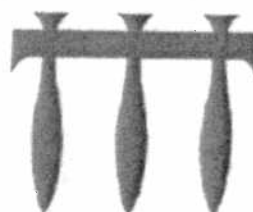
Nous remercions vivement le Comité Mixte Franco-Marocain qui a soutenu ce travail dans le cadre de l'Action Intégrée MA 0368.

■ Glass Institute of Paris



INSTITUT DU VERRE

■ International Commission on Glass



Contact : **ICG 2007 - CRITT Matériaux Alsace**
 19 rue de Saint Julien - BP 23 - F67305 SCHILTIGHEIM Cedex - France
 Tel: + 33 3 88 19 15 10 - Fax: + 33 3 88 19 15 14 - info@icg2007.org

■ Partners



■ University of Montpellier

