

# ELABORATION DU REFRACTAIRE DE L'OXYDE DE MAGNESIUM DE HAUTE PURETE EXTRAIT DE LA DOLOMIE

M. T. SOLTANI<sup>1</sup>, A. BOUTARFAIA<sup>2</sup>, S. ACHOUR<sup>3</sup> & A. HARABI<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Département de physique, faculté des sciences, Université M. Khider-Biskra, BP- 145, RP- Biskra (07000)

<sup>2</sup> Département de chimie, faculté des sciences, Université M. Khider-Biskra, BP- 145, RP- Biskra (07000)

<sup>3</sup> Lab. des céramiques, unité de recherche de physique du solide, Université M. Mentouri, Constantine (25000)

Email:mtsoltani@caramail.com

ملخص:

ان تلييد أوكسيد المنغنيزيوم ذو النقاوة العالية (99.75%) يتم في درجات حرارة أكبر من 1600°C. للوصول الى تخفيض درجة الحرارة فان المادة تحتاج الى عمليات منشطة للتلييد كتخفيض حجم الحبيبات و درجة حرارة الكلسنة و ضغط الكبس. في هذا البحث، عملنا على استغلال فعالية كافة العوامل حيث توصلنا الى تغيير شكل و حجم حبيبات المادة من صفائح رقيقة ذات حجم متوسط مقداره 10 µm الى حبيبات كرية الشكل حجمها المتوسط 0.1µm مما سمح لنا بالوصول الى تلييد أكسيد المنغنيزيوم من جهة و تخفيض درجة حرارة التلييد الى أقل من 1500°C لكثافة تلييد مقاربة للقيمة النظرية 3.58 g/cm<sup>3</sup>.

الكلمات الجوهرية: أوكسيد المنغنيزيوم، نقاوة عالية، كلسنة، تلييد، كثافة التلييد

## RÉSUMÉ

Le frittage de l'oxyde de magnésium de haute pureté (99.75%) ne s'effectue généralement qu'à des températures supérieures à 1600°C. Pour arriver à diminuer la température de frittage, la matière doit subir des traitements préliminaires tels que la réduction de la taille des grains, la température de calcination, la pression de compactage, etc. Dans ce travail, nous avons misé sur l'optimisation de tous ces facteurs réunis. Nous avons trouvé qu'à la température 800°C la morphologie des grains se transforme totalement pour passer d'une forme de feuillet d'une taille moyenne de 10 µm à une forme sphérique d'une taille moyenne de 0.1µm seulement. Ce mode de traitement de la poudre nous a permis d'atteindre la densité théorique de frittage de l'oxyde de magnésium qui vaut 3.58 g/cm<sup>3</sup> à une température inférieure à 1500°C.

**Mots clés :** Oxyde de magnésium, haute pureté, calcination, frittage, densité de frittage.

## ABSTRACT

The sintering of magnesia of high purity (99.75 %) is made generally only at high temperatures more than 1600°C. To decrease the sintering temperature, the powders of material must undergo preliminary treatment such as the reduction of the size of grains, the temperature of calcination, the pressure of pelleting, etc. In this work, we have operated on the optimization of all these factors. We found that in the temperature 800°C, the morphology of grains is transformed totally to pass of a shape of leaf of an average size of 10 µm in a spherical shape of an average size of 0.1µm only. This mode of treatment of the powder has allows to reach the theoretical density of caking of the oxide of magnesium which is worth 3.58 g / cm<sup>3</sup> in a lower temperature at 1500°C.

**Keywords:** Magnesia, high purete, calcination, sintering, sintering density.

## 1 INTRODUCTION

La magnésie est un produit réfractaire de haute qualité et malgré son coût élevé par rapport à ses rivales des produits réfractaires basiques (dolomie et chaux) [1], elle fait objet de plusieurs travaux de recherche durant des décennies [2,3]. Lorsqu'on parle du frittage de l'oxyde de magnésium, il faut tenir en compte essentiellement la teneur de celui-ci en impuretés, qui ont un effet considérable sur le frittage

[4]. L'étude du frittage ne sera générale que si elle couvre les paramètres de diversité, telles que la taille de grains de la poudre à fritter (en commerce le produit est souvent livré en poudre), la nature de la matière première de départ (Hydroxyde, complexe magnésien ou oxyde de magnésium tout cours) et la morphologie des grains de la poudre.

Le frittage de l'oxyde de magnésium dépend de l'activité de la surface d'origine et le degré d'agglomération des grains [4]. Layden et Macquarrie [5] ont trouvé que la

densification d'une poudre de MgO de haute pureté, est difficile à effectuer à une température au-dessous de 1500°C. Ces résultats sont confirmés par Kriek et al [6], qui ont utilisé une poudre de MgO de 99,95% de pureté. Une densité relative de 93% est atteinte à 1500°C pendant un maintien de 10 heures. D'autres [7-9], ont travaillé sur plusieurs types de poudre de MgO extraites à partir de sels organiques. Ils ont trouvé que la température de calcination et le temps de maintien agissent considérablement sur la morphologie des grains, qui devient sphérique pour certaines poudres, ce qui permet une densification plus aisée. Dans une étude récente, nous avons préparé une poudre d'oxyde de magnésium de haute pureté (99.75%) à partir de la dolomie selon un nouveau procédé [10,11]. Nous avons pu arriver à fritter cette poudre à 1450°C en suivant un mode de traitement préliminaire, pour rendre une morphologie sphérique des grains adéquate à l'opération de frittage.

## 2 PROCEDURES EXPERIMENTALES

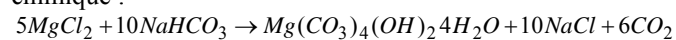
### 2.1 Description de l'appareillage utilisé

Le four utilisé pour tous les traitements thermiques que nous avons effectués, est du type Heraeus KS120. Le compactage des poudres est effectué par pressage hydraulique. La forme des pastilles est cylindrique. La densité des pastilles compactées ou frittées, est calculée par les mesures directes des dimensions des pastilles et leurs masses du faite que les pastilles gardent parfaitement la forme cylindrique pour tout les échantillons frittés. La densité relative des pastilles est calculée par division de la densité mesurée sur la densité théorique de l'oxyde de magnésium qui vaut 3,58 gr/cm<sup>3</sup>. Toutes les pastilles sont mises dans des creusets plats d'alumine. Le frittage est effectué à des températures allant de 1150 à 1500°C, pour des périodes allant de 120 à 360min. Les pastilles frittées sont refroidies dans le four

Le diffractomètre est utilisé pour des analyses qualitatives des poudres ou des pastilles frittées. Il est de type PHILIPS PW 1130/90, fonctionnant avec un tube de cuivre, la longueur du rayonnement K $\alpha$  est de 1.54  $\mu$ m.

### 2.2 L'extraction de l'oxyde de magnésium

L'extraction de l'oxyde de magnésium est faite à partir d'un nouveau procédé [10] pour des raisons du manque de gisements de carbonate de magnésium en Algérie [3]. Le CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> représente la source naturelle la plus abondante de MgO. Le procédé élaboré permet l'obtention de deux types de magnésie, de plus, est caractérisé par le recyclage de tous les produits utilisés. L'oxyde de magnésium de haute pureté est obtenu selon la réaction chimique :



L'hydromagnésite  $Mg(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$  est facilement préparé, en prenant les pesés exactes de MgCl<sub>2</sub> et

NaHCO<sub>3</sub>, il est préférable d'utiliser une solution très diluée (pour 100 gr de la soude nous avons utilisé 1,5 l d'eau). Une heure d'ébullition est suffisante pour l'achèvement de la réaction. La solution est filtrée et lavée à plusieurs reprises pour éliminer le NaCl. L'analyse chimique de l'oxyde de magnésium élaboré (faite à Strasbourg) est montrée sur le tableau 1. La pureté du produit en MgO vaut 99.75%.

Tableau 1 : Analyse chimique de MgO de haute pureté

Elément	Al	Fe	Ca	Na	K	Cr	Ti	B	Si
(ppm)	486	30	351	1621	7.5	0.13	≤0.4	≤10	162

### 2.3 Traitement de la poudre de MgO

La préparation de la matière première consiste généralement à procéder à certains traitements thermiques ou chimiques pour changer la morphologie de la poudre et la rendre facile à densifier. Les étapes de préparation de la poudre pour le frittage sont illustrées sur l'organigramme de la figure (1).

**Mode 1** (mode classique): MgO est formé d'un complexe magnésien (d'hydrate, d'hydroxyde et de carbonate), caractérisé par des grains très fins, sa transformation en oxyde de magnésium nécessite un chauffage à 510°C (température de transformation). Une série de calcination à T = 600, 700, 800, 900°C pendant 1 est effectué sur la poudre de MgO.

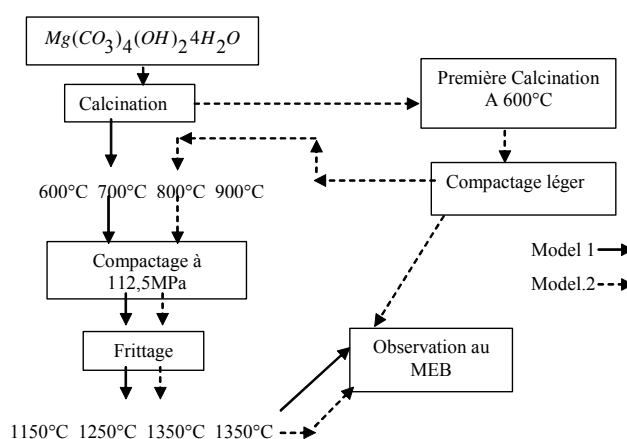


Figure 1 : Procédure de préparation de la poudre de MgO pour le frittage selon les modes 1 et 2.

**Mode 2** (Deuxième calcination): Cette calcination est effectuée pour une poudre déjà calcinée à 600°C (pendant 1 heure) et compactée jusqu'à une densité relative de 22% seulement. Pour voir l'effet de cette deuxième calcination sur le frittage, une série de calcination est effectuée de 600 à 900°C, toutes pendant 1 heure. Les poudres sont mises dans des creusets de mulite. Le refroidissement s'effectue dans le four.

Les poudres sont compactées par presse Hydraulique à 112,5 MPa pour subir le frittage ensuite. Le mode 1 est généralement utilisé tandis que le mode 2 [10] est caractérisé par deux calcinations successives.

### 3 RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.4 Morphologie des grains

L'aspect des grains de l'oxyde de magnésium préparé est caractérisé par une forme de feuillets larges en moyenne de 10 $\mu$ m et d'une épaisseur de 0.1  $\mu$ m. Cette forme est celle du produit parent de MgO (l'hydromagnésite). Une première calcination à différentes températures de 600°C à 900°C n'affecte ni la forme ni la taille des grains (mode 1) ; ce qui rend la densification de MgO impossible ; même à haute température (1800°C). Cette impossibilité se manifeste par fracture des pastilles causée essentiellement par la non homogénéité de la taille des grains de départ [12]. Les figures 2 et 3 montrent la différence de l'aspect des grains de MgO traitées selon les deux modes 1 et 2.

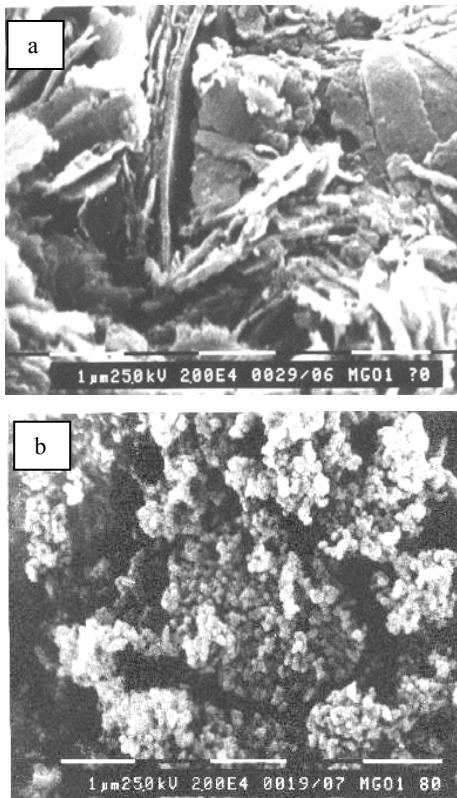


Figure 2 : Photos prises au MEB de la poudre de MgO préparée selon les modes 1 (a) et 2 (b). 1 barre = 1  $\mu$ m.

#### 3.5 Densité relative de compactage

C'est la densité relative de la pastille juste après compactage et avant le frittage illustrée sur la figure 3. Pour les deux modes utilisés pour le frittage de MgO, nous avons remarqué qu'il n'y a pas de différence dans l'aspect de la

courbe, mais les valeurs de la densité relative des pastilles compactées préparées selon le mode 2 sont nettement supérieures à celles du mode 1. Cela s'explique par le fait que le compactage est facile pour une poudre homogène et renferme des grains d'une taille moyenne de 0.1  $\mu$ m qu'une autre poudre non homogène et d'une taille de grains non uniforme.

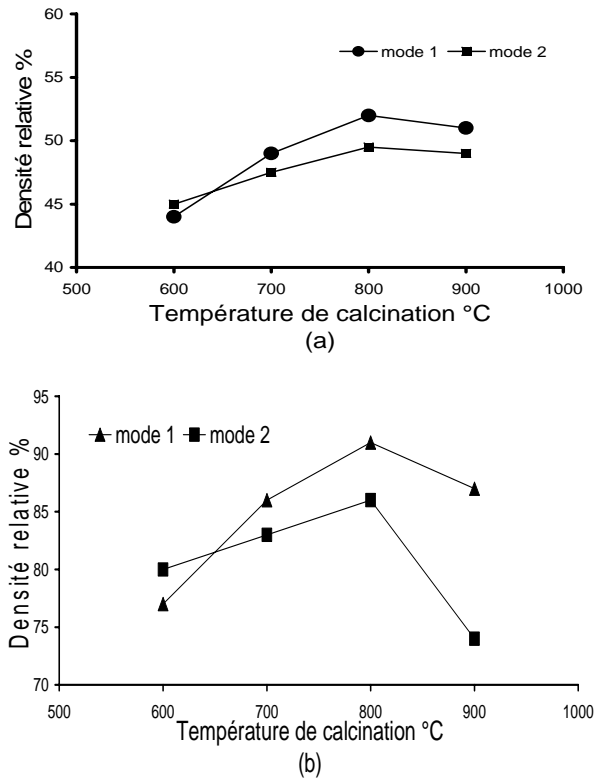


Figure 3 : Variation de la densité relative avant (a) et après (b) compactage en fonction de la température de calcination.

#### 3.6 Température de calcination

Sur les courbes de la figure 3a, la température de calcination qui donne les meilleures valeurs de densité relative de compactage est égale à 800°C ; d'ailleurs confirmée par Green [12]. A cette température, le compactage est facile pour les deux types de poudre. Cette affirmation explique le fait qu'à 800°C, pour l'oxyde de magnésium, l'énergie superficielle est maximale et la poudre est plus active, ce qui permet le compactage [4]. Entre les températures 600°C et 800°C, la pente de la courbe du mode 2 est plus accentuée. Cette allure s'explique par le changement de la taille des grains qu'a subit la poudre traitée selon le mode 2.

Sur les photos prises au MEB de la figure 4, nous distinguant le changement de la forme et de la taille des grains subit par la poudre traitée selon le mode 2. La photo (a) montre l'aspect de la poudre de MgO calcinée à 600°C et traitée par le mode 2. Le changement de la morphologie n'a pas encore eu lieu et cet aspect est similaire pour toutes les températures de calcination de la poudre traitée aussi par

le mode 1 (classique). A la température de calcination 700°C, illustrée sur la photo (b) nous voyons clairement le début de changement subtil par la poudre, où nous distinguons le commencement de fragmentation d'un feuillet de grains. La décomposition du feuillet en petits grains collés et inférieurs à 0.1µm s'opèrent sur le même plan du feuillet. A la température de calcination 800°C (photo 4c), les grains ont pris la forme sphérique et ils sont assez libres par le faite que la silhouette des feuillets a disparu complètement. Le compactage de cette poudre est assez aisé.

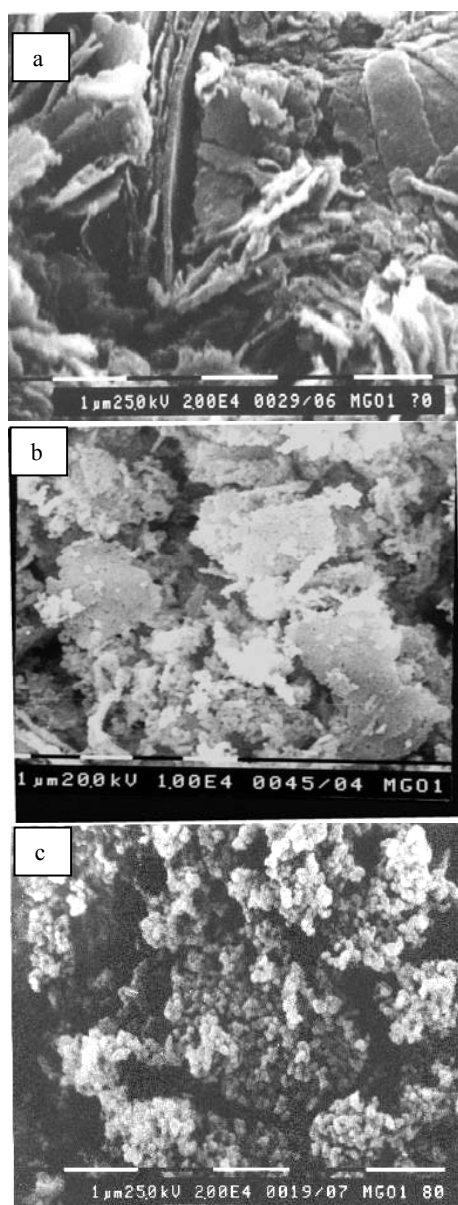


Figure 4 : Photos prises au MEB de la poudre de MgO après traitement par le mode 2 à 600°C (a), 700°C (b) et à 800°C (c). 1 barre=1µm

Une conséquence déduite de l'opération de calcination est que l'augmentation de la température de calcination n'augmente pas la taille de grains mais elle permet d'activer

la poudre qui se manifeste par l'augmentation de l'énergie superficielle. A la température de calcination 900°C, les grains deviennent rigides, ce qui empêche le remplissage des pores lors du compactage.

### 3.7 Température de frittage

Le frittage de l'oxyde de magnésium a été rendu possible grâce au mode de traitement 2. Les courbes observées pour différentes températures de frittage sont similaires à celles des travaux antérieurs [5-9]. Il est à noter que le mode de traitement 2 a montré son efficacité à partir de la température de frittage 1300°C. Les pastilles frittées par le mode 1 sont généralement fracturées malgré le taux de la densité relative élevé et le cap de 95% n'est plus atteint. Les courbes de la figure 4, illustre ces remarques. Nous remarquons qu'à la température 1500°C, la densité relative atteinte est supérieure à 98% pour la poudre traitée par le mode 2, tandis que celle traitée par le mode 1 atteint 94%. Notant que le temps de maintien pour toutes les températures de frittage est 2 heures.

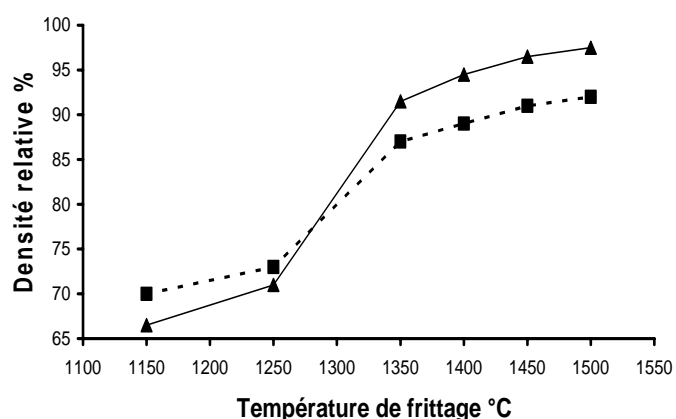


Figure 5 : Variation de densité relative en fonction de la température de calcination

L'évolution de la taille des grains est illustrée sur les photos de la figure 6. Au fur est à mesure que la température de frittage augmente, la taille des grains évolue et les pores diminuent. La taille moyenne des grains passe de 0.2 µm à 1150°C, 1 µm à 1250°C, 1.5 µm à 1350°C et 4 µm à 1450°C.

A partir de la température de frittage 1350°C la densité relative atteint 92%, les grains sont bien soudés entre eux et les pores sont presque éliminés. Au-delà de cette température, le frittage de l'oxyde de magnésium est réalisable, d'ailleurs à 1450°C pour un temps de maintien de 2 heures, la densité des pastilles frittées atteint 96% de la densité théorique. L'augmentation du temps de maintien jusqu'à 10 heures a permis d'augmenter la densification et d'élever la taille des grains selon le besoin.

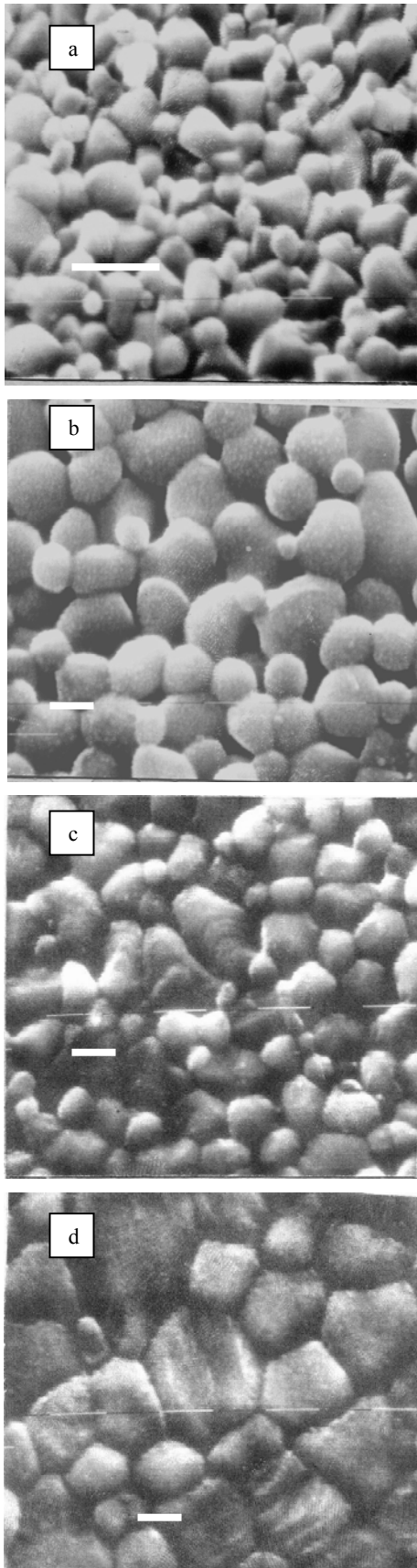


Figure 6 : Photos prises au MEB de la microstructure des pastilles frittées à : a-1150°C , b-1250°C, c-1350°C et d-1450°C. Une barre égale à 1μm (dépôt d'Or).

Sur la photo de la figure 7 nous illustrons la microstructure d'une pastille frittée à une température de frittage de 1500°C pendant un temps de maintien de 2h. Sur cette photo nous voyons clairement l'absence totale des pores. La densité relative est presque 3.58 g/cm<sup>3</sup>. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 30μm. Les grains sont dans l'état d'augmentation de la taille par l'augmentation du temps de maintien.

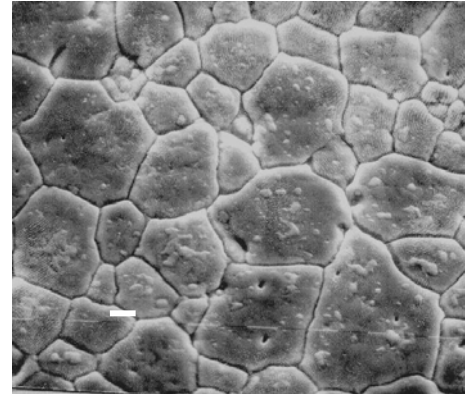


Figure 7 : Photo prise au MEB de la microstructure d'une pastille frittée à 1500°C pour 2h. Une barre égale à 10 μm (Surface polie + dépôt d'Or).

## CONCLUSION

Nous avons étudié la possibilité du frittage de l'oxyde de magnésium de haute pureté. L'oxyde est extrait de la dolomie locale par le biais d'un procédé élaboré au laboratoire. La pureté du produit est 99.75% confirmée par une analyse chimique faite par la technique d'absorption atomique. Ce type de produit est difficile -voir même impossible- à fritter si l'on suit le mode de traitement habituel. Un mode de traitement de la poudre pour le frittage est mis en évidence. Il consiste à effectuer une deuxième calcination sur la poudre traitée. La calcination à la température 800°C est celle qui donne les meilleures valeurs de la densité de frittage. Par ce mode de traitement, l'oxyde de magnésium élaboré peut atteindre la densité théorique (3.58 g/cm<sup>3</sup>) à la température de frittage de 1500°C pendant seulement 2h; alors que l'on arrive au même résultat à température de 1450°C pendant un temps de maintien de 10 h.

## REFERENCES

1. A. Jourdain, La technologie des produits céramiques réfractaires, Paris, Gautier-Villars, (1966) 19.
2. G. Alliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Edition SEPTIMA, Paris, (1979) 86.
3. A. N. Copp, *Ceram. Bull.* , 67 (1988)910.
4. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D.R. Uhlman, Introduction to ceramics, Sd editions, John Wiley and Sons, (1976) 448.

5. **G. K. Layden** and **M. C. Mcquarrie**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 89.
6. **H. J. S. Kriek**, **W. F. Ford** and **J. White**, *Trans. Brit. Soc.*, 58 (1959) 1.
7. **C. M. Pathak** and **V. K. Moorthy**, *Trans. Ind. Ceram. soc.*, 35 (1976) 89.
8. **F. Nadachovski**, *Ceram. Int.*, 2 (1976) 55.
9. **K. Itatani**, **M. Nomura**, **A. Kishioka** and **M. Kinoshita**, *J. Mat. Sci.*, 21 (1986) 1429.
10. **S. ACHOUR**, **M.T. SOLTANI** and **A. HARABI**, CIMTEC'98, 14-19<sup>th</sup> june 1998 Florence, Italy.
11. **M.T. SOLTANI** et **A. BOUTARFAYA**, III<sup>ieme</sup> colloque national de l'ELACAM, 10-11 avril 2001, Biskra.
12. **J. Green**, *J. Mat. Sci.*, 18 (1983) 637.