

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique
جامعة فرحات عباس - سطيف 1
Université Ferhat Abbas - Sétif 1

THÈSE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision
pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} Cycle LMD

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Optique et mécanique de Précision
Spécialité : Matériaux et Engineering

Par
BELBALI Assia

THÈME

*Contribution à l'élaboration d'un carbure à partir de la
chamotte de kaolin*

Soutenue, le : 07 Avril 2021

Devant le jury composé de :

Président du Jury	KOLLI Mostafa	Prof.	UFA Sétif1
Directeur de thèse	LOUCIF Kamel	Prof.	UFA Sétif1
Examineur	BOUTEHALA Mokhtar	Prof.	UFA Sétif1
Examineur	BELHOUCHE Hocine	Prof.	UMB Msila
Examineur	BOUAOUADJA Nouredine	Prof.	UFA Sétif1

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail aux deux êtres qui me sont très chers dans cette vie, à savoir **mon père et ma mère**. Je leur dis merci maman du fond de mon cœur pour ton éducation, ton sacrifice, ton assistance et pour ce tu m'as fait et qui m'a permis d'avoir cette réussite et ce bonheur. Je te dis merci et mille fois merci papa pour ta patience, ton courage et ton sacrifice pour moi. Avec toute ma fidélité et tout mon amour pour vous, mes parents, je ne pourrai jamais égaler votre mérite.*

*A mes deux chers frères : **Sofiane et Mohamed et leurs femmes***

*A mes chères sœurs ; **Warda, lamia ; chafia, leila et à ma cousine qui est comme ma petite sœur 'Rania'***

*A mes nièces : **Chiraze, Ritedje et Ahmed***

A toutes mes chères amies qui j'ai connus dans ma vie

REMERCIEMENTS

Louange à dieu le tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté, l'espérance et la patience pour finaliser ce travail.

Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à mon directeur de thèse, Monsieur le professeur **LOUCIF KAMEL** pour son encadrement scientifique, son accessibilité, sa grande disponibilité et surtout pour la confiance qu'il m'a témoignée. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance.

Je voudrais remercier sincèrement Monsieur **M. KOLLI**, professeur de l'université de Sétif pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, Je lui adresse mes sincères remerciements.

Mes remerciements vont également à Monsieur **N. BOUAOUADJA**, professeur à l'université de Sétif d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à Messieurs, **H. BELHOUCHE** et **M. BOUTAHALA** professeurs de l'université de Msila et Sétif pour sa participation au membre de jury.

Je tiens à remercier sincèrement Messieurs **A. CHORFA** et **N. BELKHEIR**, professeurs à l'université de Sétif et Monsieur **M.R. BOUDCHICHA** Maître conférence à l'université de Constantine, pour leurs aide illimitée, leurs soutien moral et scientifique et leurs encouragements constants.

Je tenais à remercier chaleureusement le professeur **FAUSTO ALONSO RUBIO**, directeur du laboratoire Ceramica y Vidrio, qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche. Son oublier le professeur **JUAN ALONSO RUBIO** et **AITANA TAMAYO**, pour l'accueil, le soutien et les facilités qu'il m'a réservés. Je le remercie également pour ces judicieux conseils.

Je ne saurais oublier de remercier l'ensemble des membres de laboratoire LMNM, les professeurs, le personnel technique et administratif, pour leur vif dévouement.

Enfin, mes plus sincères remerciement à tous mes amis, qui mon toujours soutenue et encouragé.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Kaolin et dérivées

Introduction	4
I.1. Minéraux argileux	4
I.2. Argiles kaolinitiques	6
I.2.1. Kaolin	6
I.2.2.1. Formation du kaolin	6
I.2.2.2. Composition chimique et minéralogique	7
I.2.2. Kaolinite	8
I.2.3. Impuretés dans les argiles kaolinitiques	10
I.3. Etude de la kaolinite	11
I.3.1. Morphologie de la kaolinite	11
I.3.2. Structure de la kaolinite	12
I.3.3. Transformations de la kaolinite	14
I.3.4. Phases de la kaolinite	16
I.3.4.1. Métakaolinite	16
I.3.4.2. Spinelle	16
I.3.4.3. Mullite	17
I.3.4.4. Phase vitreuse	18
I.4. Effet des ajouts de composés	18
I.4.1. Ajout de l'alumine	18
I.4.2. Ajout des oxydes	23
I.10. Application industrielles	26
Références bibliographiques	28

Chapitre II : Carbure de silicium

Introduction	36
II.1. Présentation du carbure de silicium	36
II.1.1. Structure cristalline	37
II.1.2. Propriétés du carbure de silicium.....	38
II.1.2.1. Propriétés physiques	38
II.1.2.2. Propriétés chimiques.....	39
II.1.2.3. Propriétés mécaniques	40
II.1.2.4. Propriétés électroniques	40
II.2. Elaboration du carbure de silicium	40
II.2.1. Synthèse	40
II.2.1.1. Synthèse à mémoire de forme.....	40
II.2.1.1.1. Synthèse au laboratoire	41
II.2.1.1.3. Synthèse industrielle	42
A- Synthèse des extrudés et des billes	42
B- Synthèse des mousses	44
II.2.2. Elaboration.....	44
II.2.2.1. Carbure de silicium monocristallin.....	44
II.2.2.2. Méthode de Lely	45
II.2.2.3. Méthode de Lely modifiée	46
II.2.3. Couches minces	47
II.2.3.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	48
II.2.3.2. Voie en phase liquide.....	48
II.2.3.3. Voie jet moléculaire (MBE).....	48
II.2.4. Voie PDCs	49
II.3. Applications du SiC	53
II.3.1. Filière de la microélectronique	53
II.3.2. Filière de l'électronucléaire	53
II.3.2.1. Réacteurs de quatrième génération	54
II.3.2.2. Réacteurs à caloporteur gazeux à haute température (GFR et VHTR).....	54
II.3.2.3. Confinement de la matière fissile	55
Références bibliographiques.....	57

Chapitre III : Carbure de silicium à partir du kaolin

Introduction	61
III.1. Réduction Carbothermique.....	61
III.2. Techniques de réductions carbothermiques.....	62
III.2.1. Réduction Carbothermique Conventiennelle (CCR).....	62
III.2.2. Réduction carbothermique sous atmosphère contrôlée	63
III.2.3. Réduction carbothermique assistée	63
III.2.4. Réduction carbothermique assistée par techniques de chauffage.....	64
III.2.5. Réduction carbothermique sous vide.....	66
III.3. Etude des mécanismes de réaction	66
III.4. Etude comparative des produits de frittage	71
III.4.1. Analyse des phases obtenues	71
III.4.2. Analyse morphologique des produits de frittage.....	75
III.4.2.1. Carbure de silicium whiskers	75
III.4.2.2. Carbure de silicium fibres.....	79
III.4.2.3. Carbure de silicium poudre.....	79
Références bibliographiques.....	82

Chapitre IV : Méthodes expérimentales

Introduction	86
IV.1. Matériaux utilisés	86
IV.1.1. Kaolin DD3	86
IV.1.2. Chamotte	87
IV.1.3. Carbone	87
IV.2. Elaboration	87
IV.2.1. Préparation du mélange	90
A- Dosage	90
B- Malaxage.....	90
IV.2.2. Mise en forme.....	91
IV.2.3. Traitement thermique	92
A- Déliantage	92
B- Frittage	93
IV.3. Techniques de caractérisation	94

IV.3.1. Caractérisation physique	94
IV.3.1.1. Perte en masse	94
IV.3.1.2. Mesure des retraits	94
IV.3.1.3. Mesure de la densité et la porosité	95
IV.3.1.4. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote.....	97
A- Principe de la manométrie d'adsorption d'azote.....	97
B- Types des isothermes.....	98
C- Calcul de la surface spécifique : Théorie BET	99
IV.3.2. Caractérisation microstructurale	100
IV.3.2.1. Microscopie électronique à balayage – MEB.....	100
IV.3.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	100
IV.3.2.3. Spectroscopie Raman	102
IV.3.4. Caractérisation mécanique	103
Références bibliographiques.....	104

Chapitre V : Caractérisation microstructurale

V.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	105
V.1.1. Analyse de la poudre crue	105
V.1.2. Analyse des échantillons 10%CA frittés	105
V.1.3. Analyse des échantillons 15%CA frittés	108
V.2. Caractérisation par spectroscopie Raman	111
V.2.1. Analyse des matériaux de départ	111
V.2.2. Analyse des échantillons frittés	114
V.2.3. Analyse du carbone actif.....	116
V.3. Observations par MEB	119
Références bibliographiques.....	126

Chapitre VI : Caractérisation macrostructurale

VI.1. Caractérisation physique	130
VI.1.1. Etude de retrait	130
VI.1.2. Perte de masse	134
VI.1.3. Densité et porosité.....	136
VI.2. Caractérisation mécanique	139
VI.2.1. Echantillons 10% CA	139
VI.2.1.1. Analyse du comportement mécanique	139
VI.2.1.2. Etude des ruines de compression	140
VI.2.2. Echantillons 15% CA	143
VI.3. Analyse de la microporosité et mésoporosité.....	145
VI.3.1. Analyse des isothermes adsorption/désorption	145
VI.3.2. Analyse des distributions de pores	149
Références bibliographiques.....	151

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Phyllosilicates utilisés en industrie	6
Tableau I.2 : Compositions chimiques du kaolin DD3 brut	7
Tableau I.3 : Utilisations industrielles du kaolin (bundy 1993 et Murray 1999)	27
Tableau I.4 : Principaux secteurs d'utilisation de minéraux argileux	27
Tableau II.1 : Notation des polytypes les plus courants	38
Tableau III.1 : Composition des mélanges utilisés	76
Tableau III.2 : Analyse semi-quantitative des phases cristallines des mélanges frittés	78
Tableau IV.1 : Composition chimique du kaolin DD3 (% pds)	87
Tableau IV.2 : Composition pondérale des échantillons	90
Tableau V.1 : Réactions contrôlant le frittage	110
Tableau V.2 : Paramètres des bandes D et G de l'échantillon étudié	118
Tableau V.3 : Tailles des nanodomains de carbone (La) en nm calculées à partir de différentes équations	119
Tableau VI. 1 : Variation de la surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des échantillons 10%CA frittés 2 heures à différentes températures	147
Tableau VI. 2 : Variation de la surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des échantillons 15%CA en fonction de la température de frittage	148
Tableau VI.3 : Variation de la surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des échantillons 10% et 15%CA en fonction de la température de frittage	149

Liste des figures

Figure I.1 : Structure foliaire des argiles	5
Figure I.2 : Diffractogramme RX (a) Kaolin DD3, (b) Halloysite.....	9
Figure I.3 : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée	12
Figure I.4 : Structure foliaire de la kaolinite	13
Figure I.5 : Structure cristallographique de la kaolinite	13
Figure I.6 : Diagrammes DRX de la kaolinite +42% d'alumine compacte à des températures élevées	20
Figure I.7 : Micrographies de la surface de fracture d'échantillon (kaolinite + 42%d'alumine).....	21
Figure I.8 : Diffractogramme DRX des matières premières de kaolinite, de gibbsite et leurs mélanges sont broyés pour les temps indiqués	23
Figure I.9 : Diffractogramme DRX de kaolinite, métakaolinite, boehmite et leurs mélanges broyés pendant 4 h	23
Figure I.10 : DRX des mélanges M10, M15 et M20 frittés à 1200°C.....	25
Figure I.11 : DRX du mélange M20 fritté entre 1200°C et 1350°C.....	25
Figure II.1 : Tétraèdre de base du SiC. Un atome de carbone est lié à quatre atomes de silicium premiers voisins	38
Figure II.2 : Structure tétragonale du SiC.....	39
Figure II.3 : Schéma du réacteur permettant la synthèse du SiC à l'échelle du laboratoire	42
Figure II.4 : Photos MEB du précurseur carboné.....	43
Figure II.5 : β -SiC obtenu par synthèse à mémoire de forme.....	43
Figure II.6 : Schéma simplifié du procédé de synthèse en continu du carbure de silicium sous forme d'extrudés ou de billes.....	43
Figure II.7 : Croissance de cristaux de SiC par sublimation.	46
Figure II.8 : Méthode de lely modifiée.....	47
Figure II.9 : Principe de sublimation de carbure de silicium	47
Figure II.10 : Schéma du réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	48

Figure II.11 : Principales catégories de Si-polymères utilisés comme précurseurs de céramiques	50
Figure II.12 : Formule générale et simplifiée d'un polycarbosilane avec R'= alkyle, alcyn.....	50
Figure II.13 : Spectres Raman ($\lambda = 532 \text{ nm}$)	51
Figure III.1 : Représentation des échantillons au cours du frittage.....	63
Figure III.2 : Représentation schématique de la germination et croissance du SiC dans le mélange kaolin carbone	63
Figure III.3 : Illustration de la réduction carbothermique assistée par l'aluminium.....	64
Figure III.4 : Four à micro-ondes et la chambre de verre utilisée pour créer l'atmosphère nécessaire	65
Figure III.5 : Mécanisme de chauffage conventionnel et par micro-onde	65
Figure III.6 : Schéma de configuration de SiC avec Al_2O_3 dans le kaolin.....	66
Figure III.7 : Représentation schématique du système de réactions mélange atmosphère	67
Figure III.8 : Schéma de la réduction carbothermique.....	68
Figure III.9 : Comparaison des courbes de compactage de la kaolinite pure et de mélange kaolinite + carbone	70
Figure III.10 : Zones intérieure et extérieure des pastilles pressées à chaud 1620°C et 20MPa	71
Figure III.11 : Diffractogramme RX du mélange carbone/quartz : 1/1,10minutes à 1600°C (a) sous Ar, (b) sous N_2	72
Figure III.12 : Diffractogramme RX du mélange carbone/kaolinite : 1/1, 10 minute à 1600°C (a) sous Ar, (b) sous N_2 et (c) sous N_2 traité à 1400°C	72
Figure III.13 : Diffractogrammes du composite Al_2O_3 , mullite et SiC obtenu par carbothermie du kaolin	73
Figure III.14 : Diffractogrammes silice carbone en fonction des conditions de frittage	73
Figure III.15 : Diagrammes de diffraction X du mélange kaolin carbone actif fritté aux températures $1550, 1600, 1650$ et 1700°C à partir du bas pour les rapports CA/Silice	74
Figure III.16 : Diffractogramme RX de la poudre de SiC formée à partir de résine et de silice par chauffage micro-ondes pendant 20 minutes.....	75

Figure III.17 : Diffractogrammes RX des mélanges C _i frittés à différentes températures	77
Figure III.18 : Micrographies MEB du mélange C4 fritté à (a) 1450°C, (b) 1500°C et (c) 1650°C	78
Figure III.19 : Micrographies MEB de mélange kaolin-Al-Si frittés 3h à 1600°C entrés dans un creuset de carbone	79
Figure III.20 : Micrographies MEB du SiC fibreux dans le mélange kaolin carbone fritté par (a) et (b) CCR et (c) MWCR.....	79
Figure III.21 : Morphologie de poudre de SiC synthétisées à partir du résine et silice par chauffage micro-ondes pendant 20 minute à : a-1180°C, b- 1240°C, c-1350°C.....	80
Figure III.22 : Morphologie de poudre de SiC synthétisée à partir du résine et de silice par chauffage conventionnel à 1500°C pendant 2h (a), 3h (b) et 4h (c).....	80
Figure III.23 : Morphologie de poudre de SiC synthétisée par micro-ondes à 1180°C pendant 20min, (a) à partir de charbon, (b) à partir de noir de carbone	81
Figure III.24 : Poudre de carbone par chauffage MWCR d'un mélange kaolin carbone	81
Figure IV.1 : Poudre de chamotte et de carbone	88
Figure IV.2 :Diffractogramme de RX de la chamotte utilisée.....	88
Figure IV.3 : Spectroscopie Raman de la poudre de la chamotte du kaolin.....	88
Figure IV.4 : Spectroscopie Raman de la poudre de carbone pure.....	89
Figure IV.5 : Description du procédé de synthèse des céramiques	89
Figure IV.6 : Broyeur PM100 à bille d'alumine.	90
Figure IV.7 : Presse hydraulique de type TONINDUSTRIE et le schéma du pressage axial.....	91
Figure IV.8 : Poinçon matrice et échantillons crus	91
Figure IV.9 : Fours de traitements thermiques four de déliantage et four de frittage	93
Figure IV.10 : Confinement des échantillons dans les creusets	94
Figure IV.11 : Dispositifs de mesure de la densité et la porosité des échantillons.....	95
Figure IV.12 : Balance Sartorius AX224	96
Figure IV.13 : Isothermes d'adsorption de type IV de brij 58 TEOS	98
Figure IV.14 : Classification des isothermes d'adsorption selon L'IUPAC	99

Figure IV. 15 : Microscope électronique à balayage	100
Figure IV. 16 : Diffractomètre de type Bruker D8-Advance.....	101
Figure IV.17 : Spectromètre RAMAN	102
Figure IV.18 : Machine de traction Microtest.	103
Figure V.1 : Diffractogramme des rayons X des états initiaux des poudres utilisées	106
Figure V.2 : Diffractogrammes des rayons X du mélange Ch-10%CA fritté pendant 2 heures à différentes températures	106
Figure V.3 : Diffractogrammes des rayons X du mélange Ch-15%CA fritté pendant 2 heures à différentes températures	109
Figure V.4 : Diffractogrammes des rayons X du mélange Ch-15%CA fritté pendant 10 heures à différentes températures	109
Figure V.5 : Spectres Raman de la chamotte et de carbone	112
Figure V.6 : Spectre Raman de carbone sur fibres de carbure de silicium et Spectre Raman du graphène	113
Figure V.7 : Spectres micro Raman de gels monolithiques optiquement clairs préparés par diverses méthodes	113
Figure V. 8 : Spectres Raman du mélange 10%CA après 2h de frittage	114
Figure V.9 : Spectres Raman du mélange 15%CA après 2h de frittage	115
Figure V.10 : Spectres Raman des empreintes SiC après un traitement thermique à 1800°C et 2000°C	116
Figure V.11 : Spectres Raman du mélange 15%CA après 10h de frittage	117
Figure V.12 : Micrographies MEB du mélange 10%CA fritté pendant 2 heures à différentes températures.....	120
Figure V.13 : Micrographies MEB du 15%CA traité pendant 2 heures à différentes températures.....	122
Figure V.14 : Micrographies MEB du mélange 15%CA fritté pendant 10 heures à différentes températures.	123
Figure V.15 : Micrographies MEB des whiskers de SiC dans différents échantillons...	125

Figure V.16 : Whiskers de SiC obtenu à partir de kyanite carbone actif fritté 2h à 1550°C	125
Figure VI.1 : Variation du retrait en fonction de la température de frittage du mélange 10%CA.....	131
Figure VI.2 : Variation du retrait en fonction de la température de frittage du mélange 15%CA.....	131
Figure VI.3 : Variation du taux d'achèvement de la réaction carbothermique en fonction du temps pour différentes teneurs de carbone	132
Figure VI.4 : Variation du retrait des échantillons des compositions 10%CA et 15%CA en fonction de la température de frittage	133
Figure VI.5 : Variation de la perte de masse en fonction de la température de frittage des mélanges 10% et 15%CA après 2 heures de frittage.....	134
Figure VI.6 : Variation de la densité et la porosité en fonction de la température des échantillons 10%CA frittés pendant 2 heures.	137
Figure VI.7 : Variation de la densité en fonction de la température du frittage De 10% et 15%CA frittés pendant 2 heures pour les deux méthodes de mesure	137
Figure VI. 8 : Variation de la densité de mélanges à base de kaolin sous atmosphère de carbone pour trois teneurs de fondants H1, H2 et H3.....	138
Figure VI. 9 : Variation de la densité, la porosité et l'absorption d'eau de mélanges à base de kaolin sous atmosphère de carbone.....	138
Figure VI. 10 : Courbes force déformation de compression des échantillons 10%CA frittés 2 heures à différentes températures	140
Figure VI.11 : Corrélation $\sigma_c(\text{MPa}) - T_f(^{\circ}\text{C}) - t_f(\text{h})$ du mélange 10%CA	140
Figure VI.12 : Séquences de rupture des échantillons de 10%CA frittés à 1300°C.....	141
Figure VI.13 : Ruines des échantillons rompus du mélange 10%CA frittés à 1300°C pendant différentes durées de frittage	142
Figure VI.14 : Courbes de compression des échantillons 15%CA frittés à différentes températures.....	144
Figure VI.15 : Variation de la résistance à la compression en fonction de la température du mélange 15%CA fritté pendant 2 heures du temps.	144
Figure VI.16 : Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ sur le mélange 10%CA fritté pendant 2h.	146

Figure VI.17 : Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ sur le mélange 15%C fritté pendant 2h.....	147
Figure VI.18 : Distribution des pores d'après la méthode BJH du mélange 10%CA fritté pendant 2heures à différentes températures	150
Figure VI.19 : Distribution des pores d'après la méthode BJH du mélange 15%C fritté pendant 2heures à différentes températures	150

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le recours à des matériaux d'usage où les métaux prouvent leurs limites a toujours été sujet d'actualité. En effet, ces matériaux sont caractérisés par une haute réfractarité, une grande résistance au fluage, une bonne tenue à l'usure et aux conditions sévères. A ces caractéristiques, il faut ajouter une bonne stabilité chimique, physique et structurale. Ces matériaux doivent leurs intérêts à l'abondance de leurs matières premières et leurs bons coûts.

En Algérie, le kaolin est rencontré dans des gisements importants (Djebel Debagh, Tamazert ...) avec des filons de bonnes qualités où l'alumine constitue une proportion importante atteignant parfois 40% de sa composition. Le kaolin, après différentes transformations, conduit à la formation de la mullite et la cristobalite à 1350°C. Au-dessus de cette température, la mullite se densifie alors que la cristobalite devient amorphe. La mullite répond favorablement aux objectifs cités ci-dessus, malheureusement, la cristobalite conduit à la chute de la résistance au fluage à haute température et provoque une instabilité physique et structurale marquée. Les études effectuées sur les céramiques kaolinitiques ont limité la température d'usage à 1000°C. Une température qui reste tout de même en dessous des espoirs des différents travaux réalisés ; ceci dans le domaine des réfractaires. En outre, ces céramiques ont montré leurs intérêts prometteurs dans les domaines de la poterie, la papeterie, le cosmétique la pharmacie et le biomédical. Chaque domaine trouve ses solutions dans le kaolin avec des additions appropriées. Chaque addition a pour objectif : formation de phase secondaire, dissolution sélective d'une phase existante, transformation totale de phases, amélioration d'une propriété particulière : optique, mécanique, rhéologique ou chimique.

Dans le domaine des réfractaires, les travaux n'ont cessé d'œuvrer pour l'amélioration de la réfractarité des céramiques kaolinitiques. Cette amélioration est conditionnée par la proportion de la phase vitreuse et sa morphologie qui a fait, en effet, l'objet principal de tout traitement physicochimique. Dans le but d'une mullitisation totale, l'ajout de l'alumine sous différentes formes (alumine α , gibbsite, bohémite ...) a conduit à la réaction de l'alumine avec la silice libre pour former la mullite secondaire. L'ajout conjugué des oxydes de calcium et/ou de magnésium sous forme de carbonates ou de dolomie a basculé les phases principales du kaolin en cordiérite, anorthite ou indialite.

Ces dernières années, le kaolin a ouvert un champ prometteur dans les matériaux thermiques où des systèmes de conversion et de stockage d'énergie solaire sans entretien sont

demandés. Les matériaux thermiques sensibles de faible résistance, compacité et dureté, tels que les roches ou le sable ou le béton, ne conviennent pas pour un stockage de chaleur à longue durée. Les céramiques thermiques se sont révélées compétentes pour le stockage de chaleur à long terme en raison de leur haute résistance, leur réfractarité élevée et de leur bonne tenue à la corrosion. Les céramiques à base d'alumine Al_2O_3 sont largement utilisées dans les systèmes de récupération de chaleur en tant que briques réfractaires depuis les dernières décennies en raison de leur faible coût, de leur réfractarité élevée et de leur haute densité thermique. Cependant, les céramiques à base d'alumine Al_2O_3 ne l'emportent pas en matière de conductivité thermique médiocre, qui présentait un effet indésirable sur la résistance aux chocs thermiques et les rendait très sensibles aux changements thermiques brusques ascendant ou descendant. Un moyen efficace, qui peut améliorer la conductivité thermique des céramiques à base de Al_2O_3 , réside dans l'introduction de phases non oxydes de haute conductivité thermique de type carbure tels que carbure de silicium SiC ou nitrure de type Si_3N_4 dans la matrice céramique. Malheureusement, cette méthode rend l'élaboration de ces céramiques thermiques très onéreuse à raison de la synthèse des poudres et la température très élevée de frittage. Une alternative semble contourner cette méthode qui consiste à l'élaboration de ces céramiques Al_2O_3 -SiC à partir de minéraux aluminosilicates ou de déchets solides grâce à la réduction carbothermique. Dans le kaolin, cette voie permettra la conversion de la silice libre en carbure de silicium à des températures où la mullite et l'alumine soit microstructuralement stables. Des travaux ont été réalisés dans ce sens avec des dispositions particulières. Le produit Al_2O_3 -SiC a été obtenu à partir de kaolinite, d'andalousite et autres argiles par réduction carbothermique sous atmosphère d'argon ou d'azote.

L'objectif de la présente étude réside dans l'amélioration de la réfractarité des céramiques de kaolin DD3 de djebel Debagh riche en alumine par ajout de carbone actif. Donc, le travail consiste à l'addition du carbone actif en poudre très fine à la chamotte de kaolin DD3 et la recherche des conditions pour l'amorçage de la réduction carbothermique. Le procédé d'élaboration est classique. Il est basé sur la préparation des poudres, la mise en forme des comprimés et enfin le frittage aux températures voulues. L'atmosphère réductrice sera réalisée par le confinement des comprimés dans un creuset réfractaire scellé contenant du charbon source de carbone.

Le manuscrit de cette thèse comprend cinq chapitres. Dans le premier, nous avons présenté une recherche bibliographique se rapportant au kaolin en général et DD3 en particulier.

Nous avons évoqué sa structure, sa morphologie et ses transformations. L'effet des additions de divers composés (oxydes, carbonates) ont été mentionnés.

Le deuxième et le troisième chapitre ont été consacrés au carbure de silicium de point de vue description, propriétés, polytypes cristallins, méthodes d'élaboration et différentes applications. L'élaboration du carbure de silicium à partir du kaolin ou d'autres argiles a été décrite en mettant l'accent sur les conditions de formation et le mécanisme qui le contrôle.

Dans le quatrième chapitre, nous avons décrits les techniques et la procédure expérimentales. Il englobe le premier volet matériau : matières premières, préparation, élaboration et le deuxième volet : techniques de caractérisation microstructurale, physique et mécanique.

Les résultats obtenus et leurs interprétations sont évoqués au quatrième et cinquième chapitre. Dans le quatrième, nous avons mis en évidence les phases formées et leurs identifications par DRX, spectroscopie raman et par microscopie électronique à balayage. Les mécanismes et les réactions contrôlant le frittage et la formation des phases ont été discutés.

La macrostructure des échantillons élaborés a été décrite par la mesure de la densité et la porosité ouverte. Les changements géométriques ont été discutés par les différents retraits. A une échelle microscopique, nous avons discuté les paramètres déduites par BET : microporosité, mésoporosité, surface spécifique ... Ce chapitre a été complété par une caractérisation mécanique. Ces résultats ont été rapportés aux références bibliographiques où nous avons prouvé leurs cohérences.

Le manuscrit a été achevé par une conclusion générale, où nous avons mis l'accent sur les mécanismes qui ont contrôlé le frittage , les phases obtenues ainsi que la corrélation micro macro et microstructure comportement mécanique.

CHAPITRE I :

Kaolin et dérivées

Introduction

Compte tenu de leurs compositions, les argiles sont des minéraux très prometteurs. Elles sont largement exploitées en industrie [Murr 00]. Ces minéraux sont constitués de terres grasses. Les argiles se plastifient en présence d'une quantité suffisante d'eau. Dans la plupart des cas, elles sont constituées de particules fines dont la taille est inférieure à $2\mu\text{m}$ [Berg 06]. Cette finesse de taille des particules d'argiles résulte des mécanismes de la désintégration physique ou mécanique des roches et des transformations chimiques.

L'argile est un phyllosilicate (silicates en feuillets), hydro plastique. Elle durcit par séchage ou chauffage. En plus d'un certain pourcentage de matières organiques, l'argile contient également des minéraux secondaires tels que le quartz. Ces derniers ne confèrent aucune plasticité. Selon la nature des impuretés, elles se présentent sous diverses couleurs allant du gris bleuâtre au rouge [Alip 79].

Constituant la matière première fondamentale de la quasi-totalité des matériaux céramiques, les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreux domaines, surtout pharmaceutiques et réfractaires. De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en silice SiO_2 et en alumine Al_2O_3 , connaissent un nouvel essor dans la céramique industrielle, artisanale, l'industrie pharmaceutique...etc. Elles sont utilisées pour l'élaboration des matériaux céramiques plus durs que la porcelaine et la faïence traditionnelle, ainsi que des couronnes dentaires à base de quartz-alumine. Les argiles occupent un grand espace dans le monde minéral. Aussi, elles occupent une grande place dans la recherche scientifique.

I.1. Minéraux argileux

Les minéraux argileux font partie des phyllosilicates. Ce sont des minéraux lamellaires, (Figure I.1). Ils se présentent sous formes d'empilements de feuillets ou nanotubes, de réseau cristallin orthorhombique, monoclinique ou triclinique [Murr 00]. Leurs types reviennent aux agencements, dans un feuillet, des différentes couches tétraédriques (**T**) et octaédriques (**O**), d'où les types [Murr 00, Alip 79] :

- **T-O** ou **1:1** (Groupe de la kaolinite), d'épaisseur 7.15 \AA ,
- **T-O-T** ou **2:1** (Groupe du talc, micas, moscovite...), d'épaisseur 10 \AA ,

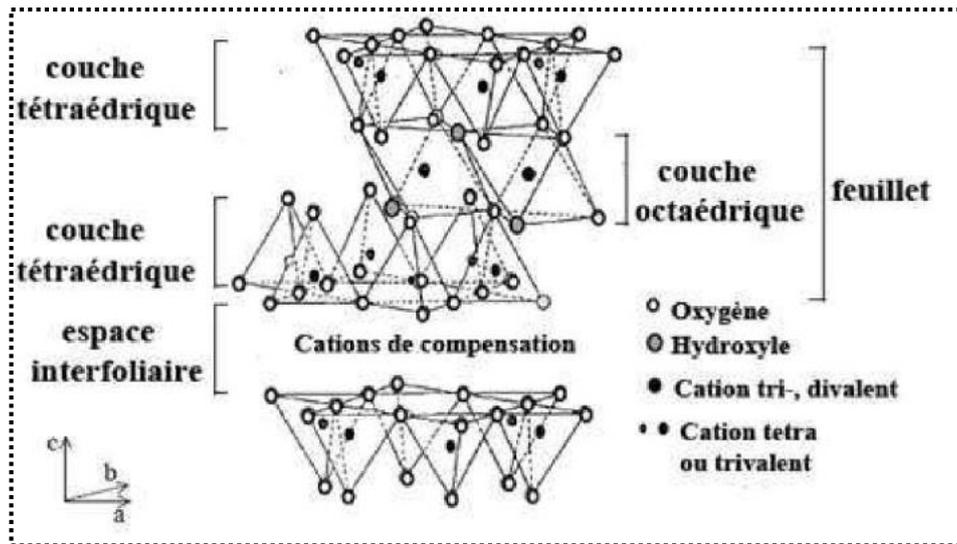


Figure I.1 : Structure foliaire des argiles [Jozj 03]

- **T-O-T-O** ou **2:1:1** (Groupe des chlorites), d'épaisseur 14 Å.

Les cavités de la couche tétraédrique, d'un feuillet, sont occupées par des ions de silicium. Par contre, les cavités de la couche octaédrique sont occupées par des ions d'aluminium. Cependant de nombreuses substitutions, dans les différentes couches, peuvent avoir lieu. On trouve que les ions de silicium sont remplacés par des cations trivalents alors que les ions d'aluminium ou de magnésium sont remplacés par des ions monovalents ou divalents.

Les minéraux argileux les plus utilisés dans l'industrie des réfractaires sont de type 1:1 ou de type 2:1. Le tableau I.1 présente certains types de ces argiles.

La famille des minéraux phylliteux (ou phyllosilicates) est celle à laquelle appartient le plus grand nombre d'espèces. Ce sont des silicates à structures en feuillets dans lesquelles les tétraèdres occupés par des cations T sont liés aux octaèdres par des atomes d'oxygène ou des groupements d'hydroxyles communs. Cette famille peut se décomposer en trois sous-groupes (Tableau I.1).

Les argiles utilisées pour l'élaboration des matériaux céramiques sont constituées principalement de kaolinites. Le kaolin est une matière première argileuse naturelle qui est généralement des mélanges hétérogènes de minéraux accompagnants la kaolinite, minéral majoritaire [Bouz 12]. Elle est la source principale pour la fabrication de la plupart des matériaux réfractaires. Le garnissage des fours est une autre application du kaolin à cause de sa température relativement élevée [Brin 80].

Tableau I.1 : Phyllosilicates utilisés en industrie [Haus 05, Ring 96, Alip 79]

Type	Groupes	Sous-groupes	Espèce	Formules chimiques
1 :1	Kaolinite	Kaolinites	Dickite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Nacrite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$			
Halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
		Serpentines	Angorite	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
2 :1	Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Talc	Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Micas	Micas dioctaédriques	Moscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Micas trioctaédriques	Phlopegite	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2 :1 :1	Chlorites	Chlorite Dioctaédriques	Sudoite	$\text{Al}_4(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
		Chlorite trioctaédriques	Espèces différentes	$(\text{Mg}, \text{Fe}..)_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

I.2. Argiles kaolinitiques

I.2.1. Kaolin

I.2.1.1. Formation du kaolin

Le mot "kaolin", ou plus précisément "Kao Ling" d'origine chinoise, nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi et qui signifie littéralement «haute colline» [Niba 03]. Cette matière première entrant dans la fabrication des porcelaines chinoises. La découverte en Europe de matière semblable a permis la fabrication de la porcelaine dure comparable à la porcelaine chinoise.

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre. Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires [Chou 16]. On parle donc de kaolins primaires. Helgeson et al [Helg 69] ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse, tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et de formation de la kaolinite.

Les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires.

Actuellement, le terme «kaolin» étant réservé aux produits issus de la purification de ces argiles et dans lesquels la proportion de kaolinite dépasse 80% en masse. La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) ou l'halloysite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$; $n \geq 4$).

Le kaolin de Djebel Debbagh est un kaolin naturel, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debbagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). La qualité du kaolin DD3 varie beaucoup avec les filons d'extractions. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métallique inférieurs à 1% en poids et parfois des concentrations inférieurs à 0,5% en poids. Ce type de kaolin a une apparence très blanche. Les tailles des grains sont inférieures à $2\mu m$ [Chou 16]. Il est considéré comme un produit de bonne qualité. D'autres filons, par contre, donnent des kaolins de puretés inégales, avec des concentrations d'impuretés de 2 à 5% selon la catégorie [Chou 16]. La catégorie qui peut renfermer jusqu'à 5% d'impuretés, perd totalement l'aspect d'un kaolin elle est d'apparence noirâtre.

I.2.1.2. Composition chimique et minéralogique

Le kaolin est composé principalement de silice et d'alumine. Sa qualité dépend du rapport silice/alumine d'une part et de la quantité et la nature des impuretés d'autre part. Le tableau I.2 donne la composition chimique en composés principaux de quelques types de kaolin.

Tableau I.2 : Composition minéralogique de quelques types de kaolin [Chak 95, Yaya 17, Garc 20, Chen 00]

Composés	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	TiO_2	PF
DD3 Algérie	38.36	39.87	1.14	0.48	0.20	0.78	0.24	0.02	17.27
Assin Ghana	35.17	49.79	0.76	2.14	0.60	0.20	1.14	0.14	9.6
Terra Alta Esp	38.11	46.79	0.91	0	0.14	0.11	0	0.25	13.49
Akima Malaisie	35.70	48.60	0.90	0	1.20	0.10	0.20	0.40	12.60

La silice et l'alumine forment, en masse, plus de 80% de l'argile auxquelles s'ajoutent les impuretés tels que : MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂ et les matières organiques. L'importance du kaolin réside dans son contenu en pourcentage massique d'alumine. Si le taux d'alumine est supérieur à 38% à l'état cru, le kaolin est une argile réfractaire, dont le taux en impuretés (Fe₂O₃, MgO, CaO....) est inférieur ou égal à 3% [King 76] et le rapport massique SiO₂/Al₂O₃ avoisinant 1.1 [Chou 16].

Les kaolins sont des roches polydispersées composés de trois principales fractions de particules ; la fraction de particules inférieures à 2 microns est attribuée à la kaolinite, la fraction de particules supérieures à 20 microns est attribuée au quartz et enfin la fraction intermédiaire dite poussières composée de particules de 2 à 20 microns.

L'analyse par diffraction des rayons X, montre que le kaolin DD3 est constitué d'halloysite et de kaolinite (Figure I.2-a). Ce diffractogramme obtenu est pratiquement similaire à celui obtenu par T. Imai et al. [Imai 05] dans leur étude menée sur une halloysite dite algérienne, (Figure I.2-b). Cela laisse penser que l'halloysite en question dans cette étude est le kaolin DD3.

Le kaolin est généralement de couleur blanche et peut avoir d'autres couleurs (jaune, orangé, rouge ou vert). Cette coloration est due à la présence des hydroxydes de fer [Baro 88]. De même, le kaolin renferme des impuretés tels que : MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂. Ces derniers jouent le rôle de fondants ou de colorants. Ils abaissent la température de frittage et améliorent la cristallisation des phases résultantes [Ring 96].

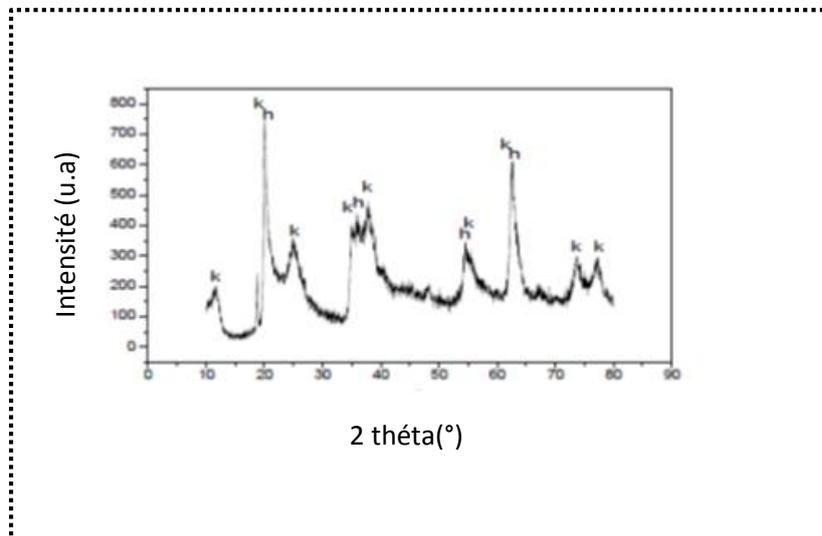
La classification des kaolins se fait selon la teneur en Al₂O₃ du matériau calciné. Les argiles à faible teneur en alumine (< 30% en masse) sont utilisées dans les terres cuites tandis que les argiles riches en alumine (> 30 % en masse) sont réservées aux céramiques réfractaires.

I.2.2. Kaolinite

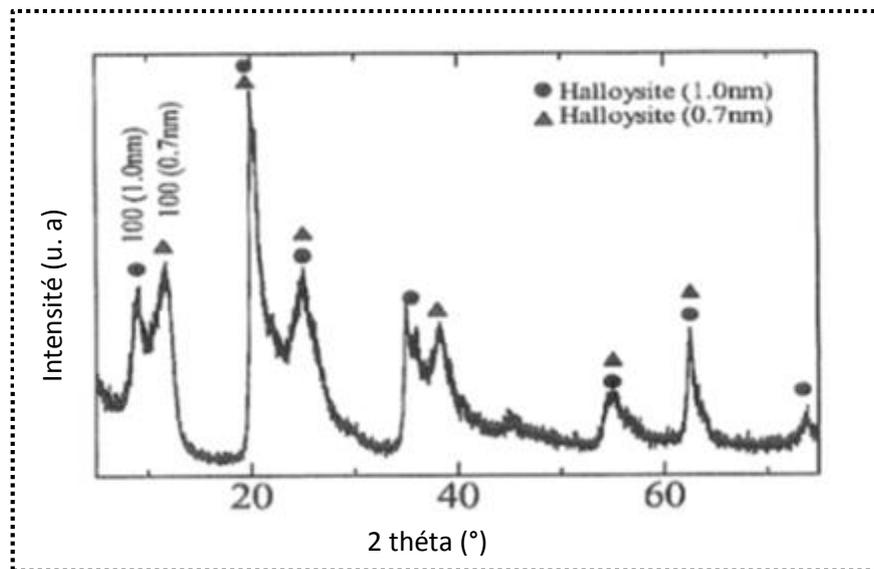
Le nom de kaolinite a été réservé à la partie cristalline du kaolin et de certaines argiles [Rich 95]. En industrie, les argiles constituées en majorité de kaolinite sont appelées argiles kaolinitiques.

A côté de la kaolinite, les argiles kaolinitiques peuvent contenir l'halloysite. Cette dernière se distingue de la kaolinite par la présence de molécules d'eau en positions interfoliaires et par sa propriété de former des feuillets enroulés sur eux même [Meun 05].

Ces deux minéraux se trouvent en général, dans les sols développés à partir des cendres volcaniques ou des sols tropicaux. L'halloysite est formée dans un environnement où les fluides ont de hautes concentrations ioniques. Cet environnement favorise l'accroissement désordonné et rapide des feuillets. Les défauts cristallins résultants sont énormes. Ce désordre de structure favorise l'hydratation de l'halloysite [Meun 05].



(a)



(b)

Figure I.2 : Diffractogramme RX (a) Kaolin DD3, (b) Halloysite (h : Halloysite, k : Kaolinite) algérienne [Imai 05]

La kaolinite se forme souvent dans les aires drainées à faibles concentrations ioniques. Ces conditions favorisent un accroissement faible des feuillets et un degré faible de désordre, par suite les feuillets sont plans et non hydratés [Meun 05]. La composition

minéralogique d'une kaolinite, en masse à l'état pur, est de 46.5% de silice, 39.5% d'alumine et 14% d'eau et sa densité est de 2.6 g/cm³ [Bich 05].

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 $(2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Elle correspond à la composition chimique pondérale : $\text{SiO}_2 \approx 46\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 40\%$; $\text{H}_2\text{O} \approx 14,0\%$ [Bowe 24]. Une étude sur la kaolinite sera évoquée dans ce qui suit.

I.2.3. Impuretés dans les argiles kaolinitiques

Les kaolins et les argiles contiennent tous des minéraux associés que l'on appelle : impuretés. Certaines impuretés ont une très nette influence sur la plasticité. D'autres ont un caractère fondant, même si elles ne sont pas elles-mêmes fusibles. De plus, les impuretés rendent les matériaux cuits moins résistants à la corrosion chimique et aux brusques variations de températures [Jour 69].

A - Fer : Le fer est présent dans les argiles sous diverses formes : oxydes, oxyhydroxy des et/ou hydroxydes. Ce sont la goéthite ($\text{FeOOH } \alpha$), la lépidocrocite ($\text{FeOOH } \gamma$), la maghémite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$), la maghénite (Fe_3O_4). Les principaux oxydes anhydres contenus dans les argiles sont l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et des composés de la série maghémite - magnétite (Fe_2O_3 - $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) [Trao 03, Niba 03].

Le fer est l'un des éléments principaux intervenant dans les substitutions cationiques des argiles. Il est présent dans ces structures sous deux états de valence : sous forme ferrique (Fe^{3+}) et sous forme ferreuse (Fe^{2+}). Les sels contenus dans les argiles se rencontrent sous forme : de silicates de fer, d'hydrates de fer (limonite), d'oxydes de fer (hématites Fe_2O_3) et de pyrites (FeS_2). Tous ces sels de fer sont des fondants et des colorants [Trao 03, Niba 03, Lant 03].

B - Sels de chaux et de magnésie : Dans les argiles, la chaux se rencontre sous forme de calcaire (CaCO_3) ou de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la magnésie sous forme de carbonate (MgCO_3) ou de serpentine ($2\text{SiO}_2\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

La chaux et la magnésie diminuent la plasticité des argiles et augmentent la perte au feu. Elles peuvent, lorsqu'elles n'arrivent pas à se combiner, donner des défauts (éclatement des produits) en se réhydratant. Lorsqu'elles se combinent, elles ont une action fondante énergétique [Jour 69].

C - Quartz : Dans les argiles kaolinitiques, la silice se rencontre essentiellement sous forme de quartz. Il modifie notamment la rhéologie des pâtes plastiques à base d'argiles. Au cours du frittage, le quartz peut réagir avec d'autres minéraux associés (feldspath, carbonate,...) mais cette réaction ne concerne souvent que les grains les plus fins. La forme sous laquelle se trouve la silice après cuisson conditionne les propriétés thermiques des céramiques silicatées. La transformation du quartz résiduel est favorisée par l'augmentation de la température. La transformation réversible β/α à 573°C s'accompagne d'une variation de dimension ($\Delta L/L \approx 0.35\%$) qui peut être à l'origine d'un abaissement des propriétés mécaniques des matériaux frittés. Par contre, la transition cristobalite $\beta \rightarrow \alpha$ s'avère moins dommageable pour les produits frittés [Trao 03, Niba 03].

D - Alcalis : Ils proviennent généralement de la muscovite qui se trouve dans les argiles, quelque fois des feldspaths non décomposés. Lorsque la teneur en alcalis est élevée la phase vitreuse augmente et le contenu en cristobalite s'affaiblit [Lali 88].

E - Matières organiques : Les argiles contiennent fréquemment des matières organiques provenant de la décomposition des végétaux (feuilles, branches, etc ...). A la cuisson, les matières organiques provoquent une perte de masse. De plus, étant des agents réducteurs, elles agissent sur les sels du fer, les rendent solubles et permettent leur élimination [Geir 79].

I.3. Etude de la kaolinite

I.3.1. Morphologie de la kaolinite

Au niveau microscopique, le kaolin est composé de cristaux qui ont une forme feuilletée. Ce type de structure cristalline est à l'origine des propriétés (comme la viscosité) du kaolin, qui en font un minéral utile à usages multiples [Cail 82]. La morphologie des cristaux se présente dans le cas de la kaolinite sous forme de plaquettes planes, hexagonales, si la kaolinite est bien cristallisée, allongées ou réduites à de simples losanges (Figure I.3). Dans le cas d'halloysite, la morphologie se présente en cristaux enroulés en forme de cylindres ou de bâtonnets [Meun 05]. Le kaolin à base d'halloysite est réputé par sa bonne réflectivité et sa bonne résistance aux chocs thermiques [Ciul 96]. Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre est compris entre $0,04$ et $5\mu\text{m}$ et leur épaisseur entre 10 et 200 nanomètres. Les faces latérales portent des groupes $-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$, susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu.

I.3.2. Structure de la kaolinite

La kaolinite est un phyllosilicate 1 : 1 dioctaédrique qui est constitué d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique siliceuse en alternance avec une octaédrique alumineuse (Figure I.1) [Cail 82].

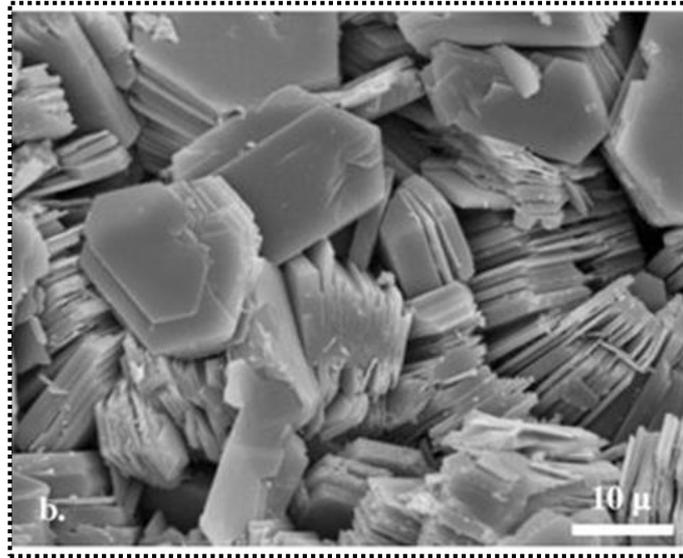


Figure I.3 : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée [Grid 07]

La distance basale du feuillet élémentaire varie de 7,1 à 7,4 Å et la formule structurale est $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4]$:

- La première couche, couche tétraédrique : est formée par la liaison de tétraèdres SiO_4 dans un arrangement hexagonal, 5 atomes pour 4 sommets plus la silice au milieu. Les oxygènes étant partagés entre les différents tétraèdres qui composent la couche.
- La deuxième couche est une couche octaédrique ; $\text{Al}(\text{OH})_5\text{O}$: 7 atomes pour 6 sommets plus l'aluminium au centre. Les OH^- sont partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche [Grid 07]. Les couches successives tétraédriques sont superposées de façon à former la structure de la kaolinite (Figure I.4).
- Les faces basales sont de deux types : Du côté de la couche tétraédrique, cette face est constituée d'ions d'oxygènes organisés en réseau hexagonal alors que du côté octaédrique, elle est formée d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ en assemblage compact (Figure I.4). La kaolinite présente un système cristallographique triclinique (Figure I.5). Les paramètres cristallographiques de la maille sont [Bich 05]:

$$a=0.5115\text{nm}, \quad b=0.8945\text{nm}, \quad c=0.7405\text{nm}$$

$$\alpha=91.7^\circ, \quad \beta=104.86^\circ, \quad \gamma=85.82^\circ$$

A cause de sa structure finement cristallisée, il est difficile de savoir si les variations de composition sont dues à des substitutions ou à des impuretés. Il semble cependant que les substitutions soient très limitées : traces de Fe^{2+} , Mg , Fe^{3+} , Na , Ti , etc... [Saye 05].

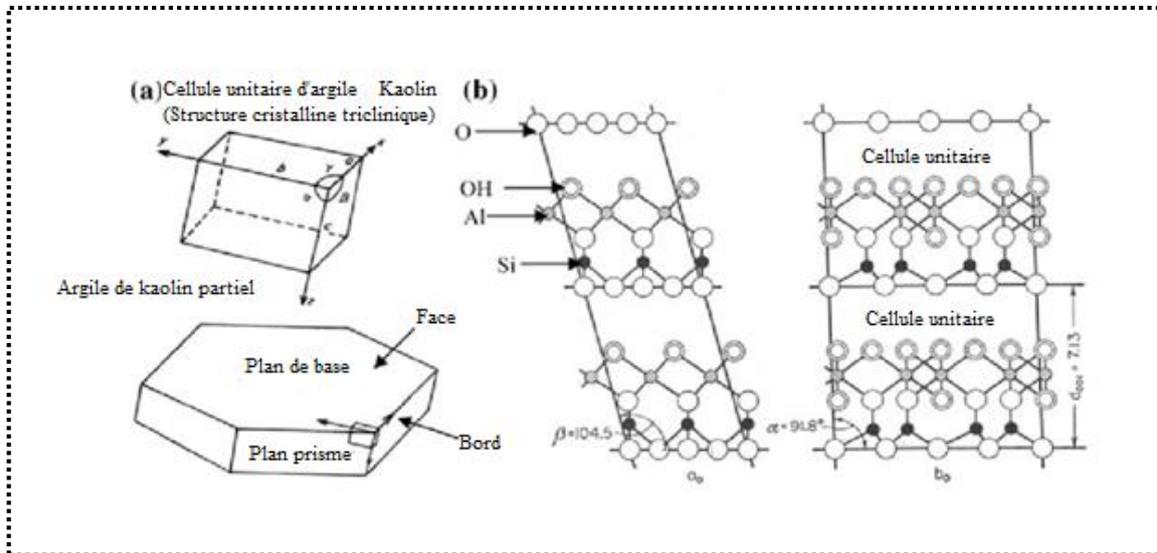


Figure I.4 : Structure foliaire de la kaolinite [Sach 07]

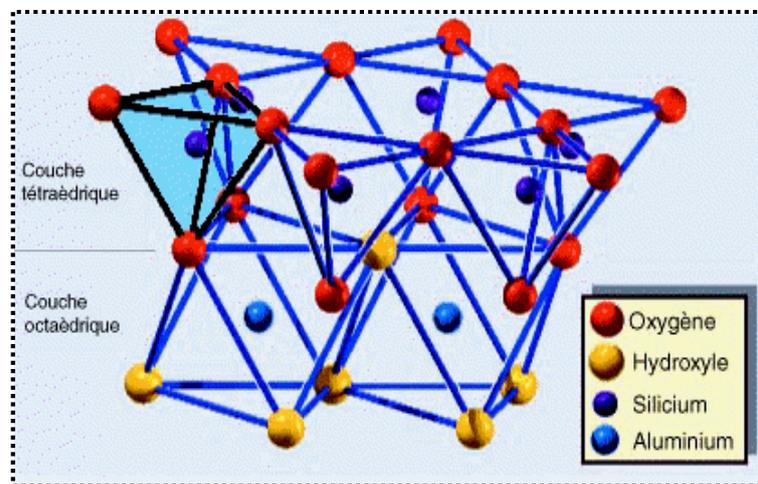


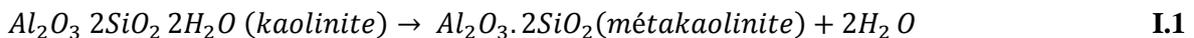
Figure I.5 : Structure cristallographique de la kaolinite [Alip 79]

I.3.3. Transformations de la kaolinite

Pendant le traitement thermique, l'argile kaolinitique subit une série de transformations importantes et irréversibles à chaque domaine de température, pour donner en fin, des matériaux totalement différents de point de vue : caractéristiques structurales, physiques, mécaniques et thermodynamiques. Le traitement thermique des kaolins peut présenter jusqu'à quatre changements.

Le premier est exothermique c'est la déshydratation. Celle-ci n'est pas une transformation essentielle lors du processus de traitement thermique. Elle se situe à 120°C environ et il est dû à l'élimination de l'eau hygroscopique. Son départ provoque le rapprochement des particules, mais sans modification de la structure cristalline.

Le deuxième changement est endothermique et se produit à partir de 600°C ; c'est la déshydroxylation. C'est réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Ce phénomène est caractérisé par un pic endothermique observé entre 400 et 600°C. Pour le kaolin DD3 ce pic est observé à 497.80°C. Ce changement est dû à la transformation de la kaolinite en méta-kaolinite avec le départ de l'eau de constitution selon la réaction [Chen 00, Brin 57, Bell 95] :



Le départ de l'eau de constitution provoque un retrait rapide avec modification de la structure cristalline d'où des transformations irréversibles à l'issue de cuisson réalisée au-delà de 500°C. Le processus de ce départ est contrôlé par la diffusion le long du plan des feuillets, ou on a observé une désorganisation structurale progressive depuis l'extérieur des ensembles cohérents de feuillets vers l'intérieur [Dion 94].

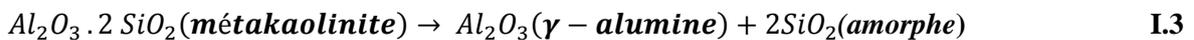
La déshydroxylation peut troubler les feuillets octaédriques $Al(O, OH)_6$, mais elle n'a pas d'effet important sur les feuillets tétraédriques SiO_4 . Il est supposé que les hydroxyles externes sont plus exposés à l'environnement actif que les hydroxyles internes. Pour cette raison, les hydroxyles externes des couches octaédriques seront plus facilement éliminés par chauffage. Les hydroxyles restants peuvent jouer un rôle important en maintenant la structure tout entière avec les feuillets tétraédriques SiO_4 [Chen 04, Lee 99]. Plusieurs chercheurs ont montré, par FTIR et NMR (spectrométrie de résonance magnétique nucléaire à l'état solide ^{29}Si et ^{27}Al), qu'à peu près 10% des groupes hydroxyles demeurent résiduels dans la métakaolinite après ce deuxième phénomène endothermique [Brow 85, Joue 01, Lee

99]. La deshydroxylation est influencée par différents facteurs, tels que la taille des particules, le degré de cristallinité et de pureté de la kaolinite de départ, l'atmosphère ambiante, la vitesse de chauffage, la teneur en impuretés,... [Davi 85].

La troisième étape qui est le premier effet exothermique, et qui se produit à 980°C, provoque une transformation structurale mais sans perte de masse. Cette transformation est attribuée à une cristallisation d'alumine γ ou de proto-mullite (mullite primaire). Pour certains auteurs [Joue 84], la formation d'alumine γ est nécessaire à la mullitisation, alors que d'autres affirment que la méta-kaolinite se transforme d'abord en une structure de type spinelle et en silice amorphe libérée suivant les réactions :



Ou

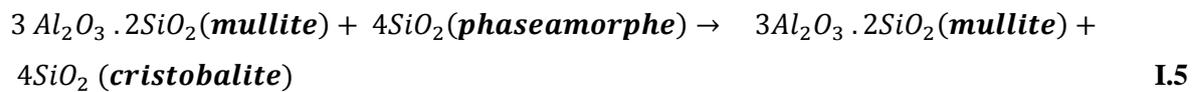
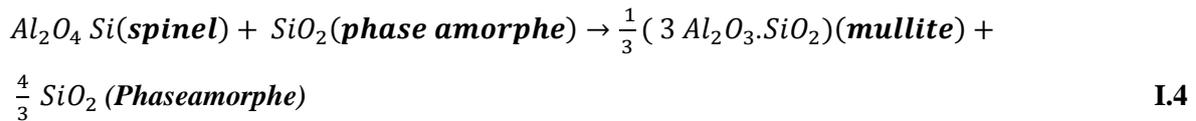


Lee et Moon [Lee 98] ont observé la présence de la mullite dès 940°C tandis que Thomas et Liu [Liu 94] n'ont observé des cristaux de cette phase qu'après une heure de traitement à 1150°C. La formation de la mullite et la transformation de la silice en cristobalite sont influencées pas seulement par la température mais par le taux d'alumine et les impuretés existées dans l'argile kaolinitique [Boch 01].

Pour la silice, il y'a une partie qui se transforme en cristobalite et l'autre partie se combine avec les fondants pour donner un verre très complexe qui va enrober les cristaux de mullite [Lee 08]. Selon Lalithanbika [Lali 88], le contenu élevé en phase vitreuse favorise la cristallisation et la croissance de la mullite. Cependant, la présence de zones riche en alumine favorise la formation de la phase de structure spinelle a été confirmée par Okada [Okad 86]. En travaillant sur un xerogel $SiO_2-Al_2O_3$, ils ont pu montrer que la quantité de cette phase formée augmente avec la teneur en Al_2O_3 du produit de départ.

Vers 1050°C, la transformation de la phase spinelle en mullite et de la silice amorphe en cristobalite donne lieu encore à un pic exothermique :

Vers 1200-1250°C intervient la formation de la mullite, généralement associée à un faible pic exothermique, et il est dû à la transformation rapide de la silice en cristobalite et à la réaction entre Al_2O_3 et SiO_2 pour donner la mullite. La différence entre cette dernière et la proto-mullite réside dans la morphologie et la taille des cristaux.



A 1600°C, la phase de silice se trouve à l'état amorphe ce qui favorise fortement la mullitisation.

I.3.4. Phases de la kaolinite

I.3.4.1. Métakaolinite

La métakaolinite ne donne pas de pics en diffraction X, mais un dôme très large centré vers 3.8 Å. Ce qui suppose une absence de structure à longue distance, donc c'est un amorphe. La diffraction d'électrons démontre cependant qu'il reste encore quelques caractéristiques de cristallinité : un ordre à courte distance est conservé.

La déshydroxylation perturbe le feuillet Al (O, OH) octaédrique mais, n'a pas d'effet sur le feuillet SiO₄ tétraédrique. 10% des hydroxyles persistent même à 920°C dans la métakaolinite [Make 85, Roch 90], correspondante aux hydroxyles internes, ceux de la couche tétraédrique, qui permettent l'obtention de diagrammes de diffraction électronique.

I.3.4.2. Spinelle

La phase spinelle apparaît à 920°C et persiste jusqu'au moins 1150°C [Okad 86]. Elle est réputée se former en même temps qu'apparaît la mullite. Cependant, dans les nouvelles données [Case 86, Rose 49, Foll 65, Baud 81] de diffraction électronique, cette phase apparaît avant la phase mullitique juste avant que le pic exothermique ne soit observé. La composition chimique proposée pour cette phase à partir du métakaolin varie selon les auteurs. Brindley et al. [Brin 57] ont été parmi les premiers à identifier la présence de cette phase. Ils ont conclu, comme d'autres après eux [Yama 62, Weis 69], que la formation du spinelle est due à la présence d'un réseau cationique constitué d'Al et Si. La composition proposée par [Brin 57] était 3SiO₂.2Al₂O₃, composition confirmée par Srikrishna et al [Srik 90] en 1990 suite à une étude en microscopie électronique en transmission (MET) réalisée à partir d'un monocristal de kaolinite.

D'autres chercheurs ont identifié cette phase comme étant du spinelle Al-Si structurellement similaire à l'alumine- γ avec des quantités variables de Si [Brow 85, Mazu 74]. C'est notamment le cas de Leonard [Leon 76], qui a étudié la densité du produit de décomposition de la métakaolinite, de Percival et al [Perc 74], qui ont analysé les bandes d'adsorption infrarouge de cette phase. L'hypothèse d'une alumine- γ ayant dissous un faible taux de silice est aussi fréquemment retenu [Mazu 74, Schu 64, Lee 99] ; de l'ordre de 8% pds $\text{SiO}_2 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ pour Okada et al [Okad 86]. Leur structure est difficile à déterminer du fait de leur très faible taille [Brin 59].

I.3.4.3. Mullite

La mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, est la phase stable dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Elle a été l'objet de recherche de plusieurs auteurs. La mullite est bien connue pour son importance dans les matériaux réfractaires et dans les matériaux composites dès lors qu'elle possède de très bonnes propriétés thermomécaniques [Bech 91, Nixo 90], notamment un fluage limité et une bonne résistance aux chocs thermiques. La mullite est aussi utilisée comme substrat dans les circuits hybrides multicouches [Nixo 90] et montre des propriétés optiques intéressantes dans l'infrarouge moyen [Torr 99, Aksa 91]. Bien que la mullite soit fréquemment présente dans les céramiques industrielles, son existence en tant que phase cristalline n'a été formellement reconnue que relativement récemment par Bowen en 1924 [Aksa 91]. Dans la nature, la mullite est rare, vu les conditions de sa formation qui exigent de hautes températures et de faibles pressions. La morphologie, la stoechiométrie et la composition de la mullite sont fortement liées aux matériaux de départ et les procédés de synthèse [Lee 08].

La mullite commence à se former dès 940°C [Fung 04], mais ne comporte aucune relation cristallographique avec la phase de type spinelle ou la métakaolinite. La taille de la mullite est inférieure à 10 nm jusqu'à une température de 1100°C , puis elle augmente brusquement dès 1200°C . Ce retard à la croissance du germe de la mullite est probablement dû à la coexistence de la mullite et de la phase type spinelle. La composition de la mullite est elle-même sujette à controverse. Le rapport stoechiométrique Al:Si de 3:2 n'est pas stable et évolue en fonction de la température [Rose 49, Foll 65, Baud 81, Olph 77]. En effet, Schneider et [Schn 15] donnent à la mullite la formule stoechiométrique $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x})\text{Si}_{(2-2x)}\text{O}_{10-x}$ avec $0.2 < x < 0.67$ et que les paramètres de maille orthorhombiques évoluent en fonction de la composition en alumine.

I.3.4.4. Phase vitreuse

Il est possible que de la silice amorphe existe dès la formation de la métakaolinite, du fait de l'apparition de chaînes tétraédriques indépendantes, strictement siliceuses. Le dôme des amorphes correspondants à la métakaolinite évolue à 940°C de 3.83 à 4.13Å. Cette dernière position est celle qui correspond à la silice amorphe, très proche du pic de la cristobalite qui se développera à ses dépens. La cristobalite apparaît dès la disparition de la phase spinelle, à 1200°C, avec un pic à 4.15Å bien marqué au même lieu du dôme amorphe [Okad 86, Fung 04].

I.4. Effets des ajouts de composés

Le produit de la calcination du kaolin est une chamotte composée de mullite et de cristobalite et/ou une phase amorphe. L'excès de la phase vitreuse conduit à la dégradation, par fluage, des propriétés mécaniques à hautes températures. Pour pallier ces défauts, plusieurs méthodes ont été adoptées : formation de phases secondaires durcissantes, dissolution sélective de la phase amorphe. Cependant, chaque méthode nécessite des conditions ou des dispositions particulières : température, atmosphère contrôlée, façonnage spécifique.

I.4.1. Ajout de l'alumine

L'effet de l'alumine a été l'ajout le plus étudié. La réaction entre la kaolinite et l'alumine est très importante pour former la mullite [Dong 91]. Dans le système alumine – kaolinite se produit l'absorption de l'eau structurale de la kaolinite qui à son tour se transforme en métakaolinite pendant l'échauffement entre 500 et 600°C. La métakaolinite et les compositions présentes en faibles quantités n'entrent pas en réaction avec l'alumine. Une étude précédente [Sanz 88] montre que l'alumine était inerte à une température inférieure à 1300°C, ce qui prouve que l'alumine n'a pas réagi avec la silice libre et les réactions prédominantes sont une suite des réactions de la kaolinite pour former la mullite primaire produite par la transformation du kaolin et la silice (cristalline ou amorphe). La mullite primaire est stable, mais l'échauffement sous une température supérieure à 1300°C amorce la réaction de l'alumine avec la silice pour former la mullite secondaire (issue de la réaction de la silice libre avec l'alumine ajoutée), ce qui diminue la quantité de la phase vitreuse. La présence de cette dernière facilite la formation d'une porosité importante. Elle est ainsi nuisible pour les propriétés mécaniques des réfractaires préparés à partir de la kaolinite. Donc, l'ajout d'alumine réduit la quantité de silice. Les échantillons de mullite

complètement dense sont ainsi difficiles à préparer par le processus de frittage. La résistance des échantillons est basse, par contre leur ténacité augmente avec l'accroissement de la teneur en alumine. De plus, l'ajout d'alumine réduit la taille des grains de la mullite préparée [Chen 00]. L'avantage de ce procédé est sa faisabilité économique. L'inconvénient est sa température de frittage relativement élevée, sa faible densité et par conséquent sa faible résistance.

La réaction entre l'alumine et la phase vitreuse pour former la mullite commence à partir de 1300°C (réaction I.6). La température de frittage des poudres (kaolin + alumine) s'effectue à des températures supérieures à 1300°C.



L'identification de phase a été réalisée par diffractométrie des rayons X, ces résultats montrent que le premier pic détecté pour l'échantillon traité à 1200°C est la mullite. A cette température l'alumine n'est pas réduit, ce qui indique que l'alumine reste inerte jusqu'à 1200°C. Lorsque la température augmente à 1400°C, la quantité d'alumine est diminuée d'une façon notable et remplacé par la mullite (Figure I.6). La mullite formée à 1200°C est une mullite primaire, par contre la mullite formée au-dessus de 1300°C est une mullite secondaire. La formation de mullite secondaire est principalement due à un mécanisme de solution et de précipitation à travers la phase vitreuse.

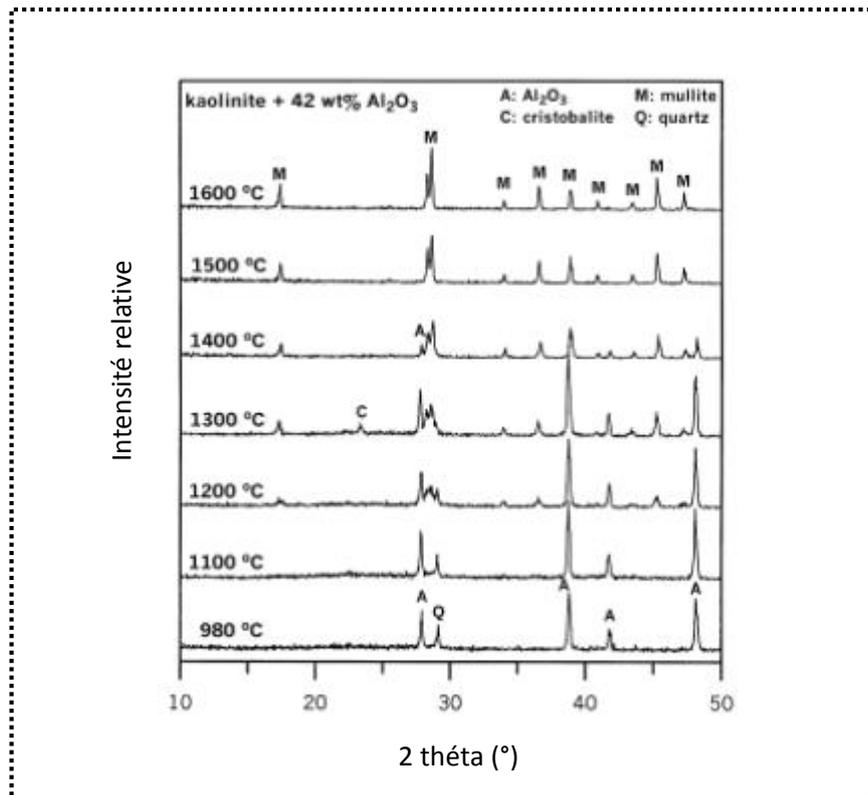


Figure I.6 : Diagrammes DRX de la kaolinite +42% d'alumine compacte à des températures élevées [Chen 00]

La micrographie des surfaces de rupture des échantillons 42% d'alumine fritté à 1200,1400 et 1600°C sont présentés sur la figure I.7. Les échantillons frittés à 1400°C présentent des grands pores (Figure I.7-b). Ces pores ne se rencontrent pas dans les échantillons frittés en dessous de 1300°C (Figure I.7-a). La forme de ces pores est presque sphérique. De plus, le chemin de la fracture autour des grands pores est très plat. Ce qui indique que la surface de grands pores est recouverte de phase vitreuse. Pour l'échantillon fritté à 1600°C (Figure I.7-c), les pores ne sont pas sphériques à cause de l'introduction des grains de mullite. Un retrait accompagne la réaction de la kaolinite et l'alumine ajouté. Donc, la formation de mullite secondaire est significative dans le domaine 1300-1500°C. Dans ce domaine, on note la présence des grands pores également.

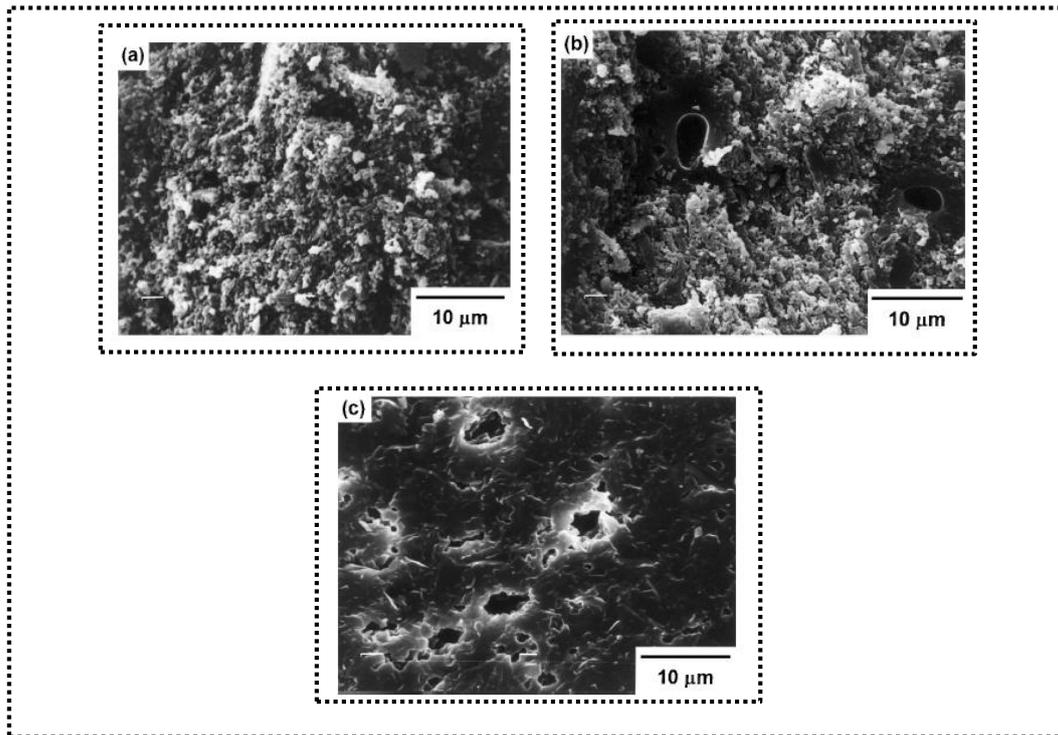


Figure I.7 : Micrographies de la surface de fracture d'échantillon (kaolinite + 42% d'alumine) fritté à (a) 1200°C, (b) 1400°C et (c) 1600°C [Chen 00]

Le travail de Temuujin et al. [Temu 00] montre qu'un mélange kaolinite-gibbsite, broyé pendant 5 minutes, produit une mullite précurseur de faible homogénéité qui se comporte en traitement thermique comme un mélange kaolinite-alumine α . Après 4 heures de broyage, l'homogénéité du produit obtenu augmente. Pour un mélange kaolinite boèhmite, son traitement mécano-chimique produit une mullite précurseurs plus homogène que celle du mélange métakaolinite - boèhmite traité dans les mêmes conditions. Il a été suggéré que l'eau structurale de la kaolinite est plus bénéfique pour la réaction que l'influence des défauts présents dans la métakaolinite. La présence de l'eau structurale dans l'alumine hydratée influe aussi sur la réaction mécano-chimique, qui est plus efficace dans le mélange kaolinite – gibbsite que dans le mélange kaolinite - boèhmite traité identiquement. Il a été constaté aussi que la boèhmite est une matière première moins convenable que la gibbsite pour la réaction mécano-chimique avec la kaolinite.

La diffractométrie DRX pour les échantillons du (kaolin +gibbsite) broyés (Figure I.8), montre que le broyage pendant 5 minutes a provoqué une diminution de l'intensité des pics de gibbsite et de kaolinite mais sans destruction de leur structure cristalline.

Pour le mélange (kaolin + boèhmite) et (métakaolinite + boèhmite), les résultats de DRX montrent que, le broyage a rendu la kaolinite complètement amorphe, contrairement à

la boèhmite qui a conservé des pics de diffraction élargis avec de faible intensité. Le broyage pendant 4 heures provoque une plus grande distorsion structurale dans le mélange contenant la kaolinite que dans celui contenant la métakaolinite. La plus grande stabilité de la boèhmite vis-à-vis du traitement mécano-chimique est indiquée par le fait qu'elle n'est pas complètement amorphisée (Figure I.9).

On conclut que, le mélange (kaolin + boèhmite) est plus réactif que le mélange (métakaolinite + boèhmite).

Les résultats de DRX de mélange kaolin – gibbsite broyé pendant 5 minutes à différentes température de traitement sont détectables à haute température. La réaction de la gibbsite non broyé a montré la transformation, $Al(OH)_3 \rightarrow \alpha - Al_2O_3$, cette transformation est arrêté à environ 1200-1300°C.

L'étude de Yoshida et al [Yosh 90] traite un mélange gibbsite – kaolin pour préparer la mullite. La différence de cette étude avec la précédente est le temps de broyage. Ce mélange a été broyé à sec pendant 240 heures jusqu'à l'obtention de particules de diamètre de 0,2 à 0,3 μm . Le mélange broyé forme la phase spinelle et la mullite après un échauffement à 950°C. La méthode de broyage sec est considérée fiable pour la formation de la mullite. L'énergie d'activation pour la formation de la mullite des échantillons broyés pendant 40 heures est 1047 KJ mole⁻¹, par contre celle des échantillons non broyés est 544 KJ.mole⁻¹. Une autre étude trouve que l'utilisation de la gibbsite, source d'alumine, source avec le kaolin donne des échantillons très poreux que ceux produits par l'alumine pure [Hama 94].

Clover et Law [Clov 98] ont préparé un mélange ESP (Précipitation Electrostatique)/kaolin. Cette poudre ESP est formée lors de la conversion de la gibbsite au corindon dans le procédé Bayer. Ce couple très fin formé de 76% d'alumine α et 24% de gibbsite contenant des impuretés, principalement du sodium [Pill 94]. Ce mélange produit une mullite douce, poreuse et de faible résistance comparée à la mullite produite à partir du mélange alumine/kaolin.

En conclusion, la formation de la mullite par ajout d'alumine sous différentes formes prouve que la réaction alumine silice résiduelle du kaolin dépend de plusieurs paramètres : taille de grains de poudre, nature de l'alumine ajoutée, température de frittage et la présence d'impuretés qui jouent le rôle de catalyseur.

Figure I.8 : Diffractogramme RX des matières premières de kaolinite, de gibbsite et leurs mélanges sont broyés pour les temps indiqués
 ○ : Nitrure de silicium des milieux de fraissage [Temu 00]

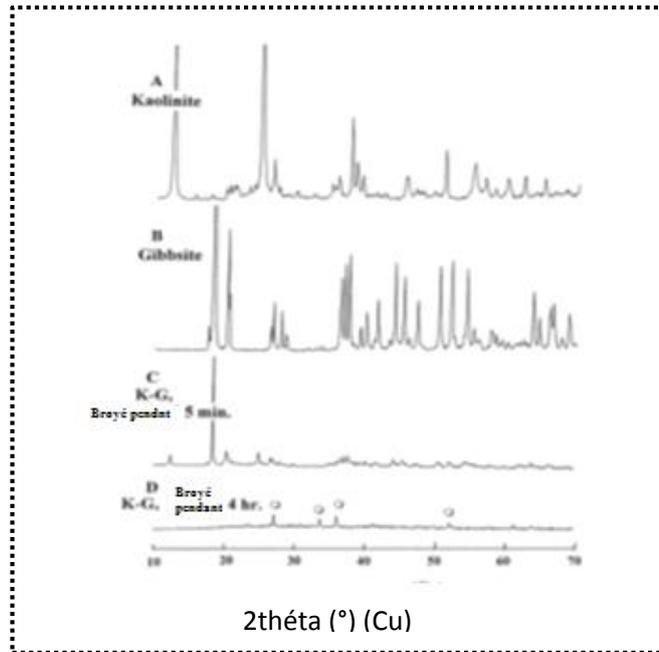
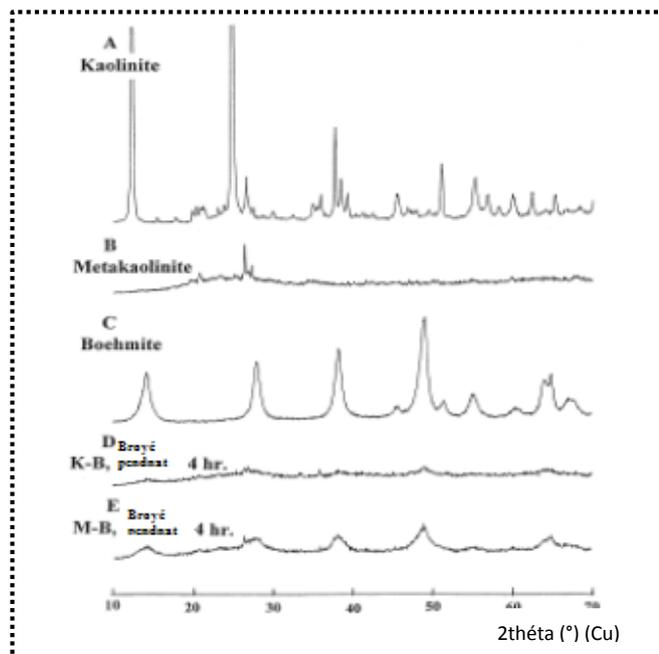


Figure I.9 : Diffractogramme DRX de kaolinite, métakaolinite, boehmite et leurs mélanges broyés pendant 4 h [Temu 00]



I.4.2. Ajout des oxydes

D'autres recherches proposent l'addition d'autres composés au kaolin tels que MgO, CaO, K₂O, BaO... pour améliorer le frittage et accélérer les réactions. Jelacic et al [Jela 67] ont étudié qualitativement les phases cristallines formées à hautes températures des mélanges de produit naturels à base de kaolin $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, quartz SiO_2 et carbonate de magnésium $MgCO_3$ pour la synthèse de la cordiérite.

Kobayashi et Kato [Koba 79], pour la première fois, sont parvenus à produire de l'anorthite dense avec des matières premières abondantes dans la nature ; le kaolin et l'oxyde

de calcium (CaO). Ils ont aboutis à une densité théorique de 94%. Une autre méthode d'améliorer la production de l'anorthite stœchiométrique à basses températures est d'utiliser des additions, tel que le B₂O₃ [Hong 99].

Bounib [Boun 13] a étudié l'effet de l'ajout à la chamotte du kaolin DD3 de la dolomite (5-20% poids), composé essentiellement de CaO (57% poids) et de MgO (39% poids), sur la réduction de la phase vitreuse et les propriétés micro et macrostructurales après frittage entre 1200-1550°C.

Les mélanges chamotte et 5-20% dolomite frittés entre 1200 et 1550°C se composent essentiellement dans le système quaternaire, Al₂O₃-SiO₂-CaO-MgO. L'analyse des diffractogrammes RX des différents échantillons montre que, dans ce domaine de température, les composés de la chamotte (mullite et cristobalite) réagissent avec ceux de la dolomite (CaO et MgO). Après frittage des mélanges 10-20% pds dolomite à 1200°C, il obtient essentiellement de l'indialite (α - cordiérite), de la mullite, de l'anorthite et du spinelle. D'après ces résultats on constate que, le taux de l'anorthite et du spinelle croit avec l'augmentation du taux de la dolomite. Cette augmentation est accompagnée d'une diminution du taux des phases mullite et indialite (Figure I.10) [Boun 13].

Pour la température de frittage supérieure ou égale à 1350°C, la mullite constitue la phase dominante du matériau pour les faibles taux d'ajout de dolomite. On assiste à la transformation de la cristobalite en phase amorphe. Cette transformation agit en faveur de la mullitisation pour les températures supérieures [Boun 13].

Pour les forts taux de dolomite et les hautes températures de frittage, il y a un basculement entre l'anorthite et la mullite avant disparition de cette dernière en faveur de l'anorthite et le spinelle pour les mélanges de composition $\geq 20\%$ dolomite (Figure I.11).

Un travail récent [Li 01] est fait pour fabriquer des fibres en mullite à partir du kaolin par l'addition des agents mousses par le procédé de malaxage- séchage – calcination : KDC (Keading- Drying- Calcination). Dans cette étude, le phosphate de sodium introduit active la croissance de la fibre de mullite et la formation de la phase vitreuse. Ces effets sont attribués à P₂O₃ et Na₂O respectivement en particulier, l'addition de phosphate de sodium réduit grandement la durée du traitement qui est nécessaire pour la dissolution de la phase vitreuse dans l'acide fluorhydrique. L'addition de 10% pds du phosphate de sodium d'hydrogène (NaH₂ PO₄. 2H₂O) et la calcination à 1500°C pour 10 heures sont les conditions optimales pour la formation de fibres longues de mullite durant un traitement court.

Figure I.10 : DRX des mélanges M10, M15 et M20 frittés 2h à 1200°C (a : Anortithe, i : Indialite (α -cordierite), m : Mullite, s : Spinelle) [Boun 13]

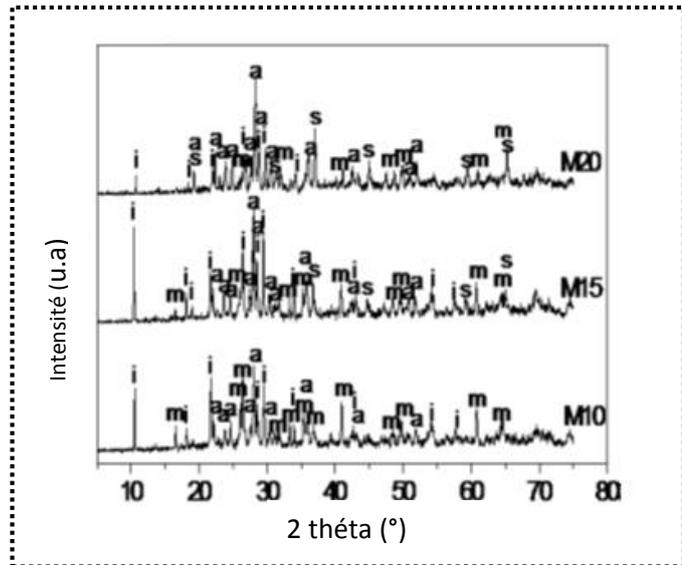
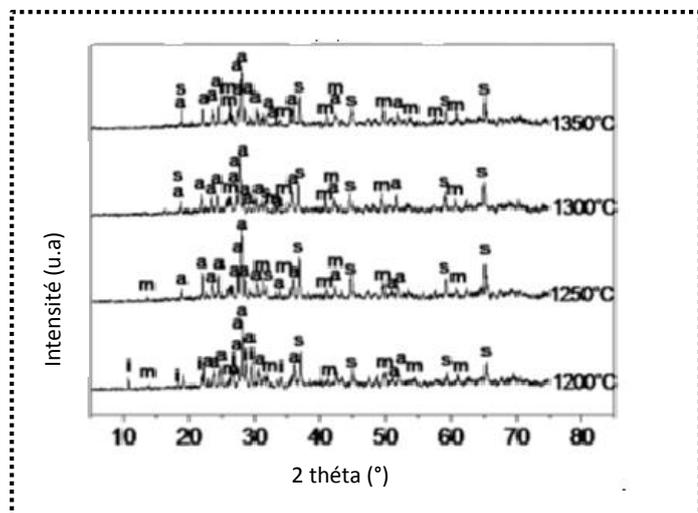


Figure I.11 : DRX du mélange M20 fritté entre 1200°C-1350°C, pendant 2h, (a : Anortithe, i : Indialite (α -cordierite), m : Mullite, s : Spinelle) [Boun 13]



L'étude de Ammini et al [Ammi 01] montre que l'ajout de $\text{LiC}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ à partir de divers mélanges kaolin/alumine et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, réduit la température de formation de mullite préparée.

L'oxyde de potassium $\text{K}_2\text{O} \leq 2$ % poids, par ajout de carbonate de potassium K_2CO_3 [Yamu 02] ou de sels de potassium KF , KNO_3 et $\text{K}_2\text{SO}_4 \leq 3$ % poids [Li 09]. Cet oxyde élimine la formation de la cristobalite et permet l'obtention de la mullite seule en tant que phase cristalline. D'après [Li 09], la mullite est obtenue à partir de 1250°C. Dans le cas du KF elle est obtenue seule à partir de 1100°C. La mullite obtenue est aciculaire avec faces rectangulaires des grains.

L'oxyde de vanadium VO_2O_5 favorise et accélère la formation de la mullite aciculaire à 1000°C [Bagc 10]. La mullite obtenue est aciculaire.

L'oxyde de bismuth $\text{Bi}_2\text{O}_3 \leq 5 \text{ mol.}\%$ favorise la croissance des grains de mullite à une température $T \leq 1200^\circ\text{C}$ [Grid 10]. La mullite secondaire obtenue est aciculaire de longueur maximale des grains environ $30\mu\text{m}$.

I.5. Application industrielles

Le kaolin est utilisé dans de nombreuses applications. C'est un minéral unique qui reste chimiquement inerte sur une plage relativement large de pH et possède un excellent pouvoir couvrant lors de son utilisation comme pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Il est également non abrasif et possède une faible conductibilité thermique et électrique. Ses deux plus importantes applications sont le couchage du papier pour masquer les fibres de la pâte à papier et la production de produits céramiques de haute qualité. Il est également utilisé dans de nombreux autres processus industriels : pour la fabrication de peinture armature de renforcement des fibres de verre ainsi que pour la fabrication des produits cosmétiques et pharmaceutiques (Tableau I.3).

Le kaolin fond à des températures élevées ; par conséquent, on l'utilise comme isolant thermique. La structure particulière du kaolin permet de l'utiliser comme pigment de couche dans le papier, ce qui augmente la brillance, le lissé et la blancheur du papier tout en prévenant le dégorgeement de l'encre. Le kaolin est également utilisé comme matière de charge et revêtement pour les articles en carton et les encres. En raison de sa plasticité, de sa couleur pâle et de sa résistance.

Le kaolin est largement utilisé dans la fabrication des ustensiles en porcelaine, des isolants électriques, des sanitaires et des matériaux réfractaires [Ants 01, Ogac 05]. L'usage du kaolin dans l'industrie des réfractaires provient du fait qu'il présente l'avantage d'être très peu onéreux et disponible en gisements facilement exploitables [Koll 02, Saad 93].

Le kaolin calciné (chamotte) est utilisé dans la formulation de ces matériaux pour réduire les retraits et augmenter la réfractarité [Murr 00].

Le tableau I.4 donne un aperçu général sur les différentes formes d'utilisation du kaolin avec leurs domaines industriels.

Tableau I.3 : Utilisation industrielle du kaolin [Murr 99]

Rôle	Utilisation
Couchage	Couchage de papier, peinture, encre
Charge	Charge minéral de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésif, textiles
Matières premières	Catalyseurs, fibre de verre, ciment industrie du bâtiment, céramique, plâtre, filtre, émaux, fonderie, production des composés chimiques d'aluminium, production de zéolite
Diluant, adsorbant ou transporteur	Polissage, engrais, insecticide, détergent, produits pharmaceutiques, produits de beauté, tannerie de cuirs.

A partir de plusieurs références s'étalant de 1966 à 2007, Wetshondo [Wets 12] a rassemblé les principaux groupes de matériaux argileux et leurs applications industrielles (Tableau I.4).

Tableau I.4 : Principaux secteurs d'utilisation de minéraux argileux [Wets 12]

Groupe	Minéral type	Principales applications
Kaolinite-serpentine	Kaolinite Halloysite	Charge minérale, revêtement et coloration des papiers, caoutchouc, céramique, pharmacologie
Smectites	Montmorillonite Bentonite	Pharmacologie, catalyse chimique, composites organo-minéraux, liants des fonderies, céramique, industrie des hydrocarbures, cosmétiques (savons, pommades, champoings, crèmes)
	Talc Pyrophyllite	Céramique, fibres organo-minéraux, cosmétique, métallurgie
Minéraux fibreux	Palygorskite (attapulgite) Sépiolite	Agro-alimentaire, charge minérale, pharmacologie, fertilisant
Argiles banales « Ball clay »	Kaolinite + illite + quartz + oxydes, ...	Céramique, charge minérale, ...

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[**Ants 01**] : V. N. Antsiferov, S. E. Porozova, V. Y. Bekker, N. O. Makarova and V. I. Karmanov, A Comparative Characterization of Kaolins of Provenance from the Prosyantovskoe and Kyshtymkoe Deposits Subjected to Mechanochemical Activation in an Aqueous Medium, *Refractories and Industrial Ceramics*, V42, N° 9-10(2001) pp. 369-371.

[**Aksa 91**] : I.A. Aksay, D.M. Dabbs, M. Sarikaya, Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications, *J Am Ceram Soc.* 74 (10) (1991) pp. 2343-58.

[**Alip 79**] : G. Aliprandi, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Editions Septima, Paris, (1979) pp . 612.

[**Ammi 01**] : Y.Ammi, D.Sankaranaraynan, Mullite – β -spodumene composites from aluminosilicates, *J.Am.Ceram. Soc.*, 84 [8] (2001) pp. 1703-1709.

[**Bagc 10**] : B. Bagchi, S. Das, A. Bhattacharya, R. Basu, P. Nandy, Mullite phase enhancement in Indian kaolins by addition of vanadium pentoxide, *Applied Clay Science* 47 (2010) pp. 409–413.

[**Baro 88**] : A. Baronnet, *Minéralogie*, édition Dunod, Collection géosciences, 76 (1988) pp. 11-12.

[**Baud 81**] : G. Baudet, Les mécanismes de la défloculation, *Industrie Céramique*, V 25, (1981) pp. 753.

[**Bell 95**] : M. Bellotto, A. Gualtieri, G.Artioli, S.M. Clark, Kinetics study of the kaolinite-mullite reaction sequence. I kaolinite dehydroxylation, *Physics and chemistry of minerals*, V 20, (1995) pp .207-214.

[**Bech 91**] : P.F. Becher, Microstructural design of toughened ceramics .*J. Am. Ceram. Soc.* 74, (1991), pp 255.

[**Berg 06**] : F. Bergaya, B.K.G. Theng et G. Lagaly, *Handbook of Clay Science"Developments in Clay Science*, 1(2006) pp .1-1224.

[Bich 05] : C. Bich, Contribution à l'Etude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon, (2005) pp .1-264.

[Boch 01] : P.BOCH, Matériau et processus céramiques, Edition Hermes sciences publication, (2001) pp. 120.

[Boun 13] : H. Bounib, Elaboration et caractérisation microstructurale et mécanique des réfractaires à base de kaolin DD3 et la dolomite (5-20% poids) ; thèse de doctorat IOMP, Université F.A. Sétif 1(2013) pp. 92.

[Bouz 12] : N. Bouzidi, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Thèse de doctorat à l'université de Bejaia (2012) pp. 1-135.

[Bowe 24] : L. Bowen et J.W. Greig, The System: $Al_2O_3-SiO_2$, J. Am. Ceram. Soc., 7 (1924) pp. 238-254.

[Brin 57] : G.W. Brindley, M. Nakahira, Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite, J. Am. Ceram. Soc. 40 (1957) pp. 346-350.

[Brin 59] : G.W. Brindley, G.W. Nakahira, The Kaolinite Mullite Reaction Serie II: Metakaolin, J Am Ceram. Soc. V42 N°7 (1959) pp .314-318.

[Brin 80] : G.W. Brindley, G.Brown, Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society Monograph N°5,(1980) pp. 148.

[Brow 85] : I. W. M. Brown, K. J. D. MacKenzie, M. E. Bowden, and R. H. Meinhold, Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by ^{29}Si and ^{27}Al Solid-State Nuclear Magnetic Resonance: II, High-Temperature Transformations of Metakaolinite, J. Am. Ceram. Soc. V 68 N°6 (1985) pp. 298-301.

[Caill 82] : S. Caillere. S. Henin. M. Rautureau, Minéralogie des Argiles : Classification et Nomenclature. Tome 2, éd. Masson (1982) pp. 19-44.

[Case 86] : J.M Cases, P.Cunin, Y.Grillet, C.Poinsognon, J. Yvon,Methodes of analyzing morphology of kaolinites : relations between crystallographic and morphological properties, Clay Minerals, Vol.21(1986), pp. 55-68.

[Chak 95] : A. Chakri, Elaboration et caractérisation des briques réfractaires de chamotte à partir du Matières premières locales, mémoire de magister. Université de Sétif (Algérie), (1995) pp. 128.

[**Chen 00**] : C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H.Tuan, Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powders compacts, *Ceram. Int.* 26 (2000) pp. 715-720.

[**Chen 04**] : Y. F. Chen, M. C. Wang, M. H. Hon, Phase Transformation and Growth of mullite in kaolin ceramics, *J. Euro. Ceram. Soc.* V 24 (2004) pp. 2389-2397.

[**Chou 16**] : M. Chouafa, Comportement du kaolin à l'enrichissement par flottation. Cas de la mine de Tamazert – Jijel, Thèse de doctorat, Université M. Badji Annaba (2016) pp. 103.

[**Ciul 96**] : P. A. Ciullo, *Industrial Minerals and Their Uses*, Noyes Publications, (1996) pp. 647.

[**Clov 98**] : D.Clover, I.M. Low, Characteristics of mullite ceramics prepared from kaolin aluminous materials, *J. Aust. Ceram. Soc.* V34 N°2 (1998) pp. 162-166.

[**Davi 85**] : T.W. Davies, R.M. Hooper, Structural changes in kaolinite caused by rapid dehydroxylation, *Journal of Materials Science Letters*, V4 (1985) pp. 39-42.

[**Dion 94**] : P. Dion, Déshydroxylation de la kaolinite par Analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée. Etude de la Métakaolinite, thèse de doctorat de l'université d'Orléans. (1994) pp. 1-120.

[**Foll 65**] : E.A.C. Follette, The Retention of Amorphous, Colloidal 'ferrie hydroxide' by Kaolinites, *J. Soil Soc.* 16 (1965) pp. 334-341.

[**Fung 04**] : Y. Fung. Chen, Moo-Chin Wang, Min.Hsiung. Hon, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) pp. 2389-2397.

[**Garc 20**] : M. Garcia-Valles, P. Alfonso, S. Martínez, N. Roca, Mineralogical and Thermal Characterization of Kaolinitic Clays from Terra Alta (Catalonia, Spain), *Minerals* V10, N°2 (2020) pp. 142-157.

[**Geir 79**] : G. Geirnaert, Argiles kaolinitiques et leur valorisation, *Ind. Céram.* 729 (1979), pp 424-431.

[**Grid 07**] : F. Gridi, "Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite", thèse de Doctorat de l'université de Limoges, 31, (2007), pp 1-181.

[**Grid 10**] : F. Gridi-Bennadji, J. Zimova, J.P. Laval, P. Blanchart, Mullite interaction with bismuth oxide from minerals and sol-gel processes, *Ceram Int.* 36 (2010) pp. 129–134.

[**Imai 05**] : T. Imai, T. Yamamoto, K. Urab, H. Nakano, M. Ohyanagy, Structural change of fired halloysite of the Democratic and People's Republic of Algeria, *Journal the Ceramic Society of Japon*, 113 [9] (2005) pp. 620-625.

[**Hama 94**] : K.Hamano, H.Nakajim, F.Okuda, ET M. Konuna, Preparation of mullite ceramics kaolin and alumina materials: I, effect of grain size and grinding of raw materials, *J.Ceram.Soc/jpn,Int.Edn.*102, (1994) pp. 78-83.

[**Haus 05**] : J.M. Haussonne., C.Carry, P. Bowen, J. Barton, *Traité des matériaux, céramiques et verres*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Tome 16, 1^{ère} Ed, (2005) pp. 1-814.

[**Helg 69**] : H.C. Helgeson, R.M Garrels, F.T Mackenzie, 'Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving mineral and aqueous solutions: II applications *Geochim. Cosmochim.*'. *Acta Mat.* 33 (1969) pp. 455-481.

[**Hong 99**] : S. Hong, G. Messing, Development of Textured Mullite by Templated Grain Growth, *J. Am. Ceram.Soc.* 82 [4], 72 (1999) pp. 867.

[**Jela 67**] : C. Jelacis, M. Kacian, Synthèse de la cordiérite, *Bull. Soc.Fr. Ceram.* 75, Avril-Juin (1967) pp. 5-23.

[**Jozj 03**] : N. Jozja, Etude de matériaux argileux albanais, Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, Thèse en science des matériaux, Université d'Orléans (2003) pp. 275.

[**Joue 01**] : C. A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Editions Septima, Paris, (2001) pp. 657.

[**Jour 69**] : A. Jourdain, *La technologie des produits réfractaires*, Edition gautier villars, paris, (1969) pp. 40.

[**Joue 84**] : C.A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Edition Septima, Paris, (1984) pp. 641.

[**King 76**] : W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd edition, J. Wiley & Sons, (1976) pp. 1056.

[**Koba 79**] : Y. Kobayashi and E. Kato, Low-Temperature Fabrication of Anorthite Ceramics *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [3] (1994) pp. 833 – 834.

[Koll 02] : M. Kolli, M. Hamidouche, K. Loucif, H. Osmani, M/A. Majoubi, N. Bouaouadja, M. Gonon, G Fantozzi, Caractérisation Rhéologique des kaolins de Djebel Debbagh, 6^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie SAC (2002) pp. 6-62.

[Lali 88] : M. Lalithambika, fire clay bricks from kaolin clays, Inter. Ceram, N°6 (1988) pp. 17-19.

[Lant 03] : S. lantenois, Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C, thèse de doctorat, Université d'Orléans (2003) pp. 226.

[Lee 98] : W.Lee, R.Moore, Evaluation of in –situ refractaire in the 20 the centry, Journal of the American ceramic society, Vol 81, N°6, (1998) pp. 1385- 1410.

[Lee 99] : S. Lee, Y. J. Kim and H. S. Moon, Phase Transformation Sequence From Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope, J. Am. Ceram. Soc., V 82 [10] (1999) pp. 2841-48.

[Lee 08] : W.E. Lee, G.P. Souza, C.J. McConville, T. Tarvornpanich, Y. Iqbal, Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) pp. 465–471.

[Leon 76] : A. J. Leonard, “Structural Analysis of the Transition Phases in the Kaolinite-Mullite Thermal Sequence,” J. Am. Ceram. Soc., 60 [1-2], (1976), pp 37- 43.

[Li 09] : J. Li, H. Lin, J. Li, J. Wu, Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) pp. 2929–2936.

[Make 85] : K.J.D .Makenzie. "Outstanding Problems in the Kaolinite Mullite Reaction Sequence Investigated by ²⁹Si et ²⁷Al Solid State NMR: I Metakaolinite". Journal of American Ceramic Society. Vol 68. (1985) pp. 293-297.

[Mazu 74] : S. Mazumdar, B. Mukherjee, Structural characterization of the spinel phase in the kaolinite-mullite reaction series through lattice energy. J. Am. Ceram. Soc., 57, (1974) pp. 57.

[Meun 05] : A. Meunier, Clays, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2005) pp. 472.

[Murr 00] : H.H Murray, Traditional and new applications for kaolin, and palygorskite: a general overview, Appl. Clay Sci. 17 (2000) pp. 207-221

[Murr 99] : H.H Murray, Applied clay mineralogy today and tomorrow, Clay Minerals, 34, (1999) pp. 39- 49

[Niba 03] : S.S.Nibambin, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, thèse de doctorat, Université de limoges, (2003) pp. 176.

[Nixo 90] : R.D. Nixon, S. Chevacharoenkul, R.F. Davis, T.N. Tiegs, Creep of Hot-Pressed SiCWhisker reinforced mullite, Ceramic Transactions, Vol 6 (1990) pp. 579-603.

[Ogac 05] : A. A. Ogacho, B. O. Aduda, F. W. Nyongesa, Thermal shock behaviour of akaolinite refractory prepared using a natural organic binder, J. Mater. Sci., 41(2005) pp. 8276-8283.

[Okad 86] : K.Okada, N. Otsuka, Characterization of the spinel phase from SiO₂-Al₂O₃ xerogel and the formation process of mullite, J.Am. Ceram. Soc. 69(1986) pp. 652-656.

[Olph 77] : H.V. Olphen, An introduction to clay colloïde chemistry for clay technologists, geologists and soil scientists, 2^{ème} édition. A Wiley. Interscience Publication. New York (1977) pp. 318.

[Perc 74] : H. J. Percival, J. F. Duncan, P. K. Foster, Interpretation of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence from Infrared Absorption Spectra, J. Am. Ceram. Soc., 57, N°2, (1974) pp. 57-61.

[Pill 94] : X.M. Pillai, Mullite Ceramics from silica fume and ESP alumina Dust, Dept. Applied chemistry, Curtin University Perth (1994).

[Rich 95] : P. Richard, M.H. Cheyrezy, Composition of reactive powder concretes, Cement Concrete, Res; V25 N°7 (1995) pp. 1501–1511.

[Ring 96] : A. Ring, Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis, Academic Press, 1st Edition, Inc., (1996) pp. 961.

[Roch 90] : J. Rocha, J. Klinowski. 29Si and 27Al Magic Angle Spinning NMR Studies of Thermal Transformation of Kaolinite. Physics of Chemistry of Minerals. Vol 17 (1990) pp. 179-186.

[Rose 49] : E. Rosenthale, Pottery and Ceramics, Penguin Books, Middiesex, U. K., V 63 (1949) pp.102-119.

[Saad 93] : L. Saadi, E. Jabry, R. Moussa, M. Gomina, Etude des propriétés physico-chimiques et mécaniques de matériaux céramiques élaborés à partir d'une argile du Maroc : Partie I, Silicates Industriels, 3-4 (1993) pp. 51-57.

[**Sach 07**] : A. Sachan, D. Penumadu, Identification of microfabric of kaolinite using X-ray diffraction technique, *Geotech. Geol. Eng.* 25 (2007) pp. 603-616.

[**Sanz 88**] : J.Sanz, A. Madani, J.M. Serratos, J.S. Màya. S. Aza, Aluminium-27 and silicon-29 magic spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation, *J.Am.Ceram.Soc.*,71, 10 (1988) pp. 418 – 421.

[**Saye 05**] : M. Sayed Hassan, Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz, Thèse de doctorat, Lorraine, (2005) pp. 158.

[**Schn 15**] : H. Schneider, R.X. Fischer, Y. Schreuer, Mullite: crystal structure and related properties, *J. Am. Ceram. Soc.* V98 N°10 (2015) pp. 2948–2967

[**Schu 64**] : K. H. Schüller., Reactions between mullite and glassy phase in porcelains, *Trans. Br.Ceram. Soc.*, 63, (1964) pp. 102-117.

[**Li 01**] : K. Li, K., T.Shimizu, K. Igahashi, Preparation of short mullite fibers from kaolin via the addition of foaming agents, *J.Am. Ceram. Soc.*, 84, 3 (2001) pp. 497-503.

[**Srik 90**] : K. Srikrishna, G.Thomas, R. Martinez, M. P. Corral, S. De Aza, J. S. Moya, Kaolinitemullitereaction series: a TEM study *J. Mater. Sc.*,25,(1990) pp. 607-612.

[**Temu 00**] : J.Temuujin, K.J.D. MacKenzie, M. Schmucker, H. Schneider, MacManus, S. Wimperis, Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite), *J.Eur. Ceram.Soc.* 20 (2000) pp. 413 – 421.

[**Dong 91**] : X.Li, Dong, W.J. Thomson, Mullite Formation from Nonstoichiometric Diphasic Precursors, *J.Am.Ceram.Soc.*, 74 [10], (1991) pp. 2328-2387.

[**Liu 94**] : K.C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J.S. Moya, S. Aza, Mullite formation in kaolinite α - alumina, *Acta Metall.Mater.*42 (1994) pp. 489-495

[**Trao 03**] : K.Traore, Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso, thèse de doctorat, faculté des sciences et technologie, Université de Limoges, France, (2003) pp. 146.

[**Torr 99**] : R. Torrecillas, J.M. Calderon, J.S. Moya, M.J. Reece, C.K.L. Davies, C. Olagnon, G. Fantozzi, Suitability of mullite for high temperature applications, *J. Eur. Cer. Soc.* 19 (1999) pp. 2519 – 2527.

[Weiss 69] : A.Weiss, K.J. Range, and J.Russow, The Al₁Si-Spinel Phase from Kaolinite(Isolation, Chemical Analysis, Orientation and Relations to ItsLow-TemperaturePrecursors); in Proceedings of the International Clay Conference, Tokyo, (1969) pp. 34-37.

[Wets 12] : D. Wetshono Osomba, Caractérisation et valorisation des matériaux argileux de la Province de Kinshasa (RD Congo), Thèse de doctorat, Université de Liège (2012) pp. 340.

[Yama 62] : H. Yamada, S.Kimura, Studies on the Co-precipitates of Alumina and silica Gels and its Transformations at High Temperatures, Yogyo Kyokaishi, 7013 (1962) pp. 77-93.

[Yamu 02] : A.Yamuna, S. Devanarayanan, M. Lalithambika, Phase-pure mullite from kaolinite. J. Am. Ceram. Soc. 85(2002) pp. 1409–1413.

[Yaya 17] : A.Yaya, E.K. Tiburu, M.E.Vickers, J.K.Efavi, B.Onwona -Agyeman, K.M. Knowles, Characterisation and identification of local kaolin clay from Ghana : A potential material for electroporcelain insulator fabrication, Applied Clay Science, V150, N° 15 (2017) pp. 125-130.

[Yosh 90] : S. Kawai, M. Yoshida, G. Hashizume, Preparation of mullite from kaolin by dry-grinding, J. Ceram. Soc.Jpn., 98(1990) pp. 669-674.

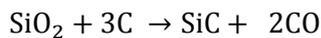
CHAPITRE II :

Carbure de silicium

Introduction

Compte tenu de l'intérêt que représente le carbure de silicium, nous avons opté de lui consacrer un chapitre à part et de mettre l'accent sur les différentes voies de son élaboration. Sur terre, le carbure de silicium SiC n'a quasiment pas d'existence naturelle. C'est un matériau artificiel essentiellement synthétisé pour les besoins de la technologie. Il est néanmoins connu en gemmologie sous le nom de moissanite à l'hommage du prix Nobel F.H. Moisson, qui en 1905, le découvre à l'état naturel dans un fragment de météorite tombée en Arizona. Le SiC est toutefois observé dès 1824 par le scientifique J.J. Berzelius [Koue 02] qui a suggéré l'existence de liaison chimique entre le carbone et le silicium. En 1885, à la recherche d'une voie pour produire des diamants synthétiques, Acheson était le premier à synthétiser 'accidentellement' des cristaux de carbure de silicium [Szem 81]. La première application du SiC fut celle d'abrasif et d'outils de coupe, mais en 1907, l'ingénieur H.J. Round a fabriqué la première diode électroluminescente de SiC [Joyc 93]. Le développement important suivant a eu lieu en 1955 quand lely proposa un nouveau concept pour la croissance de cristaux de grande qualité [Chit 69]. A partir de ce moment, l'intérêt pour le SiC en tant que matériau pour l'électronique commença à croître.

Près de 67 ans plus tard, E.G. Acheson fondit du carbone et du silicate d'aluminium en faisant passer un fort courant dans une électrode de carbone plongée dans une poudre de silicate d'aluminium. Après que le mélange est refroidi, Acheson découvrit des cristaux brillants aux reflets bleus sur l'électrode de carbone il fut persuadé d'avoir créé un alliage d'aluminium et de carbone, comme Al_2O_3 avait pour nom corundum. Il décida d'appeler sa découverte le carborundum. Acheson n'avait pas mis très longtemps à montrer que ce nouvel alliage était composé de 70% de silicium et de 30% de carbone (en masse) et qu'il s'agissait en fait du composé prévu par Berzelius [Koue 02]. La silice a donc réagi avec le carbone, à une température de l'ordre de $2200^\circ C$, selon la réaction suivante :

**II.1**

II.1. Présentation du carbure de silicium

Le carbure de silicium (SiC) est l'une des céramiques techniques les plus employées avec l'alumine (Al_2O_3), la zirconie le plus souvent yttrée (ZrO_2) et le nitrure de silicium (SiN_4). Le carbure de silicium appartient à la classe des matériaux généralement désignés sous le nom de semi-conducteurs à grands gap. Il fait l'objet de nombreuses études en raison de ses propriétés physiques et chimiques intéressantes (forte conductibilité thermique et électrique,

forte résistance thermique et mécanique) et qui lui offrent un vaste potentiel d'application. Il est utilisé dans de nombreuses applications comme matériaux de renforcement mécanique, abrasifs (outils de coupes, pièces de frottement). De plus, le SiC est employé comme matériau réfractaire, résistance à chaud, électronique (comme diode Electro – lumineuse- DEL).

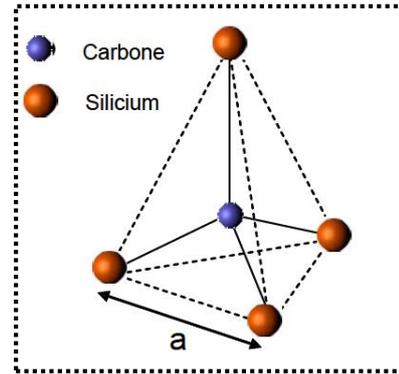
Le carbure de silicium pur est produit en nombreux polytypes, aux propriétés légèrement différentes, les plus importantes étant : l'hexagonal 4H-SiC et 6H- SiC ou α -SiC et β -SiC. Le besoin de réaliser des composants à base de SiC conduit, très rapidement, de nombreux utilisateurs potentiels à intensifier leurs efforts pour essayer de produire de substrats de qualité satisfaisante.

Le carbure de silicium peut être utilisé pour la fabrication de modules d'échangeur thermique à cause de son excellente conductibilité thermique, d'élément chauffant dans les fours, de pièces de frottement dans le domaine de la tribologie, comme abrasif ou bien même encore dans le domaine du spatial avec la fabrication de miroirs de télescope (ex : HERSHEL). On fait aussi appel au carbure de silicium lorsque les métaux tels les superalliages ne peuvent plus correspondre aux applications souhaitées notamment à hautes températures (>1150°C). Sur le plan chimique, le carbure de silicium présente une très bonne inertie chimique vis-à-vis des acides et alcalis.

II.1.1. Structure cristalline

Le carbure de silicium ne se forme pas spontanément dans la nature mais peut cependant être synthétisé. Il est alors capable de se cristalliser selon plusieurs structures appelées polytypes. Il est d'une synthèse difficile, car le pendant de sa très bonne tenue en température et de sa grande dureté est une température de synthèse très haute (>2200°C). D'autre part la variété de ses formes cristallines, qui possèdent des propriétés électroniques différentes et basculent facilement d'un type à l'autre, rend critique le contrôle des températures et pressions de synthèse. L'unité structurale de base dans le carbure de silicium est un tétraèdre au centre duquel un atome du carbone est lié avec quatre atome de silicium. La distance 'a' entre deux atomes premiers voisins est de 1.89 Å et celle séparant les seconds voisins est de 3.08 Å (voir la figure II.1). Le carbone et le silicium, étant des éléments de la colonne IV du tableau périodique, forment entre eux des liaisons covalentes sous forme de tétraèdres (88% de covalence et 12% d'ionité, le carbone étant plus électronégatif que le silicium) ce qui leur confère une énergie élevée d'environ 5eV.

Figure II.1 : Tétraèdre de base du SiC.
 Un atome de carbone est lié à quatre atomes de silicium premiers voisins
 ($a=0.308\text{nm}$; $\text{C-Si}=0.194\text{ nm}$)



Les polytypes diffèrent les uns des autres par les séquences d'empilement des tétraèdres de base qui peuvent se superposer de façon symétrique ou antisymétrique (Figure II.2). La séquence d'empilement des doubles couches peut donc varier considérablement et créer une infinité de combinaisons. Jusqu'à présent, plus de 250 polytypes ont été observés.

Afin de nommer ces différents polytypes, la nomenclature la plus utilisée est la notation de Ramsdell qui précise le nombre de couches de tétraèdres qui constituent le motif de base suivi d'une lettre qui représente la symétrie de la maille (C : Cubique, H : Hexagonale, R : Rhomboédrique). Les trois polytypes les plus courants sont répertoriés et visualisés dans le tableau II.1. Par exemple, le SiC-6H est composé de 6 plans cristallographiques formant la maille élémentaire et sa structure cristallographique est hexagonale (SiC- α).

Tableau II.1 : Notation des polytypes les plus courants [Aude 06]

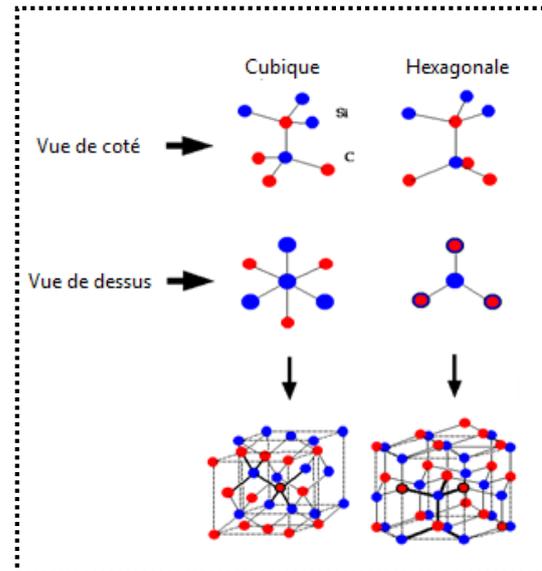
Notation de Ramsdell	Périodicité	Séquence élémentaire	Structure
SiC-3C	3	ABC	cubique
SiC-4H	4	ABAC	hexagonale
SiC-6H	6	ABCACB	hexagonale
SiC-2H	2	AB	hexagonale

II.1.2. Propriétés du carbure de silicium

II.1.2.1. Propriétés physiques

Le carbure de silicium fait partie des matériaux réfractaires à grand gap. De ce fait, il est très peu influencé par la température et peut opérer au-delà de 500°C alors que le silicium reste limité à 300°C . Il ne fond pas en-dessous de 35 atmosphères [Schl 84] mais se sublime à haute température. Bozack et al. [Boza 97] ont étudié les décompositions de surface selon la température de recuit et observent un enrichissement de la surface en carbone dès 800°C .

Figure II.2 : Structure tétragonale du SiC



Une excellente conductivité thermique caractérise le carbure de silicium. Proche de celle du cuivre, elle vaut quatre fois celle du silicium ce qui permet, par exemple, une évacuation rapide de la chaleur produite dans un dispositif. De plus, SiC est chimiquement inerte, seules quelques bases concentrées portées à haute température, tel que KOH en fusion, peuvent l'attaquer. Il est peu sensible aux radiations et possède une dureté trois fois supérieure à celle du silicium.

II.1.2.2. Propriétés chimiques

Il existe deux types d'oxydation du carbure de silicium. Dans des conditions de basses pressions et de hautes températures, il se produit une réaction appelée oxydation active, le produit (SiO) se volatilise et la consommation du SiC continue en surface. Dans les conditions normales de température et de pression, la température effective de début d'oxydation se situe autour des 300°C. Frisch et al [Fris 88] ont montré que de 300 à 575°C, l'oxydation est lente et la couche de silice est amorphe. De 575 à 870°C, la vitesse d'oxydation est très rapide mais le film de silice est toujours amorphe. Enfin, ils montrent qu'au-delà de 870°C, la couche de silice formée cristallise. Le carbure de silicium possède une bonne résistance chimique ; il est en effet inerte aux solutions acides et basiques à température ambiante.

II.1.2.3. Propriétés mécaniques

La première des propriétés du SiC à avoir été exploitée est sa dureté que seuls le diamant et le nitrure de bore sont capables de dépasser. Le module de Young du carbure de silicium est en effet particulièrement élevé, à savoir 382 GPa pour le SiC-3C, 402 GPa pour le SiC-6H, par contre 166 GPa pour le silicium [Koue 02].

Aussi, le SiC est depuis longtemps utilisé dans l'industrie pour durcir les outils de découpe ou sous forme d'abrasif. De même, des fibres de SiC sont utilisées pour renforcer les matrices de matériaux composites à hautes performances mécaniques [Boui 97]. Par ailleurs, il est possible de recouvrir de SiC des prothèses osseuses afin de les rendre quasiment inusables tout en assurant la meilleure bio-compatibilité possible.

II.1.2.4. Propriétés électroniques

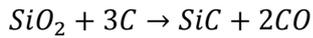
Les propriétés électroniques du SiC sont fortement liées au polytype et spécialement à la structure de bande. Toutes ses variétés allotropiques sont des matériaux à bande indirecte de sorte que les transitions de la bande de valence à la bande de conduction soient accompagnées d'un changement de vecteur d'onde et donc de pertes énergétiques par émission de phonons. Ceci n'en fait pas un bon candidat pour les applications optroniques. Par contre, SiC est largement utilisé comme support pour la croissance de GaN pour diodes électroluminescentes. La structure de bande est fortement dépendante de la maille cristalline [Pers 97].

II.2. Elaboration du carbure de silicium

Pour obtenir du carbure de silicium en haute performance, plusieurs méthodes alternatives ont donc été proposées pour la synthèse d'une grande pureté et de bonne qualité au cours des dernières décennies. Nous allons présenter quelques méthodes courantes qui se seront présentées en trois formes : synthèse, élaboration et couches minces.

II.2.1. Synthèse**II.2.1.1. Synthèse à mémoire de forme**

Le procédé industriel de fabrication du SiC commercialement disponible est développé par Acheson en 1891 qui est basée sur la réduction carbothermique de la silice par le carbone à haute température, à partir de 1800°C, pour obtenir un carbure de silicium de type α -SiC, selon la réaction suivante :



II.2

Elle permettait uniquement l'élaboration de matériau polycristallin sans contrôle de la pureté des cristaux. Or, comme nous l'avons dit, le préalable à toute application micro-électronique est l'obtention de monocristaux de grande taille et de grande pureté.

C'est dans les années 1980 que l'équipe de Ledoux a mise au point cette synthèse à mémoire de forme ou Shape Memory Synthesis (SMS) [Nguy 06]. Afin d'obtenir un carbure de silicium (β -SiC) de surface spécifique satisfaisante et remédier à ce défaut majeur de α -SiC fabriqué par le procédé industriel d'Acheson. C'est une réaction de type gaz-solide, du monoxyde de silicium SiO qui va attaquer un noyau carboné pour le transformer en SiC. Le noyau carboné garde sa forme macroscopique après synthèse d'où le nom synthèse à mémoire de forme.

Cette méthode a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle du pilote industriel. De plus, lors de ce procédé, il n'y a pas de sous-produits nocifs ou corrosifs qui se forment à l'exception de monoxyde de carbone facilement oxydable [Pesa 05].

II.2.1.2. Synthèse au laboratoire

La synthèse a lieu dans un creuset en alumine (Figure II.3), comportant deux compartiments, dans la partie basse se trouve un mélange équimolaire de silice et de silicium. Dans la partie du haut est placé un solide carboné préformé qui préfigure la forme finale du SiC après synthèse. A haute température, 1200-1300°C, la silice va réagir avec le silicium et ainsi générer de la vapeur de SiO :



Cette vapeur va ensuite attaquer le carbone pour former du carbure de silicium (SiC) sous sa forme β et du CO. Le CO est continuellement pompé tout au long de la synthèse et permet de déplacer l'équilibre de réaction vers la formation du SiC.



Il est bien évident que la présence d'oxygène à cette température de synthèse est à proscrire, c'est pourquoi cette synthèse est réalisée sous vide dynamique. Ce dernier contribue par la même occasion à déplacer l'équilibre vers la formation du SiC en pompant en dehors la zone de synthèse le monoxyde de carbone généré au cours de la réaction (II.4).

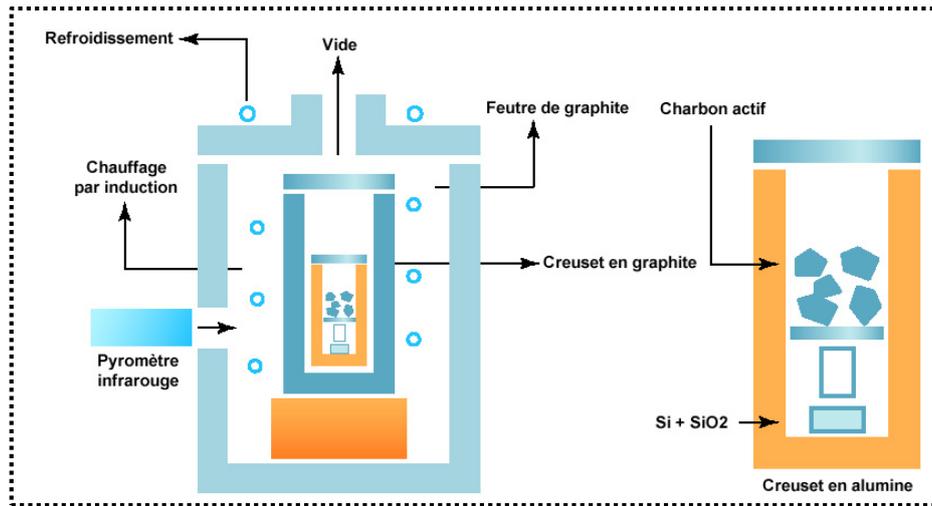


Figure II.3 : Schéma du réacteur permettant la synthèse du SiC à l'échelle du laboratoire

La réaction procède par formation de germes de SiC sur la totalité de la surface du carbone, puis par une propagation rapide de ces germes dans l'ensemble du solide avec pour conséquence, la conservation de la morphologie macroscopique du carbone de départ [Nguy 06].

II.2.1.3. Synthèse industrielle

La méthode de synthèse originelle développée au laboratoire a ensuite été modifiée en collaboration avec les chercheurs de Pechiney afin d'obtenir un procédé adapté aux contraintes économiques, industrielles et de produire du carbure de silicium de différentes morphologies (Figure II.4-5), telles que des grains, des billes, des extrudés ou des mousses. Les différentes formes de SiC correspondent à un besoin spécifique en fonction des applications visées. Par exemple les applications en chimie ou pétrochimie ou comme catalyseur dans les réactions de dépollutions catalytiques des gaz d'échappement d'automobile.

A - Synthèse des extrudés et des billes

Dans le cas des extrudés, la synthèse se déroule dans un four tournant, dont le principe est donné par la figure II.6 et de la manière suivante :

- Le silicium et le carbone sont intimement liés par une résine, qui apporte également la quantité d'oxygène nécessaire au bon déroulement de la réaction ;
- La pâte obtenue est ensuite extrudés à l'aide d'une filière à double vis ;
- Les extrudés formés sont traités ensuite sous air à une température comprise entre 150 et 250°C afin de polymériser la résine ;

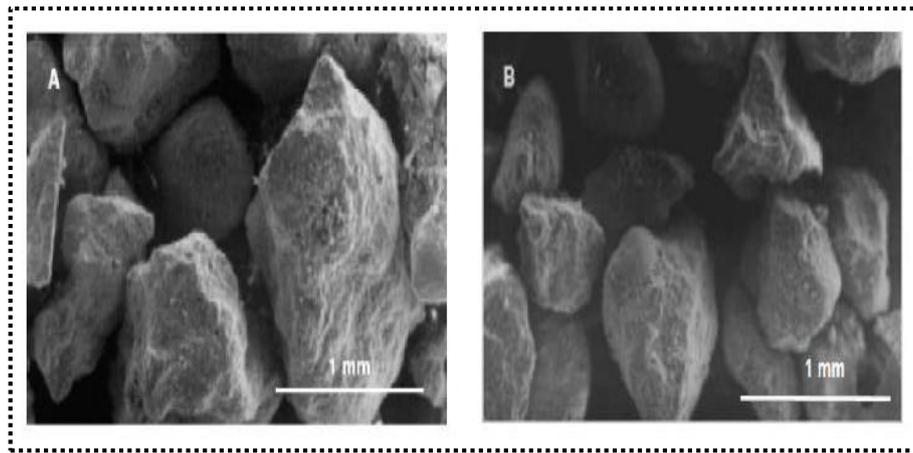


Figure II.4 : Photos MEB du précurseur carboné (charbon actif) (A) et du carbure de silicium obtenu après synthèse(B) [Nguy 06]

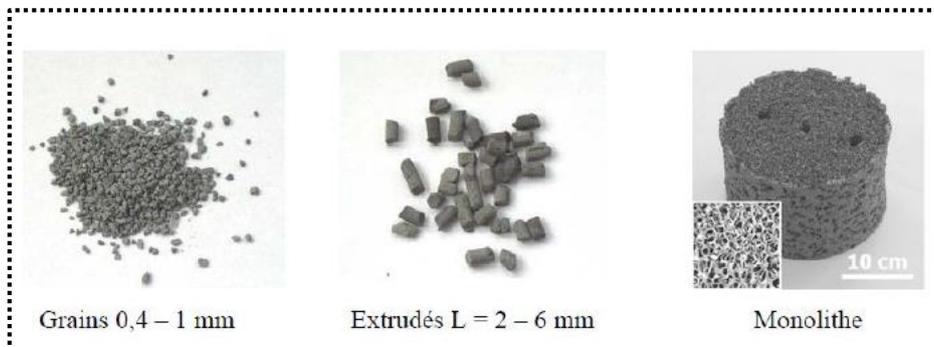


Figure II.5 : β -SiC obtenu par synthèse à mémoire de forme [Winé 04]

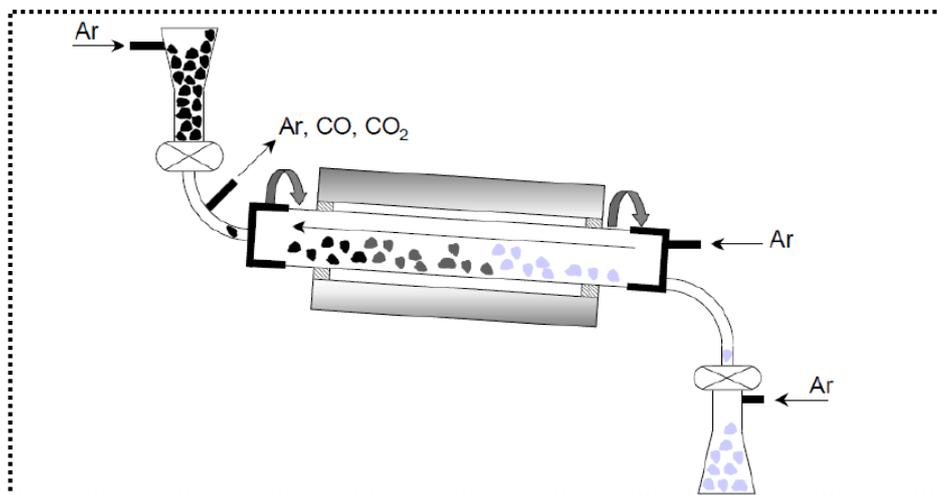


Figure II.6 : Schéma simplifié du procédé de synthèse en continu du carbure de silicium sous forme d'extrudés ou de billes [Pesa 05, Winé 04]

- La réaction de carburation proprement dite est réalisée soit dans un four rotatif, soit dans un four fixe à une température variant de 1250 à 1350°C et avec des durées différentes de temps en fonction du four utilisé ;
- Lors de la synthèse, le silicium réagit avec les composés oxygénés de la résine pour donner SiO qui attaquera ensuite le carbone pour former du β -SiC ;
- Le produit obtenu est alors calciné sous air à 800°C pendant 2 heures pour le débarrasser du carbone résiduel.

B - Synthèse des mousses

Les mousses destinées à être utilisées comme support de catalyseur dans les réactions de dépollution des gaz d'échappement d'automobile sont préparées par une méthode légèrement différente. La synthèse des mousses est légèrement différente et se déroule de la manière suivante :

- Une mousse de polyuréthane est infiltrée par une résine contenant du silicium en quantité appropriée ;
- Cette mousse infiltrée est traitée sous air entre 150 et 250°C afin de polymériser la résine,
- La synthèse est effectuée exclusivement dans un four fixe à une température entre 1250 et 1350°C [Winé 04] ;
- Tout comme lors d'une synthèse dans un four tournant, le silicium réagit avec les composés oxygénés de la résine pour former le SiC qui attaque le carbone et forme ainsi le β -SiC ;
- La taille des ouvertures des pores de la mousse de SiC peut être modulée par le contrôle de la taille des ouvertures dans la mousse de polyuréthane.

II.2.2. Elaboration

II.2.2.1. Carbure de silicium monocristallin

Ces modes d'élaboration peuvent être classés en deux grandes familles :

- le SiC monocristallin dit de 'qualité électronique' est élaboré par des méthodes soit conventionnelles comme la méthode de Lely [Lely 55] ou bien par les méthodes d'élaboration en couche mince ;
- le deuxième type est le SiC polycristallin utilisé pour ses propriétés thermomécaniques, est élaboré par frittage naturel ou pressage à chaud. Nous présentons dans ce chapitre brièvement de ces méthodes d'élaboration.

Ce type de SiC de pureté élevée est utilisé en microélectronique et en électronique de puissance pour ses propriétés de semi-conducteur. Les puces élaborées en carbure de silicium concurrencent les puces de silicium de propriétés inférieures. Le SiC permet de fonctionner à de plus hautes températures, grâce à sa conductibilité thermique 3 fois supérieures à celle du silicium.

Il existe deux grands types de procédés d'élaboration de SiC monocristallin :

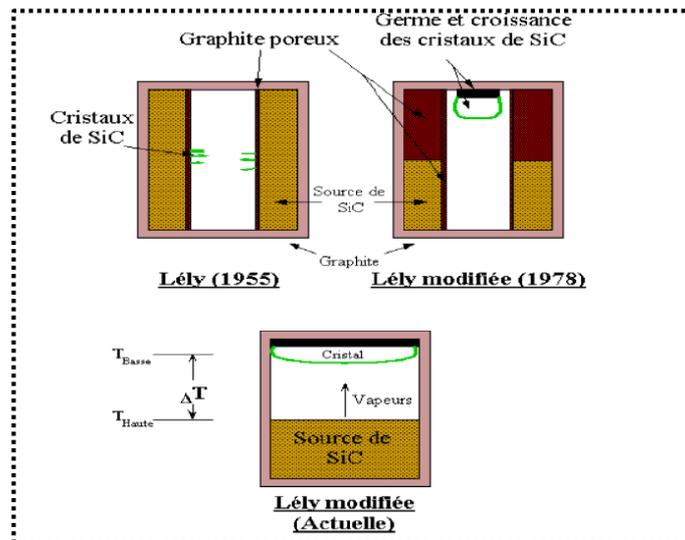
- la méthode de Lely et la méthode de Lely modifiée qui permet d'obtenir un SiC massif monocristallin ;
- la méthode de dépôt en couche mince qui permet de produire du SiC épitaxial.

II.2.2.2. Méthode de Lely

Le processus mis au point par Lely en 1955 [Conn 60] permet d'obtenir de SiC monocristallin par sublimation de SiC polycristallin. En effet, si le SiC polycristallin ne fond pas à pression atmosphérique, il se sublime néanmoins aux alentours de 2000°C. La chambre de croissance est constituée d'un tube en graphite poreux entouré de la charge de SiC polycristallin. Cette dernière est chauffée à 2500°C sous atmosphère d'argon et se retrouve sous forme de vapeur saturante. Les vapeurs de SiC diffusent alors vers les zones froides et se condensent sur les parois où elles cristallisent sous forme de cristaux de SiC. L'inconvénient principal de cette méthode est la taille extrêmement faible des cristaux obtenus. Ajoutons à cela l'apparition de plusieurs variétés allotropiques (4H, 6H, 15R) et les limites de la croissance par sublimation apparaissent évidentes.

La figure II.7 montre le réacteur constitué d'un tube en graphite poreux entouré de la charge de SiC polycristallin.

Figure II.7 : Croissance de cristaux de SiC par sublimation [Lely 55]



II.2.2.3. Méthode de Lely modifiée

En 1978, Tairov et Tsvetkov [Tair 78, Ivan 92] font une nouvelle avancée, qui permet enfin la réalisation de substrat de SiC de qualité électronique. Méthode est actuellement la technique de croissance la mieux adaptée pour obtenir des substrats massifs de SiC de bonne qualité. Le procédé consiste à placer un germe de SiC monocristallin et de la poudre de SiC très pure en vis-à-vis, aux deux extrémités d'une enceinte le long de laquelle est créé un gradient de température comme le montre les figures II.7 et II.8.

Sous faible pression d'argon et sous l'effet de la température élevée (2500°C), la poudre de SiC se sublime en produisant des vapeurs composés de molécules de silicium et de carbone (figure II.9) telles que le Si_2C , SiC_2 , Si_2 et Si [Syva 99]. En haut du creuset ou de la chambre croissance, partie la plus froide, les vapeurs se condensent sur le germe de carbure de silicium monocristallin à une température légèrement inférieure à celle du creuset (2200°C) [Cold 05]. Le transport des espèces gazeuses est assuré par le gradient thermique créé entre les deux extrémités du creuset. Ces espèces se condensent et s'épitaient sur le germe refroidi.

Cette méthode permet la croissance de "boules" de SiC monocristallines pures, découpables en plaquettes fines (wafers), ainsi que le contrôle du polytype et de la taille des cristaux.

L'obtention de lingots de 20 mm de long et 100 mm de diamètre pour les polytypes 4H ou 6H, à des vitesses tout à fait acceptables de 4 mm/h est alors possible. Cependant, il est à noter que la présence inopportune d'impuretés dans l'enceinte de croissance influence grandement la qualité du matériau élaboré. Non seulement, elles affectent les phénomènes de transport dans SiC mais elles favorisent également l'apparition de défauts dans le volume du

semiconducteur. Ce sont principalement des macrodéfauts, appelés micropipes, formés de canaux où l'air peut pénétrer.

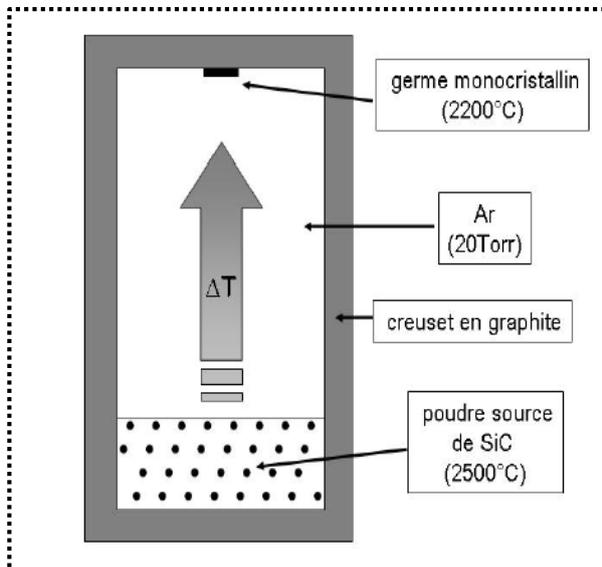


Figure II.8 : Méthode de lely modifiée : représentation schématique de procédé de croissance par sublimation sur germe de Tairov et Tsvetkov. Image de [Sadd 04]

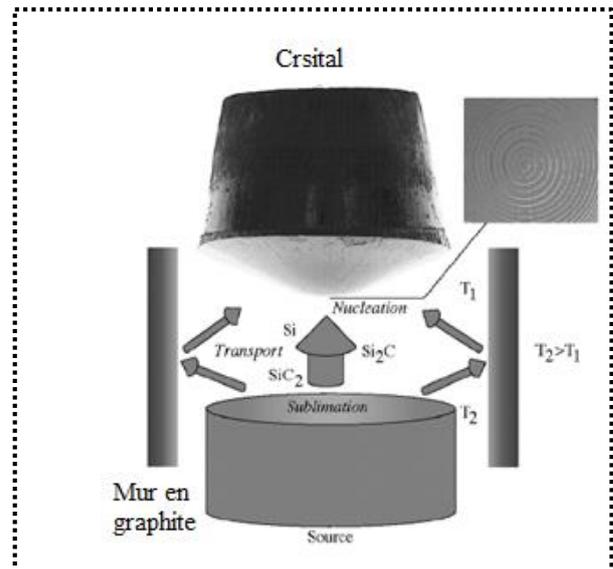


Figure II.9 : Principe de sublimation de carbure de silicium [Syva 99]

II.2.3. Couches minces

Le coût extrêmement élevé des substrats SiC obtenus par sublimation, ainsi que leur relative fragilité, font qu'il est plus judicieux de travailler sur couches minces. La meilleure alternative proposée actuellement est l'intégration sur substrat Si. Elle rencontre néanmoins bon nombre d'inconvénients, dus aux paramètres physiques des deux matériaux :

- différences des paramètres de maille,
- différence des coefficients de dilatation thermique.

Pour ce faire, l'épitaxie semble être la méthode la plus adaptée. Il s'agit de l'élaboration d'un dépôt d'épaisseur contrôlée sur un substrat de même nature (homoépitaxie) ou de nature différente (hétéroépitaxie) ayant l'orientation désirée. Cette méthode permet de mieux contrôler le dopage et de limiter la création de défauts de structure. En revanche, la vitesse d'élaboration chute à quelques $\mu\text{m/h}$. Divers procédés existent dont les principaux sont les suivant.

II.2.3.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt par CVD consiste à décomposer des gaz dans une enceinte et à faire réagir les constituants décomposés avec la surface d'un substrat. Dans le cas du dépôt de SiC, la température élevée du dépôt suffit à décomposer les gaz [Gaut 97, Conn 60]. Pour déposer le SiC, le précurseur gazeux utilisée est $\text{SiH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$, dilué dans l'hydrogène H_2 qui constitue le gaz porteur. Le silane et le propane contribuent, respectivement à l'apport de silicium et de carbone (gaz réactif).

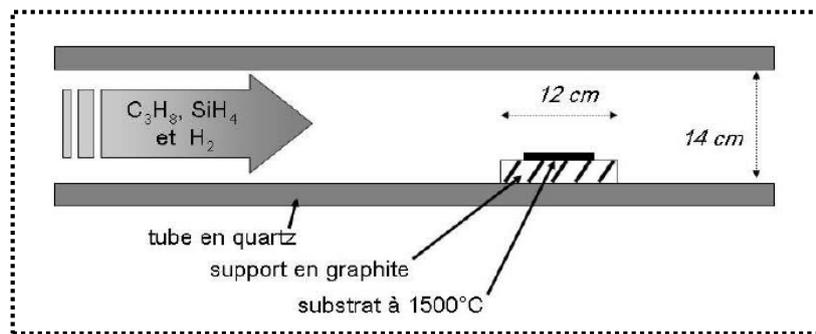


Figure II.10 : Schéma du réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [Cold 05]

II.2.3.2. Voie en phase liquide

Bien que le SiC ne puisse être en phase liquide à pression atmosphérique, on peut obtenir des solutions saturées grâce à des solvants comme le silicium ou certains métaux. Le contact du substrat de silicium, accompagnée d'une chute de température, entraîne la formation d'un dépôt de SiC à la surface du silicium. Le dopage s'obtient en introduisant le dopant soit directement dans le bain d'épitaxie, soit dilué dans un gaz dans la chambre de réaction. Cette technique permet d'atteindre des vitesses de croissances relativement élevées (plusieurs dizaines de $\mu\text{m}/\text{h}$) à basse température ($1500\text{-}1700^\circ\text{C}$). Des couches avec l'épaisseur variant de 0.1 à $5\mu\text{m}$ 4H-SiC ont été développées sur des substrats. En revanche, elle introduit une forte inhomogénéité aussi bien en volume qu'en surface et l'élimination des solvants n'est pas chose aisée.

II.2.3.3. Voie jet moléculaire (MBE)

Cette réaction a lieu sous ultra vide. Les précurseurs solides sont placés dans des creusets eux même placés dans des réceptacles munis d'une faible ouverture. Aussi, lorsque l'on chauffe les différents creusets, il en émane des vapeurs sous forme de jets moléculaires, dirigés vers le substrat cible. Certains éléments comme le carbone et le phosphore, difficile à

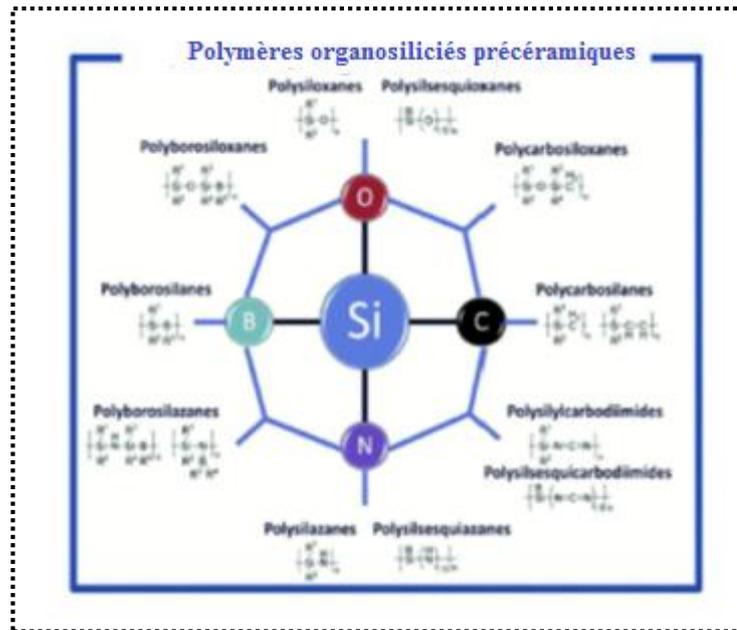
sublimier, font l'objet d'installations particulières comme la GS-MBE (Gaz source), ou la MO-MBE (Metal-Organic). La MBE présente l'avantage de pouvoir modifier facilement et précisément les débits gazeux. Aussi, on peut constater in-situ les modifications apportées grâce à l'ultra vide, aussi bien au niveau de la composition des couches (diffraction RHHED), que sur les vitesses de croissance (ellipsométrie...). Ces dernières, particulièrement basses quelques centaines de nm/h, permettent de contrôler la croissance quasiment à l'échelle de la couche atomique. De plus, les températures de dépôts sont extrêmement basses (entre 500 et 1000°C), comparées aux autres techniques. Toutefois, la mise en œuvre d'un tel procédé reste lourde, principalement à cause de l'ultravide et, si l'on ajoute les faibles vitesses de dépôt, il apparaît évident qu'une telle technique n'est pas adapté au monde industriel.

II.2.4. Voie PDCs

La voie PDCs (Polymer Derived Ceramics) propose une autre méthode de synthèse pour les céramiques de type carbure. En effet, avec le développement de la chimie des polymères au cours de ce dernier siècle. L'attention s'est portée sur l'utilisation de précurseurs polymériques pour synthétiser des matériaux céramiques et plus spécifiquement sur des précurseurs polymériques organosiliciés [Colo 10] (figure II.11). Les polycarbosilanes, avec leurs squelettes de silicium et de carbone. Présentent toutes les caractéristiques nécessaires pour former du SiC après pyrolyse.

C'est au début des années 1960 que l'élaboration de céramiques non-oxydes à partir de précurseurs moléculaires a été reportée par Ainger et Herbert [Aing 60] ainsi que par Chantrell et Propper [Prop 65]. A la même époque Fritz et Raabe avaient discuté de la dégradation thermique de polycarbosilanes sans pour autant identifier la formation de SiC [Frit 56]. La voie de synthèse du carbure de silicium par thermolyse de polycarbosilane fut, quant à elle, rapportée par Yajima et al [Yaji 78-1, Yaji 78-2] à la fin des années 1970.

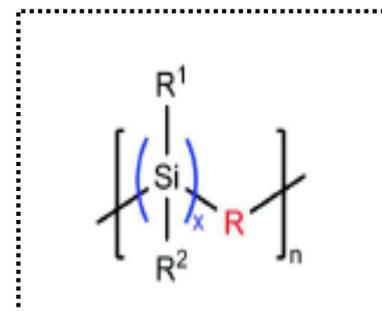
Figure II.11 : Principales catégories de Si-polymères utilisés comme précurseurs de céramiques [Colo 10]



L'enjeu était, dans un premier temps, la synthèse de polycarbosilane. Une méthode de synthèse consistant en un réarrangement thermique d'un poly (méthylsilane) a été présentée par Kumada et al [Shii 58] cette méthode est depuis sous le nom de 'réarrangement de Kumada'.

Dans le début des années 1990, de nombreuses publications ont été dédiées à la synthèse et à l'utilisation de poly (organo) carbosilanes pouvant être utilisés comme polymères précurseurs de SiC [Whit 91, Bour 91, Boui 91, Seyf 91]. Une formule chimique simplifiée des polycarbosilanes est donnée en figure II.12.

Figure II.12 : Formule générale et simplifiée d'un polycarbosilane avec R'= alkyle, alcyne...etc [Nard 15]



La plupart des polycarbosilanes ont en réalité des formules chimiques beaucoup plus complexes contenant à la fois des liaisons Si-C, Si-Si et C-C ; ils peuvent se présenter sous la forme de polymères, de polymères ramifiés ou encore de dendromères.

L'application la plus importante de ces polymères précurseurs, et dans le même temps les études les plus approfondies, se concentrent sur la synthèse de fibres de SiC [Ichi 00]. La

plupart des recherches en cours utilisent les polycarbosilanes car ils présentent généralement de très hauts rendements céramiques.

Les céramiques obtenues par pyrolyse de polymères précurseurs peuvent être amorphes jusqu'à des températures de 1000 à 1800°C, la cristallisation étant fortement dépendante de la structure moléculaire et de la composition du précurseur. Cependant, l'étape de cristallisation est généralement observée à partir 1000°C. Le mécanisme de cristallisation est cristallin dans le volume [Kurt 98, Grub 10]. L'évolution de la microstructure durant la cristallisation du SiC amorphe est admise en quatre étapes distinctes : durant le traitement thermique

- i) la totalité du matériau subit une séparation de phase conduisant à une phase 'carbones libres'.
- ii) Cette phase subit par la suite une graphitisation.
- iii) La formation locale de nano-cristaux se produit avec l'augmentation de la température et
- iv) la croissance de ces cristaux se poursuit.

La spectroscopie Raman est une méthode très appropriée pour observer l'évolution structurale de la phase carbone libre dans la céramique [Ferr 00, Goua 01]. La figure II.13 présente des spectres Raman de céramiques SiC durant l'étape de cristallisation thermique.

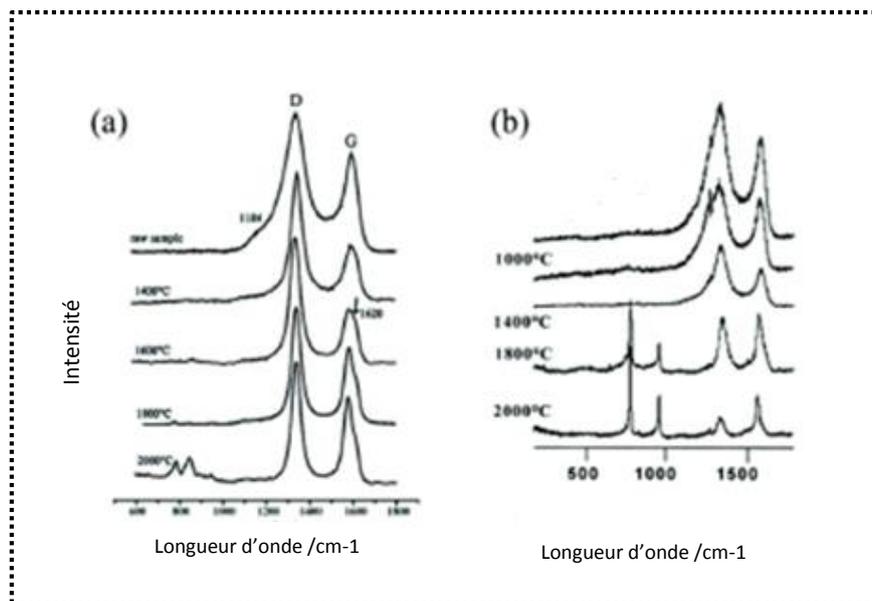


Figure II.13 : Spectres Raman ($\lambda = 532 \text{ nm}$)
(a) d'un polycarbosilane [Yan 10] et
(b) de fibres SiC commerciales à différentes température de pyrolyse sous atmosphère inerte [Goud 01]

Les bandes majeurs de ces spectres sont les bandes D et G à approximativement 1350 et 1580 cm^{-1} . Ces deux bandes correspondent au carbone libre. Les bandes de résonance se présentant entre 700 et 1000 cm^{-1} sont attribuées au SiC. L'efficacité Raman sur les espèces carbonées est beaucoup plus importante que celle sur le SiC. C'est pourquoi nous n'observons

que très peu les bandes caractéristiques du SiC en-dessous d'une température de pyrolyse de 1500°C. Cependant, elles sont observables lorsque le SiC est dans un état de cristallinité importante et donc obtenu à des températures supérieures à 1500°C. ainsi nous ne pouvons tirer aucune conclusion quant à la teneur en carbone de ces céramiques grâce aux spectres Raman [Nard 15].

Il est intéressant de noter que dans certains cas de leurs études, les céramiques partiellement cristallisées présentent des zones plus concentrées en carbone. Dans d'autres cas, elles présentent des phases de carbones libres purs. Des couches graphitiques monoatomiques y sont également exposées. Ainsi, par analogies avec cette études, nous pouvons très bien envisager des zones enrichies en carbone lors du traitement thermique dans le cas des polycarbosilanes. Ce sont ces zones qui sont mises en évidence par la spectroscopie Raman (Figure II.13).

Outre les problématiques de cristallisation, les polycarbosilanes semblent néanmoins être de bons candidats pour la synthèse de carbure de silicium poreux et/ou mésoporeux grâce aux méthodes utilisant des templates sacrificiels [Nard 15].

Plusieurs études ont élaborées des carbures de silicium poreux et/ ou mésoporeux en utilisant la méthode 'PDCs'. On a deux exemples de méthode templating qui utilise le PDCs. Les deux méthodes utilisées sont de soft et hard templating.

Pour la méthode de Hard Templating, l'approche de cette méthode se concentre sur les templates solides. Plusieurs études synthétisées le SiC par cette méthode, les premières études se sont portées sur la synthèse de SiC par réduction carbothermique dans des templates poreux les travaux de Ledoux et al concentre sur la synthèse de SiC poreux par réaction entre des carbones poreux et du SiO gazeux [Kell 99, Nhut 02]. Par le même procédé, Vix-Guterl et al ont synthétisé des tubes de SiC par pyrolyse de fibres de carbones imprégnées par un précurseur de silice.

Le travail de parmentier et al, a amené à réaliser la réplique d'une silice mésoporeuse préalablement imprégnée par chemical vapor infiltration avec du pyrolène comme source de carbone. Après réduction carbothermique et dissolution du template, le SiC obtenu présente une surface spécifique de l'ordre de $120\text{m}^2\text{g}^{-1}$ et une morphologie similaire au template de départ [Parm 02].

Lorsque la voie de synthèse du SiC est la méthode PDCs, l'approche Hard Templating est communément appelée nanomoulage. En effet, elle peut être considérée comme un procédé de moulage, le template solide jouant strictement le rôle de moule dans lequel le polymère

précurseur est converti en SiC. Cette méthode conduit à un produit final qui est la réplique inverse du template de départ. Si le template présente une périodicité de structure, cette périodicité est reproduite dans la céramique finale.

Pour la méthode de Soft Templating, comme l'approche de Hard Templating, où des solides rigides (principalement des oxydes et des carbones) sont utilisées comme template, l'approche Soft Templating (STA) peut également être utilisée pour introduire une porosité définie à une céramique de types SiC. Elle nécessite cependant un ajustement sophistiqué entre la structure du template moléculaire et le précurseur de SiC. La porosité est ainsi contrôlée par l'utilisation d'un agent directeur de structure qui, par ces propriétés d'auto-assemblage et son organisation supramoléculaire, joue le rôle de template. Les interactions mises en jeu dans cette approche sont généralement des interactions faibles et non-covalentes.

II.3. Applications du SiC

Les applications du carbure de silicium sont nombreuses et s'inscrivent pour l'essentiel dans deux grands domaines qui sont la microélectronique et l'électronucléaire.

II.3.1. Filière de la microélectronique

Le carbure de silicium est un semi-conducteur d'avenir pour des applications en microélectronique. Mais pour l'heure, le marché des composants électroniques est dominé, de manière hégémonique, par le silicium. Les qualités exceptionnelles de ce matériau et de son oxyde, la silice (SiO₂), associées à un effort industriel gigantesque sur la technologie silicium et les composants, lui ont permis de couvrir la quasi-totalité des besoins en composants électroniques. Le carbure de silicium est le seul semi-conducteur à grand gap ayant le dioxyde de silicium (SiO₂) pour oxyde natif, similairement au silicium. Or, dans tous les dispositifs réalisés jusqu'à aujourd'hui, c'est le SiO₂ qui sert d'isolant, sans doute à cause de la formation aisée de cet oxyde.

II.3.2. Filière de l'électronucléaire

Le carbure de silicium est un matériau de choix pour une implication dans les réacteurs nucléaires du futur. Exposons, tout d'abord, les différents concepts de la Génération IV avant d'explicitier le rôle précis auquel SiC sont destinés.

II.3.2.1. Réacteurs de quatrième génération

Fondé à l'initiative du département américain de l'Energie (DoE), le forum international Génération IV est une commission de réflexion et de recherche qui compte dix pays membres auxquels s'est jointe la Commission européenne (6 : Afrique du Sud, Argentine, Brésil, Canada, Corée du Nord, Etats-Unis, France, Japon, Royaume-Uni, Suisse). Son objectif est d'explorer l'avenir possible de la filière électronucléaire à l'horizon 2030. Les premiers travaux de ce forum ont permis de sélectionner, parmi d'abondantes pistes technologiques, 6 systèmes répondant au cahier des charges imposé en termes de durabilité, d'économie, de sûreté et de sécurité.

II.3.2.2. Réacteurs à caloporteur gazeux à haute température (GFR et VHTR)

Selon le rapport parlementaire de C. Bataille [Bata 03] intitulé La durée de vie des centrales nucléaires et les nouveaux type de réacteurs, datant de 2003, parmi les 6 systèmes réacteurs combustibles sélectionnés par le forum Génération IV, le projet de réacteur à très haute température refroidi à l'hélium VHTR (Very High Temperature Reactor), d'une puissance de 600 MWe, est probablement celui dont l'avenir est le plus certain en raison de ses applications potentiellement nombreuses. Le VHTR s'en distingue par une température nominale largement supérieure puisque la température du gaz caloporteur devrait atteindre 1000 à 1200 °C contre 800 à 850°C pour le premier. Le choix du matériau combustible dans les VHTR n'est pas encore arrêté, même si les carbures ou oxycarbures d'uranium semblent aujourd'hui les mieux placés. Le grand atout du VHTR par rapport aux autres concepts de la Génération IV est qu'il permettrait de produire à la fois de l'électricité et de l'hydrogène. Le VHTR devrait utiliser l'hélium comme réfrigérant, la température du gaz en sortie de cuve du réacteur atteignant 1000 à 1200°C. Un objectif du VHTR est qu'il puisse brûler son combustible avec une efficacité beaucoup plus élevée que les réacteurs actuels. Pour la production d'électricité, les rendements pourraient être supérieurs à 50 %, soit bien meilleurs que les 33 % des réacteurs REP actuels. Les coûts de production devraient alors être tout à fait compétitifs. Cependant, la température de fonctionnement élevée du VHTR pose un certain nombre de problèmes parmi lesquels le comportement des matériaux choisis pour le confinement de la matière fissile et le cœur du réacteur qui ne sont pas encore résolus. L'effort de recherche français devrait dès lors se concentrer, dans les années à venir, sur deux autres réacteurs sélectionnés par le forum Génération IV avec un objectif double de réaliser une économie des ressources naturelles et de réduire la production des déchets. Il s'agit de réacteurs à neutrons

rapides : le GFR et le SFR. De même que le VHTR, le GFR est un réacteur à caloporteur gaz (probablement hélium), mais sa température de fonctionnement est plus faible (850 à 950 °C). L'avantage du réacteur GFR à neutrons rapides est non seulement de brûler de l'uranium, mais aussi d'incinérer du plutonium et des mélanges de plutonium avec certains actinides mineurs. Dans le plan de développement du GFR, des tests sont prévus aux environs de 2017 sur un REDT (Réacteur d'Etude et de Développement Technologique). Si l'étape GFR/SFR est franchie avec succès, la recherche et développement française pourrait s'orienter vers l'objectif final du développement du VHTR dès lors que des matériaux dont le comportement est satisfaisant à très haute température auront été choisis et élaborés.

I.3.2.3. Confinement de la matière fissile

Le problème technologique majeur à résoudre avant la mise en service de réacteurs à caloporteur gaz est la mise au point de matériaux capables de résister à de hautes températures. Le combustible des réacteurs à caloporteur gaz (GFR et VHTR) pourrait présenter la même configuration que celui des réacteurs à haute température déjà testés avec un conditionnement sous la forme de billes millimétriques agglomérées sous la forme de cylindres insérés ensuite dans les éléments combustibles. Pour les deux types de réacteurs à caloporteur gaz (GFR et VHTR), un tronc commun de recherche et développement s'attache à trouver les matériaux adaptés et à développer les systèmes utilisables à haute température tels que celui des billes millimétriques. Ces dernières, de 0,5 mm de diamètre, présentent plusieurs avantages encore plus appréciables avec les très hautes températures. Chaque particule contient une quantité très réduite de combustible. Leur revêtement comprend une couche pour absorber les gaz des produits de fission mais aussi une barrière résistante assurant leur confinement ainsi que celui des actinides mineurs. Cette forme de conditionnement qui constitue pour l'heure un modèle parmi tant d'autres a déjà été testée avec succès dans d'autres types de réacteurs. D'autres structures pourraient éventuellement être utilisées pour confiner le combustible afin de l'extraire plus aisément de sa matrice après utilisation en réacteur. Une structure en nids d'abeille, à base de composite SiC/SiC, est ainsi envisagée. Les choix du SiC pour jouer le rôle de barrière isolante se base sur les nombreux atouts de ce matériau :

- Une grande dureté,
- Une très haute conductivité thermique, qui devrait permettre de maintenir une température de fonctionnement du combustible assez basse,
- Une température de fusion élevée (environ 2973 K),

- Une bonne stabilité chimique et notamment une bonne résistance à l'oxydation dans l'air,
- Pas de changement de phase problématique,
- Une faible absorption des neutrons. SiSiC devrait convenir pour les réacteurs de type GFR, son comportement mécanique à haute température pourrait constituer un obstacle à son éventuelle utilisation dans les VHTR. Les propriétés des composés TiC, TiN et surtout ZrC semblent mieux convenir pour ce type de réacteur, mais ils sont peu connus dans le milieu nucléaire et leur fabrication n'est pas simple.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Aing 60] : F. Ainger, J.M.Herber, the preparation of phosphorus Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids. In *Specila Ceramic*. P. Popper : New York, (1960) pp. 168.

[Aude 06] : A. Auden, effets d'irradiation et diffusion des produits de fission (césium et iode) dans le carbure de silicium, Thèse de doctorat à l'université de CAEN spécialité : milieux denses matériaux et composants. V39, 7 (2006) pp. 180.

[Bata 03] : C. Bataille, C.Birraux, la durée de vie des centrales nucléaires et les nouveaux types de réacteurs, Sénat - consultable sur les sites Internet AN et Sénat. Assemblée national - n°290, Rapport n°832, Mai (2003) pp. 1-8.

[Boui 91] : E. Bouillon, R. Pailler, R. Naslain, E. Bacque, J.P Pillot, M. Birot, J. Dunogues, P.V Huong, New poly (carbosilane) Models. 5. Pyrolysis of a Series of Functional Poly (carbosilanes), *Chem. Mater.* 3(2), (1991) pp. 356-367.

[Boui 97] : J. Bouix, M.P.Berthet, F.Bosselet et al, Surfaces and interfaces of advanced materials, *Journal de physique*, vol 7, n°6, (1997) pp. 191- 205.

[Bour 91] : B. Bourty, R.J.P Corriu, W.E Douglas, Poly (carbosilane) Precursors of Silicon Carbide: The Effect of Cross-Linking on Ceramic Residue, *Chem. Mater.*3(3), (1991) pp. 487-489.

[Boza 97] : M. J. Bozack, Surface studies on SiC as related to contacts, *Phys. Stat. Sol. B*, 202 (1997) pp. 549.

[Chit 69] : R.C. Chittick, J.H.Alexander,andH.S.Streling, The preparation and properties of amorphous silicon, *J.Electrochem.Soc.*116.77 (1969) pp. 77-81.

[Cold 05] : H. Colder, A. R. Rizk, M. Morales, P. Marie, and J. Vicens, Influence of substrate temperature on growth of nanocrystalline silicon carbide by reactive magnetron sputtering, *journal of applied physics*, 98, 024313 (2005) pp. 1-11.

[Colo 10] : P. Colombo, G.Mera, R.Riedel, G.Soraru, Polymer –Derived Ceramics: 40 years of Research and Innovation in advanced Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*93, (2010) pp. 1805.

[Conn 60] : J. R. O'Connor and J. Smiltens, (D.R. Hamilton) in *Silicon carbide: A High Temperature Semiconductor*, Edited by J. R. O'Connor and J. Smiltens. Proceedings of the Conference on Silicon Carbide, Boston, Massachusetts, N° 2285472, (1960) pp. 453.

[Ferr 00] : A. C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon, Phys. Rev. B, 61 (20), (2000) pp. 14095-14107.

[Fris 88] : B. Frisch, W. R. Thiele, R. Drumm, B. Munnich, Mécanisme d'oxydation du carbure de silicium dans le domaine de température de 300 à 1300°C (fr) On the oxidation mechanisms of silicon carbide in the 300°C to 1300°C temperature range, Ceramic Forum International, vol. 65, num. 8-9, (1988) pp. 277-284.

[Frit 56] : G. Frit, B. Raabe, Bildung Silicium organischer Verbindungen, Die Thermische Zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Z. für Anorg. Allg. Chem. 286 (3-4), (1956) pp. 149-167.

[Gaut 97] : J. P. Gauthier, Etude de la résolution en profondeur lors de l'analyse par Spectrométrie de Masse dans le Silicium, mise au point d'une procédure de déconvolution et applications, Thèse Doctorale, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1997) pp. 231.

[Goud 01] : G. Gouadec, P. Colombeau, Non-Destructive Mechanical Characterization of SiC Fibers by Raman Spectroscopy. J. Eur. Ceram. Soc., 9(21), (2001) pp. 1249-1259.

[Grub 10] : W. Gruber, H. Najafabadi, U. Geckle, M. Bruns, H. Schmidt, Crystallisation of Magnetron Sputtered Amorphous $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ Films ($x=1/3$) Studied by Grazing Incidence X-Ray Diffractometry Philos. Mag. 90 (29) (2010) pp. 3855-3865.

[Ichi 00] : H. Ichikawa, H. Ishikawa, Silicon Carbide Fibers (Organometallic Pyrolysis) In Comprehensive Composite Materials, A. Kelly, C. Zweben and T.W. Chow, Fiber Reinforcements and General theory of composites; Elsevier; Amsterdam, V1 (2000) pp. 107-145.

[Ivan 92] : P.A. Ivanov, V.E. Chelnokov, Recent developments in SiC single-crystal electronics Semicond. Sci. Tech., V7 N°7 (1992) pp. 863-880.

[Joyc 93] : G.C. Joyce, D.T.J. Hurle et Q.Q.A.E. Vaughan, Novel Development of the weighing Method for Automatic Czochralski Crystal Growth of Semiconductors, Journal of Crystal Growth, V 132, Issues 1-2, (1993) pp. 1-19.

[Kell 99] : N. Keller, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, C. Estoune, G. Ehrer, Preparation and Characterization of SiC Microtubes, Appl. Catal. Gen., 187 (2), (1999) pp. 255-268.

[Koue 02] : A.E. Koue, Caractérisation électriques et physicochimiques des oxydes sur carbure de silicium : application à une technologie MOSFET, thèse de doctorat à l'institut national des sciences appliquées de Lyon (2002) pp. 1-230.

[Kurt 98] : D. Kurtenbach, H-P Martin, E. Muller, G. Roewer, A. Hoell, Crystallization of Polymer Derived Silicon Carbide Materials, J. Eur. Ceram. Soc. 18, 13 (1998) pp. 1885-1891.

[Lely 55] : U. A. Lely, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, vol. 32, (1955) pp. 229-236.

[Nguy 06] : P. Nguyen, Optimisation du catalyseur supporté sur β -SiC pour la réaction d'oxydation directe de l' H_2S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie, thèse de doctorat à l'université Louis Pasteur Strasbourg I : (2006) pp. 1-212.

[Nhut 02] : J.M. Nhut, R. Vieira, L. Pesant, J-P. Tessonier, N. Keller, G. Ehret, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, Synthesis and Catalytic Uses of Carbon and Silicon Carbide Nanostructures, Catal. Today, 76, 1 (2002) pp. 11-32.

[Parm 02] : J. Parmentier, J. Patarin, J. Dentzer, C. Vix-Guterl, Formation of SiC via Carbothermal Reduction of a Carbon-Containing Mesoporous MCM-48 Silica phase: A New Route to Produce High Surface Area SiC. Ceram. Int. 28, 1 (2002) pp. 1-7.

[Pers 97] : C. Persson and U. Linderfelt. Relativistic band structure calculation of cubic and hexagonal SiC polytypes. J. Appl. Phys, 82 (1997) pp. 11.

[Pesa 05] : L. Pesant, Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur diesel, thèse de doctorat à l'université Louis Pasteur de Strasbourg. (2005), pp 1- 178.

[Prop 65] : P.G. Popper, Inorganic Polymer and Ceramics. In special Ceramics, P. Popper : New York, (1965) pp. 87.

[Sadd 04] : S. E. Sadow, A.K. Agarwal, Advances in Silicon Carbide Processing and Applications, Éd. Artech House, ISBN: 9781580537407, (2004) pp. 236.

[Seyf 91] : D. Seyferth, H. Lang, Preparation of Preceramic Polymers via the Metalation of Poly (dimethylsilane) Organometallics, 10,3, (1991) pp. 551-558.

[Shii 58] : K. Shiina, M. Kumada, Notes –Thermal Rearrangement of Hexamethyldisilane to Trimethyl (dimethylsilylmethyl) silane; J. Org.Chem. 23, 1(1958) pp. 139-139.

[Schl 84] : J. Schlichting, G. Kirschstein, D. Koschel, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Silicon Carbide, Volume B2 syst. Number 15. Springer-Verlag, (1984) pp. 314.

[Syva 99] : M. Syväjärvi, High growth rate epitaxy of SiC: growth process and structural quality, PhD thesis, Linköping University Sweden (1999) pp. 197.

[Szem 81] : M. Sze, Physics of semiconductor Devices, Édité par John Wiley and Sons, International 2 Revised édition (1981) pp. 880.

[Tair 78] :Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, Investigations of growth processes of ingots of silicon carbide single crystal, J. Cryst. Growth, 43 (1978) pp. 209.

[Nard 15] : T. Nardin, Elaboration de carbone de silicium poreux et mésoporeux par voie Moléculaire, thèse de doctorat, université de Montpellier.(2015) pp. 165.

[Whit 91] : C K. Whitmarsh, L.V. Interrante, Synthesis and Structure of a Highly Branched Polycarbosilane Derived from (chlormethyl) trichlorosilane. Organo metallics, 10, 5 (1991) pp. 1336- 1334.

[Winé 04] : G. Winé, Synthèse de zéolithe BETA sur du β -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de friedel-Crafts. Thèse de doctorat à l'université Louis pasteur de Strasbourg (2004) pp. 158.

[Yaji 78-1] : S. Yajima, Y.Hasegawa, J. Hayatshi, M.Imura, Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength and High Young's Modulus. J. Mater. Sci., 13 (12), (1978) pp. 2569-2576.

[Yaji 78-2] : S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, and I. Matsuzawa, Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fibre Using an Organosilicon Polymer Precursor,Nature London, 273, (1978) pp. 525-527.

[Yan 10] : M. Yan, W. Song, C .Zhao-hui, Raman spectroscopy studies of High temperature Evolution of the free carbon phase in polycarbosilane Derived Ceramics. Ceram.Inter. 36(8) (2010) pp. 2455-2459

CHAPITRE III :

***Carbure de silicium à partir du
kaolin***

Introduction

Le kaolin calciné, appelé communément chamotte, est formé principalement de mullite et de cristobalite. Les impuretés contenues dans cette chamotte entrent en substitution dans la mullite telles $3(\text{Al, Mg, Ti})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ou se combinent dans la cristobalite comme des impuretés dans un verre. A haute température, la mullite atteint sa formule stœchiométrique et les impuretés se combinent avec la silice, cristobalite transformée en amorphe, pour former une silice complexe. Il semble donc, que les impuretés agissent à haute températures comme des fondants. En conclusion, les impuretés activent la mullitisation à basse température et l'amorphisation de la cristobalite à haute température. Dans notre travail, nous allons bénéficier de la composition de la chamotte pour amorcer des réactions entre la silice et d'autres ajouts pour former des composés désirés [Deks 07].

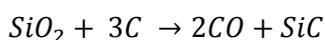
L'ajout du carbone au kaolin ou à la chamotte remonte aux années quarante par la réduction thermique des argiles par Kohlmeyer et al. [Kohl 49]. Dans le but d'élaborer du carbure de silicium, les études ont été orientées vers les quartzs et minéraux siliceux jusqu'au début des années quatre-vingt. La tentative de réduction thermique sous atmosphère contrôlée du kaolin a été reprise par d'autres chercheurs soit pour :

- l'élaboration du SiAlON ou oxynitride de silicium sous atmosphère ou flux de nitrogène [Kool 92, Sero 95, Dubo 95, Gilb 98, Suvo 02, Çali 14],
- l'élaboration du carbure de silicium sous atmosphère carbonique [Bech 80, Pand 99, Amro 01, Xu1 16].

Quoique les travaux n'aient jamais cessé en matière d'élaboration de matériaux spécifiques, les travaux sur la carbothermie du kaolin voient une bibliographie maigre et peu consultée. Il est bien entendu que les réactions qui contrôlent la formation du carbure de silicium sont les mêmes, cependant les techniques et les conditions de leurs amorçages diffèrent d'un chercheur à un autre. Dans ce qui suit, nous présentons quelques voies utilisées pour la formation du carbure de silicium à partir du kaolin.

III.1. Réduction Carbothermique

La réaction carbothermique simplifiée globale peut s'écrire :



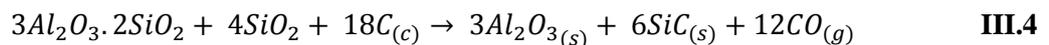
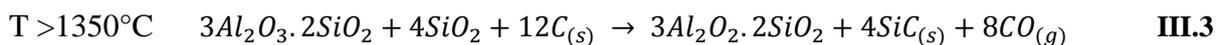
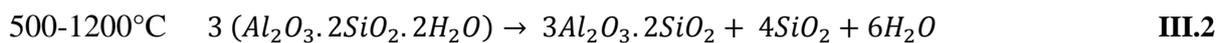
III.1

Mais pratiquement, la clé de la réduction carbothermique du kaolin, ou tout composé aluminosilicaté, est la formation du monoxyde de silicium SiO gazeux. Celle-ci est la première

étape du processus de frittage en vue de la synthèse du carbure de silicium. Donc, selon les divers auteurs ayant travaillé sur différents mélanges ou contribué à la formation du carbure de silicium, le frittage du mélange de la chamotte (kaolin calciné ou mullite + SiO₂) et le carbone se déroule en plusieurs étapes :

- réduction de la silice et formation du monoxyde de silicium gazeux,
- réduction du monoxyde de silicium gazeux et formation du silicium élémentaire,
- réaction du silicium avec le carbone pour former le carbure de silicium.

Il est bien entendu que ces étapes ne peuvent avoir lieu qu'en présence du carbone en excès. La complexité du frittage réside dans le bilan thermochimique des réactions, étant donné que ces étapes ne soient pas totalement divisibles. Les réactions globales du kaolin avec le carbone sont données comme suit [Fagu 01, Deks 07, Amro 00] :



III.2. Techniques de réductions carbothermiques

Dans ce qui suit, nous évoquons les différences qu'apporte chaque technique quant à la formation du carbure de silicium à partir du kaolin.

III.2.1. Réduction Carbothermique Conventiennelle (CCR)

Cette technique est basée sur le malaxage du kaolin ou toute autre argile avec le carbone, sous une forme donnée (généralement de surface spécifique importante), dans un rapport bien défini, allant de 1.1 à 5.5 la teneur en SiO₂, nécessaire à l'accomplissement de la réaction. Les échantillons mis en formes sont scellés et introduits dans un four à éléments chauffants conventionnel. Les échantillons sont placés, enterrés, dans une enceinte bourrée de carbone, noir de carbone, graphite, coke ou toute autre forme, qui servira de source supplémentaire de carbone (Figure III.1). Le frittage du mélange s'effectue au-dessus de 1300°C pendant de longues durées [Bech 80, Fagu 01, Han 05, Min 17]. La figure III.2 illustre les mécanismes de réduction de la silice et de germination du SiC.

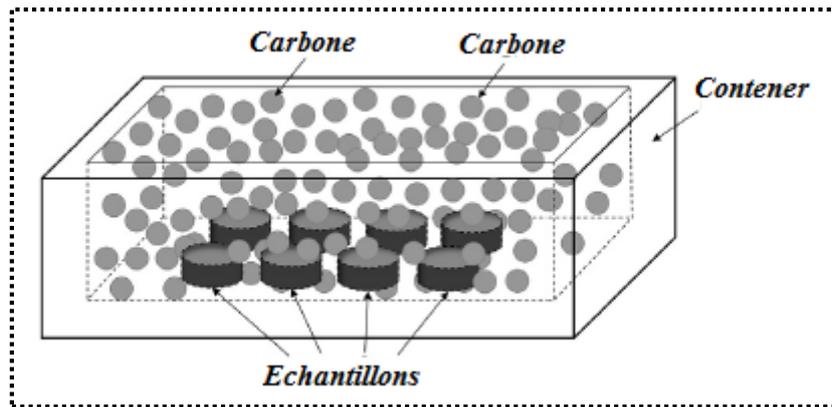


Figure III.1 : Représentation des échantillons au cours du frittage [Xu2 16]

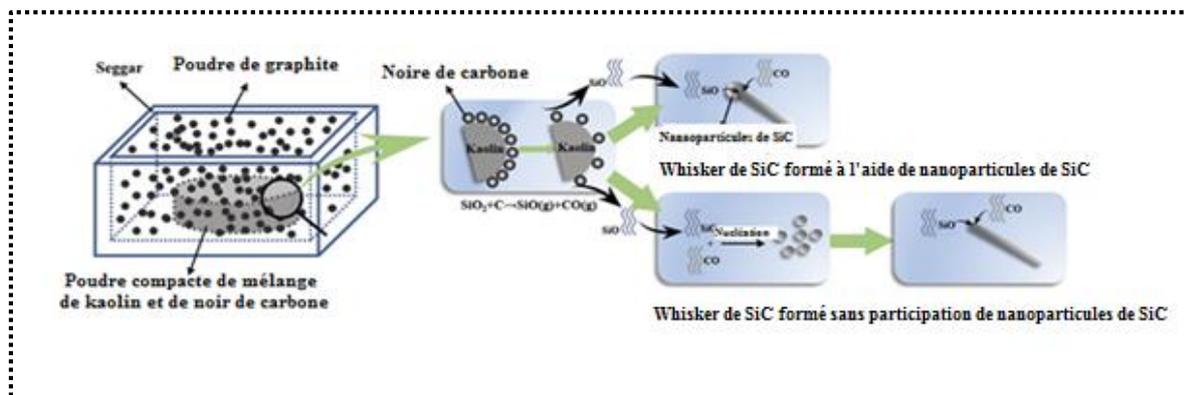


Figure III.2 : Représentation schématique de la germination et croissance du SiC dans le mélange kaolin carbone [Lao 20]

III.2.2. Réduction carbothermique sous atmosphère contrôlée

Cette technique ressemble à la technique CCR précédente, cependant la réaction se déroule sous une atmosphère contrôlée ou un flux de gaz inerte. Les gaz utilisés sont fréquemment de l'argon ou l'azote [Fala 02, Mazz 93, Mato 07]. Une autre forme de cette technique consiste à enrichir le mélange kaolin carbone par un flux de monoxyde de carbone pour réduire la silice. On trouve aussi des atmosphères combinées de carbone et d'azote. On parle de carbonituration. Cette forme d'atmosphère est utilisée dans le but de former le SiAlON et/ou le carbure de silicium, en jouant sur la proportion entre les deux gaz [Amro 00, Mazz 93, Fagu 14, Xu 20].

III.2.3. Réduction carbothermique assistée

Basant sur la même technique, différents auteurs ont joué sur l'ajout de composés ou d'éléments afin de renforcer ou activer la réaction carbothermique. De cette façon, on passe du système binaire aluminosilicate – carbone à un système ternaire aluminosilicate – M – carbone, où M est un métal ou un composé d'ajout. Le métal d'ajout peut être de l'aluminium, le silicium,

le fer ou le cobalt en poudre [Amro 00, Xu2 16, Lao 18, Lao 17]. Pour les composés, on trouve dans la bibliographie l'ajout de la silice, l'alumine, l'oxyde de fer Fe₂O₃, des terres rares Y₂O₃, Sn₂O₃, ou même du carbure de silicium comme précurseur [Amro 00, Lao 19, Bech 80, Xu2 16, Xu 20].

Dans la série des réactions ci-dessous, l'élément d'ajout s'introduit généralement au niveau de la réaction (III.6) et (III.7) pour enrichir l'élément réactif (Figure III.3). Pour les composés, ils agissent comme des catalyseurs ou précurseurs.

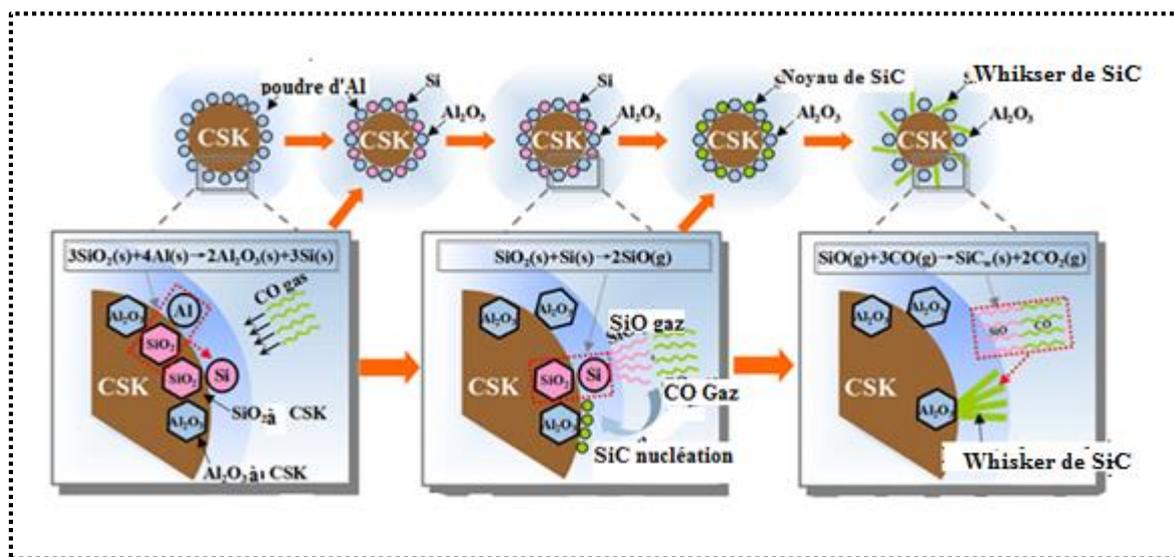
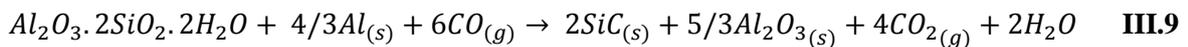
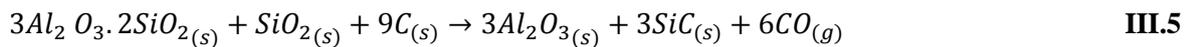


Figure III.3 : Illustration de la réduction carbothermique assistée par l'aluminium [Xu1 16]

III.2.4. Réduction carbothermique assistée par techniques de chauffage

Les techniques de chauffage ont un grand intérêt sur l'apport énergétique au cours du frittage des céramiques. Ces technique exploite, en plus d'une source conventionnelle de chaleur, une source accessoire : enduction, micro-onde, frittage éclairé (SPS) ou pression à chaud (HP) [Penu 90]. Le chauffage est assuré par la combinaison de deux acteurs d'élaboration :

- micro-onde : combinaison d'une agitation thermique et une agitation moléculaire,
- HP : combinaison de la pression de mise en forme et de la température de chauffage.

Le chauffage par micro-onde a l'avantage d'atteindre des températures élevées en une durée très courte [Kozu 91, Dai 97, Oghb 10, Kuan 11]. La figure III.4 donne un exemple de réduction carbothermique assistée par micro-onde (procédé MWCR). Le mécanisme de chauffage en vue de la synthèse du carbure de silicium est donné par la figure III.5 [Kuan 11]. Fagury-neto et al [Fagu 14] ont couplé la carbonituration avec un chauffage au micro-onde.

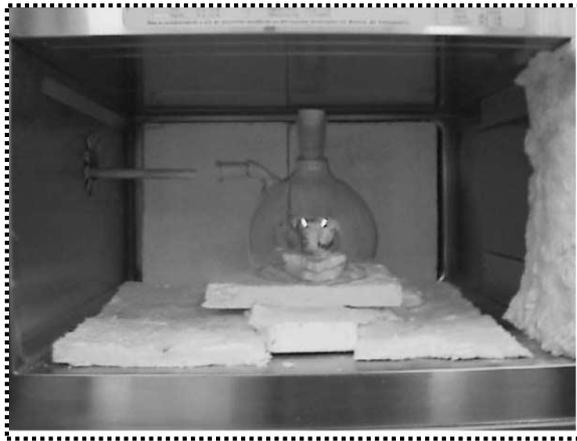


Figure III.4 : Four à micro-ondes et la chambre de verre utilisée pour créer l'atmosphère nécessaire [Fagu 01]

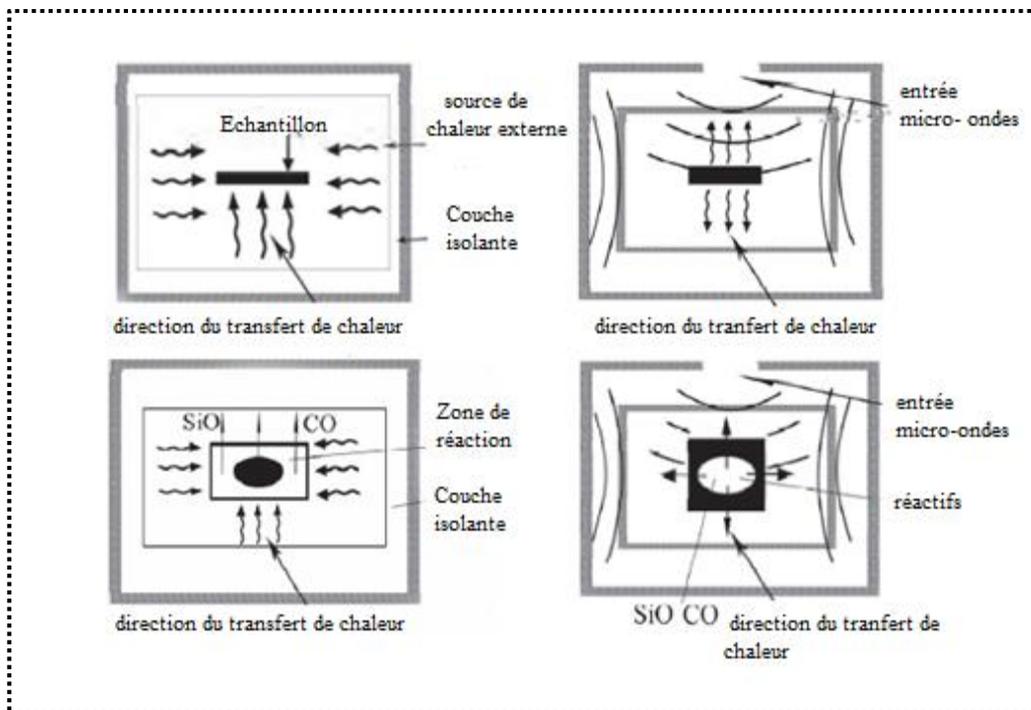


Figure III.5 : Mécanisme de chauffage conventionnel (gauche) et micro-onde (droite) [Kuan 11]

III.2.5. Réduction carbothermique sous vide

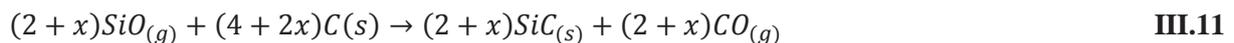
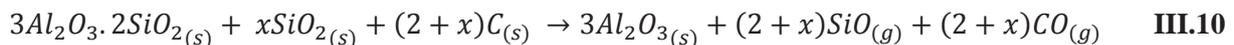
Différents travaux sur la carbothermie ont été effectués sous vide [Haas 69, Khal 70, Khal 72]. Cependant, cette technique est très onéreuse à l'échelle industrielle. Elle a cédé le terrain pour la carbothermie sous atmosphère contrôlée ou les techniques ci-dessus.

III.3. Etude des mécanismes de réaction

Nous avons illustré des représentations des schémas de carbothermie non assistée (Figure III.2) et assistée en poudre aluminium (Figure III.3). En fait, quoique tous les auteurs proposent une carbothermie basée sur la formation du monoxyde de silicium gazeux, plusieurs mécanismes ont été proposés.

Bechtold et al [Bech 80] montrent que la carbothermie du kaolin suit une réaction solide - solide à travers CO et SiO gazeux intermédiaires sous les conditions de mélange compacte de poudres fines, de carbone source et une température dépassant 1500°C. Ce mécanisme peut se transformer en vapeur liquide solide (VLS) sous l'effet des impuretés de fer, chrome et cobalt qui forment avec SiO des siliciures même en dessous de 1400°C. L'excès de carbone conduit aussi à un mélange intime des composés avec une surface spécifique importante contribuent à une réaction de type gaz solide.

Ils établissent la série de réactions suivantes qui composent la carbothermie :



et propose le schéma de séparation de l'alumine et le carbure de silicium de la figure III.6.

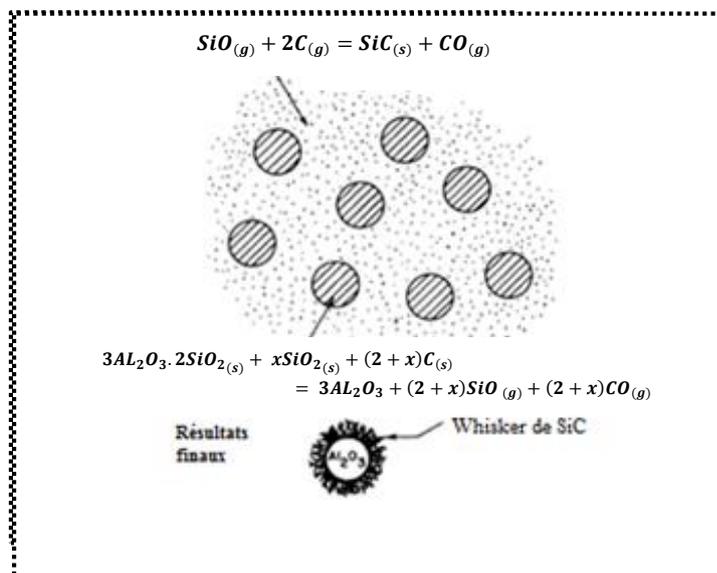


Figure III.6 : Schéma de configuration de SiC avec Al_2O_3 dans le kaolin [Bech 80]

Bechtold et al. [Bech 80] trouvent de gros particules ayant réagi de manière incomplète formées de deux zones distinctes ; une zone centrale plus sombre complètement entourée par une zone plus claire. Ils montrent par XRD que la zone extérieure était principalement Al_2O_3 avec de petits pourcentages de mullite et de SiC , alors que la zone intérieure était principalement de mullite avec un petit pourcentage d' Al_2O_3 et beaucoup plus de SiC que dans la zone extérieure. La réaction semble donc se dérouler des bords extérieurs de la pastille vers l'intérieur. Les gaz CO et SiO doivent se diffuser hors de la pastille. Un excès de carbone mélangé à de l'argile permet à de plus grandes quantités de ce gaz SiO de réagir à l'intérieur de la pastille.

Falamaki et al. [Fala 02] proposent un mécanisme diffusionnel entre l'intérieur et l'extérieur du comprimé (Figure III.7). Deux acteurs diffusionnels agissent en série ;

- Diffusion de CO du noyau interne ayant réagi vers la surface externe de la pastille,
- Diffusion du gaz de la surface externe vers l'intérieur de la pastille.

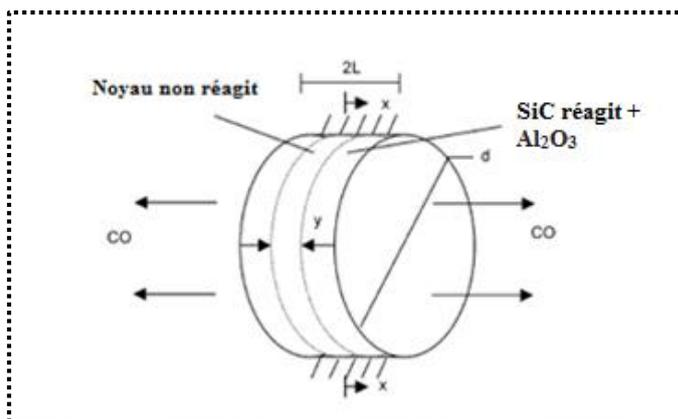
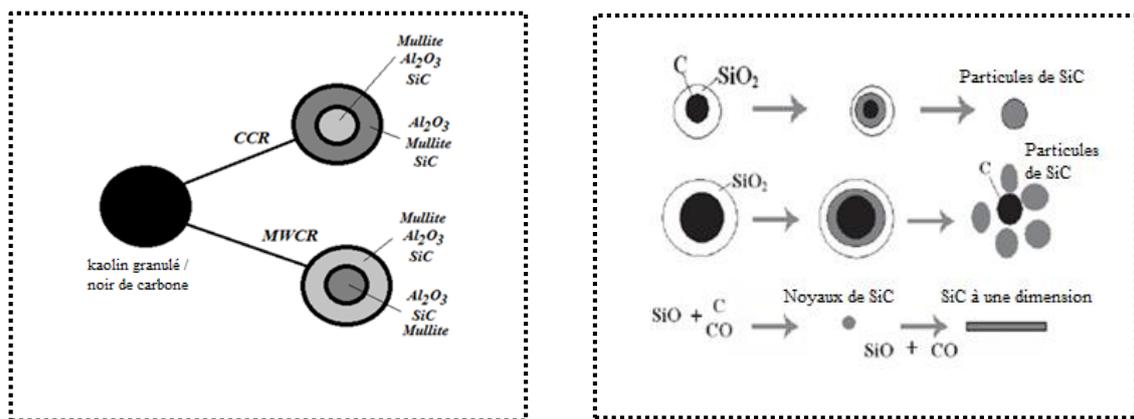


Figure III.7 : Représentation schématique du système de réactions mélange atmosphère [Fala 02]

En étudiant l'effet des terres rares sur l'activation carbothermique, Xu et al. [Xu2 16] montre que le système ternaire $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ peut former un liquide eutectique métastable de faible viscosité à une température inférieure à celle du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (la fusion eutectique de Y_2O_3 avec le système binaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se forme à $T < 1400^\circ\text{C}$) [Ding 06], induisant ainsi la dissolution de la mullite dans le liquide et augmentant simultanément la vitesse de diffusion des atomes d'oxygène et de silicium. Les processus de dissolution et de diffusion permettent à la silice liée dans la mullite d'entrer en contact direct avec l'agent réducteur (gaz CO).

Fagury-neto et al. [Fagu 01] ont mené une étude comparative entre deux techniques de chauffage : CCR et MWCR (voire III.2.1 et III.2.4). Ils ont observé que les phases cristallines résultant de MWCR sont similaires à ceux obtenus par CCR. Cette dernière réaction s'est

déroulée en 2 h à 1450°C, par contre, l'état obtenu par MWCR est atteint en 45 minutes avec une température de 1400°C (Figure III.8-a). Au four à micro-ondes, le chauffage commence dans la région centrale des pastilles et abouti à deux zones distinctes : une zone centrale plus claire, formée principalement Al_2O_3 et de petits pourcentages de mullite et de SiC, complètement entourée par une zone plus sombre, qui était principalement de la mullite avec un faible pourcentage d' Al_2O_3 et beaucoup plus de SiC. Les gaz CO et SiO doivent se diffuser hors des pastilles. Cependant, dans le four, la réaction carbothermique a commencé au bord extérieur des pastilles et a ensuite progressé dans la région centrale. Les aspects des pastilles ont montré deux zones distinctes : une région centrale plus sombre, formée principalement de mullite avec un petit pourcentage d' Al_2O_3 et beaucoup plus de SiC, complètement entourée par une zone plus claire, qui était principalement Al_2O_3 avec de petits pourcentages de mullite et de SiC. Ces résultats confirment ceux de Bechtold et al [Bech 80].



a – Selon Fagury-néto [Fagu 01]

b – Selon Kuang [Kuan 11]

Figure III.8 : Schéma de la réduction carbothermique

La nature de la réaction est à dominance une réaction en phase vapeur qui conduit à la formation de SiC sous forme de whiskers. Dans les deux techniques de chauffage (MWCR et CCR), ils prétendent que le fer et de potassium, présents dans les zones riches en silicium, agissent comme catalyseur de la croissance des whiskers de SiC probablement par processus VLS.

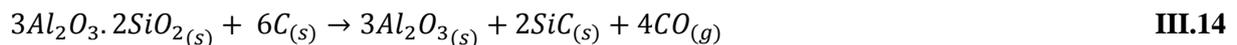
Selon Kuang et al [Kuan 11], en se référant à d'autres auteurs [Wang 92, Wang 08, Weim 93], décrit le mécanisme de réduction carbothermique comme suit. Initialement, SiO et CO se forment lors de la réduction carbothermique, et la formation de SiC dépendait principalement de la réaction gaz-solide entre SiO et C, car son énergie libre de Gibbs était inférieure à celle de la réaction entre SiO et CO. SiC formé à la surface des particules de carbone

et la couche de SiC formée gêne la diffusion de carbone et par conséquent la vitesse de réaction entre SiO et C diminue. Lorsque la particule de carbone est ultrafine (500 nm), la couche de SiC formée est également mince, donc le carbone peut diffuser à travers cette couche et réagir avec SiO pour former SiC. Ainsi, la morphologie du SiC tel que préparé est similaire à la particule de carbone (Figure III.8-b).

La synthèse d'un composite Al₂O₃- SiC, par un mélange de kaolinite-carbone, a été effectuée par Penugonda et al [Penu 90]. Les composites Al₂O₃-SiC ont été élaborés par pressage à chaud entre 1275°C et 1810°C pour différentes durées. Ils constatent la réduction de la mullite et de la silice, produit à partir de la décomposition de la kaolinite à partir de 1450°C et la possibilité de la réduction de SiO₂ libre et celui de la mullite en formant un composite céramique SiC-Al₂O₃. Après le chauffage d'un mélange de kaolinite – carbone, les transformations successives de la kaolinite, conduit à un mélange de mullite, de silice et de carbone. Le chauffage poussé de ce mélange conduit à la réduction carbothermique de la silice et éventuellement l'alumine selon les réactions :



La réaction de la réduction de la mullite et la silice sera préférentiellement réduite selon la réaction suivante [Bens 85, Bech 80] :



Par l'enrichissement du CO en carbone, la faisabilité de la production de composites SiC-Al₂O₃ par le procédé de réduction carbothermique de l'argile est attrayante. Cela peut offrir certains avantages supplémentaires :

- Uniformité de la microstructure avec une bonne dispersion du SiC dans la matrice Al₂O₃ conduisant à de bonnes propriétés mécaniques à haute température,
- Charge de whiskers plus élevée dans le composite,
- Facilité de manipulation et de fabrication de ce composite.

Penugonda et al. [Penu 90] ont remarqué que le carbone n'affecte pas les transformations de phase mais la température diminue le compactage total du mélange (Figure III.9). Au-dessus de 1450°C, le compactage est presque constant pour la kaolinite pure, alors qu'il continue à augmenter pour le mélange kaolinite-carbone.

Dans cette étude, plusieurs expériences ont été réalisées dans des conditions de frittage sous pression et sans pression dans le domaine 1275-1810°C avec la variation de la composition et de la durée du traitement thermique. D'après ces expériences, on montre que :

- La silice est réduite lors de la réduction de la mullite ou de la kaolinite jusqu'à 1805°C sous pression externe.

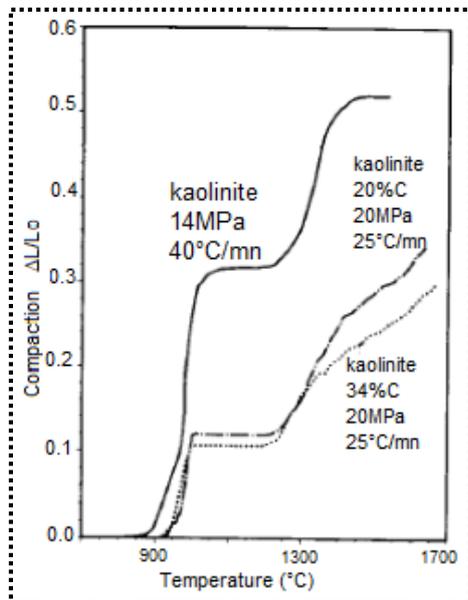
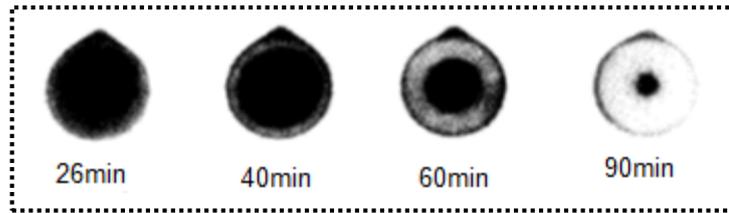


Figure III.9 : Comparaison des courbes de compactage de la kaolinite pure et de mélange kaolinite + carbone [Penu 90]

- La réduction de la silice a commencé lentement à 1400°C, est devenue rapide à 1460°C et terminée à 1520°C pendant 2 heures. Nous remarquons également que le taux de réduction devient plus gras à une température plus élevée.
- Pour l'alumine nous remarquons une nucléation même avec des températures élevées.
- Il n'y a pas beaucoup d'effet de la pression sur la vitesse de réaction lorsqu'elle était appliquée au début de trempage, par contre nous remarquons cet effet lorsqu'elle était appliquée au début de chauffage, le processus de réduction ne commence pas même à une température de 1805°C.

La figure III.10 montre les photographies de pastilles pressées à chaud [Penu 90]. Les résultats de DRX montre que, la zone extérieure est un composite d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$; tandis que la région intérieure est principalement composée de mullite, de carbone, de silice amorphe et de traces d' Al_2O_3 et de SiC. Ainsi, la réaction s'amorce de l'extérieur et avance. Ces travaux confirment les travaux exposés ci-dessus [Fagu 01, Bech 80, Kuan 11, Wang 08].

Figure III.10 : Zones intérieure et extérieure des pastilles pressées à chaud 1620°C et 20MPa [Penu 90]



III.4. Etude comparative des produits de frittage

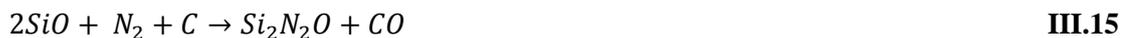
III.4.1. Analyse des phases obtenues

Compte tenu, de la diversité des paramètres contrôlant la réduction carbothermique dans les mélanges kaolin carbone : composition des matières premières, nature du carbone mélangé, composés d'ajouts, atmosphère contrôlée, type de chauffage utilisé et température choisie, il est très difficile de mener une étude comparative entre les différents produits obtenus. Nous allons présenter quelques cas de produits de frittage en portant l'accent sur l'effet de la température de frittage et la technique de chauffage.

Dans l'étude de Jie. Wang et al [Wang 00], les réactions de quartz et de kaolinite avec le charbon actif ont été réalisées à des températures allant jusqu'à 1600°C dans des atmosphères d'argon et d'azote, les réactions carbothermique du quartz et de la kaolinite ont commencé respectivement à des températures plus basses que 1200 et 1150°C, avec dégagement de CO. Sous atmosphère d'argon, les produits principaux étaient le α -SiC pour le quartz et le β -SiC et α -Al₂O₃ pour la kaolinite au-dessus de 1550°C.

Les résultats de DRX de l'échantillon obtenu sous atmosphère d'argon traité à 1600°C pendant 10 minutes illustrent la présence des petits pics de SiC et Al₂O₃ [Wang 00].

Sous atmosphère d'azote, la réaction se déroule comme suit, le monoxyde de silicium dégagé par une réaction précédente pourrait être réduit une deuxième fois par le carbone dans une atmosphère d'azote pour former oxynitride de silicium (Si₂N₂O) et le nitrure de silicium (Si₃N₄) suivant ces deux réactions :



Sous N₂, la nitruration carbothermique s'est produite pour le quartz et la kaolinite en association avec la formation de SiC. Pour le quartz, les produits étaient du SiC et du α -Si₃N₄ hexagonal à 1600°C, cependant, des nitrures non cristallins ont été clairement observés à

1400°C. Dans le cas de la kaolinite, α - Si_3N_4 a été formé à 1400°C et il a disparu à 1600°C et au-dessus de 1500°C, de l' AlN s'est formé à partir de Al_2O_3 .



Les diffractogrammes de rayons X des figures III.11 et III.12 montrent la formation et la disparition des phases en fonction de la température et l'atmosphère utilisé.

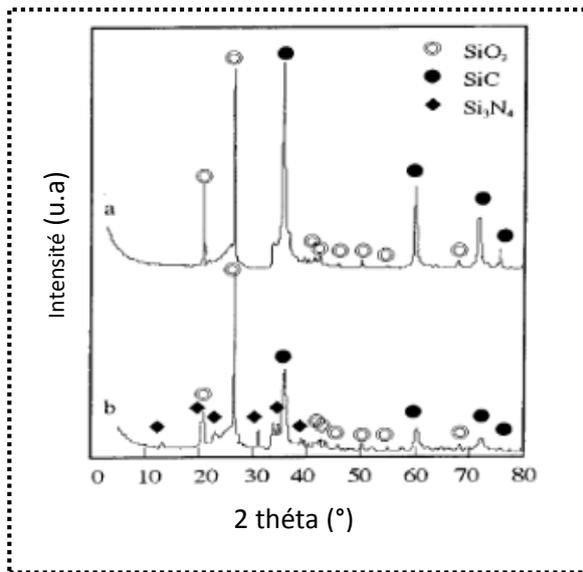


Figure III.11 : Diffractogramme RX du mélange carbone/quartz : 1/1, 10 minutes à 1600°C (a) sous Ar, (b) sous N_2 [Wang 00]

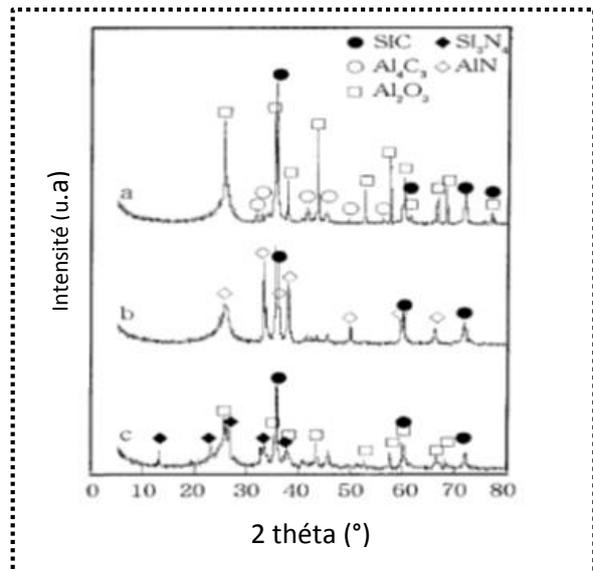


Figure III.12 : Diffractogramme RX du mélange carbone/kaolinite : 1/1, 10 minutes à 1600°C (a) sous Ar, (b) sous N_2 et (c) sous N_2 traité à 1400°C [Wang 00]

Pour les travaux de Fagury-Néto et al [Fagu 01], les phases obtenues par carbothermie du kaolin par voie CCR ou MWCR sont l'alumine, la mullite et le carbure de silicium. Cependant, les diffractogrammes de rayons X relatifs à chaque technique diffèrent (Figure III.13). Cette différence de diffractogramme est expliquée par la cinétique de réduction de la silice et/ou la mullite et l'amorçage de la formation du carbure de silicium, du cœur des particules vers l'extérieur ou le contraire. D'autre part, cette différence de cinétique de carboréduction du kaolin conduit à des morphologies différentes de SiC.

Pour la réduction carbothermique des mélanges de poudres dans un creuset avec un chauffage MWCR, Kuang et al [Kuan 11] ont montré une différence de diffractogrammes entre les produits de surface (haut du creuset), de fond (bas du creuset) et du milieu (mi-hauteur du creuset) et l'effet de la température de frittage. Ils concluent que les faibles quantités de SiC sont dues à la lenteur des réactions. Plus la température augmente, plus les pics de SiC sont

important et vice versa. La même explication a été donnée pour les poudres du bas du bas du creuset (Figure III.14).

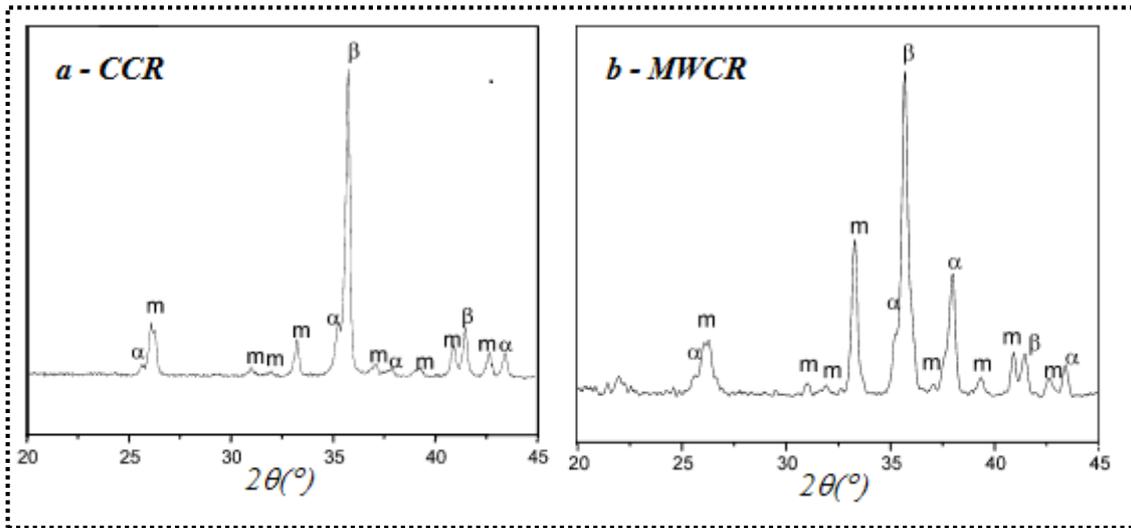
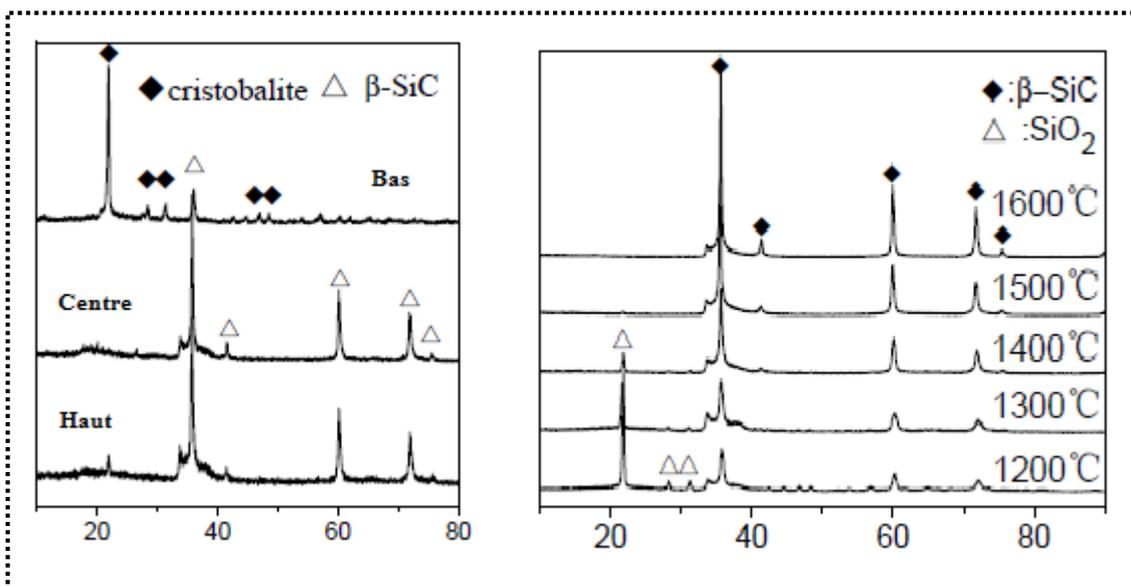


Figure III.13 : Diffractogrammes du composite Al_2O_3 , mullite et SiC obtenu par carbothermie du kaolin [Fagu 01]
 α : Al_2O_3 , m : mullite, β : SiC



a – position du mélange dans le creuset **b** – températures de frittage
Figure III.14 : Diffractogrammes silice carbone en fonction des conditions de frittage [Kuan 11]

Pour l'effet de la proportion du carbone kaolin sur la quantité du carbure de silicium formé, Panda et al [Pand 99] concluent que plus la proportion du carbone est importante, la quantité de SiC est significative. La figure III.15 donne les diffractogrammes de trois proportions carbone actif/silice du kaolin 4.5, 5.5 et 9. Cela montre que le carbone actif active la réaction à cause de sa grande surface spécifique.

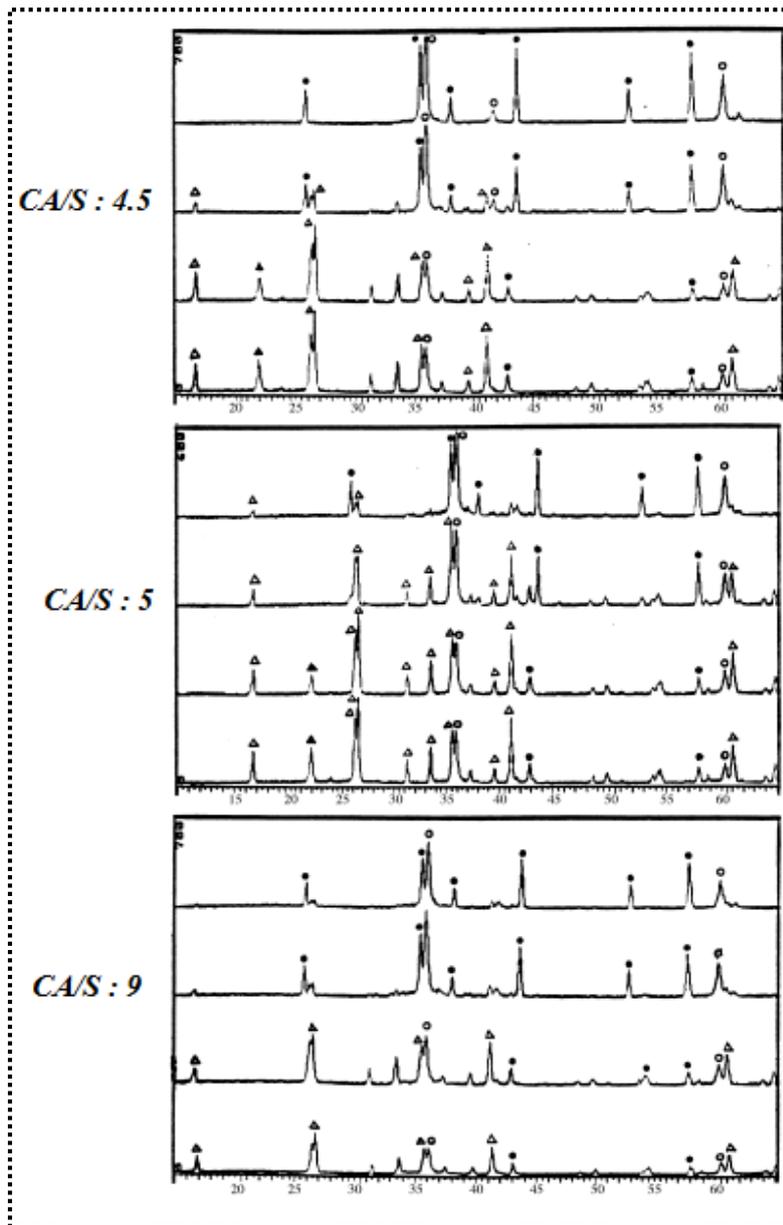


Figure III.15 : Diagrammes de diffraction X du mélange kaolin carbone actif fritté aux températures 1550, 1600, 1650 et 1700°C à partir du bas pour les rapports CA/Silice [Pand 99]

- △ *Mullite*
- ▲ *Cristobalite*
- *β-SiC*
- *Al₂O₃*

La synthèse des poudres ultrafines de carbure de silicium par micro-ondes et par chauffage classique a été réalisée par Dai et al [Dai 97]. Les poudres ultrafines de carbure de silicium sont d'un diamètre de l'ordre du nanomètre ont été synthétisées en réduisant le silicium (SiO_2) avec diverses formes de carbone dans une atmosphère d'azote. Les poudres de départ utilisées pour la synthèse sont la poudre ultrafine de SiO_2 , une résine phénolformaldéhyde et du noir de carbone ultrafin. Cette étude montre l'effet de la température et le rôle des types de carbone dans la production de la poudre ultrafine de SiC.

La figure III.16 montre que le diffractogramme RX des particules de la poudre obtenue. Elles ont été identifiées de type β -SiC avec une faible quantité de α -SiC. Cependant, nous remarquons l'absence complète des pics des nitrures Si_3N_4 et $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ dans l'un des échantillons,

car l'excès de carbone a empêché leur formation [Harr 84]. D'après les résultats de l'analyse chimique, la teneur en SiC de la poudre était déterminée à 98,6% en poids.

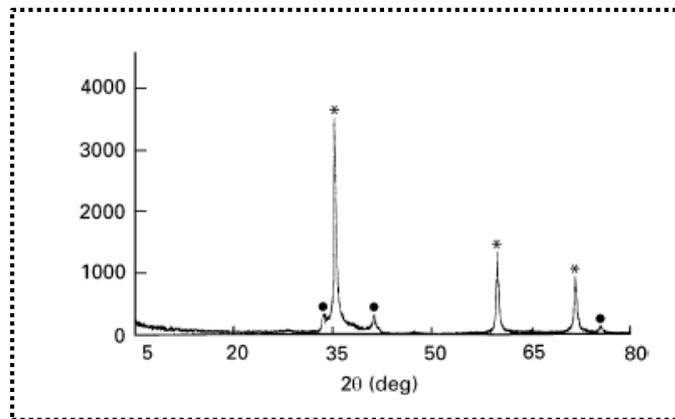


Figure III.16 : Diffractogramme RX de la poudre de SiC formée à partir de résine et de silice par chauffage micro-ondes pendant 20 minutes (•) α -SiC, (*) β -SiC [Dai 97]

On trouve dans la bibliographie des travaux de quantification du carbure de silicium en fonction de la composition initiale des mélanges, la température de frittage, les composés d'ajouts...

III.4.2. Analyse morphologique des produits de frittage

Comparativement à l'analyse des phases obtenues par réduction carbothermique dans les mélanges kaolin carbone, la morphologie du carbure de silicium est très diverses : particules, whiskers, fibres. Cette différence de morphologie est due à la différence des conditions et des techniques d'élaboration. Quoique la majorité des auteurs plaident pour une forme de whiskers, les autres formes (fibres et granules) sont fréquemment rencontrées en bibliographie. Nous signalons aussi que même pour ces dernières formes, les mécanismes qui contrôlent la formation du carbure de silicium demeurent solide-vapeur ou vapeur-liquide-solide.

III.4.2.1. Carbure de silicium whiskers

Des whiskers de SiC ont été préparées à partir du kaolin et différentes formes de carbone (charbon actif, noire de carbone, coke) par chauffage conventionnel ou micro-ondes. L'effet de la température de réaction, du temps de maintien et de la densité des comprimés crus et la composition des matières premières sur la nature de phase produite, la morphologie et le rendement du produit a été étudié. Le rendement de SiCw augmente avec l'augmentation de la température de chauffage et le maximum de cela est de 60,1% en poids lorsqu'il est chauffé à

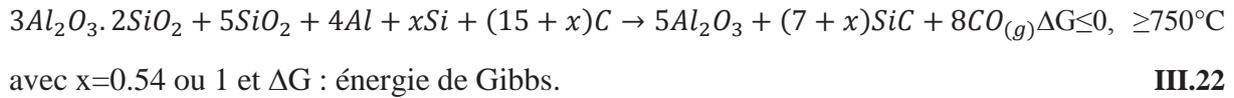
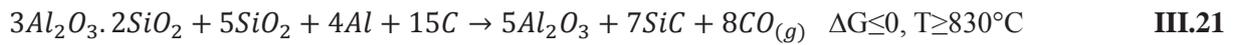
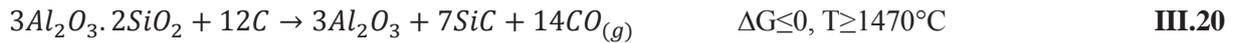
1500°C en maintenant pendant 60 min. Après cela, le rendement diminuera avec l'augmentation supplémentaire de la température de chauffage. On a trouvé que la forme du SiCw variait de la forme fine et longue à la forme bambou selon le mode de mise en forme d'une part et la manière et la densité de compactage d'autre part. Ces paramètres contrôlent le volume et l'espace de croissance de ces whiskers. Un espace de croissance plus grand bénéficiera à la croissance de whiskers droites tandis que dans le cas d'un très petit espace de croissance, des whiskers courbes ou circulaires seront obtenues [Kuan 11, Xu 20, Nhut 02]. A part quelques cas minimes, le carbure de silicium en whiskers a été obtenu dans tous les cas d'élaboration. De point de vue taille, on trouve le carbure de silicium peut aller de nanowhiskers à de long whiskers similaire aux fibres. Dans cette partie, nous évoquons, compte tenu de son importance, les travaux de Lao et al. [Lao 21] qui ont étudié l'effet de la composition, des ajouts, du précurseur SiC au mélange de kaolin carbone sur la phase et la morphologie des whiskers obtenus par voie CCR. Ces mélanges sont donnés sur le tableau III.1.

Tableau III.1 : Composition des mélanges utilisés [Lao 21]

Mélange	Kaolin	Carbone	Al	Al-12%Si	Al-20%Si	SiC nano
C1	77.28	22.72				3
C2	74.46	14.59	10.95			3
C3	72.97	14.85		12.18		3
C4	71.76	15.05			13.19	3

La figure III.17 montre les différents diffractogrammes de rayons X des mélanges frittés à différentes températures dans le domaine 1400 – 1650°C. Le tableau III.2 donne l'analyse quantitative des phases cristallines obtenues dans les mélanges frittés à différentes températures. La cristobalite (silice libre) ne peut exister à partir de 1450°C à cause de sa consommation par le carbone. Par ailleurs, la diminution de la mullite à haute température est causée par la réduction de la silice liée.

Lao et al [Lao 21] mettent en évidence l'effet des composés d'ajout, la composition des matières premières et la température de frittage sur les phases formées, quantitativement et qualitativement. Ces résultats sont en parfaite cohérence avec ceux de Belbali et al [Belb 20]. Ils proposent les réactions suivantes qui contrôlent le frittage :



Il semble que la clé d'activation de la carboréduction réside dans les conditions de fusion d'un réactant, tels que l'aluminium et/ou le silicium, et de fournir la quantité nécessaire de carbone pour compléter la réaction. Ainsi, tout se joue à l'amorçage du mécanisme VLS. Si la température est trop poussée ou la durée de frittage est significativement prolongé, toute la silice (libre et liée) se trouve complètement consommée et dans ce cas, on parle de la carboréduction de l'alumine.

Les figures III.18 et 19 présentent quelques morphologies du carbure de silicium whiskers avec leurs conditions de formation.

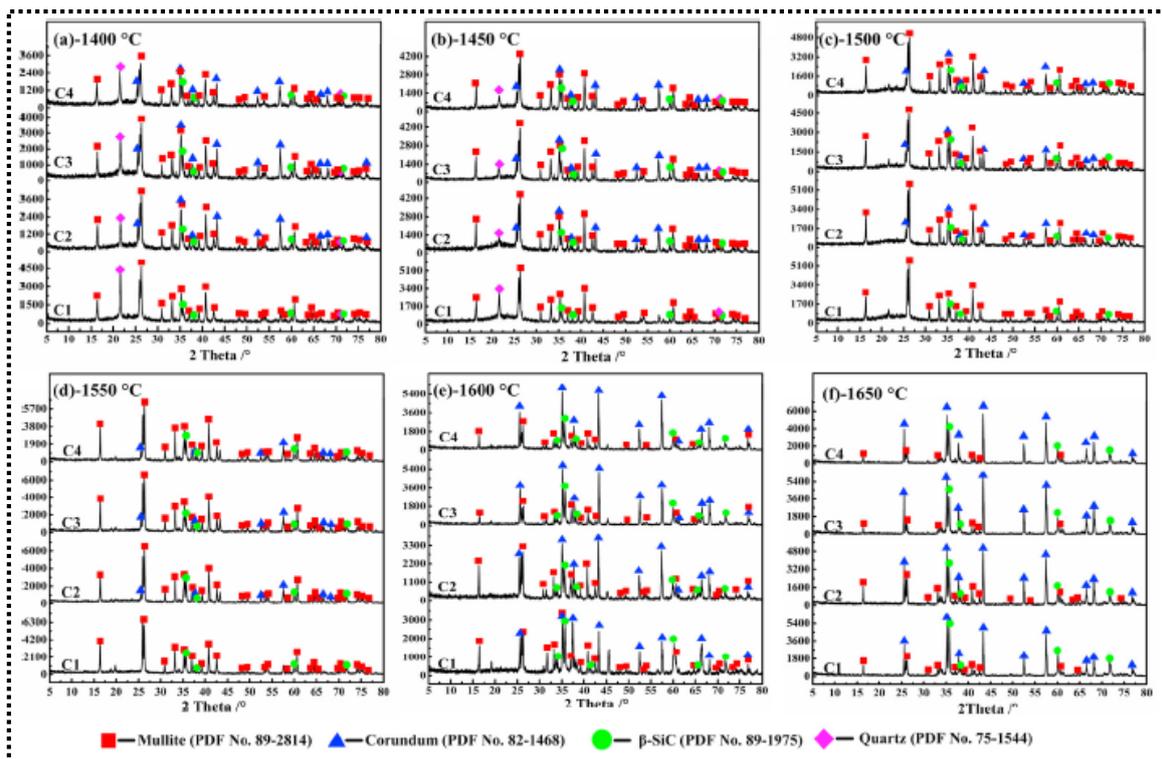


Figure III.17 : Diffractogrammes RX des mélanges C_i frittés à différentes températures [Lao 21]

Tableau III.2 : Analyse semi-quantitative des phases cristallines des mélanges frittés [Lao 21]

Temperature/°C	Formula No.	Al ₂ O ₃	β-SiC	Mullite	Cristobalite
1400	C1	/	2.9	81.1	16
	C2	28.9	3.3	60.2	7.6
	C3	28.3	4.2	57.2	10.3
	C4	25.1	6.3	58.1	10.5
1450	C1	/	2.6	84.8	12.6
	C2	18.3	3.4	73.1	5.8
	C3	24.2	4.7	66.1	5
	C4	23.7	6.8	64.5	5
1500	C1	/	5.3	92.2	2.5
	C2	20.5	4.4	75.1	/
	C3	20.7	5.8	73.5	/
	C4	19.9	7.7	72.4	/
1550	C1	/	9.5	90.5	/
	C2	14.3	8.6	77.1	/
	C3	9.1	9.5	81.4	/
	C4	13.5	9.7	76.9	/
1600	C1	39.9	16.6	43.5	/
	C2	42.4	16.2	41.5	/
	C3	57.0	18.8	24.3	/
	C4	62.4	21.4	16.2	/
1650	C1	55.1	20.1	24.8	/
	C2	54.8	19.9	25.3	/
	C3	67.8	20.3	11.9	/
	C4	59.8	23.2	17	/

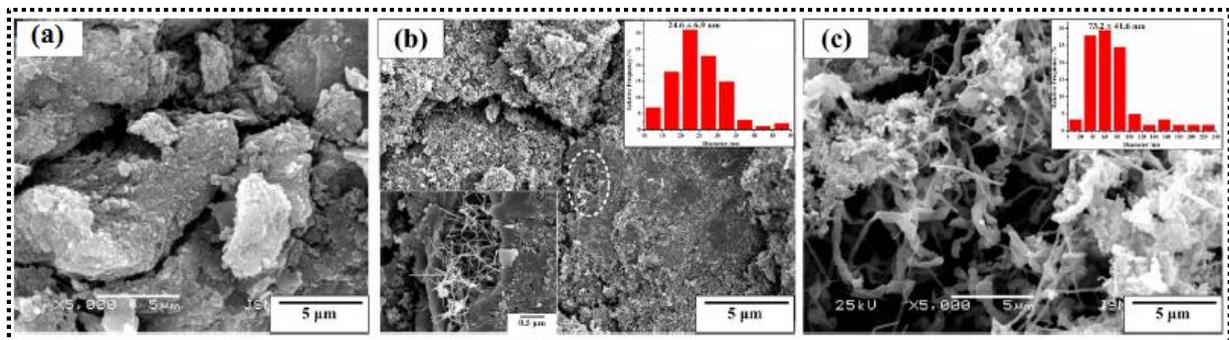


Figure III.18 : Micrographies MEB du mélange C4 fritté à (a) 1450°C, (b) 1500°C et (c) 1650°C [Lao 21]

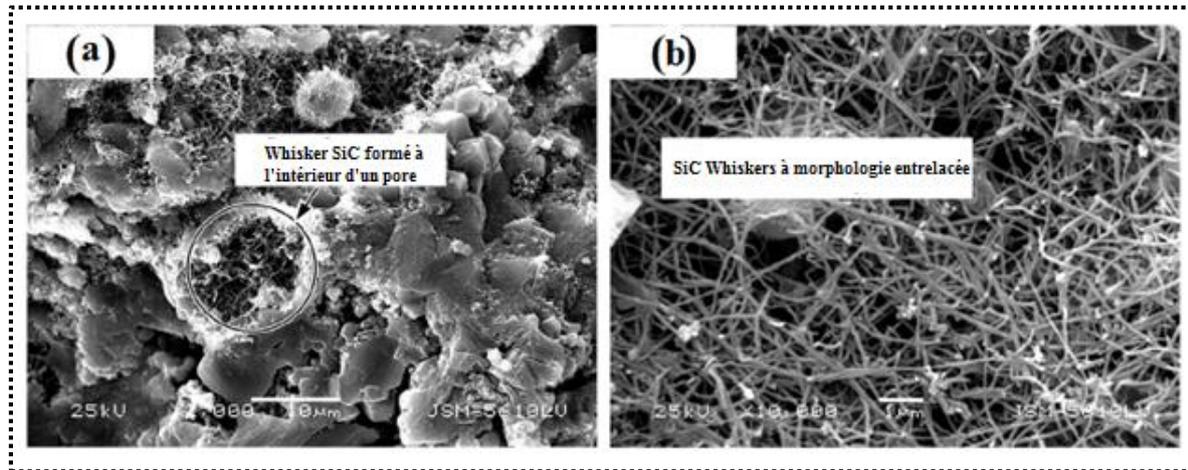


Figure III.19 : Micrographies MEB de mélange kaolin-Al-Si frittés 3h à 1600°C en creuset de carbone [Lao 17]

III.4.2.2. Carbure de silicium fibres

Le carbure de silicium en fibres a été largement étudié par Fagury-Néto et al [Fagu 01]. Cette morphologie a été obtenue par chauffage micro-ondes (MWCR) et chauffage conventionnel (CCR) avec et sans atmosphère particulière [Deks 07]. Avec un rapport carbone/kaolin = 3, ils aboutissent à la formation de carbure de silicium en forme de fibres et whiskers (Figure III.20).

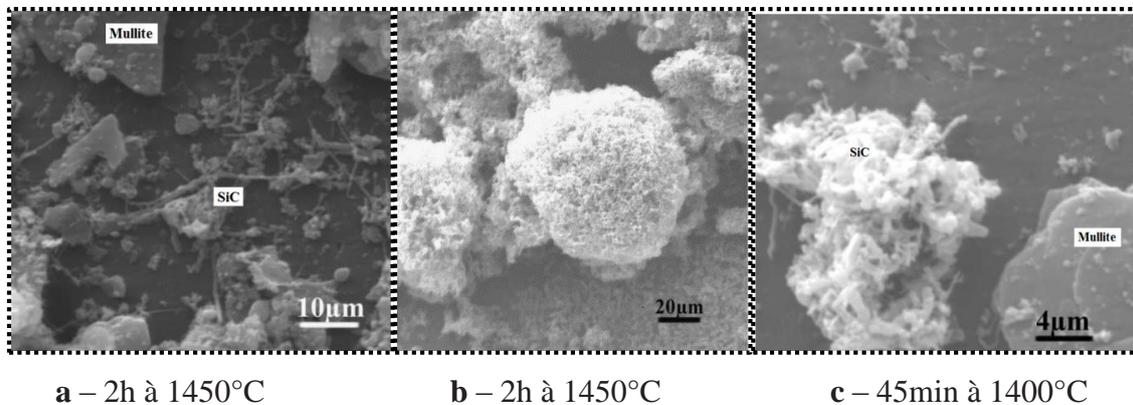


Figure III.20 : Micrographies MEB du SiC fibreux dans le mélange kaolin carbone fritté par (a) et (b) CCR et (c) MWCR [Fagu 01]

III.4.2.3. Carbure de silicium poudre

Selon Dai et al [Dai 97], des poudres ultrafines de carbure de silicium peuvent être produites par réduction de la silice ultrafine avec différentes formes de carbone dans un four à micro-ondes ou conventionnel. Le produit principal est le carbure de silicium de forme β . La Poudre de SiC formée à partir de la résine de phénolformaldéhyde est beaucoup plus fine que

celle d'autres formes de carbone. Les poudres SiC peuvent être synthétisées à une température plus basse dans une durée plus courte par un chauffage à micro-ondes.

Ils montrent que, par chauffage micro-ondes, la taille des particules de poudre ainsi que leur taux de croissance augmentent avec l'augmentation de la température, (Figure III.21). Par contre, par le chauffage classique, la taille des particules de poudre augmentent légèrement avec le temps du chauffage à 1500°C et une augmentation de la quantité de α -SiC avec le temps (Figure III.22).

Ils ajoutent que l'ajout du carbone favorise mieux la formation du carbure de silicium que sa formation à partir d'une résine. Leur cristallisation s'améliore en augmentant leurs tailles (Figure III.23). D'autre part, β -SiC est la phase qui se forme principalement avec quelques fois des traces de α -SiC, mais la conversion totale β - α nécessite plusieurs jours de traitement [Dai 97]. Kuang et al [Kuan 11] ont rassemblé plusieurs synthèses de poudres de carbure de silicium (Figure III.24).

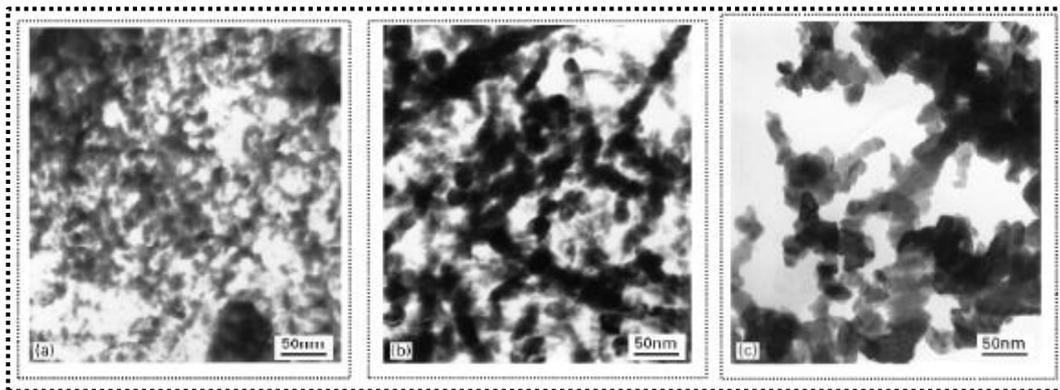


Figure III.21 : Morphologie de poudre de SiC Synthétisées à partir du résine et silice par chauffage micro-ondes pendant 20 minute à : **a-**1180°C, **b-** 1240°C, **c-**1350°C [Dai 97]

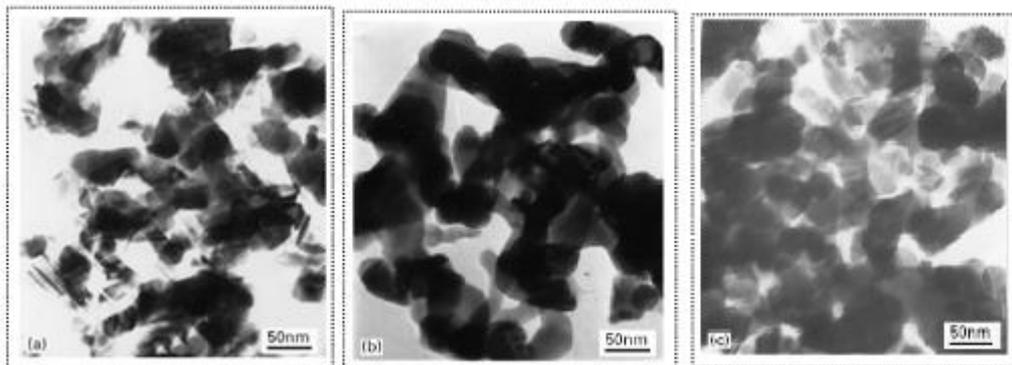


Figure III.22 : Morphologie de poudre de SiC synthétisée à partir du résine et de silice par chauffage conventionnel à 1500°C pendant 2h **(a)**, 3h **(b)** et 4h **(c)** [Dai 97]

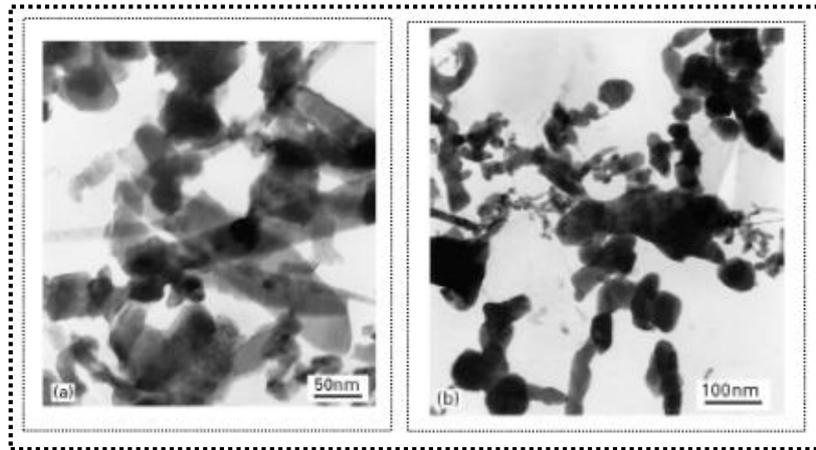


Figure III.23 : Morphologie de poudre de SiC synthétisée par micro-ondes à 1180°C pendant 20min, (a) à partir de charbon, (b) à partir de noir de carbone [Dai 97]

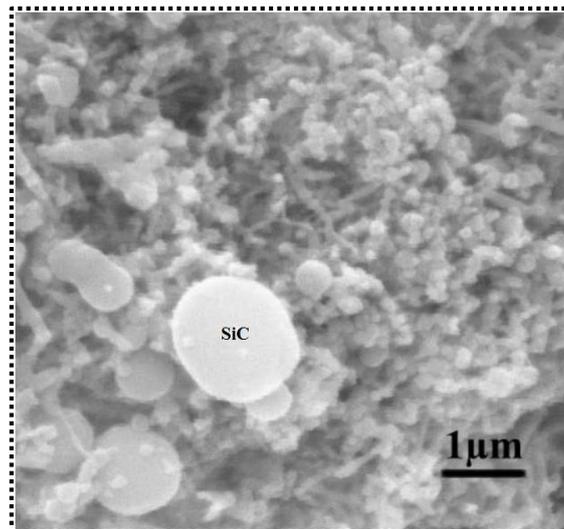


Figure III.24 : Poudre de carbone par chauffage MWCR d'un mélange kaolin carbone [Kuan 11]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Amro 00] : A. Amroune, G. Fantozzi, J. Dubois a, J.-P. Deloume b, B. Durand b, R. Halimi, Formation of Al₂O₃-SiC powder from andalusite and carbon, *Materials Science and Engineering*, A290 (2000) pp. 11–15.

[Amro 01] : A. Amroune, G. Fantozzi, Synthesis of Al₂O₃ – SiC from kyanite precursor, *J. Materials Research*, 16(6) (2001) pp. 1609 – 1613.

[Bech 80] : B.C. Bechtold, I.B. Cutler, Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al₂O₃ and SiC, *J. American Ceramic Society-Bechtold and Cutler Vol. 63, N° . 5-6* (1980) pp. 271 – 275.

[Belb 20] : A. Belbali, K. Loucif, A. Tamayo, J. Rubio, F. Rubio, Influence of heating temperatures on structure and microstructure of chamotte-carbon composites, *boletín dela sociedad española de cerámica y vidrio x x x (2 0 2 0) xxx-xxx* (sous impression)

[Bens 85]: S. Bentsen, S. Joergensen, K. Wiik, K. Motzfeldt, Reactions between carbon and the oxides mullite and silica. *Mater. Sci. Monogr.* 28A (1985) pp. 621 – 626.

[Çali 14] : F. Çalışkan, Improvement in sinterability of b-SiAlON produced from kaolin, *Journal of Alloys and Compounds* 602 (2014) pp. 140–149

[Dai 97] : C.H. Dai, X.P. Zhang, J.S. Zhang, Y.J. Yang, L.H. Cao, X. Fei, The synthesis of ultrafine SiC powder by the microwave heating technique, *Journal of materials science* 32 [9] (1997) pp. 2469-2472

[Deks 07] : T.P. Deksnys, R.R. Menezes, E. Fagury-Neto, R.H.G.A. Kiminami, Synthesizing Al₂O₃/SiC in a microwave oven: A study of process parameters, *Ceramics International* 33 (2007) pp. 67–71

[Ding 06] : S.Q. Ding, S.M. Zhu, Y.P. Zeng, S.M. Zhu, Y.P. Zeng, D.L. Jiang, Effect of Y₂O₃ addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics, *Ceram.Int.* 32 [4] (2006), pp. 461 – 466.

[Dubo 95] : J. Dubois, M. Murat, A. Amroune, X. Carbonneau, R. Cardon, High-temperature transformation in kaolinite: the role of the crystallinity and of the firing atmosphere, *Applied Clay Science* 10 (1995) pp. 187-198.

[Fagu 01] : E. Fagury-Neto, R.H.G.A. Kiminami. Al₂O₃/mullite/SiC powders synthesized by microwave-assisted carbothermal reduction of kaolin. *Ceramics International* 27 (2001) pp. 815–819.

- [Fagu 14]** : E. Fagury Neto, R.H. Goldschmidt, A. Kiminami, Synthesis of silicon nitride by conventional and microwave carbothermal reduction and nitridation of rice hulls, *Advanced Powder Technology* 25 (2014) pp. 654–658.
- [Fala 02]** : C. Falamaki, T. Ebadzadeh, Kinetic investigation of the carbothermal reduction of an Iranian clay, *Ceramics International* 28 (2002) pp. 887–892
- [Gilib 98]** : J.E. Gilbert, A. Mosset, Preparation of β -SiAlON from fly ashes, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) pp. 117–123
- [Haas 69]** : L. A. Haas, S. E. Khalafalla, Effect of Physical Parameters on the Reaction of Graphite with Silica in Vacuum, *U.S. Bur. Mines Rep. Invest. No. 7207* (1969) pp. 21 – 31
- [Han 05]** : B. Han, N. Li, Preparation of b-SiC/Al₂O₃ composite from kaolinite gangue by carbothermal reduction, *Ceramics International* 31 (2005) pp. 227 – 231
- [Harr 84]** : L. A. Harris, C.R. Kennedy, G.C.T. Wei, F. P. Jeffers, Microscopy of SiC powders synthesized by reacting colloidal silica and pitch, *J. Amer. Ceram. Soc.* 67 (1984) pp. 121.
- [Khal 70]** : S. E. Khalafalla, A Haas, Carbothermal Reduction of Siliceous Minerals in Vacuum, *High Temp. Sci.* 2 [2] (1970) pp. 95 – 109
- [Khal 72]** : S. E Khalafalla, L. A. Haas, Kinetics of Carbothermal Reduction of Quartz Under Vacuum, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 [8] (1972) pp. 414 – 417
- [Kohl 49]** : E.J. Kohlmeyer, S. Lundquist, Thermal reduction of argillaceous earth, importance of rate of heating to the reduction process, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 260 [4-5] (1949) pp. 208 – 230.
- [Kool 92]** : F. Kooli, F. Bergaya, J.F. Alcover, Synthesis of silicon oxynitride ceramic powders from smectite clays, *Applied Clay Science*, 7 (1992) pp. 303-312.
- [Kozu 91]** : H. Kozuka, J.D. Mackenzie, Microwave synthesis of metal carbides in Microwaves, *Theory and Applications in Materials Processing* 21 (1991) pp. 387–394
- [Kuan 11]** : J. Kuang, F. Wang, Q. Wang, M. Khan, W. Cao, Synthesis of SiC Powders and Whiskers by Microwave Heating, *Microwave heating Chapitre 11* (2011) pp. 235 – 264
- [Lao 17]** : X. Lao, X. Xu, J. Wu, X. Xu, Y. Zhang, K. Li, Effect of silicon on properties of Al₂O₃-SiCw composite ceramics in-situ synthesized by aluminium-assisted carbothermal reduction of coal series kaolin for solar thermal storage, *Journal of Alloys and Compounds* 692 (2017) pp. 825 – 832
- [Lao 18]** : X. Lao, X. Xu, Effect of silica on in-situ synthesis of nano-SiC whiskers in porous Al₂O₃-SiC composite ceramics for solar thermal storage by aluminium-assisted carbothermal reduction, *Ceramic International* 44 (2018) pp. 20501 – 20507

- [Lao 19] : X. Lao, X. Xu, H. Cheng, H. Liu, L. Liang, Effect of rare-earth oxides on microstructure and thermal shock resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ composite ceramics for solar thermal storage, *Ceramic International* 45 (2019) pp. 2003 – 2011
- [Lao 20] : X. Lao, X. Xu, W. Jiang, J. Liang, L. Miao, Z. Bao, Effect of SiC nanoparticles on in-situ synthesis of SiC whiskers in corundum–mullite–SiC composites obtained by carbothermal reduction, *Ceramics International* 46 (2020) pp. 9225–9232
- [Lao 21] : X. Lao, X. Xu, W. Jiang, J. Liang, L. Miao, Influences of Al metal and Al-Si alloys on in-situ synthesis of SiC nanowhiskers in porous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ composites obtained by carbothermal reduction, *Journal of Alloys and Compounds* 854 (2021) pp. 157182 - 157192
- [Mato 07] : B. Matovic, A. Saponjic, A. Devecerski, M. Miljkovic, Fabrication of SiC by carbothermal-reduction reactions of diatomaceous earth, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) pp. 5448 – 5451
- [Mazz 93] : A.D. Mazzoni, E.F. Aglietti, E. Pereira, θ -sialon preparation from kaolinitic clays, *Applied Clay Science*, 7 (1993) pp. 407-420.
- [Min 17] : X. Min, M. Fang, Z. Huang, J. Chen, J. Zhang, Y. Liu, X. Wu, Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ composite powder from kyanite tailings via carbothermal reduction process, *Advances in applied ceramics* V117 (1) (2018) pp. 9 – 15
- [Nhut 02] : J.M. Nhut, R. Vieira, L. Pesant, J.P. Tessonier, N. Keller, G. Ehret, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, Synthesis and Catalytic Uses of Carbon and Silicon Carbide Nanostructures, *Catal. Today*, 76 [1] (2002) pp. 11 – 32
- [Oghb 10] : M. Oghbaei, O. Mirzaee, Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, *Journal of alloys and compounds* 494 (2010) pp. 175 – 189.
- [Pand 99] : P.K. Panda, L. Mariappan, T.S. Kannan, The effect of various reaction parameters on carbothermal reduction of kaolinite, *Ceramics International* 25 (1999) pp. 467 – 473.
- [Penu 90] : M.R. Penugonda, A.C.D. Chaklader, Alumina-SiC composites from kaolinite – carbon precursors by hot pressing, *Solid-state phenomena* Vols.8 and 9 (1990) pp. 456-470.
- [Sero 95] : A. Seron, J. Thibault, F. Beguin, Ceramic coating for carbonaceous composites from kaolinite, *carbon* V3 N°8 (1995) pp. 1097 – 1103.
- [Suvo 02] : S.A. Suvorov, I.V. Dolgushev, A.V. Zabolotskii, Rapid synthesis of finely dispersed SiALON powder by carbothermal nitridation of kaolin, *Refractories and Industrial Ceramics* Vol. 43, Nos. 3 – 4 (2002) pp. 113 - 116

[Wang 92] : L. Wang, H. Wada, L.F. Allard, Synthesis and characterization of SiC whiskers, Journal of Materials Research, Vol. 7, N° 1 (1992) pp. 148-163.

[Wang 00] : J. Wang, R. Ishida, T. Takarada, Carbothermal Reactions of Quartz and Kaolinite with Coal Char. Energy and Fuels, 14(2000) pp. 1108-1114

[Wang 08] : F. Wang, J.L. Sun, W.B. Cao, Microwave synthesis of silicon carbide whisker. Refractories, Vol. 42, N° 5 (2008) pp. 357-361.

[Weim 93] : A.W. Weimer, K.J. Nilsen, G.A. Cochran, Kinetics of carbothermal reduction synthesis of beta silicon carbide, AIChE Journal, Vol. 39, N°3 (1993) pp. 493-503.

[Xu1 16] : X. Xu, X. Lao, J. Wu, X. Xu, Y. Zhang, K. Li, In-situ synthesis of SiCw/Al₂O₃ composite honeycomb ceramics by aluminium-assisted carbothermal reduction of coal series kaolin, Applied Clay Science 126 (2016) pp. 122–131.

[Xu2 16] : X. Xu, X. Lao, J. Wu, Y. Zhang, X. Xu, K. Li, Synthesis and characterization of Al₂O₃/SiC composite ceramics via carbothermal reduction of aluminosilicate precursor for solar sensible thermal storage, Journal of Alloys and Compounds 662 (2016) pp. 126-137.

[Xu 20] : X.Xu, J. Song, J. Wu, Y. Zhang, Y. Zhou, Q. Zhang, Preparation and Thermal Shock Resistance of Mullite and Corundum Co-bonded SiC Ceramics for Solar Thermal Storage, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Vol.35 N°.1 (2020) pp. 16 – 25.

CHAPITRE IV :

Méthodes expérimentales

Introduction

Dans ce chapitre, on présente les différents matériaux utilisés pour la préparation des échantillons et la procédure expérimentale suivie. Ce chapitre est consacré également à la description des dispositifs d'élaboration en premier lieu et des techniques de caractérisation par la suite.

Notre objectif consiste en la maîtrise d'élaboration des céramiques réfractaires à partir des mélanges de chamotte (kaolin calciné à 1350°C pendant 2 heures) et de carbone. Ce travail entre dans le cadre d'amélioration des réfractaires céramiques de type kaolinitique. En effet, tous se résume en le dosage de la phase vitreuse amorphe qui se forme à haute température. Différentes méthodes ont été employées pour baisser la quantité de la phase vitreuse. On cite entre autres :

- L'ajout d'alumine pour former la mullite secondaire,
- Le rinçage des produits pour une dissolution sélective de la phase amorphe,
- L'ajout de composés spécifiques pour des utilités particulières (phase, propriété...).

Dans la présente étude, on projette d'ajouter du carbone qui réduira en premier lieu la silice et conduira, éventuellement dans les conditions adéquates, à former le carbure de silicium (SiC). Notre travail concerne l'effet de l'ajout de 10% et 15% de carbone actif à la chamotte et de suivre l'évolution physique, microstructurale et mécanique pendant différentes durées de frittage dans le domaine 1350 –1600°C. Cette teneur correspond à une proportion molaire Carbone/Silice=2-3 [Amro 00, Fala 02, Bech 80].

IV.1. Matériaux utilisés

Les matières premières utilisées dans nos travaux sont le kaolin et le carbone. Le kaolin choisi est issu de la région de Guelma, des montagnes de Debbagh. Il existe différents types de kaolin dans cette région qui dépend intimement de la nature des impuretés et de leurs concentrations. Nous utiliserons dans nos travaux le kaolin dénoté DD3.

IV.1.1. Kaolin DD3

C'est une argile extraite d'un gisement de Djebel Debbagh (site N°3), situé au nord-est de la ville de Guelma (Nord-Est de l'Algérie). Cette argile kaolinitique contient environ 38% en masse d'alumine et près de 40% de silice et présente une perte au feu de l'ordre de 17%. Cette dernière est essentiellement causée par la présence de l'eau structurale et des impuretés

organiques [Koll 08]. Les roches utilisées sont d'une couleur grisâtre et toucher onctueux. Cette coloration est due à la présence, dans sa composition chimique, d'un certain nombre d'éléments colorateurs (Fe, Ti,...). Sa densité est de l'ordre de 2.58 g/cm^3 . La composition chimique de cette argile est donnée par le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Composition chimique du kaolin DD3 (% pds) [Chak 95, Afri 00]

Composé	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	Na₂O	MnO	SO₃
DD3	40.57	38.36	1.14	0.78	0.48	0.46	0.45
Composé	MgO	K₂O	P₂O₃	TiO₂	CrO₃	P.F	
DD3	0.24	0.20	0.02	0.02	0.01	17.27	

IV.1.2. Chamotte

C'est un kaolin de Djebel Debbagh (région de Guelma), calciné à 1350°C pendant deux heures. Dans notre étude, nous avons utilisé une chamotte de récupération industrielle (unité de céramique de Guelma). C'est un résidu de broyage dont la taille varie de $1\ \mu\text{m}$ à 3mm . Elle est de couleur bambou qui tend vers le blanc au broyage (Figure IV.1). Les figures IV.2 et IV.3 présentent respectivement le diffractogramme de RX et le spectre Raman de la poudre de la chamotte utilisée. Elle est formée principalement de mullite et de cristobalite. Les travaux de Kolli [Koll 07] donnent des proportions 70% et 30% respectivement.

IV.1.3. Carbone

Le carbone est un corps simple qui se rencontre plus ou moins pur dans la nature, soit cristallisé (diamant, graphite) soit amorphe (charbon de terre, houille, anthracite) et entre dans presque tous les tissus animaux et végétaux. Dans notre étude, nous avons utilisé du carbone actif sous forme de poudre très fine de taille moyenne ne dépassant pas $1\ \mu\text{m}$ (Figure IV.1). Cette poudre est commercialisée par la société Sigma Aldrich. La température de sublimation de cette poudre est de l'ordre de 800°C .

La poudre de carbone utilisée a été analysée par spectroscopie Raman (Figure IV.4) ne révèle que la présence de deux pics du carbone. Ceci prouve une pureté significative.

IV.2. Elaboration

L'organigramme (Figure IV.5) présente les étapes suivies pour l'élaboration des échantillons depuis la préparation des poudres jusqu'à l'obtention des échantillons à caractériser.



Figure IV.1 : Poudre de chamotte (à gauche) et de carbone (à droite)

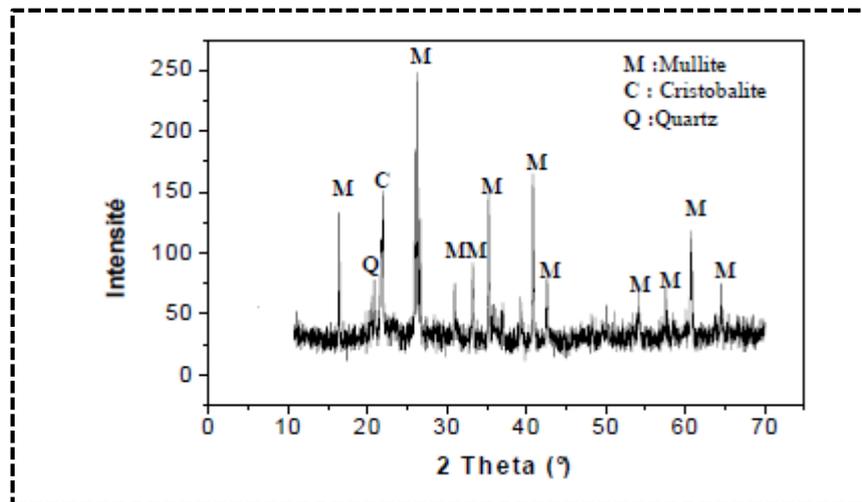


Figure IV.2 : Diffractogramme de RX de la chamotte utilisée [koll 08]

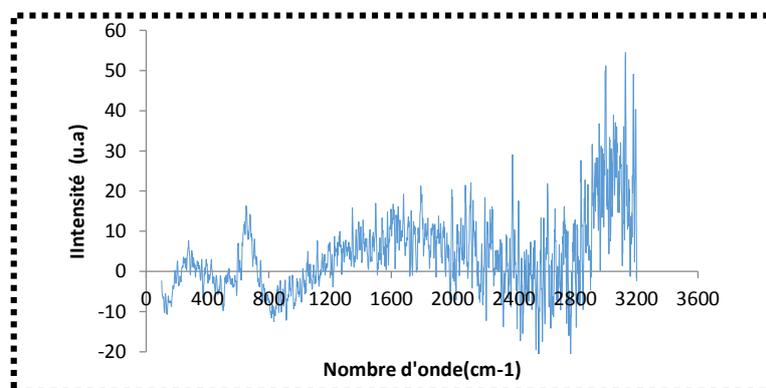


Figure IV.3 : Spectroscopie Raman de la poudre de la chamotte du kaolin

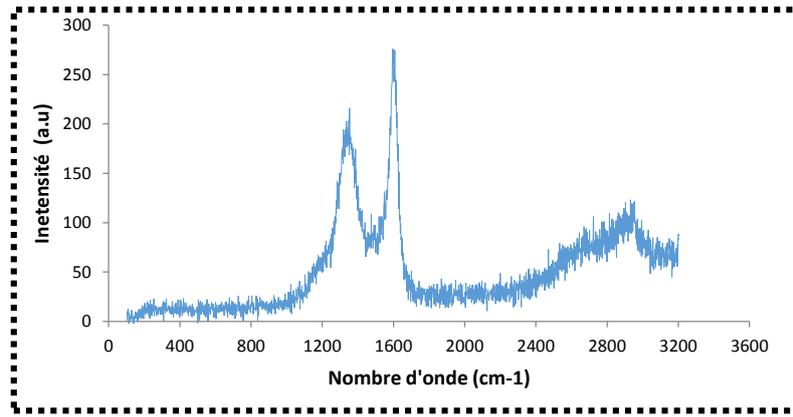


Figure IV.4 : Spectroscopie Raman de la poudre de carbone pure

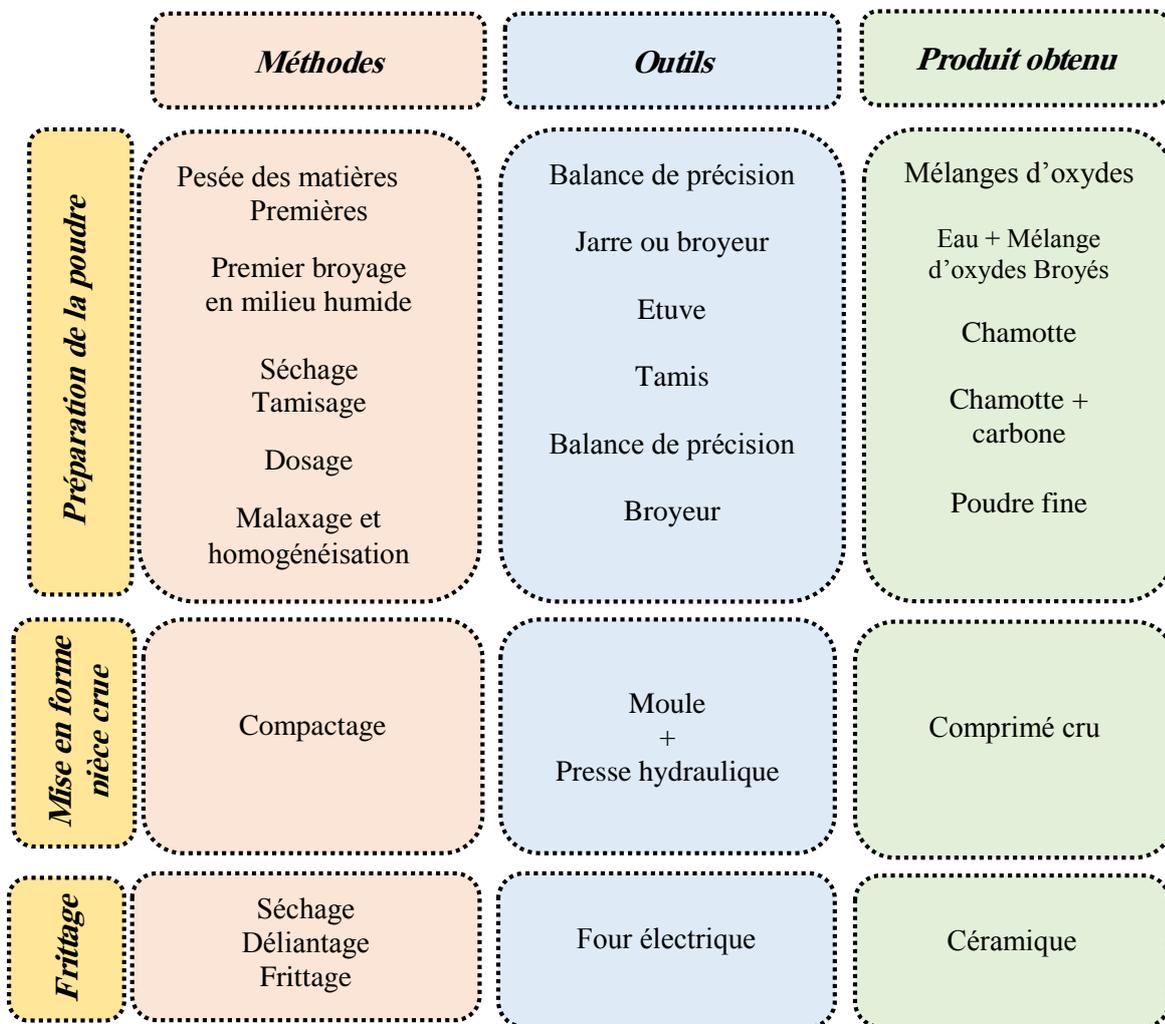


Figure IV.5 : Description du procédé de synthèse des céramiques

IV.2.1. Préparation du mélange

A - Dosage

Le dosage des fractions a été effectué par une balance de précision (starorius) dont l'erreur est de l'ordre de 0.5mg. Le tableau IV.2 donne les différentes compositions réalisées.

Tableau IV.2 : Composition pondérale des échantillons

Fraction	Chamotte	Carbone
C1	90	10
C2	85	15

La poudre de chamotte est broyée soigneusement à sec dans un mortier en céramique et tamisées jusqu'à atteindre une taille de l'ordre inférieure ou égale à 71 μ m. Elle a subi un deuxième broyage humide sur un broyeur de type PM100 avec des billes en alumine jusqu'à une taille moyenne de 1 μ m (Figure IV.6).



Figure IV.6 : Broyeur PM100 à bille d'alumine

B - Malaxage

Après le dosage 10% et 15% de carbone, on mélange les deux poudres. Le mélange est malaxé à sec dans une jarre avec des petites billes en alumine avec un rapport masse de poudre sur masse des billes égale à 1.5. La jarre est montée sur un malaxeur qui tourne à la vitesse de 100tr/min pendant 24 heures. Une telle opération permet d'aboutir à une poudre plus fine (broyage à boulet) et homogène.

IV.2.2. Mise en forme

La mise en forme des échantillons a été réalisée par pressage uni-axial de la poudre dans une matrice en acier dur montée sur une presse hydraulique modèle 'TONINDUSTRIE' avec une pression de 130MPa (Figure IV.7). Avant pressage, la poudre a été bien malaxée avec un liant organique permettant le collage des grains entre eux. La quantité du liant ne dépasse pas 3% en masse de la poudre. La durée de maintien sous pression est de 3 minutes jusqu'à 5minutes. Les échantillons obtenus sont de forme cylindrique de diamètre 13mm et une longueur moyenne de l'ordre de 16mm selon la quantité de poudre pressée (Figure IV.8).

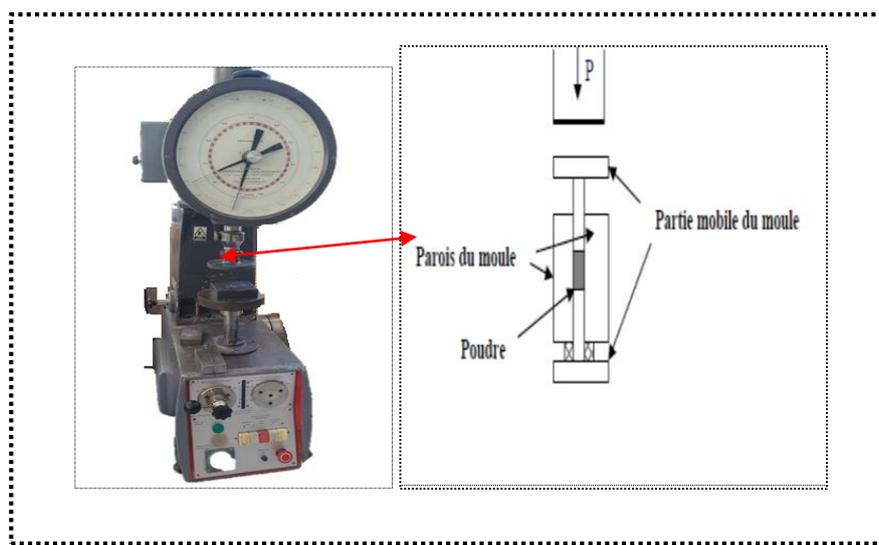


Figure IV.7 : Presse hydraulique de type TONINDUSTRIE et le schéma du pressage axial [Aklo 09]



Figure IV.8 : Poinçon matrice (à gauche) et échantillons crus (à droite)

Dans le pressage uni-axial, on exerce sur la poudre entreposée dans la matrice entre les poinçons une pression selon leur unique axe. Le pressage peut être effectué par déplacement d'un seul piston (unilatéral), le cas le plus échéant, ou par déplacement simultané des deux pistons, inférieure et supérieure (bilatéral).

Les principales étapes du procédé de mise en forme des pastilles par compression peuvent être décrites en quatre phases :

- remplissage de la matrice ;
- compression ou charge ;
- décharge ou retrait du poinçon puis éjection.

Après le remplissage de la matrice, le poinçon supérieur vient s'enfoncer dans la matrice par le levier de pompage. Cet enfoncement est contrôlé par un déplacement imposé par le levier de pompage et permet de densifier la poudre et de la mettre en forme de comprimé. L'éjection est réalisée par remontée du poinçon inférieure.

IV.2.3.Traitement thermique

Après la mise en forme des échantillons, un traitement thermique, de consolidation du matériau et l'acquisition des propriétés finales, est nécessaire. Par ce terme, on considère toutes les opérations de traitement à basse température (séchage, étuvage) et haute température (déliantage, frittage).

Avant d'entamer les traitements thermiques et afin de préserver les échantillons de tout effritement, nous procéder à une opération de chemisage. Cette opération consiste à revêtir toute la surface extérieure de l'échantillon par une cire de paraffine. Cette cire se dépose sur l'échantillon à une température de 50°C pendant 4 à 5 heures et le couvre totalement. Cette opération permet de manipuler l'échantillon en toute sécurité.

A – Déliantage

Cette opération consiste en l'élimination des liants organiques introduits pour faciliter la mise en forme ou présents inévitablement dans les matières premières. Elle s'effectue souvent par décomposition thermique de ces liants. Elle doit être effectuée soigneusement, car mal conduite, elle induit des défauts au sein de la pièce : contraintes résiduelles, fissuration, déplacement des grains et formation des résidus carbonés.

Le déliantage a été effectué dans un four de type Vecstar dont la température maximale atteint 1100°C. Les conditions de ce traitement sont les suivantes :

- ✓ Température de déliantage est 300°C ;
- ✓ Vitesse de chauffe et de refroidissement est de 2°C/min ;
- ✓ Temps de maintien est 1 heure.

B – Frittage

Les échantillons déliantés ont été frittés à différentes températures : 1300, 1400, 1500 et 1600°C, pendant 2 et 10 heures. Nous avons utilisé un four de frittage de type 'LENTON' pouvant une température maximale de 1700°C (Figure IV.9). La vitesse de chauffe et de refroidissement pour le four de traitement thermique est de 5°C/min. pour chaque durée du temps nous avons utilisé 3 échantillons cylindriques.



Figure IV.9 : Fours de traitements thermiques
four de déliantage (à droite) et four de frittage (à gauche)

Les échantillons ont été placés dans des creusets en alumine remplis de charbon de bois avec un lit d'épaisseur de 5 à 8mm. Ce confinement des échantillons évite l'évacuation du carbone actif et garantit un excès de carbone entourant l'échantillon et isoler les échantillons

des parois des creusets. Ces derniers sont refermés par une couche de barbotine de kaolin et un couvercle d'alumine (Figure IV.10). De cette façon, on peut dire que le frittage se déroule dans une atmosphère de carbone.



Figure IV.10 : Confinement des échantillons dans les creusets

IV.3. Techniques de caractérisation

IV.3.1. Caractérisation physique

IV.3.1.1. Perte en masse

Nous avons mesuré la perte de masse relative ' Δm ' après chaque traitement, la masse de référence m_0 a été prise celle de l'échantillon frittés à 1300°C pendant 2 heures.

$$\Delta m = (m_0 - m) \times \frac{100}{m_0} \quad [\%] \quad \text{IV.1}$$

Tels que m : est la masse de l'échantillon après le traitement thermique (frittage).

IV.3.1.2. Mesure des retraits

Cette caractérisation est basée sur la mesure du retrait diamétral et longitudinal, la densité pour différentes durées de traitement. Nous devons signaler que chaque caractéristique a été mesurée sur deux échantillons ou trois et la valeur de référence a été prise celle de l'échantillon frittés à 1300°C pendant 2 heures.

Nous avons mesuré le retrait diamétral et longitudinal par un pied à coulisse à affichage digital et sont donnés respectivement par :

$$r_d = \frac{d_0 - d}{d_0} * 100\% \quad \text{IV.2}$$

$$r_L = \frac{l_0 - l}{l_0} * 100\% \quad \text{IV.3}$$

Telles que les grandeurs mesurées sont d_0 , d , l_0 et l sont respectivement le diamètre initial, diamètre après traitement, longueur initiale et longueur après traitement.

IV.3.1.3. Mesure de la densité et la porosité

La densité et la porosité ouverte ont été mesurées par la méthode d'Arthur pour les échantillons préparés avec 10% du carbone. Après la pesée des échantillons à l'air, ces derniers sont placés dans un dessiccateur contenant du xylène. Une pompe aspire l'air se trouvant dans le dessiccateur et contenu dans les échantillons. Cela permet de dégager l'air contenu dans les pores des échantillons. Les échantillons sont ensuite plongés dans le xylène, puis le vide est cassé facilitant ainsi le remplissage de la porosité par le xylène. Après un temps de maintien (30 min), les échantillons sont retirés et essayés de telle sorte à ne pas extraire le xylène des pores. Les échantillons imprégnés de xylène sont pesés à nouveau dans l'air et puis dans l'eau (Figure IV.11).



a – Dispositif de pesage

b – Dispositif d'aspiration

Figure IV.11 : Dispositifs de mesure de la densité et la porosité des échantillons

La densité et la porosité ouverte des échantillons ont été calculées en utilisant les équations suivantes :

$$\rho = \frac{m_a * \rho_e}{m_{xa} - m_{xe}} * 100\% \quad \text{IV.4}$$

$$p_0 = \left(\frac{m_{xa} - m_a}{m_{xe} - m_{xe}} \right) \times \left(\frac{\rho_e}{\rho_x} \right) \quad \text{IV.5}$$

avec :

m_a : Masse de l'échantillon dans l'air ;

m_{xa} : Masse de l'échantillon imprégné de xylène dans l'air ;

m_{xe} : Masse de l'échantillon imprégné de xylène dans l'eau ;

ρ_e : Densité de l'eau (à $T=20^\circ\text{C}$, 0.998205 g/cm^3) ;

ρ_x : Densité du xylène (0.88 g/cm^3).

Ces mesures étaient effectuées à une température $T=20^\circ\text{C}$ donc $\rho_e=0.998205 \text{ g/cm}^3$.

Pour les échantillons préparés avec 15% du carbone, les densités ont été mesurées par la méthode d'Archimède à l'aide d'une balance Sartorius AX224 Max 220g avec 0.1mg de précision (figure IV.12). Les échantillons sont tout d'abord pesés à l'air (m_{air}), puis dans l'eau (m_{eau}). On calcule la densité par :

$$d_{app} = \frac{m_{air}}{m_{eau}} \quad \text{IV.6}$$

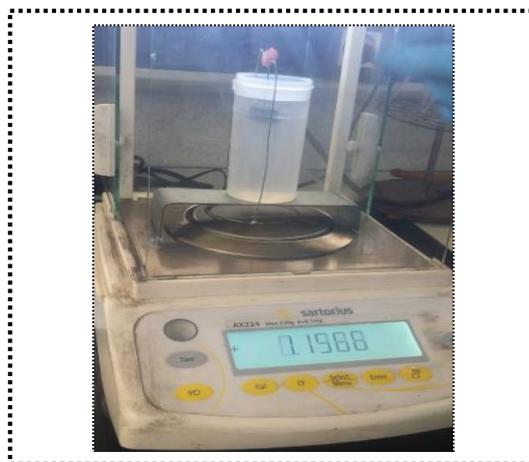


Figure IV.12 : Balance Sartorius AX224

IV.3.1.4. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote

La manométrie d'adsorption/ désorption d'azote est une technique très répandue pour la caractérisation des matériaux poreux, puisqu'elle permet d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux, à la taille des pores ainsi qu'à leur distribution.

A – Principe de la manométrie d'adsorption d'azote

Le solide à étudier, préalablement dégazé afin de libérer au mieux la porosité, est placé dans une cellule de mesure de volume connu. A une température fixée, de l'azote gazeux est introduit dans la cellule sous une pression initiale P_i connue. Cette pression diminue progressivement du fait de l'adsorption de certaines molécules d'azote dans la porosité du solide puis atteint une pression d'équilibre P_{eq} . La mesure de la différence de pression $P_i - P_{eq}$ permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée par l'échantillon (rapportée aux conditions normales de température et de pression) à la pression d'équilibre. Cette même mesure est effectuée pour différentes pressions P_i , ce qui permet de tracer une courbe représentant le volume de gaz adsorbé par l'échantillon en fonction de la pression. Ces mesures sont réalisées à -196°C (ou 77K), température à laquelle l'adsorption d'azote gazeux sur une surface solide est possible. Au cours des différentes mesures, la pression va augmenter jusqu'à une valeur limite notée P_0 qui est la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux à la température considérée. C'est la phase d'adsorption. Elle est suivie d'une phase de désorption, qui est étudiée selon un principe tout à fait similaire mais cette fois, la pression diminue de P_0 jusqu'à être nulle. Une isotherme d'adsorption-désorption d'azote représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standard de température et de pression (cm^3/g STP) en fonction de la pression relative d'azote (P/P_0). En fonction de la pression de l'adsorbable, on peut représenter l'adsorption en trois étapes successives (Figure IV.13) :

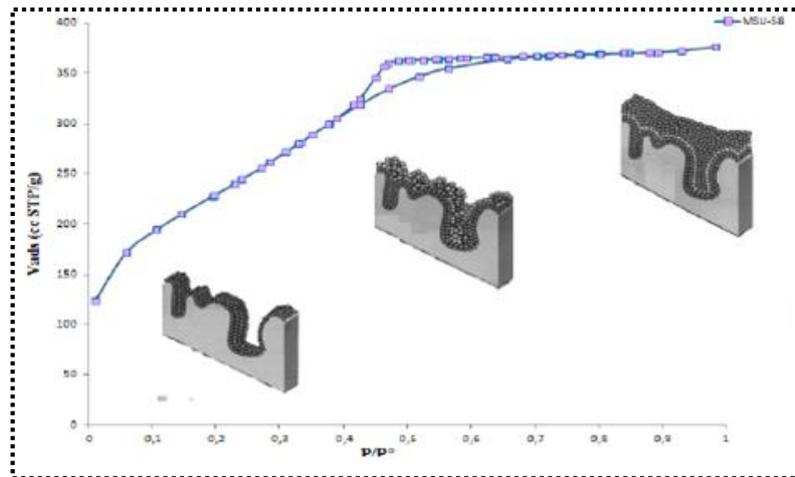


Figure IV.13 : Isothermes d'adsorption de type IV de briq 58 TEOS

L'adsorption de l'azote dans les matériaux mésoporeux de type MSU est caractérisée par un isotherme d'adsorption de type IV de la classification de l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

- La première partie représente la formation des monocouches sur les parois des pores caractérisée par une faible augmentation en volume adsorbé à des pressions relatives faibles,
- la deuxième partie correspond à la condensation capillaire dans les mésopores à des pressions relatives intermédiaires,
- la troisième partie correspond à l'adsorption sur la surface externe pour des pressions relatives élevées.

B – Types des isothermes

L'allure des isothermes d'adsorption-désorption physique est une caractéristique textural du matériau étudié. Les isothermes peuvent avoir des allures différentes car elles dépendent du couple adsorbat/adsorbant (Figure IV.14). Elles sont classées par l'IUPAC en six catégories :

- **Types I** : C'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(P/P_0)$ s'approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et une adsorption chimique.
- **Types II** : C'est le type appelé sigmoïde. La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon la théorie **B.E.T** la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie.

- **Type III** : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées. La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant.
- **Type IV** : Les isothermes de ce type ont semblables à celles de type II ; mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire. Le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.
- **Type V** : Les isothermes de ce type ressemblent à celles du type III pour les valeurs les plus faibles de P/P_0 . Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type IV. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.
- **Type VI** : Il est caractérisé par la présence de marches qui traduisent un processus d'adsorption par couche.

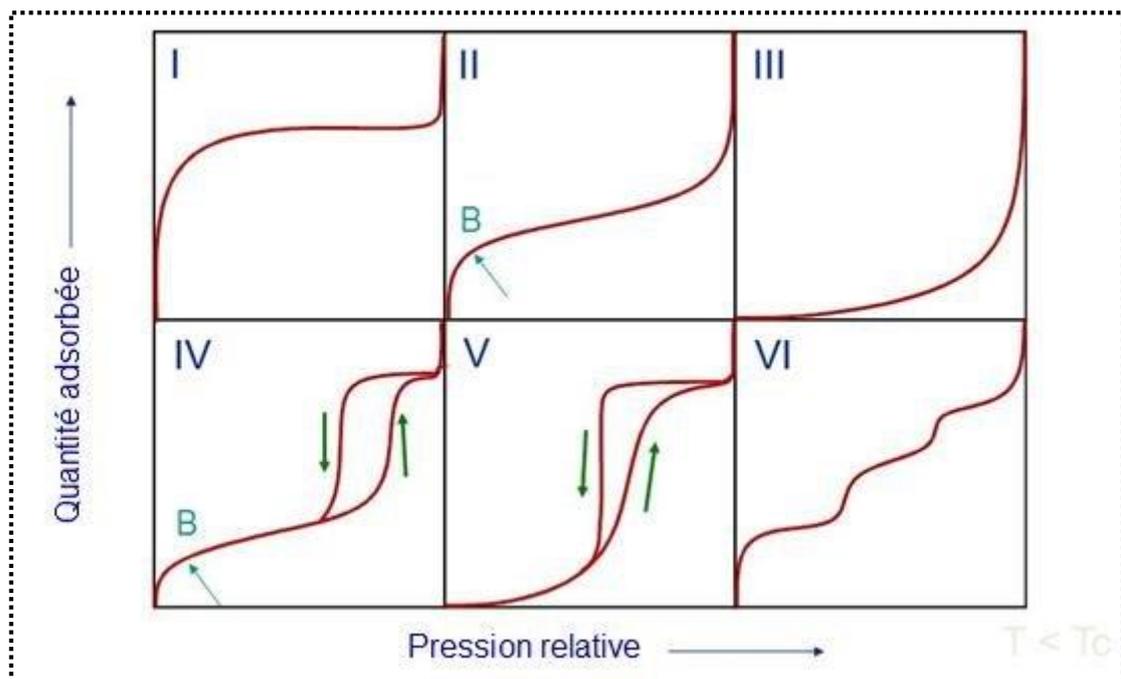


Figure IV.14 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [Baba 04]

C – Calcul de la surface spécifique : Théorie BET

La surface spécifique d'un corps est le rapport entre l'aire de sa surface développée et sa masse. Elle est exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Elle peut être déterminée à partir de l'analyse de l'isotherme d'adsorption d'un gaz par le solide en utilisant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

Les surfaces spécifiques des poudres ont été obtenues par adsorption d'azote à 77K avec un appareil Micrometrics Analyseur d'adsorption de gaz Tristar. Les échantillons ont été préalablement dégazés à température ambiante pendant 24 heures puis 12 heures à 300°C. Les surfaces spécifiques ont été calculées par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller.

IV.3.2. Caractérisation microstructurale

IV.3.2.1. Microscopie électronique à balayage – MEB

Les clichés de microscopie électronique illustrant l'étude ont été réalisés à l'aide du microscope électronique à balayage MEB 'Hitachi 4700-S (Figure IV.15). Celui-ci est équipé de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Le premier mode permet l'analyse de la morphologie surfacique des échantillons. Le second mode s'appuie sur le fait que les électrons rétrodiffusés sont sensibles aux numéros atomiques des éléments analysés. Il est ainsi possible d'observer des contrastes de composition chimique. Par ailleurs, cet appareil est équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) permettant de réaliser des cartographies des éléments et d'évaluer la teneur en éléments de l'échantillon par des méthodes semi-quantitatives.



Figure IV. 15 : Microscope électronique à balayage

IV.3.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode très utilisée dans l'étude des argiles pour déterminer aussi bien leur structure que la distance interfoliaire. Cependant l'analyse par

DRX a été utilisée pour déterminer les distances interfoliaires de matières premières utilisées. Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon X, de longueur d'onde λ , dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. A chaque onde d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon X. Lorsqu'un rayon X de longueur d'onde λ frappe sous un angle θ l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance d , un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

IV.7

où :

λ : longueur d'onde du faisceau utilisé,

d : distance réticulaire (distance entre plans de diffraction),

θ : angle du rayon incident.

L'analyse par diffraction de rayons X a permis d'identifier les phases cristallines formées et de déterminer les paramètres de maille associés. Cette analyse est effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type 'BRUKER D8 Advance (Figure IV.16).

Les matériaux ont été analysés en configuration θ/θ (Bruker) (source Cu, de longueur d'onde $\lambda = 1.54180$ nm) alimenté par un courant de 30kV sous une intensité de 25mA. Les indentifications de phase ont été réalisées sur des diffractogrammes obtenus directement sur les échantillons massifs, pour un balayage de 2θ allant de 5 à 80° en utilisant un rayonnement CuK α avec un pas de 0.05° (temps par pas de 0,1s). L'identification des phases en présence a été réalisée sur le logiciel EVA contenant une base de données de fiches JCPDS.



Figure IV. 16 : Diffractomètre de type Bruker D8-Advance

IV.3.2.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de mesure en microscopie : en focalisant le faisceau laser sur une petite partie du milieu, on peut sonder les propriétés de ce milieu sur un volume de quelques microns cube, par exemple utilisée pour analyser la formation et l'évolution de microfissures dans le domaine du nucléaire. Cette analyse est effectuée à l'aide d'une spectroscopie Raman de type RENISHAW, avec un laser vert et une longueur d'onde de 514 nm (Figure IV.17).

La spectroscopie Raman et la micro spectroscopie Raman sont des méthodes non-destructives d'observation et caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau, qui exploite un phénomène physique qui est : qu'un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu et donne des informations sur le matériau lui-même.

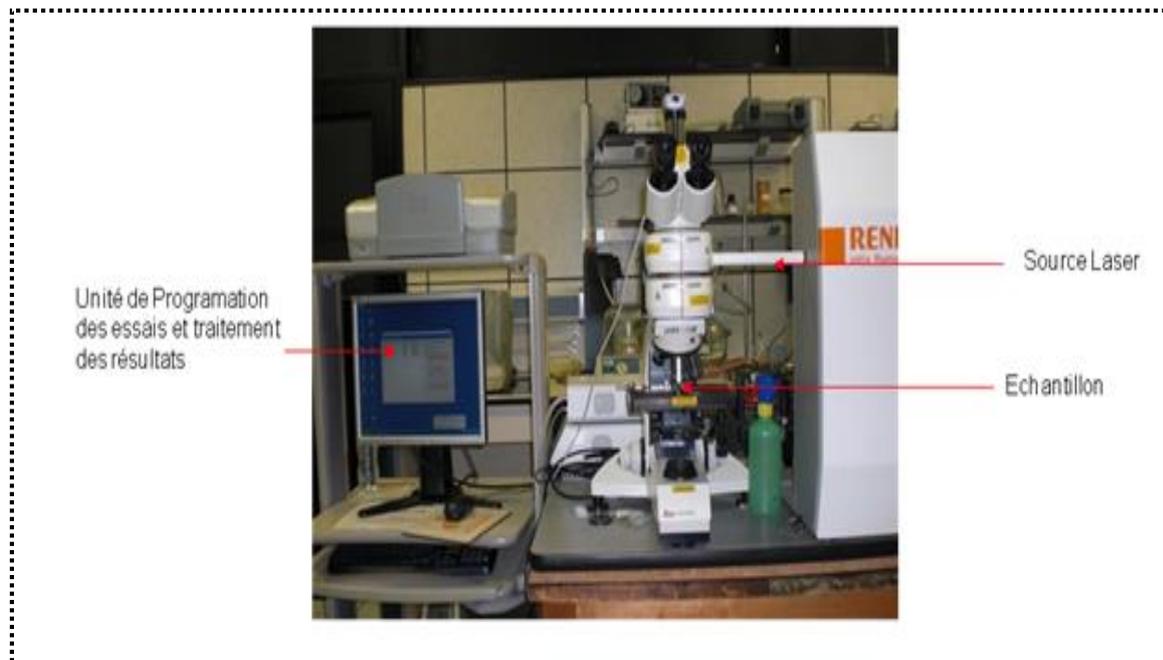


Figure IV.17 : Spectromètre RAMAN

III.3.4. Caractérisation mécanique

Cette caractérisation a été effectuée par la mesure de la résistance à la compression. Les essais de compression ont été réalisés sur une machine de traction universelle de type Microtest (Figure IV.18). La vitesse de chargement choisi est de 0.2mm/mn. La résistance à la compression est donnée par :

$$\sigma_{max} = \frac{4.F_{max}}{\pi.d^2}$$

IV.8

Telle que F_{max} et d sont respectivement la force maximale à la rupture (N) et le diamètre de l'échantillon (mm).



Figure IV.18 : Machine de traction Microtest

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[**Afri 00**] : Africaver, Document technique d'analyse de la dolomie, Jijel, Algérie, 2000.

[**Aklo 09**] : N. Aklouche, préparation et étude des composés Cordiérite et anorthite, thèse de doctorat à l'université F.M. Constantine 1(2009) pp. 201.

[**Amro 00**] : A. Amroune, G. Fantozzi, J. Dubois a, J.-P. Deloume b, B. Durand b, R. Halimi, Formation of Al_2O_3 -SiC powder from andalusite and carbon, Materials Science and Engineering A290 (2000) pp. 11–15

[**Baba 04**] : M.R. Babaa, Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois, Thèse de Docyorat Université H. Poincaré, Nancy 1 France (2004) pp. 164.

[**Bech 80**] : B.C. Bechtold, I.B. Cutler, Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate A1203 and SiC, J. American Ceramic Society-Bechtold and Cutler Vol. 63, N°. 5-6 (1980) pp. 271 – 275

[**Chak 95**] : A. Chakri, Elaboration et caractérisation des briques réfractaires de chamotte à partir des matières premières locales, thèse de magistère, Université F.A. Sétif 1(1995) pp. 95.

[**Fala 02**] : C. Falamaki, T. Ebadzadeh, Kinetic investigation of the carbothermal reduction of an Iranian clay, Ceramics International 28 (2002) pp. 887 – 892

[**Koll 07**] : M.Kolli, M. Hamidouche, G.Fantozzi, J.Chevalier, Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin, Ceramic International, V 33 (2007) pp. 1435-1443.

[**Koll 08**] : M. Kolli, Elaboration et caractérisation thermomécanique des réfractaires à base de kaolin DD3, thèse de doctorat en science, Université F.A. Sétif 1(2008) pp. 171.

CHAPITRE V :

Caractérisation microstructurale

Dans ce chapitre, nous allons exposer l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail. Nous avons axé notre étude sur l'élaboration d'un carbure de silicium et l'évolution de ce dernier en fonction de la température et la durée de frittage ainsi que la quantité du carbone ajoutée. Les principales caractérisations utilisées dans ce chapitre, pour mener à bien cette étude, sont la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage.

V.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

V.1.1. Analyse de la poudre crue

Afin de caractériser l'état microstructural initial et vérifier la formation d'éventuelle des phases par mécanosynthèse, nous avons effectué la diffraction des rayons X sur le mélange kaolin carbone actif après malaxage. On rappelle que le malaxage a été effectué dans une jarre tournante contenant des billes d'alumine (Broyage à boulets) pendant 24 heures. Ces conditions laissent penser que les composés peuvent réagir et former des phases à l'ambiante. On signale aussi que la surface spécifique du carbone actif est très importante à cause de la porosité de la poudre. La figure V.1 montre le diffractogramme de la chamotte, le carbone actif et le mélange malaxé chamotte-10% carbone. Le diffractogramme du mélange ne révèle que la présence de la cristobalite et la mullite préalablement présentes dans la chamotte [Xu1 16, Gono 02]. Ceci prouve qu'aucune réaction n'est amorcée pendant le malaxage de la chamotte et le carbone actif. La superposition du diffractogramme de la chamotte (couleur bleue) avec celui du mélange (couleur rouge), de la figure V.1, est due certainement à la finesse des grains de carbone actif et la porosité de la chamotte [Koll 08]. Ces deux propriétés font que les grains de carbone soient bien dispersés dans la chamotte et assurent donc un bon enrobage des grains de chamotte. La couche d'enrobage est tellement fine que le rayon X la traverse sans pouvoir diffracter.

En conclusion, malgré un malaxage énergique et pendant 24 heures, la poudre garde son identité initiale correspond à chaque composé. Toute variation éventuelle ultérieure au cours du frittage ne pourra être due qu'à l'effet de la température utilisée.

V.1.2. Analyse des échantillons 10%CA frittés

La figure V.2 présente les diffractogrammes des rayons X des échantillons CH-10% CA frittés pendant 2 heures à différentes températures dans le domaine 1300-1600°C.

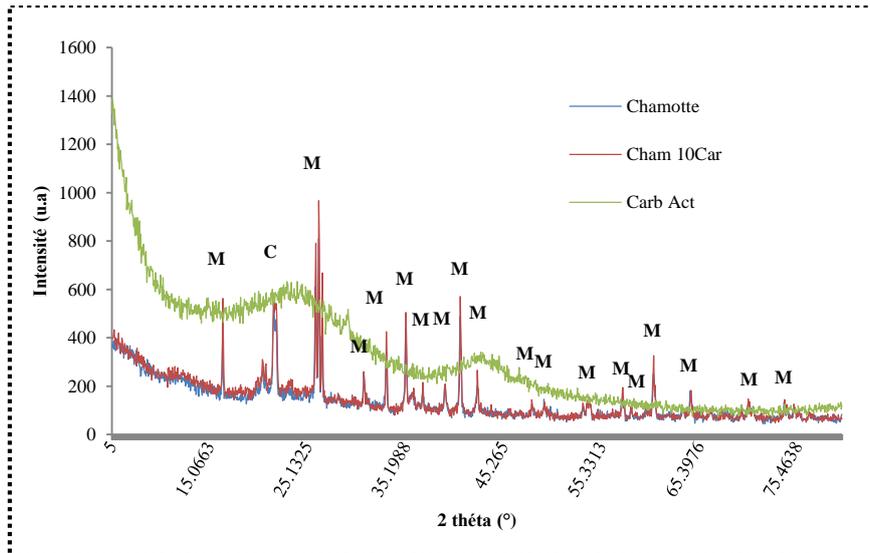


Figure V.1 : Diffractogramme des rayons X des états initiaux des poudres utilisées (M : mullite, C : Cristobalite)

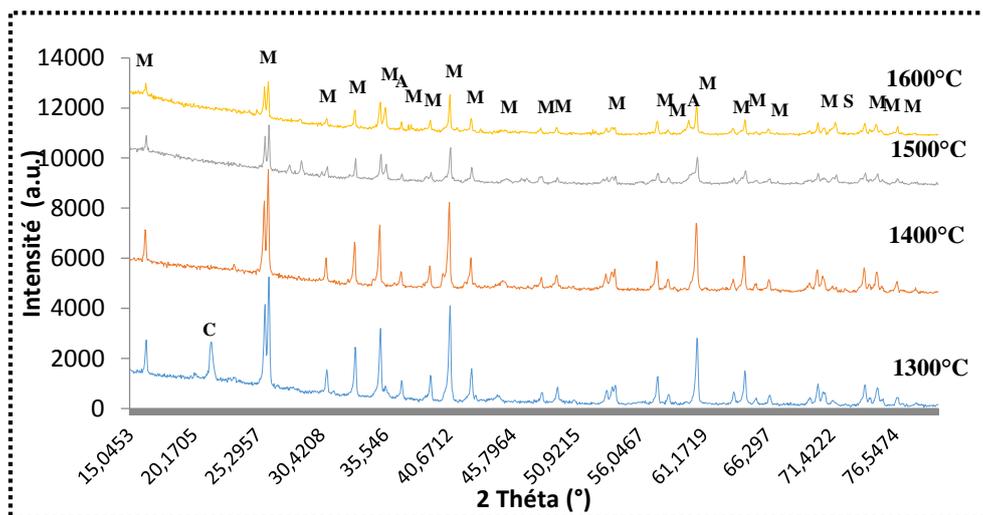


Figure V.2 : Diffractogrammes des rayons X du mélange Ch-10%CA fritté pendant 2 heures à différentes températures (M : mullite, C : cristobalite, A : alumine, S : carbure de silicium).

A 1300°C, le diffractogramme est similaire à celui du mélange de la figure V.1. On n'enregistre que les pics relatifs à la cristobalite et la mullite formant la chamotte. Cela montre qu'aucune réaction ne s'est déroulée à 1300°C. En effet, à cette température, la cristobalite et la mullite sont très stables et une température de 1300°C est insuffisante pour amorcer une réaction possible entre les composés du mélange. A 1400°C, les pics de la cristobalite disparaissent progressivement. Seuls les pics de la mullite sont détectés. Ceci montre qu'à cette

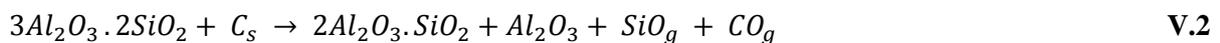
température, la silice est réduite par le carbone actif, qui est à cette température devenu gazeux, conformément à la réaction suivante :



La bibliographie montre qu'à 1400°C, la structure cristalline de la cristobalite persiste et devient amorphe au-dessus de 1500°C [Chen1 00, Brin 59]. Les études précédentes sur le kaolin DD3 [Gono 02, Koll 07, Koll 08] montrent que la cristobalite atteint sa cristallinité optimale à 1350°C, et au-dessus de cette température, elle devient de plus en plus amorphe. Il semble donc, que l'augmentation de la température de frittage et l'addition de carbone contribuent conjointement à la disparition de la cristobalite dès 1400°C. L'atmosphère carbonique joue un rôle accélérateur de la réduction carbothermique de la cristobalite, qui est une silice libre. Ainsi, la réaction V.1 décrit exactement le résultat donné par la diffraction des rayons X (Figure V.2).

Les pics de la mullite deviennent fins et intenses. Ce qui montre que la mullite tend vers son état d'équilibre stable et sa forme devient de plus en plus grossière. Des auteurs [Aksa 91, Chen2 00] rapportent qu'à haute température, la mullite rejette toute phase vitreuse et tend vers sa formule stoechiométrique exacte $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

A 1500°C, la cristobalite est réduite complètement sous forme de gaz monoxyde de silicium (SiO). L'intensité des pics de la mullite diminue significativement et commencent à apparaître les pics de l'alumine (Al_2O_3). Cette transformation s'accélère à la température de 1600°C, tels qu'on enregistre clairement l'augmentation des pics de l'alumine aux dépens des pics de la mullite conformément à la réaction suivante :



Ici, il faut remarquer que l'CA est ajouté en excès et, après la réaction, on trouve encore une quantité du carbone non réagi après le traitement thermique, comme nous le montrerons plus loin dans l'analyse Raman. Cette constatation laisse penser que le carbone actif réagit avec la silice en deux étapes et conduit à l'élimination du SiO_2 sous forme de SiO (g). Pendant la première étape, le carbone réduit la silice résiduelle libre, d'où l'évacuation du monoxyde de carbone (CO_g) et du monoxyde de silicium (SiO_g). Cette réaction est fréquemment rencontrée, à haute température, aux interfaces carbone silice [Suvo 02, Kool 92, Xu2 16]. Une fois la silice résiduelle se consomme, le carbone réduira en deuxième étape la silice liée composante de la

mullite et libère l'alumine conformément aux réactions V.2 et V.3 ci-dessus. Ce qui explique l'apparition des pics d'alumine aux dépens des pics de mullite. Il semble que la température et la pression partielle du carbone actif gazeux activent la réduction de la silice. Dans le domaine de température 1300-1600°C, l'alumine étant plus stable et ne peut réagir avec un composé quelconque. Le résultat qui est conforme aux diagrammes d'Ellingham qui montrent que l' Al_2O_3 a besoin d'une température supérieure à 1700°C dans des conditions de forte réduction de température et de pression [Balo 11].

V.1.3. Analyse des échantillons 15%CA frittés

La figure V.3 présente les diffractogrammes des échantillons Ch-15%CA après frittage pendant 2 heures à différentes températures. Ces diffractogrammes confirment les réactions discutées pour le mélange Ch-10%CA. Cependant, les pics correspondant à l'apparition de l'alumine sont plus intenses et commencent à apparaître à des températures inférieures que pour le mélange Ch-10%CA. Ceci prouve que l'ajout du carbone actif accélère la réduction de la silice amorphe ainsi que la dissolution de la mullite. Cette dernière est justifiée par la forte extinction des pics de mullite entre 1500 et 1600°C. A 1500°C, la forte intensité des pics de la mullite peut être expliquée par la coalescence des aiguilles de mullite [Koll 07, Holm 01, Gono 02] et sa tendance vers sa formule stoechiométrique. Ces réactions sont activées par une grande quantité de carbone [Amro 01] qui entre en action d'une part et par l'augmentation de la surface spécifique silice gaz carbonique d'autre part ; étant donné que la pression du gaz carbonique devient plus importante. Le frittage se déroule dans une atmosphère très riche en carbone.

La mullite formée à partir de la chamotte présente une structure en aiguilles [Koll 08]. Avec 15%CA, à la température 1500°C, la pression partielle du carbone gazeux devient très importante à telle point que la réaction entre le carbone avec la silice solide ($\text{SiO}_2(\text{s})$) s'accélère. On peut dire que, dans ces conditions, la température de frittage et la quantité de carbone actif contribuent d'une manière collective à la réduction de la silice liée. On parle cette fois à la carboréduction de la mullite par la carboréduction d'une de ses composantes. Ces résultats sont en parfaite cohérence avec la bibliographie [Pand 99, Amro 01, Xu3 16, Chen 18].

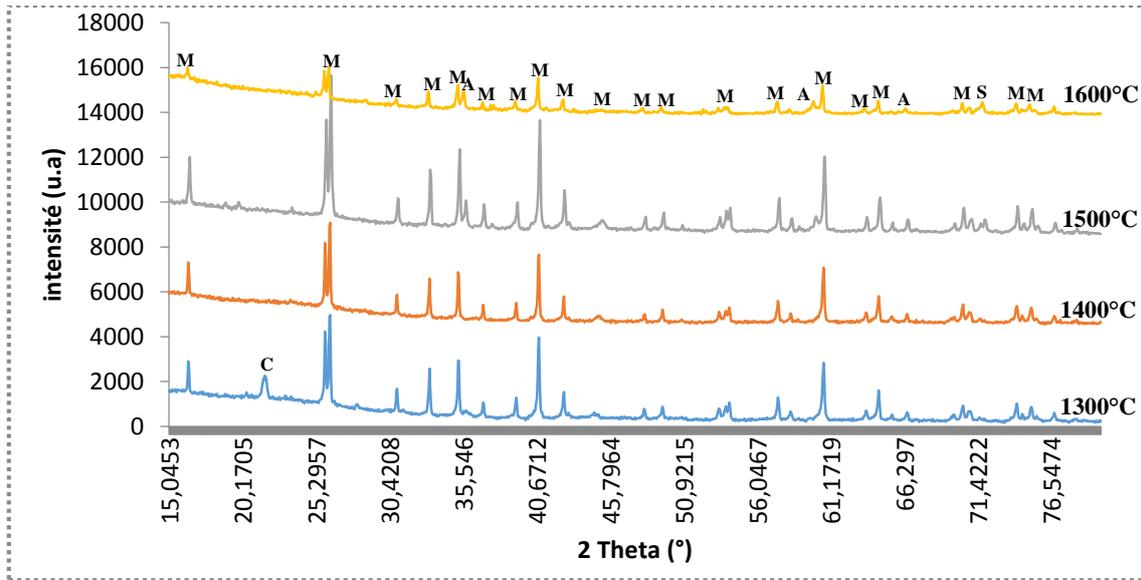


Figure V.3 : Diffractogrammes des rayons X du mélange Ch-15%CA fritté pendant 2 heures à différentes températures (M : mullite, C : crsitobalite, A : alumine, S : carbure de silicium)

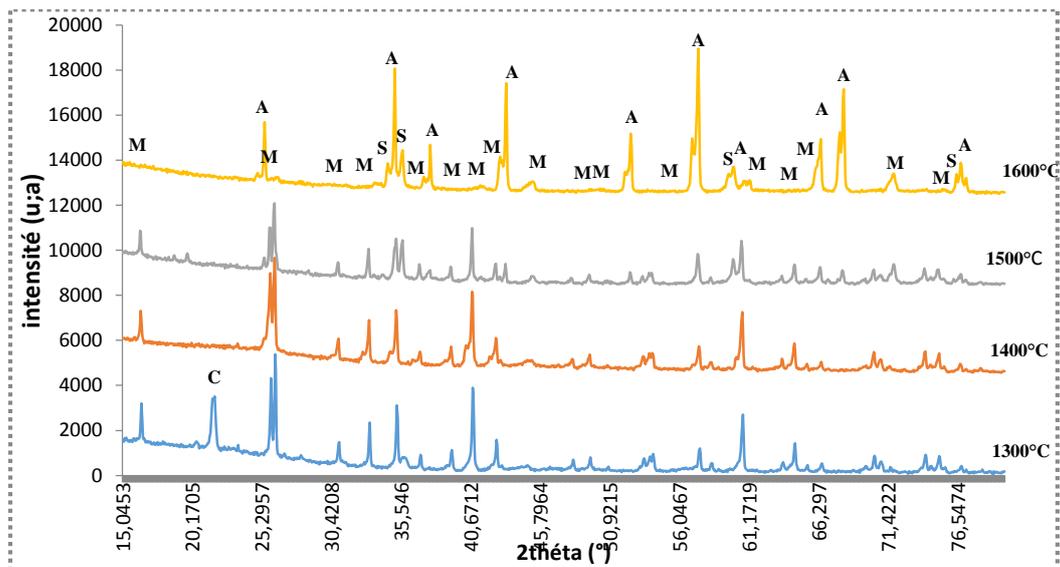


Figure V.4 : Diffractogrammes des rayons X du mélange Ch-15%CA fritté pendant 10 heures à différentes températures
M : mullite, C : crsitobalite, A : alumine, S : carbure de silicium

La figure V.4 montre les diffractogrammes du mélange Ch-15%CA fritté pendant 10 heures à différentes températures. Cette fois, c'est la durée de frittage qui entre en jeu. La température et le carbone actif restent toujours les acteurs principaux de tout changement microstructural. Ce qu'on doit noter, par ailleurs, c'est qu'une durée de 10 heures de frittage

conduit à l'avancement ou l'achèvement des réactions. Donc, les diffractogrammes de la figure V.4 vont dans la même logique que les diffractogrammes de la figure V.3 : une diminution importante des intensités de la mullite à 1500°C et leur distinction presque totale à 1600°C. Les pics correspondants à l'alumine et le carbure de silicium sont bien amplifiés. Ce qui montre que la mullite a fortement perdu de sa silice. Donc, plus la durée de frittage est importante, plus la quantité de mullite convertie en alumine et/ou en silice est significative, résultat très confirmé par d'autres auteurs [Kuan 11, Deks 07, Fala 02]

Différents auteurs [Dubo 95, Xu2 16, Lao 17, Xu3 16, Amro 01, Amro 00] ont présentés les réactions entre la silice solide et le carbone d'une manière explicite. Ils ont évoqué les mécanismes : vapeur solide (VS) ou vapeur liquide solide (VLS). En fait, tout dépendra de la température et les composés présents dans le système (précurseurs, catalyseur, fondants et atmosphère). Ainsi, les réactions peuvent être décrites de plusieurs façons :

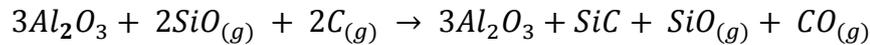
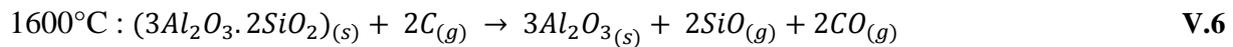
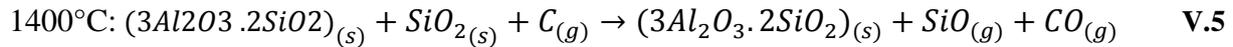
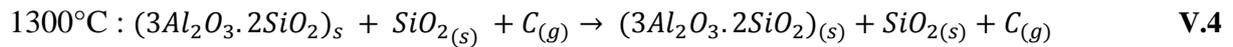
- réaction globale,
- réactions détaillées et en étapes,
- coefficients de participation du carbone dans la réaction,
- conversion d'un élément à l'état liquide.

On peut écrire les réactions rapportées à la température de frittage comme indique le tableau V.1 suivant.

Tableau V.1 : Réactions contrôlant le frittage

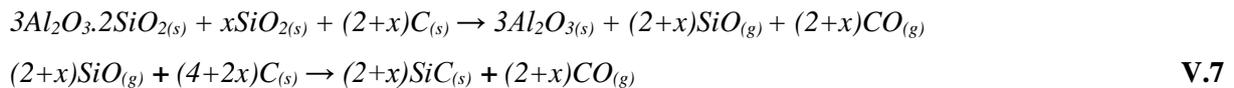
Température	Description de la réaction
1300°C	La silice libre est sous forme cristobalite cristalline stable. Aucune réaction significative ne peut avoir lieu, surtout à courte durée de frittage.
1400°C	La silice libre commence à devenir amorphe ($\text{SiO}_{2(a)}$), commence à réagir avec le monoxyde de carbone gazeux
1600°C	La silice libre est consommée totalement, la silice liée est consommée partiellement et formation de l'alumine et le carbure de silicium.

Les réactions s'écrivent de la façon suivante :

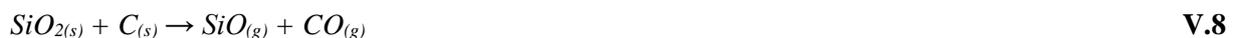


Enfin, nous devons signaler que :

- Plus la durée et/ou la température de frittage augmente(nt), la quantité de carbure de silicium augmente où toutes les conditions thermodynamiques se concourent.
- Tous les échantillons frittés, quel que soit la température de frittage, contiennent du carbone non réagi. Les réactions se sont déroulées dans une atmosphère en excès de carbone. De même, le système est ouvert permettant la possibilité d'évacuation du monoxyde de carbone $\text{CO}_{(g)}$ et le monoxyde de silicium $\text{SiO}_{(g)}$ aux températures correspondantes. Ainsi, la réaction donnée par Bechtold et al. [Bech 80] se qualifie comme la plus plausible :



Cette réaction peut être décrite en deux niveaux. Le premier correspond à la réduction de la silice libre et le deuxième à la réduction de la mullite. Ces deux réactions sont données respectivement par :



V.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

V.2.1. Analyse des matériaux de départ

La figure V.5 montre les spectres Raman du carbone actif CA et de la chamotte CH utilisés dans cette étude. Le carbone actif présente deux pics intenses centrés aux nombres d'onde 1343 cm^{-1} et 1589 cm^{-1} et une série de pics très proches difficilement discernables dans le domaine $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Le premier pic (1343 cm^{-1}) est attribué au désordre dans le réseau graphitique et dénommé : vibration D ou bande de défaut, tandis que le second est affecté à la

vibration des atomes de carbone les uns contre les autres et dénommé : vibration G [Dych 16]. A titre comparatif, nous avons porté sur la figure V.6 deux spectres Raman : tels que le premier est relatif au carbone enregistré sur des fibres de carbure de silicium dérivées de polymères (NLM) [Goud 01] et le deuxième est relatif au graphène [Ferr 13]. Ils montrent que les deux bandes, centrées approximativement aux nombres d'onde 1350cm^{-1} et 1580cm^{-1} , correspondent bien au carbone libre [Goud 01]. Ainsi, ces bandes, D et G, sont caractéristiques du carbone libre présent dans l'échantillon [Dych 16, Jone 15]. Résultat qui sera rencontré toujours dans les spectres prochains.

Dans le domaine $2500 - 3000\text{cm}^{-1}$, l'interférence et la superposition des pics est attribuée à une combinaison de modes de vibrations ou des vibrations D et G du deuxième ordre : $2D$, $D+D'$ et $2D'$ [Jone 15, Ferr 13, Boko 14, Mara 10].

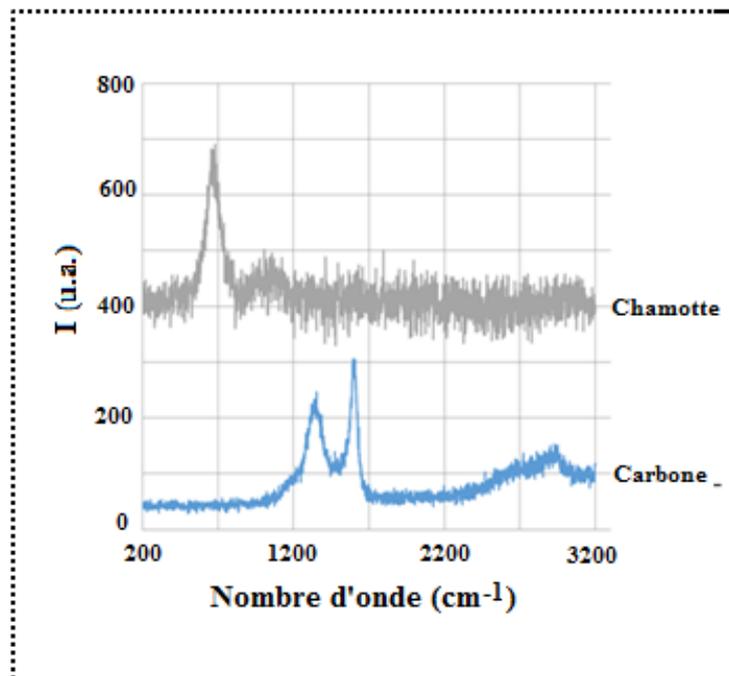


Figure V.5 : Spectres Raman de la chamotte et de carbone

Le deuxième spectre de la figure V.5 correspond à la chamotte de départ. Il présente un pic large de forte intensité centré à 700cm^{-1} et une bande large de faible intensité au nombre d'onde 1050cm^{-1} . Ces deux pics peuvent être attribués respectivement à la mullite et à la cristoballite non cristallisées parfaitement et leurs positions dépendent du traitement thermique appliqué aux échantillons [Colo 89, Belb 20]. Sur la figure V.7, nous avons présenté le spectre raman de gels monolithique à titre comparatif.

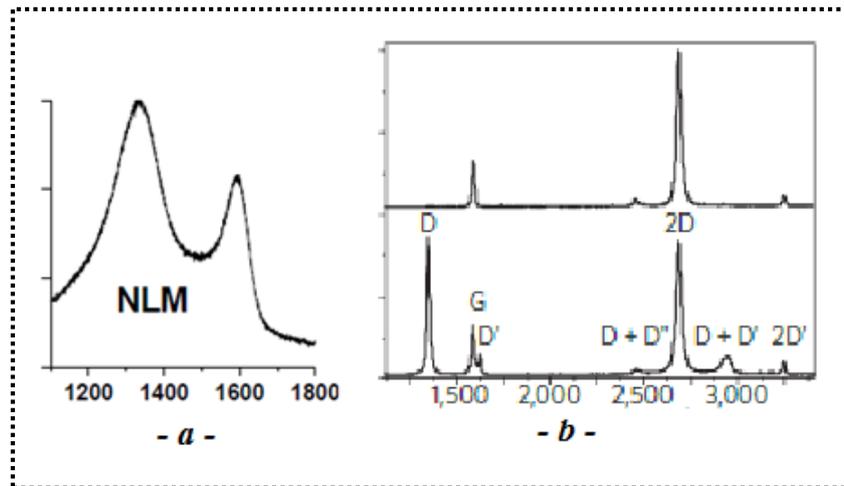


Figure V.6 : Spectre Raman de
 (a) carbone sur fibres de carbure de silicium [Goud 01]
 (b) Spectre Raman du graphène [Ferr 13]

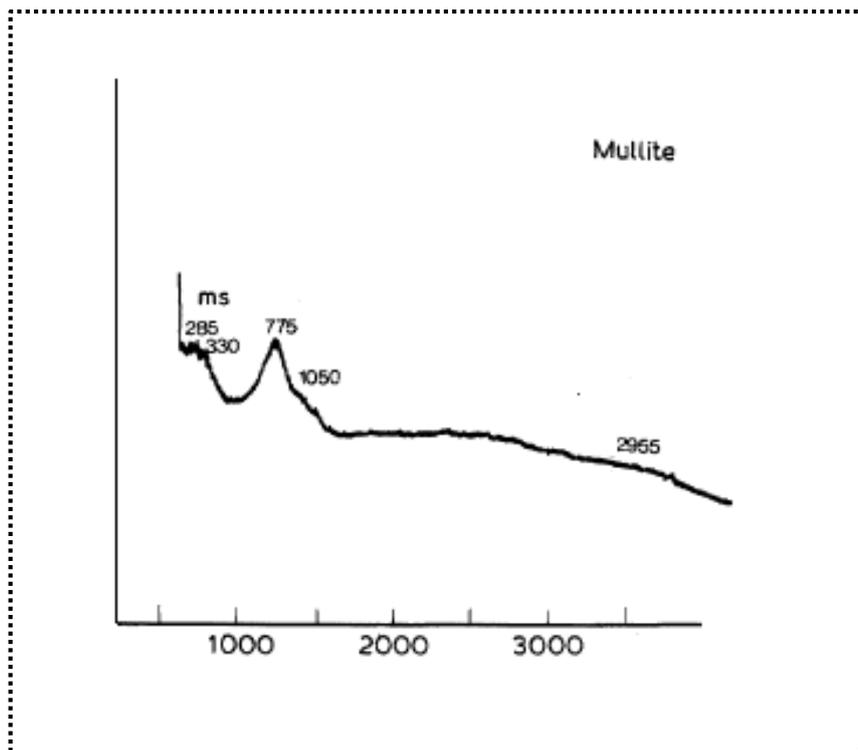


Figure V.7 : Spectres micro Raman de gels monolithiques optiquement clairs préparés par diverses méthodes [Colo 89]

V.2.2. Analyse des échantillons frittés

Les figures V.8-11 montrent les spectres Raman des différents échantillons CH-CA après traitement entre 1300 et 1600°C. Dans tous les cas, les principaux pics Raman entre 1300 et 3300 cm^{-1} correspondent à CA, bien que certaines bandes larges et de faible intensité apparaissent en dessous de 1100 cm^{-1} puissent être attribuées au CH ou à d'autres composés formés au cours de traitement thermique. Ces dernières bandes sont particulièrement distinguées dans les échantillons contenant 15%CA, ce qui montre que la réaction entre CH et CA augmente avec la concentration en CA dans les échantillons.

La figure V.8 montre les spectres Raman pour les échantillons CH-10%CA frittés pendant 2 heures à différentes températures. Dans chacun d'eux, ils n'apparaissent que les pics correspondant au carbone CA situés à 1343, 1589 et 2700 cm^{-1} attribués respectivement aux bandes de carbone D, G et D' (2D). Sur cette figure, le spectre est très perturbé et on ne peut distinguer des pics clairement à tel point les pics qu'on ne peut observer les pics de mullite, de cristobalite ou d'alumine.

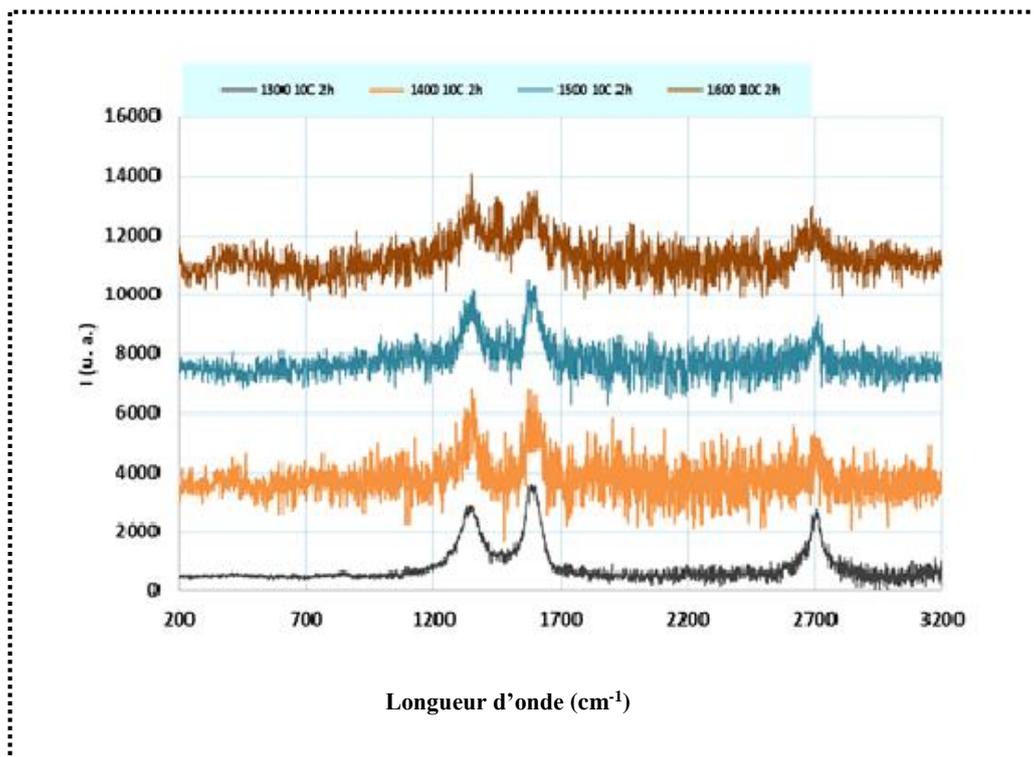


Figure V. 8 : Spectres Raman du mélange 10%CA après 2h de frittage

La figure V.9 montre les spectres Raman pour les échantillons 15%CA frittés pendant 2h entre 1300 et 1600°C. Dans ce cas, tous les spectres présentent les pics situés à 1347,

1590 et 2700 cm^{-1} correspondant à le CA et il apparaît également deux nouveaux pics à 792 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} qui peuvent être attribués au SiC [Yan 10] et SiO_2 glass [Tama 09]. Dans l'étude de Yan et al [Yan 10] on a observé deux types de SiC, le β -SiC (3C-SiC) et le α -SiC (6H-SiC). Pour le premier type (β -SiC) qui est le type le plus fréquemment observé ci-dessous 2000°C (Figure V.10-a) les deux pics sont à approximativement à 796 et 973 cm^{-1} . Pour le deuxième type (α -SiC) montre un pic faible à la même position que β -SiC (796 cm^{-1}), les pics les plus forts sont situés respectivement à 789 cm^{-1} et 967 cm^{-1} (Figure V.10-b).

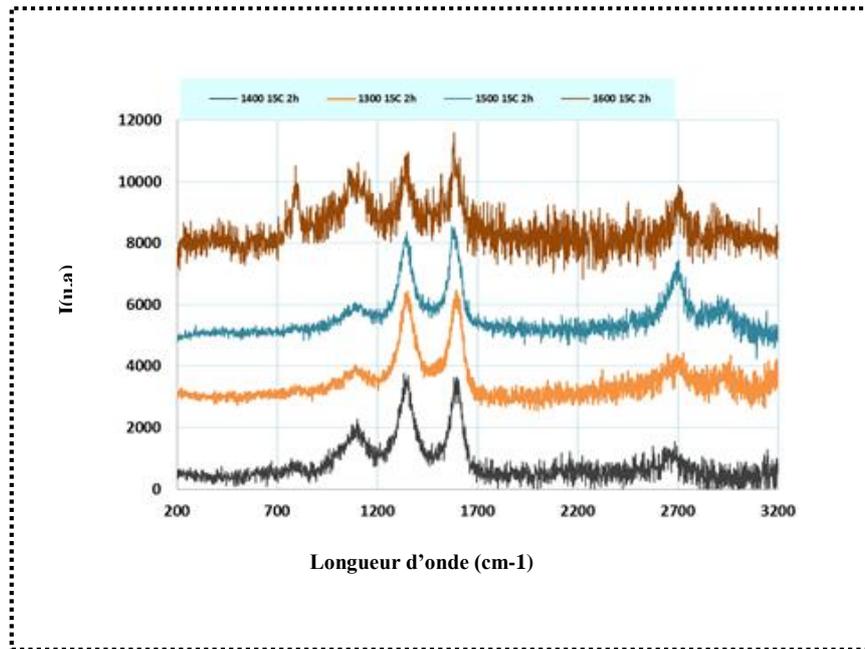


Figure V.9 : Spectres Raman du mélange 15%CA après 2h de frittage

Il y a deux constatations à prendre en compte, l'une est l'absence de la bande large de 200 à 600 cm^{-1} due au verre de silice pur et l'autre est la large bande autour de 1100 cm^{-1} typique des verres de silice multi composants, et donc les spectres de la figure V.9 indiquent que dans les échantillons traités au CH-CA, la phase de silice contient différents éléments autres que Si [Pére 08]. D'autre part, on observe que le pic de 792 cm^{-1} n'apparaît que dans l'échantillon chauffé à 1600 °C. Ce pic peut être attribué au polytype 6H-SiC [Aksy 10]. Comme il a été discuté par l'analyse DRX de la figure V.3, ce résultat confirme la réaction du carbone actif CA avec la silice pour former du SiC.

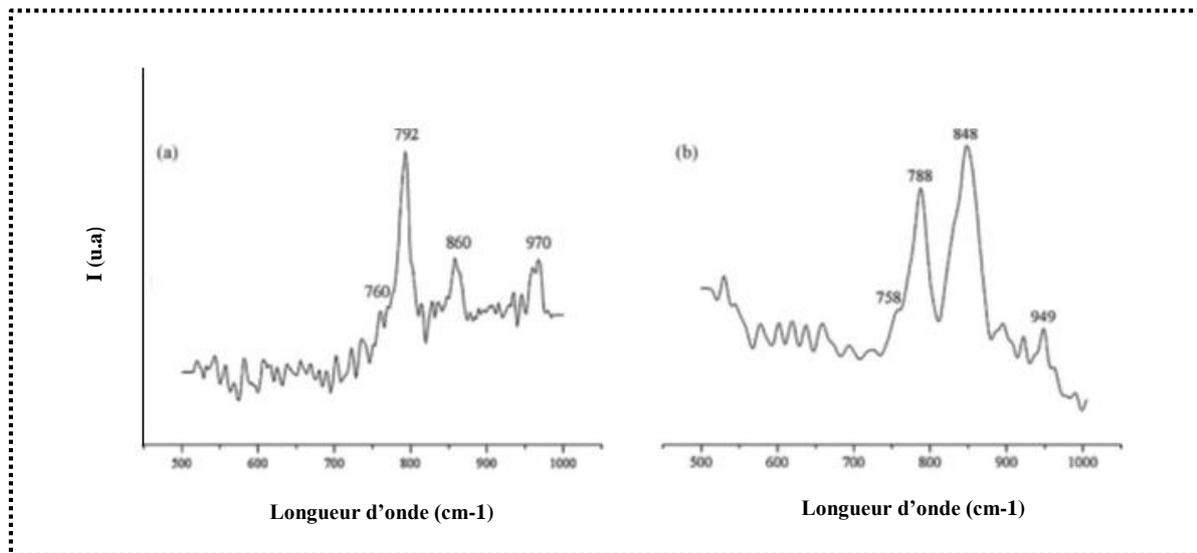


Figure V.10 : Spectres Raman des empreintes SiC après un traitement thermique à 1800°C (a) et 2000°C (b) [Yan 10]

Enfin, la figure V.11 montre les spectres Raman correspondant aux échantillons 15%CA traités pendant 10h à différentes températures. Ces spectres sont très similaires à ceux de la figure V.9 car ils correspondent à des échantillons avec des compositions similaires et des températures de traitement similaires, cependant lorsque le temps de traitement est de 10 h le pic de silice vitreuse à 1100 cm^{-1} présente une faible intensité tandis que celui du SiC est de haute intensité et commence à être visible à la température de traitement de 1400°C. Ces résultats indiquent que lorsque le temps de traitement est plus élevé, la réaction du carbone actif avec la silice est également plus active.

V.2.3. Analyse du carbone actif

Les spectres Raman pour tous les échantillons traités par CA-CH permettent l'analyse se produisant avec l'CA pendant les réactions. Cela peut être suivi par l'analyse des pics D et G des spectres Raman. Il est bien connu que la taille des nanodomains de carbone (L_a) peut être déterminée à partir des intensités ou des zones intégrées des bandes de carbone D et G. Tuinstra et Koenig [Tuin 89] ont proposé que le rapport I_D/I_G soit inversement proportionnel à la taille des cristallites de graphite dans le plan, L_a (en nm), tels que :

$$L_a(TK) = C_1 / (I_D/I_G) \quad \text{V.10}$$

où $C_1 = 4.4$ pour une excitation laser de 515.5 nm.

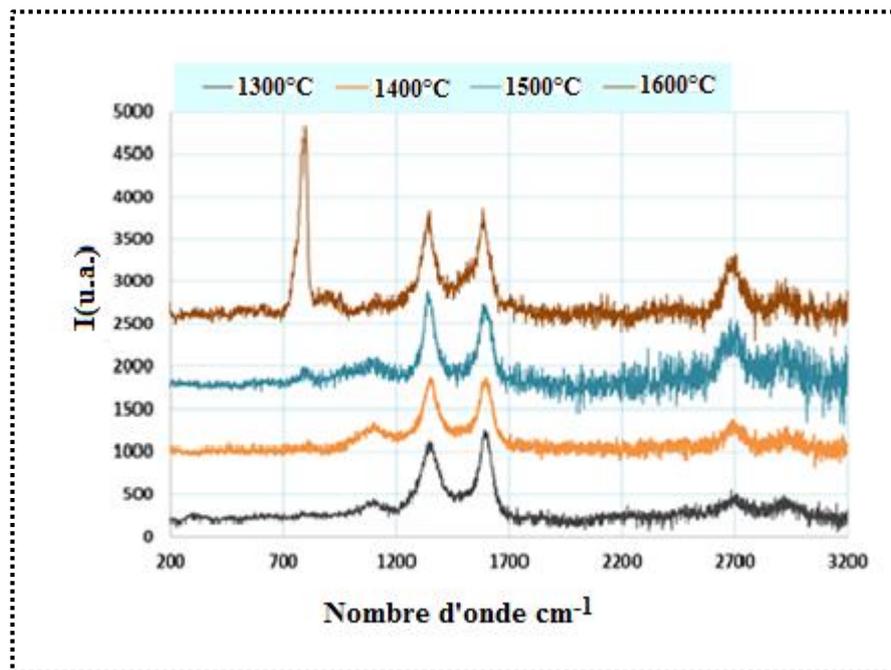


Figure V.11 : Spectres Raman du mélange 15%CA après 10h de frittage

Cependant, plusieurs auteurs ont montré que bien que cette équation soit valable pour le graphite, elle n'est pas valable pour le carbone amorphe [Knig 89, Tamo 89, Ferr 00]. Dans ce cas, Ferrari et Robertson ont proposé une nouvelle équation pour (**La**) du carbone amorphe [Ferr 00] :

$$L_a^2(FR) = C_2 * (I_D / I_G) \quad \text{V.11}$$

Où $C_2 = 0.055$ pour une excitation laser de 514 nm.

Enfin, pour les fibres de charbon actif, **Roh (Rh)** a trouvé une corrélation pour (**La**) quand est déterminée à partir des techniques de spectroscopie DRX et micro-Raman [Roh 08]. L'équation est :

$$L_a(Roh) = C_3 / (I_D / I_G) \quad \text{V.12}$$

Où $C_3 = 2$ pour une excitation laser de 514 nm et un spot laser de 2 μm de diamètre. On peut observer que l'équation de **Roh** est similaire à celle de **TK** mais avec une valeur inférieure de la constante C.

Les bandes Raman D et G des spectres ci-dessus ont été déconvolués en supposant que les bandes sont lorentziennes. A partir de ces déconvolutions, les positions, intensités, pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) et zones intégrées ont été obtenues. Le tableau V.2 donne les résultats correspondants pour tous les échantillons étudiés, et le tableau V.3 donne les valeurs de (**La**) correspondantes calculées pour les trois équations. Dans les deux tableaux sont inclus les résultats correspondant au CA utilisé avant la préparation des échantillons.

Les résultats du tableau V.2 montrent que le traitement des échantillons à des températures élevées produit un changement important dans les bandes D et G du carbone actif. Dans tous les cas, le carbone actif qui reste dans les échantillons présente des bandes D de largeur inférieure à celle de CA initial. On observe également que les largeurs des bandes D diminuent avec la température de traitement indiquant que la réaction de CA avec le CH augmente. Mais le changement principal se produit lorsque le temps de traitement passe de 2 h à 10 h où l'on peut observer une diminution importante de la largeur des bandes D, comme cela correspond à une réaction plus élevée entre CA et CH.

Tableau V.2 : Paramètres des bandes D et G de l'échantillon étudié

T _f (°C)	10%CA-2h				15%CA-2h				15%CA-10h			
	D		G		D		G		D		G	
	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM
1300	1345	96.85	1589	69.52	1344	89.25	1596	67.53	1346	85.10	1592	71.16
1400	1346	88.92	1594	69.22	1348	89.25	1596	66.38	1348	77.61	1594	71.14
1500	1350	79.23	1591	64.55	1344	82.91	1586	66.38	1342	65.27	1590	67.53
1600	1351	79.22	1589	65.14	1342	82.91	1588	66.38	1340	64.37	1584	67.50
carbone	1341	126.29	1598	58.09								

Les valeurs de '**La**' affichent des valeurs différentes selon l'équation utilisée, mais leurs tendances sont similaires et '**La**' diminue avec la température de frittage. On observe également que si les équations **TK** et **Roh** donnent des valeurs de '**La**' inférieures à celles du carbone actif, les équations **FR** donnent des valeurs plus élevées. En ce sens, Schwan et al. [Schw 96] ont montré que '**La**' varie avec la largeur **G** et le rapport **ID/IG**, et que pour des largeurs **G** d'environ 60-70 cm⁻¹ et des rapports **ID/IG** proches de 1, les valeurs de '**La**' doivent être proches de 3 à 5 nm. Les valeurs de '**La**' du tableau V.3 obtenues à partir des équations **TK** et **Roh** sont très proches de 3 à 5 nm et, probablement celles obtenues à partir de l'équation **TK** sont un peu

surestimées tandis que celles **Roh** sont sous-estimées. **Roh** a proposé ses équations pour les fibres de charbon actif où les bandes D et G présentaient des largeurs de 140 cm^{-1} et 65 cm^{-1} , respectivement [Roh 08], et ces valeurs sont quelque peu différentes de celles du tableau V.2, et c'est probablement le fait qu'il faut sous-estimer les valeurs de **La** obtenues à partir de l'équation de **Roh**. Les résultats du tableau V.3 montrent également que les valeurs de **La** sont inférieures à celles du carbone actif, ce qui montre que ce dernier a réagi avec les particules de chamotte et que les tailles du nanodomaine ont diminué après la réaction. Les résultats du tableau V.3 montrent également que les valeurs de **La** diminuent à la fois avec la température et le temps de traitement. Cela laisse penser qu'une forte pression mutuelle, entre carbone et chamotte, a pesé sur les particules comme on peut supposer que les particules ont subi un cycle de chauffage et de refroidissement induisant un changement d'état et par conséquent un changement de tailles.

Tableau V. 3 : Tailles des nanodomains de carbone (La) en nm calculées à partir de différentes équations

T _r (°C)	10%CA-2h			15%CA-2h			15%CA-10h		
	TK	FR	Roh	TK	FR	Roh	TK	FR	Roh
1300	5.70	1.46	2.59	5.16	1.53	2.34	5.36	1.34	2.44
1400	5.37	1.36	2.44	4.76	1.53	2.16	4.28	1.43	1.94
1500	5.26	1.34	2.39	4.57	1.45	2.08	3.83	1.36	1.74
1600	5.25	1.27	2.38	4.49	1.39	2.04	3.94	1.42	1.79
Carbone	6.08	1.15	2.76						

V.3. Observations par MEB

La figure V.12 présente les images prises par microscopie électronique à balayage de mélange 10%CA frittés pendant deux heures à différentes températures de frittage. Dans ces micrographies, nous remarquons une microstructure très hétérogène des particules claires de différentes tailles, une matrice vitreuse qui recouvre et joint les particules et en troisième lieu, nous remarquons une présence généralisée de plusieurs pores dans tout l'échantillon.

La figure V.12-a, après frittage de 2 heures à 1300°C, semble représenter l'état sans changement apparent ou réaction amorcée, étant donné que les composés ont gardé leurs identités initiales. Les particules blanches et claires, grossières ou fines, correspondent à la mullite primaire présente dans la chamotte de départ. Alors que la matrice correspond à la partie riche en cristobalite qui enveloppe la mullite. A propos des pores, ceux-ci restent fins et

aléatoires car la réaction silice-carbone, semble-t-il, n'a pu avoir lieu. Cette structure ne prouve pas un frittage important ni un écoulement de matériau.

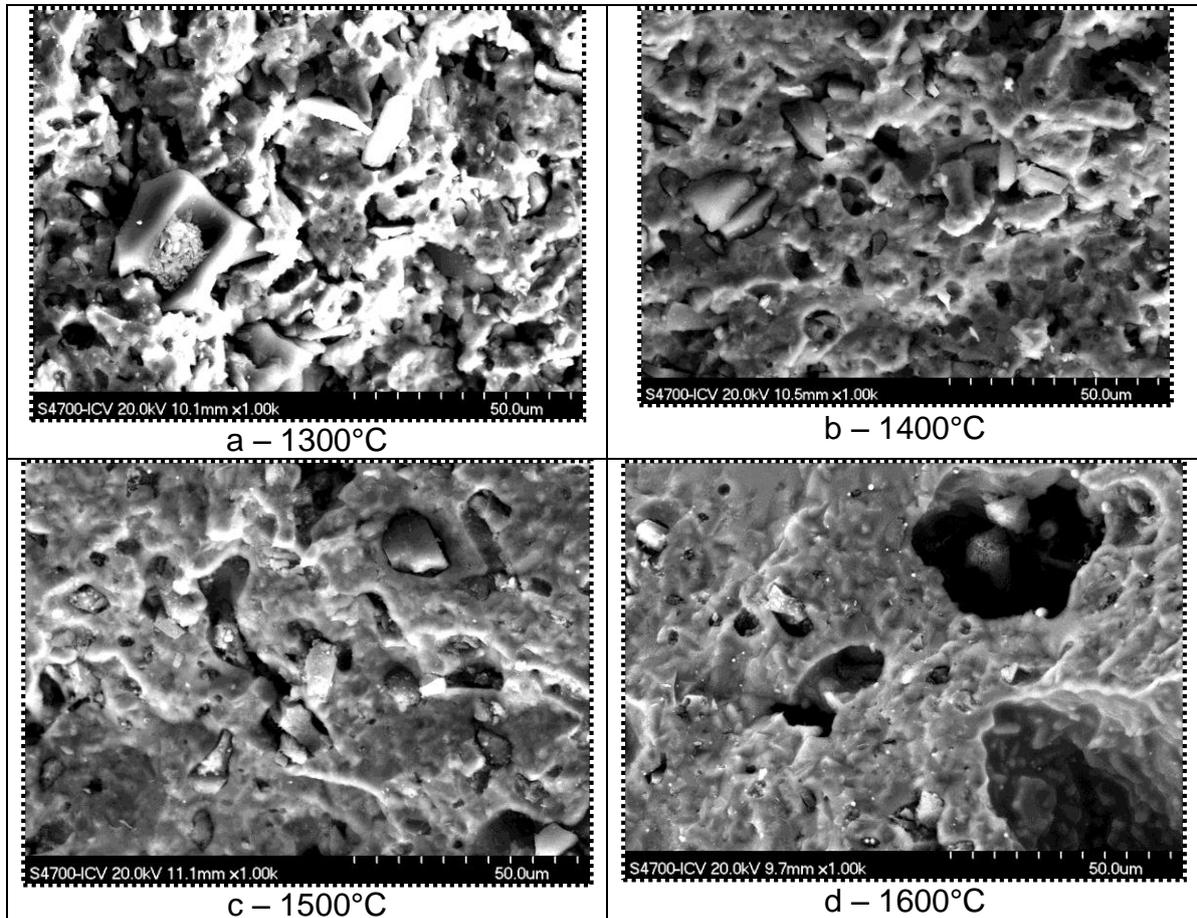


Figure V.12 : Micrographies MEB du mélange 10%CA fritté pendant 2 heures à différentes températures

Pour les températures supérieures 1400 – 1600°C, les micrographies V.12 (b, c et d) montrent que plus la température augmente, la phase vitreuse se retire et les bords des pores s'arrondissent signe d'une diminution progressive de cette phase. Cette phase disparaît sous forme de monoxyde de silicium. Cette diminution est accompagnée par la mise en relief des particules de mullite. A 1600°C (Figure V.12-d), on observe des pores grossiers à travers desquels on remarque de nouvelles particules qui peuvent être sûrement des particules de mullite complètement dépourvues de phase vitreuse. Nous devons mentionner que, même à 1600°C, la phase vitreuse ne disparaît pas totalement et que les analyses par DRX n'ont pas mis en évidence à cause de sa forme très mince. D'autre part, il semble qu'un ajout de 10% de carbone actif est insuffisant à réduire tout la silice libre et/ou une durée de 2 heures n'arrive pas à achever la réaction de carboréduction.

La figure V.13 montre les micrographies MEB des échantillons 15%CA frittés pendant 2 heures à différentes températures. D'une manière générale, les micrographies montrent une structure déchetée et un matériau désagrégé à cause de l'appauvrissement des échantillons en phase vitreuse consolidant. On remarque sur les micrographies V.13-a et b des gonflements qui naissent d'un phénomène de gaz de carbone emprisonné dans une enveloppe de silice à l'état pâteux. En effet, la pression croissante du monoxyde de carbone sous l'effet de la température conduit à l'expansion de la silice. En conséquence, on forme des ballonnements de silice. C'est un phénomène largement rencontré dans les matériaux poreux ou mousseux (foam material) [Kart 17, Kham 17]. Ces ballons sont de petites tailles à 1300°C (Figure V.13-a) puis grossissent à 1400 et 1500°C (Figure V.13-b et c) et inexistantes à 1600°C (Figure V.13-d). Cela est dû à l'activité du monoxyde de carbone quand la température de frittage augmente. A 1600°C, la carboréduction de la silice libre est tellement rapide qu'il s'évacue rapidement. On doit ajouter aussi l'effet de la teneur d'ajout du carbone actif (15%CA). Une teneur importante de carbone actif ajouté augmente la pression partielle du carbone gazeux et accélère la carboréduction et ainsi le ballonnement ; chose qui n'est pas obtenue avec l'ajout de 10%CA.

La deuxième remarque qu'il faut ajouter, c'est la disparition totale de la silice surtout à 1500 et 1600°C, tels qu'il ne reste que des grains de mullite et d'alumine consolidés mutuellement par frittage naturel. Ceci confirme l'analyse par DRX des échantillons 15%CA frittés pendant 2 heures à 1600°C. Ces grains sont de formes déchetées à cause de la réduction de la mullite suite à la carboréduction de la silice liée. Aux températures inférieures, le frittage naturel ne semble pas avoir lieu. La micrographie correspondant à 1400°C montre une porosité importante.

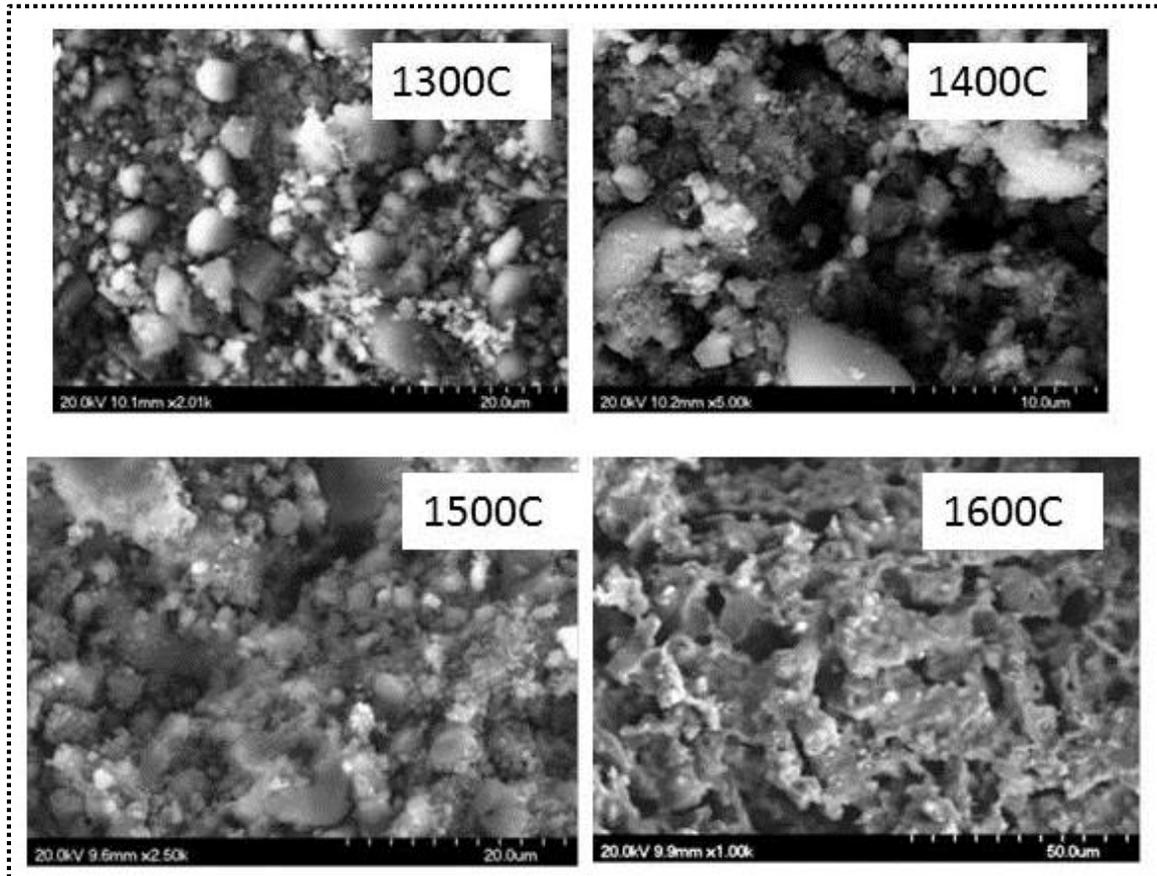


Figure V.13 : Micrographies MEB du 15%CA traité pendant 2 heures à différentes températures

Pour la porosité, on ne peut tirer une remarque générale aux températures 1300°C (Figure V.13) étant donné que la réaction carbothermique n'a pas été achevée. Par contre, aux températures 1400, 1500 et 1600°C, on peut avoir une idée sur la porosité. Celle-ci commence à avoir une forme généralisée. On observe de gros pores qui ont été formés par les ballonnements de la silice qui se sont évacués et de petits pores attribués aux phénomènes de frittage rencontrés fréquemment. Ces deux populations de pores est le résultat de deux mécanismes contradictoires qui contrôlent le frittage de ces mélanges :

- carboréduction de la silice et évacuation du monoxyde de silicium et monoxyde de carbone gazeux, qui crée les pores,
- frittage naturel des composés stables aux températures utilisées, qui ferme les pores.

Pour la même composition précédente (15%CA) et pour une durée de frittage de 10 heures, la figure V.14 montre les micrographies MEB des échantillons frittés à différentes températures. D'une manière générale, on confirme les mêmes observations que la figure V.13

mais avec un stade avancé des phases observées. En effet, à 1300°C, On ne remarque pas un changement majeur de la microstructure. On observe à la fois des ballonnements dû à une carboréduction de la phase vitreuse. Ces ballonnements sont plus gros que ceux observés après 2 heures de frittage des mélanges 15%CA. Donc, on peut dire qu'après 10 heures à 1300°C, la carboréduction de la silice libre ait déjà amorcée mais elle reste insuffisante pour la consommer significativement. Ceci explique l'apparition des ballonnements par MEB (Figure V.14) et le pic de cristobalite par DRX (Figure V.4).

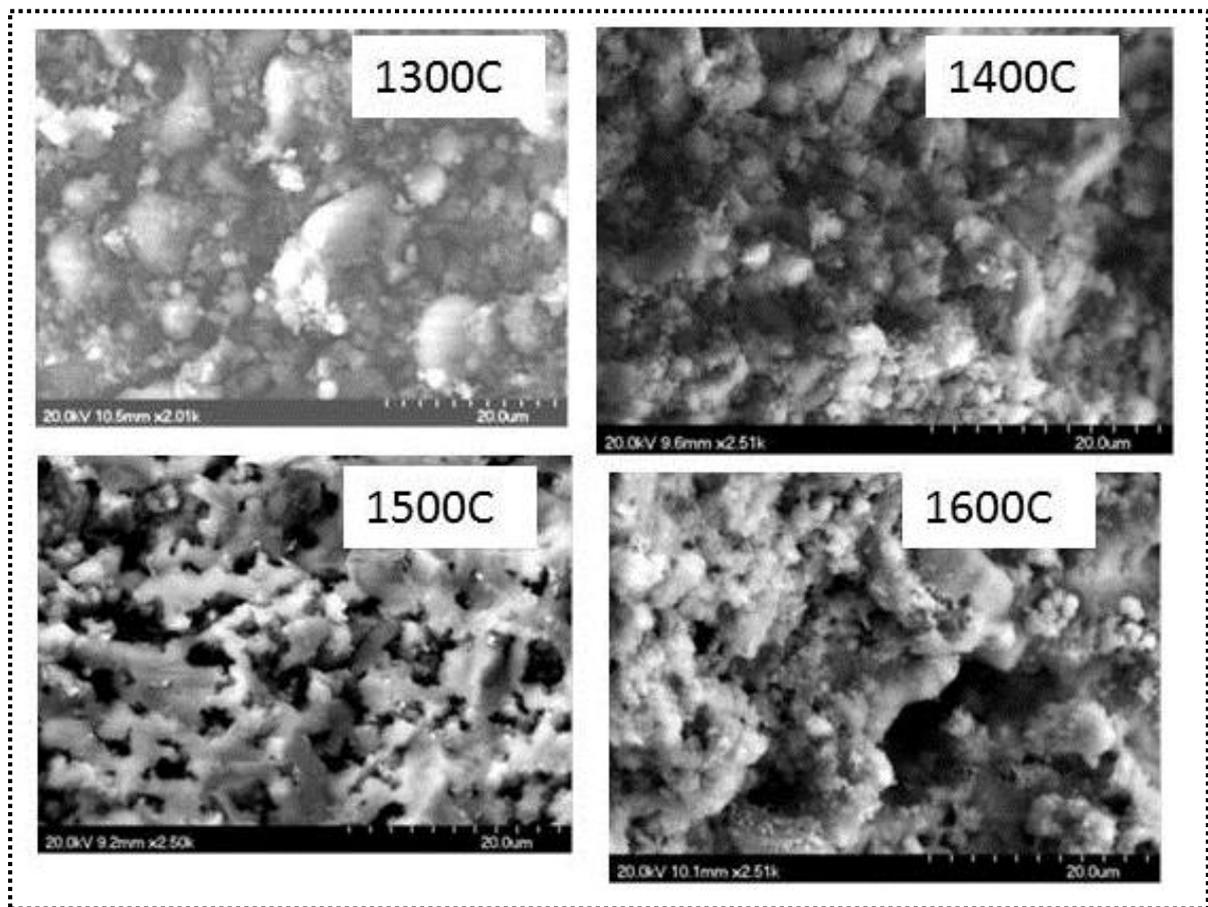


Figure V.14 : Micrographies MEB du mélange 15%CA fritté pendant 10 heures à différentes températures

A 1400°C, on observe quelques petits ballonnements avec distanciation dans le matériau. Cela montre que nous sommes en phase finale de la carboréduction de la silice libre et le début de la réduction de la mullite (réduction de la silice liée). Ceci explique la disparition totale des pics de la cristobalite, la diminution de l'intensité des pics de mullite et début d'apparition des pics d'alumine au niveau des diffractogrammes (Figure V.4).

A 1500°C, on observe une désagrégation générale du matériau avec une porosité aléatoire. D'après la morphologie des grains, on peut remarquer les grains de la phase mère

(mullite) avec les particules de la phase produite (alumine). A 1600°C, on remarque une prédominance des particules produites sur les grains de la phase mère. La différence entre les deux micrographies réside dans la densification apparente à 1600°C par rapport à 1500°C, où le matériau reste tout de même très poreux. Cette différence est due à la formation du carbure de silicium qui remplit l'espace évacué par carboréduction. On ne doit pas oublier le frittage naturel qui accompagne le phénomène de carboréduction et conduit au retrait du matériau. Ces observations sont en bonne cohérence avec les résultats obtenus par DRX (Figure V.4). Cependant, on ne peut observer le carbure de silicium à cette échelle. Avec un grossissement plus grand, nous avons mis en évidence la présence du carbure de silicium whiskers aux températures 1400, 1500 et 1600°C (Figure V.15). Il est admissible que la présence du carbure de silicium ne soit pas détectée par DRX aux températures 1400 et 1500°C, compte tenu de la forme très mince et réduite des whiskers et de leurs nombres. La détection du carbure de silicium nécessite une fraction volumique plus grande ou des tailles plus importantes. Donc, sur la figure V.15, on observe des whiskers qui naissent à partir de grains de mullite ou d'alumine. Leur forme est très pointue et leurs extrémités se terminent par une bosse signe de dépôt d'une gouttelette de métal liquide, siège de capture du liquide du carbone gazeux (mélange 15%CA fritté 2h à 1500°C de la figure V.15). Ces micrographies nous laissent plaider un mécanisme vapeur liquide solide qui contrôle la formation du carbure de silicium dans les conditions présentes. Ce résultat est largement confirmé par d'autres chercheurs [Kuan 11, Fu 05, Pand 99, Amro 01]. Nous avons ajouté une micrographie du mélange de kyanite carbone fritté pendant 2 heures à 1550°C à titre comparatif (figure V.16). La micrographie du mélange 15%CA fritté 10 heures à 1600°C présente un whiskers long, mince et courbe. Cette forme est due au manque d'espace au-cours de son évolution. La présence de particules d'alumine et/ou mullite butent le whiskers et le forcent à se courber [Kuan 11]. Ce paramètre dépendra de la pression de compactage de la poudre et la pression partielle du carbone gazeux.

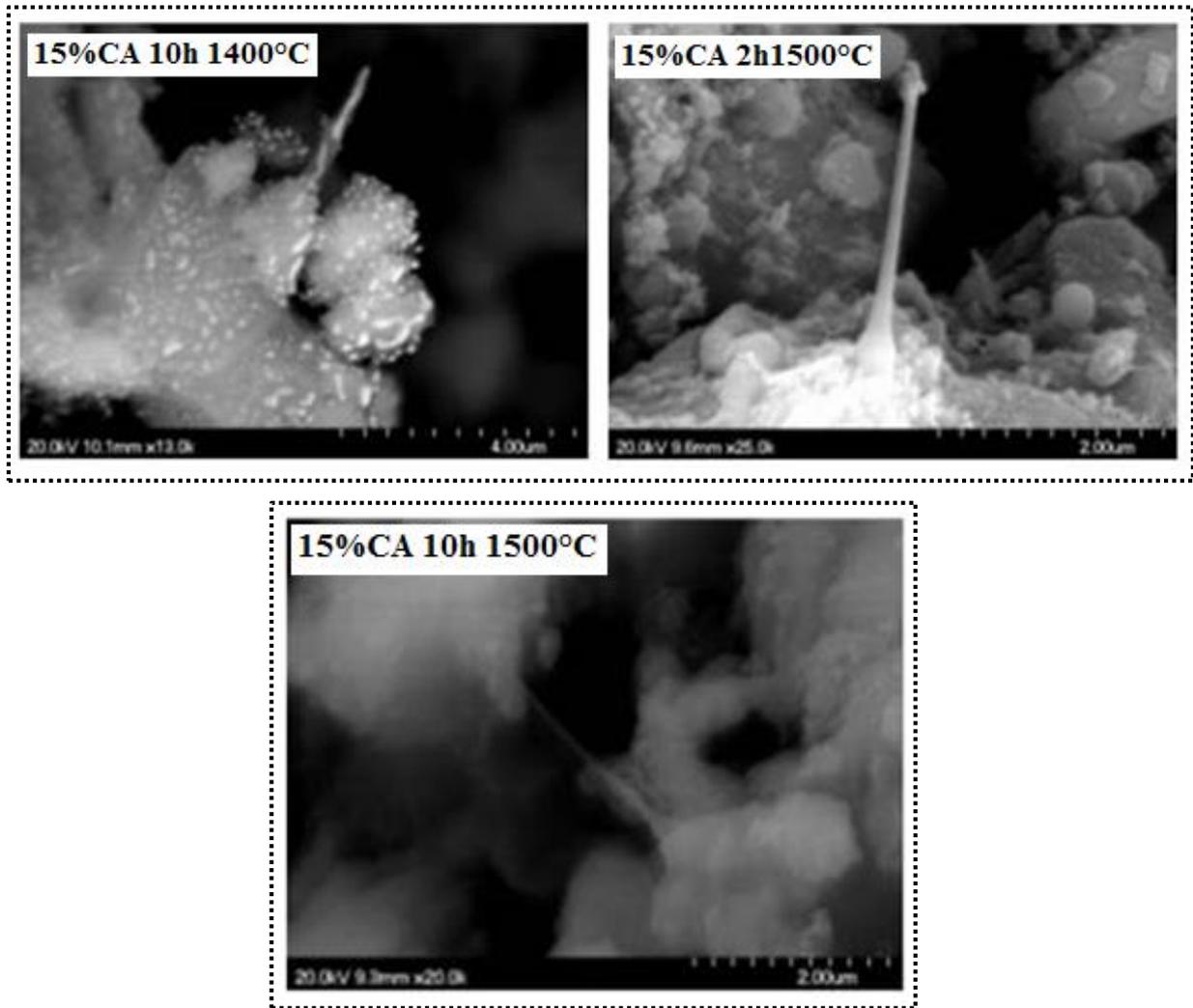


Figure V.15 : Micrographies MEB des whiskers de SiC dans différents échantillons

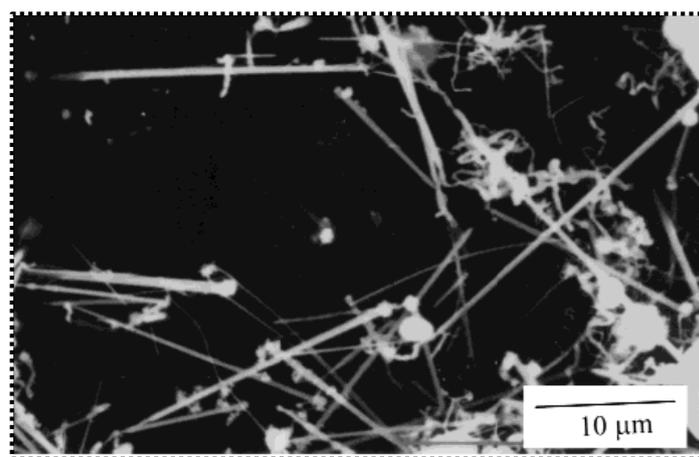


Figure V.16 : Whiskers de SiC obtenu à partir de kyanite carbone actif fritté 2h à 1550°C [Amro 01]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[**Aksa 91**] : I.A. Aksay, D.M. Dabbs, M. Sarikaya, Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications, *J Am. Ceram. Soc.* 74 [10] (1991) pp. 2343 – 2358

[**Aksy 10**] : I. G. Aksyanov, M. E. Kompan, I.V. Kulkova. Raman scattering in Mosaic Silicon Carbide Films. *Physics of the Solid State*, V.52, N°9(2010) pp. 1850 – 1854.

[**Amro 00**] : Amroune, A., Fantozzi, G., Dubois, J., Formation of Al₂O₃-SiC powder from andalusite and carbon. *Mater.Sci. Eng. A*, 290 (2000) pp. 11–15

[**Amro 01**] : A. Amroune, G. Fantozzi, Synthesis of Al₂O₃-SiC from kyanite precursor, *Journal of Materials Research*, V.16, N°06 (2001) pp. 1609-1613

[**Balo 11**] : E. Balomenos, D. Pantias, I. Paspaliaris, B Friedrich, B. Jaroni, A. Steinfeld, E. Guglielmini, Carbothermique reduction of alumina : A review of developed processes and novel concepts, *Proceeding of European Metallurgical Conference V3* (June 2011) pp. 729 – 743.

[**Belb 20**] : A. Belbali, K. Loucif, A. Tamayo, J. Rubio, F. Rubio, Influence of heating temperatures on structure and microstructure of chamotte-carbon composites, *boletín dela sociedad española de cerámica y vidrio x x x (2 0 2 0) xxx-xxx* (sous impression)

[**Bech 80**] : W.C. Bechtold, I.B. Cutler, Reaction of clay and carbon to form and separate Al₂O₃ and SiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 63 (1980), pp 271– 275.

[**Boko 14**] : L. Bokobza, J.L. Bruneel, M. Couzi, Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites. *Vib. Spectrosc.* 74 (2014) pp. 57 – 63

[**Brin 59**] : G. W. Brindley and M. Nakahira, The kaolinite-Mullite Reaction Series: III, The High-Temperature Phases, *J. Am. Ceram. Soc.*, V.42 (1959) pp. 319-324.

[**Chen1 00**] : C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan, Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceramics International* 26 (2000) pp. 715-720

[**Chen2 00**] : C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan, Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) pp. 2519 – 2525

[**Chen 18**] : H. Cheng, F. Ye, J. Wu, W. Shi, S. Leng, S. Wu, In situ synthesis and mechanism of mullite-silicon carbide composite ceramics for solar thermal storage, *Ceramics International* 44 (2018) pp. 18541–18550

[Colo 89] : P. Colomban. Structure of oxide gels and glasses by infrared and Raman scattering. Part 2. Mullites. *J. Mater. Sci.* 24 (1989), pp. 3011 – 3020

[Deks 07] : T.P. Deksnys, R.R. Menezes, E. Fagury-Neto, R.H.G.A. Kiminami, Synthesizing Al₂O₃/SiC in a microwave oven: A study of process parameters, *Ceramics International* 33 (2007), pp. 67–71

[Dubo 95] : J. Dubois, M. Murat, A. Amroune, X. Carbonneau, R. Gardon, High-temperature transformation in kaolinite: the role of the crystallinity and of the firing atmosphere, *Applied Clay Science* 10 (1995) pp. 187-198

[Dych 16] : A. Dychalska, P. Popielarski, W. Franków, K. Fabisiak, K. Paprocki, M. Szybowicz, Study of CVD diamond layers with amorphous carbon admixture by Raman scattering spectroscopy, *Materials Science-Poland*, 1 (2016) pp. 799–805

[Ferr 00] : A. C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, V61 N°20 (2000) pp. 14095 – 14107

[Ferr 13] : A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8 (2013) pp. 235-246

[Fu 05] : Q. Fu, H. Li, X. Shi, Microstructure and growth mechanism of SiC whiskers on carbon/carbon composites prepared by CVD. *Materials Letters*, Vol. 59, N°. 19-20 (2005) pp. 2593 – 2597

[Gono 02] : M. Gonon, G. Fantozzi, H. Osmani, M. Hamidouche, MA Madjoubi, K. Loucif, N. Bouaouadja, Study of the transformation of three grades of kaolin as a function of temperature, *Industrial Silicates* V65, N°11-12 (2001) pp.119-124

[Goud 01] : G. Goudec, P.Colomban, Non-destructive Mechanical Characterization of SiC Fibers by Raman Spectroscopy, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) pp. 1249-1259

[Holm 01] : J. L. Holm, Kaolinites-mullite transformation in different Al₂O₃-SiO₂ systems: Thermo-analytical studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, V.3 (2001) pp. 1362-1365

[Jone 15] : P.H. Jones, O.M. Maragò, G. Volpe. *Optical Tweezers: Principles and Applications*. Cambridge University Press, chapitre 15 : Raman spectra of carbon tetrachloride and graphene (2015) pp. 561.

[Kart 17] : M.E. Kartal, L.H. Dugdale, J.J. Harrigan, M.A. Siddiq, D. Pokrajac, D.M. Mulvihill, Three-dimensional in situ observations of compressive damage mechanisms in syntactic foam using X-ray microcomputed tomography, *Journal of Materials Science*, (2017) pp. 1-12

[Kham 17] : D.D. Khamidulina, S.A. Nekrasova, K.M. Voronin, Foam Glass Production from Waste Glass by Compression, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 262 (2017) 012008 pp. 1-5.

[Kool 92] : F. Kooli, F. Bergaya and J.F. Alcover, Synthesis of silicon oxynitride ceramic powders from smectite clays, *Applied Clay Science*, 7 (1992) pp. 303-312

[Koll 07] : M. Kolli, M. Hamidouche, G. Fantozzi, J. Chevalier, Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin, *Ceramics International*, V.33 (2007) pp. 1435–1443

[Koll 08] : M. Kolli, Elaboration et caractérisation thermomécanique de réfractaires à base de kaolin DD3, Thèse de doctorat Université F.A. Sétif 1 (2008) pp. 170

[Knig 89] : D. Knight and W. White, Characterization of diamond films by Raman spectroscopy, *J. Mater. Res.* 4 (1989) pp. 385-399

[Kuan 11] : J. Kuang, F. Wang, Q. Wang, M. Khan, W. Cao, Synthesis of SiC Powders and Whiskers by Microwave Heating, *Microwave heating Chapitre 11* (2011) pp. 235 – 264

[Mara 10] : O.M. Marago, F. Bonaccorso, R. Saija, G. Privitera, P.G. Gucciardi, M.A. Iati, G. Calogero, P.H. Jones, F. Borghese, P. Denti, V. Nicolosi, A.C. Ferrari, Brawnian motion of graphene, *ACS Nano* 4 [12] (2010) pp. 7515 – 7523

[Pand 99] : P.K. Panda, L. Mariappan, T.S. Kannan, The effect of various reaction parameters on carbothermal reduction of kaolinite, *Ceramics International* 25 (1999) pp. 467 – 473

[Pére 08] : S. Pérez-Villar, A. Tamayo, M. A. Mazo, F. Rubio, J. Rubio, Aplicación de las espectroscopias IR/ATR y Raman al estudio de la superficie de vidrios sometidos a molturación, *Bol. Soc. Esp. Ceram. y Vidrio*, V 47 N°2 (2008) pp. 89-94

[Roh 08] : J. S Roh, Structural Study of the Activated Carbon Fiber using Laser Raman Spectroscopy. *Carbon Lett.* V9 N°2 (2008) pp. 127 – 130

[Suvo 02] : S. A. Suvorov, I. V. Dolgushev, and A. V. Zabolotskii, Rapid synthesis of finely dispersed sialon powder by carbothermal nitridation of kaolin, *Refractories and Industrial Ceramics*, V 43, N°3 – 4(2002) pp. 113-116

[Schw 96] : J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. S. R. P. Silva. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.* V80, N°1(1996) pp. 440 – 447

[Tama 09] : A. Tamayo, S. Pérez-Villar, F. Rubio, M. A. Rodríguez, J. Rubio, J.L. Oteo Caracterización estructural de vidrios del sistema SiO₂- B₂O₃-Na₂O mediante espectroscopías IR y Raman. *Bol. Soc. Esp. Ceram. y Vidrio.* V48, N°5(2009) pp. 237-243

[Tamo 89] : M. Tamor, J. Haire, C. Wu, and K. Hass, Correlation of the optical gaps and Raman spectra of hydrogenated amorphous carbon films, *Appl. Phys. Lett.* 54, (1989) pp. 123-125

[Tuin 89] : F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J Chem Phys.* 53(1970) pp. 1126–30.

[Xu1 16] : X. Xu, X. Lao, J. Wu, Y Zhang, X. Xu, K. Li, Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing, *Appl. Clay Sci.* 115 (2015) pp. 76 – 86.

[Xu2 16] : X. Xu, X. Lao, J. Wu, X. Xu, Y. Zhang, K. Li, In-situ synthesis of SiC_w/Al₂O₃ composite honeycomb ceramics by aluminium-assisted carbothermal reduction of coal series kaolin, *Applied Clay Science* 126 (2016) pp. 122–131

[Xu3 16] : X. Xu, X. Lao, J. Wu, Y. Zhang, X. Xu, K. Li, Synthesis and characterization of Al₂O₃/SiC composite ceramics via carbothermal reduction of aluminosilicate precursor for solar sensible thermal storage, *Journal of Alloys and Compounds*, V.662, N°25 (March 2016) pp. 126-137

[Lao 17] : X. Lao, X. Xu, J. Wu, X. Xu, Y. Zhang, K. Li, Effect of silicon on properties of Al₂O₃-SiC_w composite ceramics in-situ synthesized by aluminium-assisted carbothermal reduction of coal series kaolin for solar thermal storage, *Journal of Alloys and Compounds*, V.692, N°25(January 2017) pp. 825-832

[Yan 10] : M. Yan, W. Song, C. Zhao-hui, Raman spectroscopy studies of the high-temperature evolution of the free carbon phase in polycarbosilane derived SiC ceramics, *Ceram. Int.* 36 (2010) pp. 2455 – 2459

CHAPITRE VI :

Caractérisation macrostructurale

Dans ce chapitre, nous allons présenter la caractérisation physique et mécanique des échantillons CH-10 et 15%CA frittés dans le domaine 1300 – 1600°C pendant différentes durées 2, 5 et 10 heures. Cette caractérisation est nécessaire pour comprendre la relation microstructure et comportement de ces échantillons. Nous allons aussi affiner notre travail en étudiant la porosité à l'échelle nanométrique par l'analyse BET et isothermes d'adsorption. Celle-ci nous donnera une idée sur la microporosité et la mésoporosité.

VI.1. Caractérisation physique

VI.1.1. Etude de retrait

La figure VI.1 donne la variation des retraits, longitudinal et diamétral, des échantillons frittés pendant 2 heures en fonction de la température de frittage. Nous devons rappeler que nous avons pris comme référence un préfrittage d'une heure à 1000°C. Cet état nous permet de manipuler nos échantillons sans risque d'effritement ou de rupture. A part la consolidation des échantillons, cette température n'a aucun effet microstructural ou physique. On remarque que la variation des deux retraits est pratiquement linéaire en fonction de la température de frittage. A 1300°C, les retraits sont quasiment nuls. Ceci prouve qu'aucun changement microstructural significatif n'a été enregistré et conduisant à une variation des côtes des échantillons.

Nous remarquons, en deuxième lieu, la variation presque linéaire en fonction de la température pour les deux directions. La direction diamétrale présente une variation plus importante que la longitudinale. Dans le domaine de température 1300 – 1600°C, on prélève des pentes de l'ordre 5.3%/°C et 3.3%/°C pour les deux directions respectives. Dans le frittage sous air, le retrait longitudinal est généralement plus important que le retrait diamétral étant donné que les particules sont soumises à une pression suivant la direction axiale plus importante que celle dans la direction radiale à cause du réarrangement des particules sous pression [King 63, Chun 10]. Dans notre cas, le comportement du retrait est inversé. Il semble que cela est dû à la différence de pression partielle des gaz (CO) entourant les échantillons entre la direction longitudinale que radiale. Donc, la pression des gaz dans la direction radiale est plus grande que dans la direction longitudinale et ça fait que le retrait diamétral (radial) est plus important que le retrait longitudinal. Plus la température de frittage est importante, plus la pression des gaz est grande et par conséquent le retrait devient important. Ceci explique le retrait nul à 1300°C et important à 1600°C. En d'autre terme, la température de frittage et la teneur en carbone sont tellement faibles qu'elles ne permettent pas d'amorcer la réaction carbothermique. Ce comportement a été trouvé lors du frittage des poudres de Co-Cr [Kama 10].

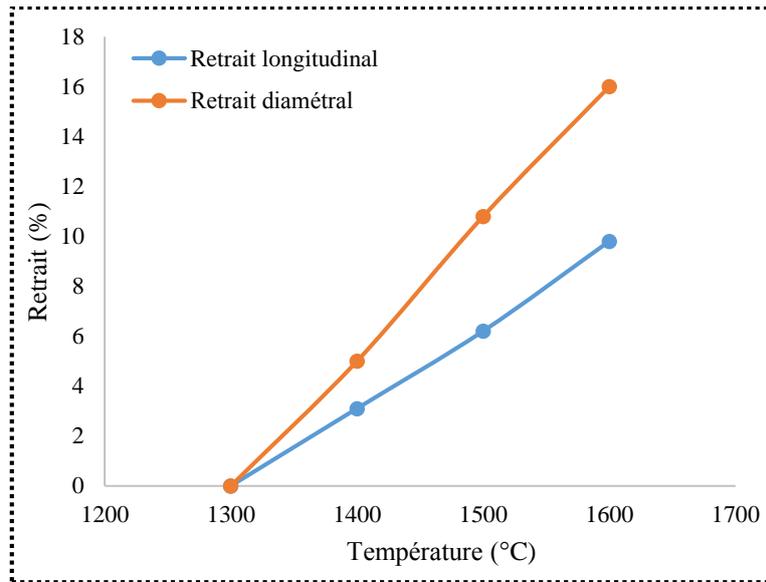


Figure VI.1 : Variation du retrait en fonction de la température de frittage du mélange 10%CA

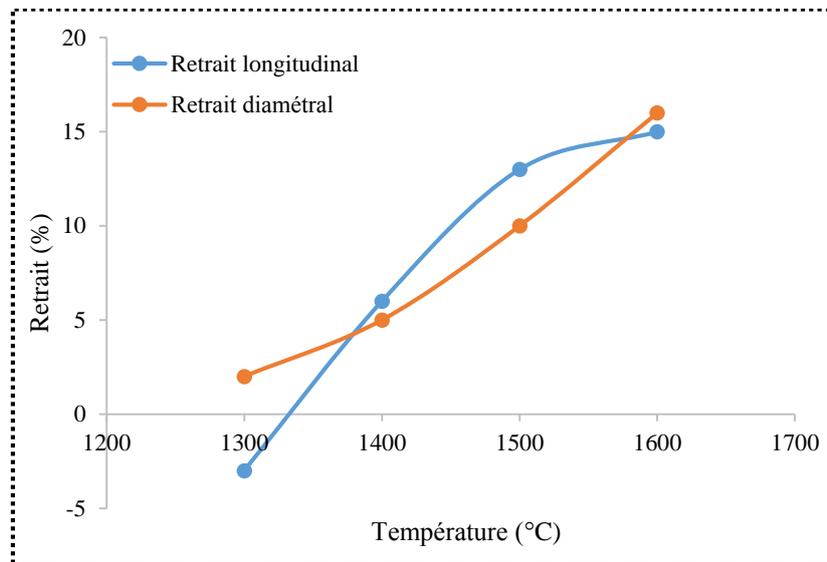


Figure VI.2 : Variation du retrait en fonction de la température de frittage du mélange 15%CA

La figure VI.2 donne la variation des retraits, diamétral et longitudinal, en fonction de la température de frittage des échantillons 15%CA après 2 heures de frittage. On remarque que la variation dans les deux directions est très proche. A 1300°C, on enregistre un retrait négatif signe d'un gonflement longitudinal de l'échantillon. Ce gonflement est dû certainement à un excès de monoxyde de carbone CO gazeux par rapport à l'atmosphère carbonique extérieure. Par contre, on enregistre un faible retrait diamétral. A haute température (1400 – 1600°C), l'évacuation du CO et SiO due à la carbothermie d'une part et au frittage naturel, d'autre part,

contribuent tous deux à un retrait important. La pression du carbone environnant contribue au retrait dans le même sens que le frittage naturel. A 1500 et 1600°C, il semble s'établir un équilibre entre la pression gazeuse (CO + SiO) à l'intérieur de l'échantillon et la pression du CO à l'extérieur de l'échantillon. De ce fait, on n'enregistre pas une différence nette de retrait entre les deux directions, au contraire de la composition 10%CA.

De ces deux constatations, on peut tirer l'effet de la température de frittage et de la teneur en carbone actif sur le retrait des échantillons dans le domaine balayé de température. En effet, on conclue que la température 1300°C est insuffisante pour provoquer un changement. Alors qu'à partir de 1400°C, la variation du retrait prouve que des réactions sont amorcées et provoquées ces changements. En ce qui concerne la carbone actif, la quantité ajoutée provoque un changement sensible pour 10%CA et plus sensible pour 15%CA. Bien sûr, l'augmentation de la quantité de carbone actif et la température de frittage contribuent conjointement à l'augmentation de la pression partielle du gaz nécessaire pour l'amorçage de la réaction de carboréduction. Ces résultats sont cohérents avec les résultats précédents (DRX, MEB, spectroscopie) où nous avons montré que les transformations microstructurales majeures commencent à partir de 1400°C. L'influence de la teneur du carbone actif, ou autre forme, sur l'activation de la carbothermie dans les argiles a été mise en évidence par plusieurs auteurs [Fala 02, Bech 80]. Nous avons reporté l'effet de la quantité de carbone sur l'activité carbothermique dans le kaolin sur la figure VI.3 [Bech 80]. Plus la teneur en carbone augmente, plus le taux d'achèvement de la réaction carbothermique est important. On relève que pour 2 heures de traitement thermique, la réaction carbothermique est achevée à 55% pour une teneur de 6% alors qu'elle s'achève à plus de 90% pour une teneur de 16% de carbone.

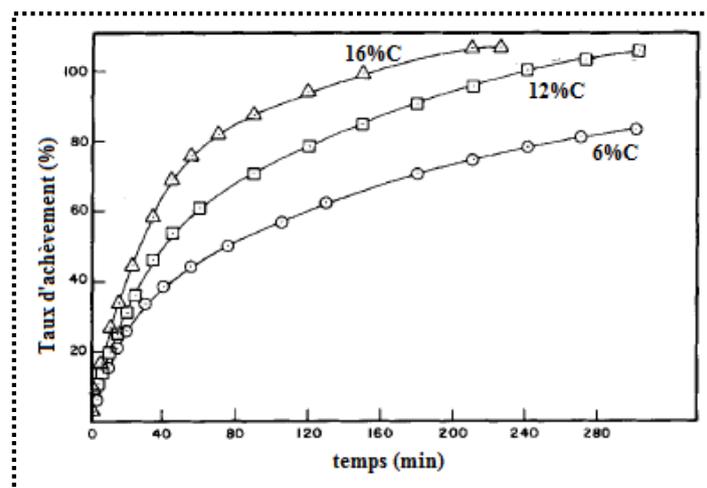


Figure VI.3 : Variation du taux d'achèvement de la réaction carbothermique en fonction du temps pour différentes teneurs de carbone [Bech 80]

Pour avoir une idée générale du retrait et voir le comportement dimensionnel des échantillons en fonction de la température de frittage, nous avons rassemblé les courbes de variation de tous les retraits sur le même repère (Figure VI.4). Nous remarquons que la courbe de variation du retrait diamétral du mélange 10%CA est similaire à celles des retraits 15%CA. Cela est dû au concours de plus d'un phénomène : frittage naturel de composés stables, évacuation des monoxydes gazeux CO et SiO, équilibre entre les pressions gazeuses (intérieure et extérieure) de l'échantillon et contrainte résiduelle de la mise en forme. A l'augmentation de la température de frittage, les deux premiers augmentent et le dernier diminue.

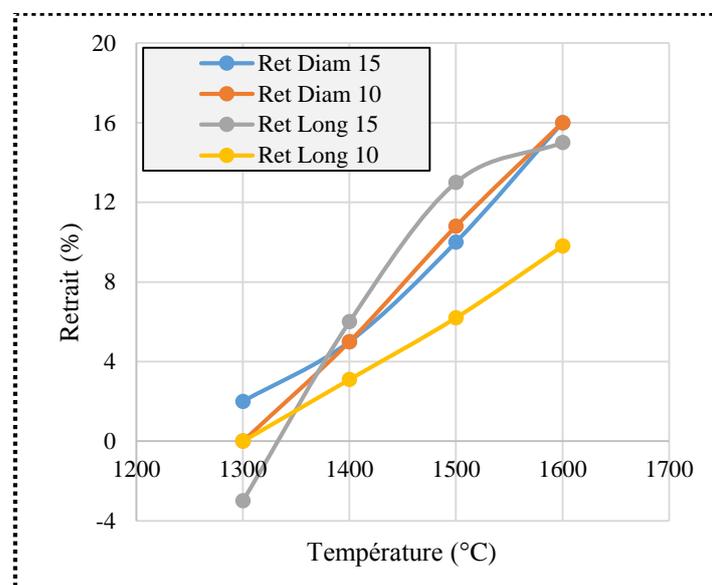


Figure VI.4 : Variation du retrait des échantillons des compositions 10%CA et 15%CA en fonction de la température de frittage

Un autre point qu'il mérite d'être abordé, c'est la relation entre la direction du retrait et les transformations microstructurales. En effet, si le retrait est homogène et isotrope, le frittage est contrôlé par un phénomène volumique. C'est le cas du frittage des échantillons 15%CA aux températures supérieures ou égales à 1400°C. Si on enregistre une différence nette entre les directions de retrait, le retrait devient anisotrope et marque une variation préférentielle et par conséquent, le frittage sera contrôlé par phénomène unidirectionnel. C'est le cas du frittage des échantillons 10%CA. Ce frittage anisotrope s'amplifie avec l'augmentation de la température. Fagury-Néto et al. [Fagu 01] et Kuang et al. [Kuan 11] ont discuté les étapes des réactions carbothermiques jusqu'à la formation du carbure de silicium.

VI.1.2. Perte de masse

La variation de la perte en masse en fonction de la température de frittage, des deux mélanges 10%CA et 15%CA, est illustrée dans la figure VI.5. D'une manière générale, les allures de perte de masse sont similaires. Il est évident que cette perte de masse ne peut être issue, proprement dit, de la chamotte ni du carbone ajouté. Etant un dégraissant, la chamotte est un kaolin ayant achevé toutes ses transformations. Aussi, le carbone actif est un élément très pur et ne voit aucune transformation thermogravimétrique. Donc cette perte de masse ne peut être attribuée qu'à un changement microstructural.

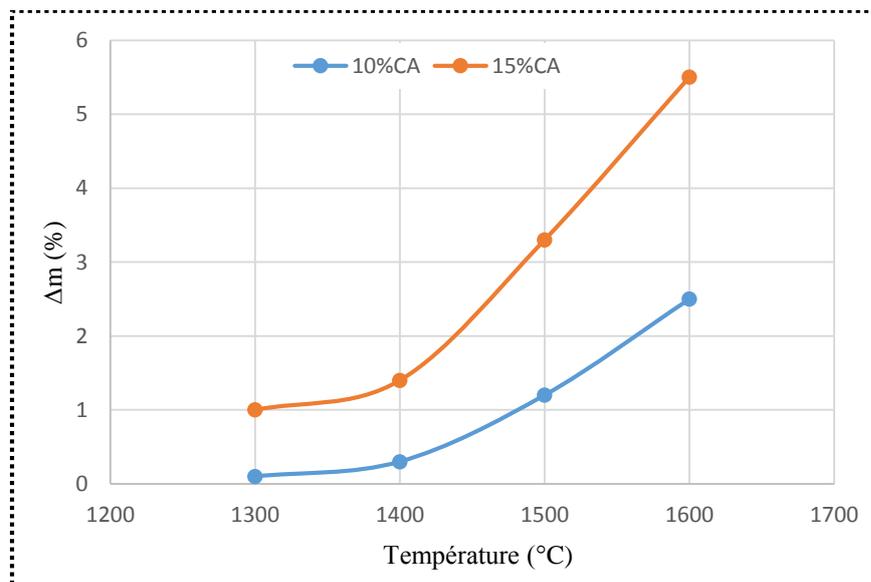


Figure VI.5 : Variation de la perte de masse en fonction de la température de frittage des mélanges 10% et 15%CA après 2 heures de frittage

Pour le mélange 10%CA, on n'enregistre qu'une fine perte de masse, pratiquement négligeable, à 1300°C. Par ailleurs, la perte de masse devient significative à partir de 1400°C et augmente au fur et à mesure que la température de frittage augmente.

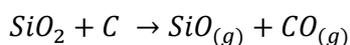
Pour le mélange 15%CA, la perte de masse commence à partir de 1% à 1300°C puis elle prend une allure similaire à celle du mélange 10%CA. A partir de 1400°C, cette perte devient de plus en plus significative.

A titre comparatif, la perte de masse des échantillons 15%CA est plus importante que celle des échantillons 10%CA. Cette différence est due à la forte pression des SiO et CO formés à l'intérieur des échantillons et ont pu s'échapper des échantillons. Alors que, 10%CA n'induit pas une forte pression partielle des gaz SiO et CO qui restent emprisonnés à l'intérieur des

échantillons. A partir de 1400°C, la pression partielle des gaz à l'intérieur des échantillons devient importante à telle point que ces gaz puissent vaincre la pression des gaz entourant l'échantillon et s'évacuer vers l'extérieur. Ces gaz confirment la carboréduction de la silice. Ainsi, on peut tirer les points suivants :

- La température 1300°C est insuffisante pour amorcer la réaction carbothermique et produire une quantité mesurable de masse perdue. Cette quantité nécessite une teneur plus grande de carbone actif mélangé initialement.
- La réaction carbothermique est thermiquement activée et produit plus de gaz dégagés quand la température de frittage augmente.
- Les masses perdues ne restent qu'empiriques et ne peuvent être calculées exactement. La quantité perdue est contrôlée par la morphologie structurale de l'échantillon et le système qui l'entoure.

Il ne faut regarder la perte de masse comme un indice d'analyse de la réaction carbothermique. Plutôt, cette perte pose le problème du changement de composition aux températures en question. En effet, la perte de masse provoque une diminution de la teneur en silice libre et le carbone actif ajouté. Dans notre cas, la perte maximale à 1600°C est de l'ordre de 5.5% et 2.5% pour les mélanges 15%CA et 10%CA respectivement. On pense que cette perte reste tout de même très faible devant les compositions analogues de silice et de carbone actif. Une diminution qui n'affecte pas sérieusement le déroulement des étapes de réactions ou le déroulement de frittage. Or, cette perte ne correspond pas à une diminution d'un seul composé mais elle correspond à une diminution conjuguée de silice sous forme de monoxyde de silicium gazeux et le carbone sous forme de monoxyde de carbone gazeux comme l'indique la réaction suivante :

**VI.1**

Il nous reste à estimer que l'augmentation rapide de la perte de masse aux températures supérieures (1500 et 1600°C) est due justement à la carboréduction de la silice libre et la silice liée. Pour les échantillons frittés à ces températures, la diffraction des rayons X montre une diminution nette des intensités des pics de mullite, signe de la réduction de sa molécule de silice [Belb 20, Xu1 16, Pand 99, Wang 00, Deks 07]. A l'inverse, à 1300°C et certainement à 1400°C, la carboréduction concerne essentiellement la silice libre (cristobalite).

VI.1.3. Densité et porosité

La figure VI.6 donne la variation de la densité et la porosité en fonction de la température de frittage des échantillons chamotte 10%CA frittés pendant deux heures. Compte tenu des microstructures méconnues, nous avons mesuré la densité et la porosité par les méthodes : Arthur et poussée d'Archimède. La première est basée sur l'imprégnation du solide par le xylène, par contre la deuxième est basée sur la pesée de l'échantillon dans l'eau.

Nous devons signaler que les courbes de variation de porosité ouverte et de densité apparente se ressemblent fortement. Nous nous sommes contenté de présenter indicatif des courbes typiques de variation de ces deux caractéristiques (Figure VI.6).

On remarque que la porosité diminue progressivement entre 1300 et 1500°C jusqu'à atteindre une valeur seuil puis recroît de nouveau entre 1500 et 1600°C. Ce comportement peut être expliqué par les changements induits par la réaction de carboréduction. Cette variation est le concours de deux phénomènes contradictoires :

- Le premier phénomène est l'évacuation des gaz, SiO et CO, conduisant à la formation de porosité.
- Le second est un frittage naturel entre les composés demeurant stables aux températures étudiées. Ce deuxième phénomène conduit à la fermeture des pores.

Donc, la diminution et/ou l'augmentation de la porosité dépendra de la prédominance de l'un de ces phénomènes sur l'autre. Il est possible aussi que la diminution progressive de la porosité entre 1300 et 1500°C puisse être due à un réarrangement ou redéploiement de la silice (libre et liée) et/ou de la mullite en cours de réduction. Nous avons remarqué que dans certains cas que les pics de la mullite s'intensifient entre 1400 et 1500°C (Chapitre V).

Ce comportement de la porosité est similaire aux deux compositions (10% et 15%CA) étudiées. Dans ce cas, un seul paramètre qui va contrôler la porosité ; c'est bien la température de frittage. Celle-ci plus elle croit, plus elle active la réduction carbothermique et donc augmenter la porosité ouverte et conduit à la prédominance du premier phénomène.

En ce qui concerne la variation de la densité apparente, cette dernière ne voit pas une variation significative. On enregistre une légère augmentation entre 1300 et 1500°C puis une diminution à 1600°C (Figure VI.6). Ce comportement est similaire à celui de la porosité, d'où il confirme le raisonnement ci-dessus. Ainsi, on peut dire :

- Entre 1300 et 1500°C, la porosité ouverte diminue et la densité apparente augmente légèrement. C'est le mécanisme de redéploiement de la matière qui prédomine.

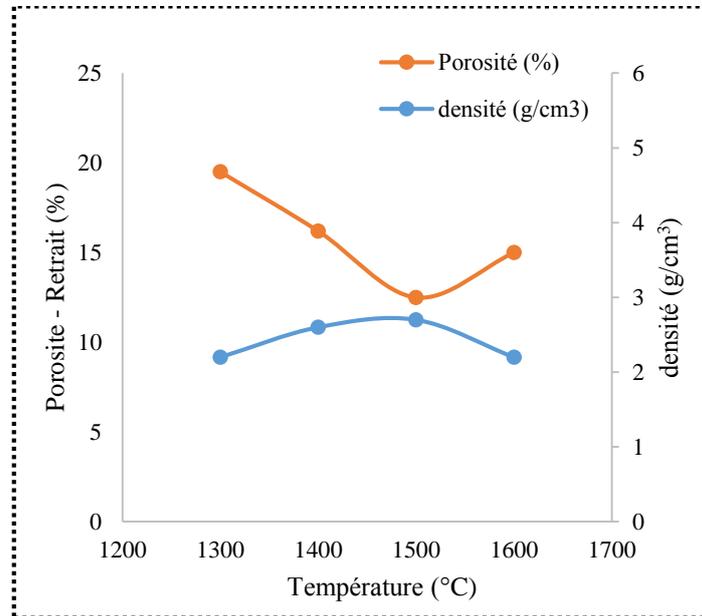


Figure VI.6 : Variation de la densité et la porosité en fonction de la température des échantillons 10%CA frittés pendant 2 heures

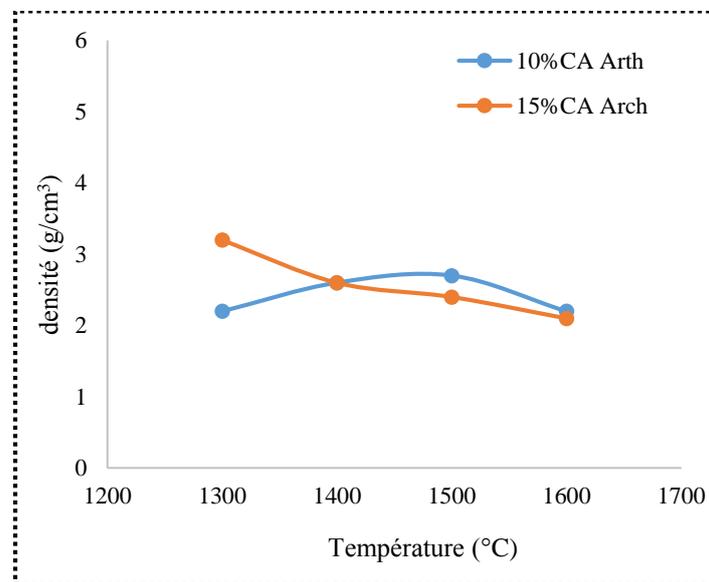


Figure VI.7 : Variation de la densité en fonction de la température du frittage De 10% et 15%CA frittés pendant 2 heures pour les deux méthodes de mesure

- Au-delà de 1500°C, la porosité ouverte augmente et la densité apparente diminue. C'est le mécanisme d'échappement des gaz SiO et CO qui prend le dessus.

Nous avons discuté aussi la morphologie de la porosité ouverte de ces échantillons par la mesure de la densité apparente par la méthode d'Archimède. La figure VI.7 montre la variation de la densité apparente des échantillons 15%CA frittés pendant 2 heures à différentes températures. Nous avons repris la densité de l'échantillon 10%CA de la figure VI-6 à titre comparatif. Quoique les valeurs de densité par les deux méthodes soient proches, on signale une différence importante à 1300°C. Cette différence n'est pas due à une erreur manque de précaution de mesure, mais au domaine de sensibilité des deux méthodes. En effet, le xylène a une forte capacité d'infiltration, à cause de sa faible tension superficielle, ce qui lui permet de s'introduire dans les pores fins. Une particularité que l'eau ne possède pas. Donc, la méthode d'Arthur donne une densité plus précise, alors que la méthode d'Archimède donne une mesure surestimée. En d'autre terme, la méthode d'Arthur est conseillée pour une porosité ouverte fine alors que celle d'Archimède est conseillée pour la porosité ouverte grossière.

A part 1300°C, les mesures des deux méthodes convergent vers les mêmes valeurs de densité. Ce qui montre que la porosité apparente à haute température devient grossière et homogène et que les pores tendent vers des parois arrondies.

Les résultats obtenus de densité et de porosité sont en bonne cohérence avec la bibliographie [Lao 19, Xu1 16, Chen 18]. Nous avons reproduit des courbes de la bibliographie à titre comparatif (Figure VI.8-9). On trouve des valeurs de densité comparables à celles du présent travail et que les variations sont mineures même à haute températures.

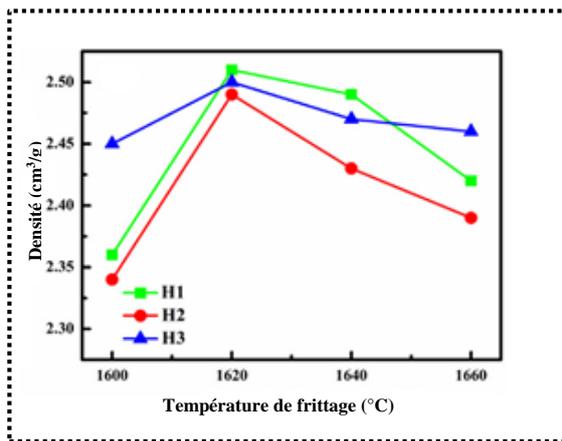


Figure VI. 8 : Variation de la densité de mélanges à base de kaolin sous atmosphère de carbone pour trois teneurs de fondants H1, H2 et H3 [Lao 19]

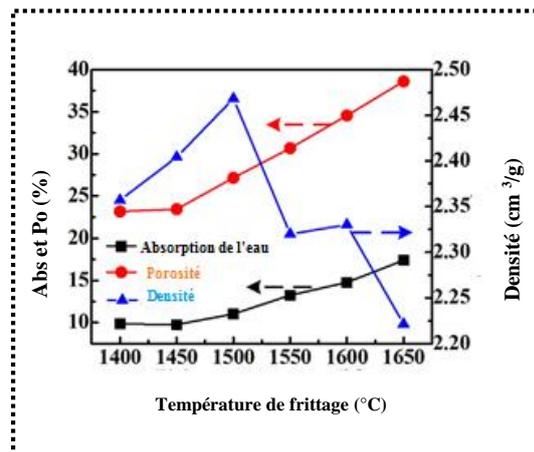


Figure VI. 9 : Variation de la densité, la porosité et l'absorption d'eau de mélanges à base de kaolin sous atmosphère de carbone [Xu1 16]

Ces auteurs suggèrent des mécanismes de type VLS et VS pour la germination et la croissance des carbures. Ces mécanismes sont derrière les variations de densité et de porosité à cause du passage par des étapes intermédiaires produisant du vapeur liquide solide [Amro 01, Lao 19, Xu1 16].

VI.2. Caractérisation mécanique

VI.2.1. Echantillons 10%CA

VI.2.1.1. Analyse du comportement mécanique

La figure VI.10 présente les courbes Force Déformation de compression des échantillons 10%CA frittés pendant 2 heures à différentes températures. L'allure générale des courbes montre un comportement fragile pour toutes les températures de frittage. Plus la température de frittage augmente, le comportement fragile se confirme.

La figure VI.11 présente la corrélation entre la température de frittage $T_f(^{\circ}\text{C})$ et la durée de frittage $t_f(\text{h})$ à 1300°C avec la résistance à la compression $\sigma_c(\text{MPa})$ des échantillons 10%CA. La courbe des températures correspond à une durée de 2 heures de frittage. On remarque bien que la résistance baisse quand la température de frittage augmente. Cette fragilisation est due à l'appauvrissement des échantillons à un élément de consolidation des composés. La carboréduction consomme la cristobalite et/ou la phase vitreuse qui jouait un rôle de renfort des grains de mullite. Plus la température augmente, l'ossature des échantillons s'avide, très poreuse, que sa résistance tend à la baisse. Sur des échantillons élaborés en chamotte seule, Kolli [Koll 08] atteint une résistance à la compression de l'ordre de 35MPa après frittage de 2 heures à 1550°C . Cette valeur a été attribuée à la phase vitreuse intergranulaire. Dans notre cas, la résistance maximale (30MPa) est obtenue à 1300°C , état où aucun changement n'a été produit. Cette valeur correspond pratiquement à la résistance de la chamotte où la cristobalite demeure présente, présence justifiée par diffraction des rayons X (chapitre V). Pour les températures supérieures, la disparition de la cristobalite ou la phase vitreuse provoque une chute de résistance à une valeur de 6MPa (Figure VI.11).

Nous devons signaler que la diminution de la résistance à la compression en fonction de la température de frittage est presque linéaire. Nous avons ajusté l'axe des durées de manière à trouver une correspondance entre la durée de frittage et la température de frittage, de point de vue mécanique. On trouve que les deux courbes se superposent sensiblement entre 1300 et

1400°C (Figure VI.11). A un état microstructural similaire, on peut déduire qu'un frittage de 10 heures à 1300°C est équivalent à un frittage de 2 heures à 1400°C pour le mélange 10%CA.

VI.2.1.2. Etude des ruines de compression

Nous avons suivi par des séquences photographiques le déroulement des essais de compression. La figure VI.12 présente pour chaque durée de frittage (2, 5 et 10 heures) deux séquences de rupture des échantillons 10%CA frittés à 1300°C. Ces deux séquences.

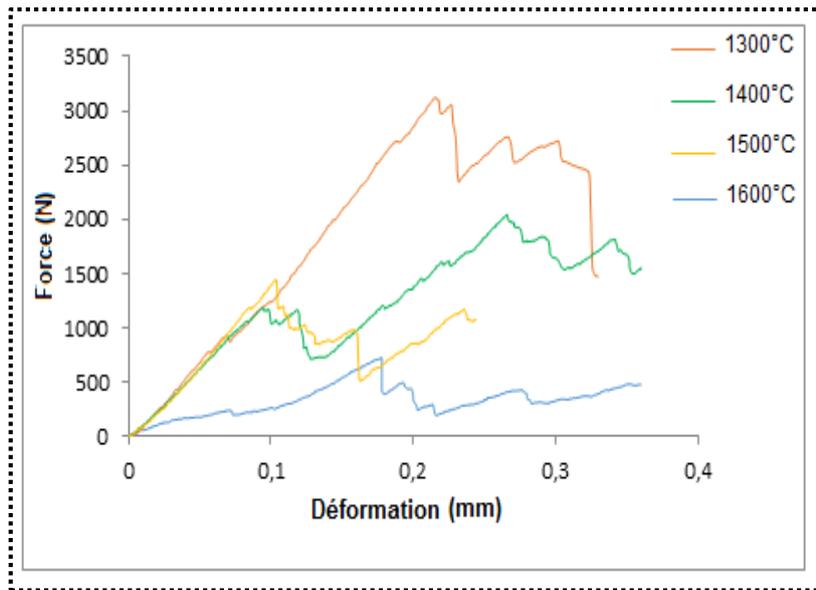


Figure VI. 10 : Courbes force déformation de compression des échantillons 10%CA frittés 2 heures à différentes températures

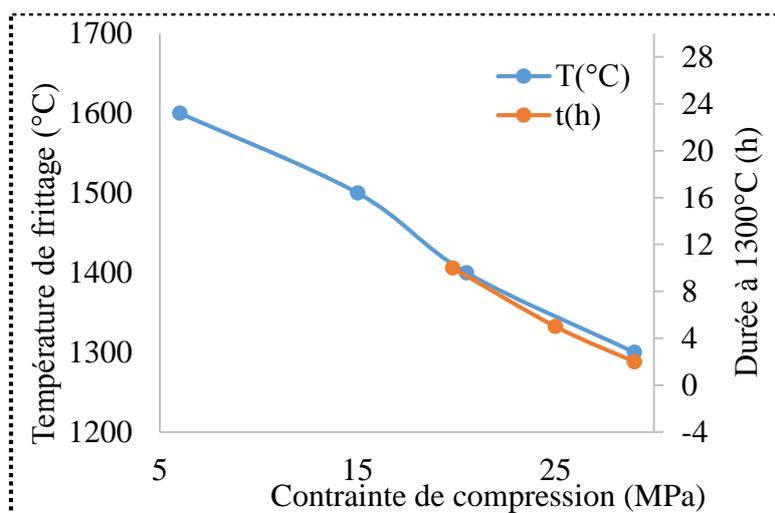


Figure VI.11 : Corrélation $\sigma_c(\text{MPa}) - T_f(\text{°C}) - t_f(\text{h})$ du mélange 10%CA

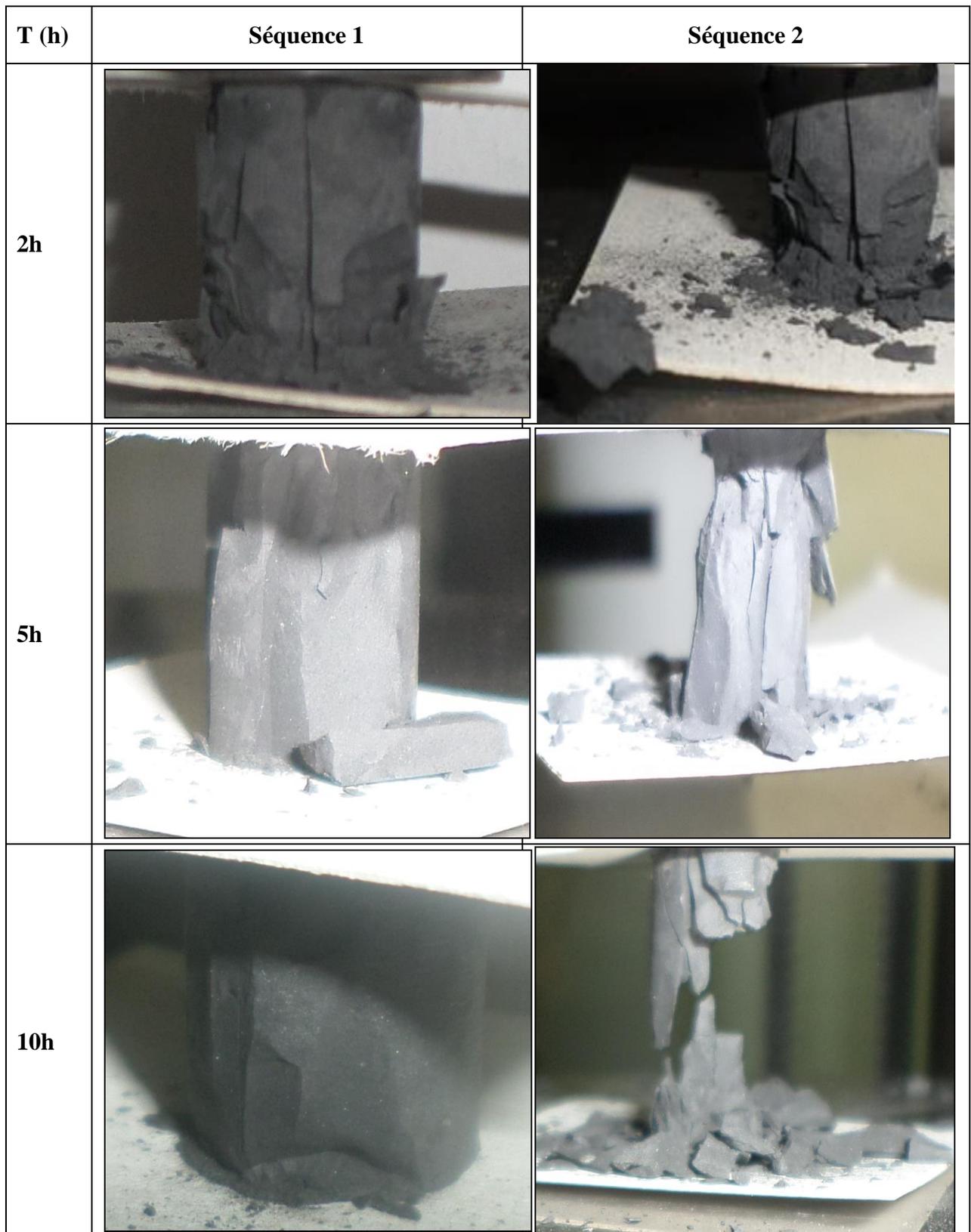


Figure VI.12 : Séquences de rupture des échantillons de 10%CA frittés à 1300°C

correspondent à l'apparition du défaut (premier détachement de débris) et la rupture de l'échantillon respectivement. De ces photos, on constate qu'il y a deux phénomènes qui conduisent à la rupture totale des échantillons : fissuration et écaillage. A chaque échantillon un phénomène prédomine la rupture. En effet, la rupture de l'échantillon fritté pendant 2 heures débute par une fissure longitudinale qui se propage le long de l'axe de chargement jusqu'à la rupture finale. Pour l'échantillon fritté 5 heures présente à la fois une fissuration et un écaillage superficiel. Sa rupture est progressive mais moins lente que celle de l'échantillon fritté 2 heures. L'échantillon fritté 10 heures s'endommage rapidement jusqu'à la rupture final par écaillage qui débute de l'extérieur. Ces écailles se détachent longitudinalement. Sa rupture est plus rapide que celle de l'échantillon fritté 5 heures. Elle s'effectue par effondrement général de toute l'ossature de l'échantillon (Figure VI.12).

Donc, les résultats obtenus du comportement mécanique sont en bonne cohérences avec les différents résultats de la diffraction des rayons X ainsi que ceux de la porosité ouverte et la densité apparente. Le comportement mécanique est le concours de toutes les caractéristiques microstructurales et physiques du matériau.

Après rupture, nous avons pris des photos des ruines des échantillons (Figure VI.13). On remarque que l'échantillon fritté 2 heures garde sa forme de rupture malgré la fissure le long de l'échantillon. Pour les deux autres, une décohésion totale s'est produite et les débris la confirment, surtout l'échantillon fritté 10 heures qui est devenu un tas de débris. Cette constatation confirme la présence d'une phase vitreuse qui consolide l'échantillon. L'échantillon fritté 10 heures confirme l'absence de cette phase.

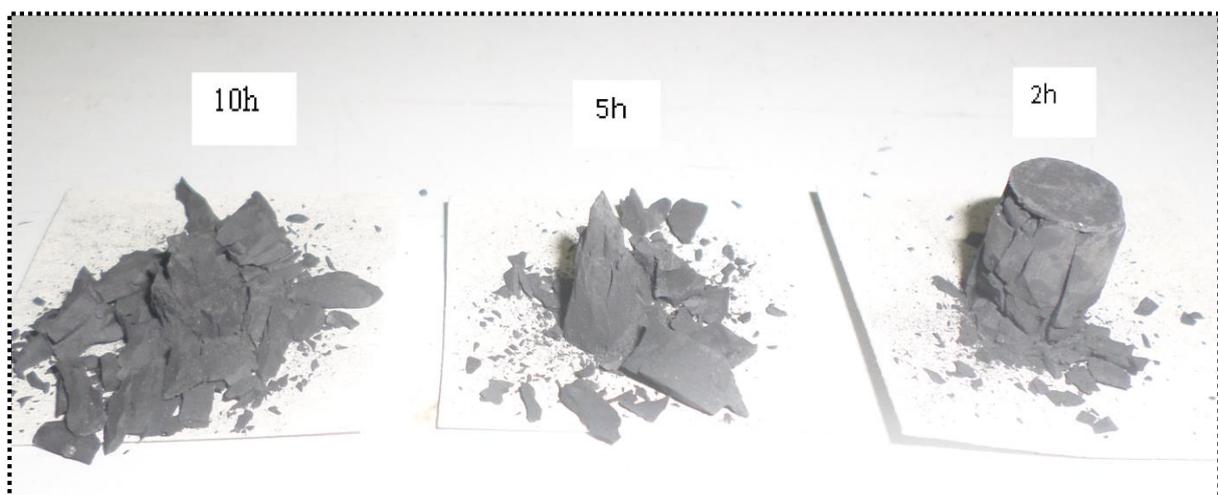


Figure VI.13 : Ruines des échantillons rompus du mélange 10%CA frittés à 1300°C pendant différentes durées de frittage

VI.2.2. Echantillons 15%CA

Nous avons rassemblé tous les essais mécaniques de compression des échantillons 15%CA frittés à différentes températures et différentes durées dans la figure VI.14. Toutes les courbes présentent un seul domaine de comportement ; le domaine élastique. Aucun essai n'a présenté un domaine plastique ou pseudoplastique. Certains échantillons se rompent avant même que le domaine élastique ne s'achève (Figure VI.14-c) ou présentent des allures aléatoires (Figure VI.14-a). Ces essais montrent l'aspect fragile du comportement de cette composition. En deuxième lieu, nous déduisons une dispersion énorme dans les valeurs des contraintes enregistrées. Nous avons présenté ces courbes à titre indicatif. Il est possible que cette dispersion est due au fait que les essais ont été réalisés sur des éprouvettes petites (diamètre 12mm ou moins) et non normalisés.

Par ailleurs, nous avons effectué une étude statistique afin de trouver une relation, même générale, entre la résistance à la compression et la température de frittage. Avec une reproductibilité acceptable, nous présentons la variation de la contrainte à la compression des échantillons frittés 2 heures en fonction de la température de frittage sur la figure VI.15. D'une manière générale, la contrainte à la compression montre une diminution très nette quand la température de frittage augmente. Ce comportement est similaire à celui des échantillons 10%CA présentés ci-dessus. De même, les valeurs de la contrainte à la compression sont très proches. On remarque aussi que les valeurs de la résistance à la compression à 1300 et 1400°C sont presque égales. Cela est dû au fait qu'à ces températures ne se pas grand choses pouvant conduire à une différence dans la résistance mécanique.

Ce comportement trouve son explication dans l'appauvrissement du matériau en phase vitreuse qui joue le rôle de consolidation des grains. Cet appauvrissement est attribué à la réaction de réduction carbothermique de la silice qui disparaît sous forme de monoxyde de silicium SiO. Ce phénomène est largement discuté ci-dessus.

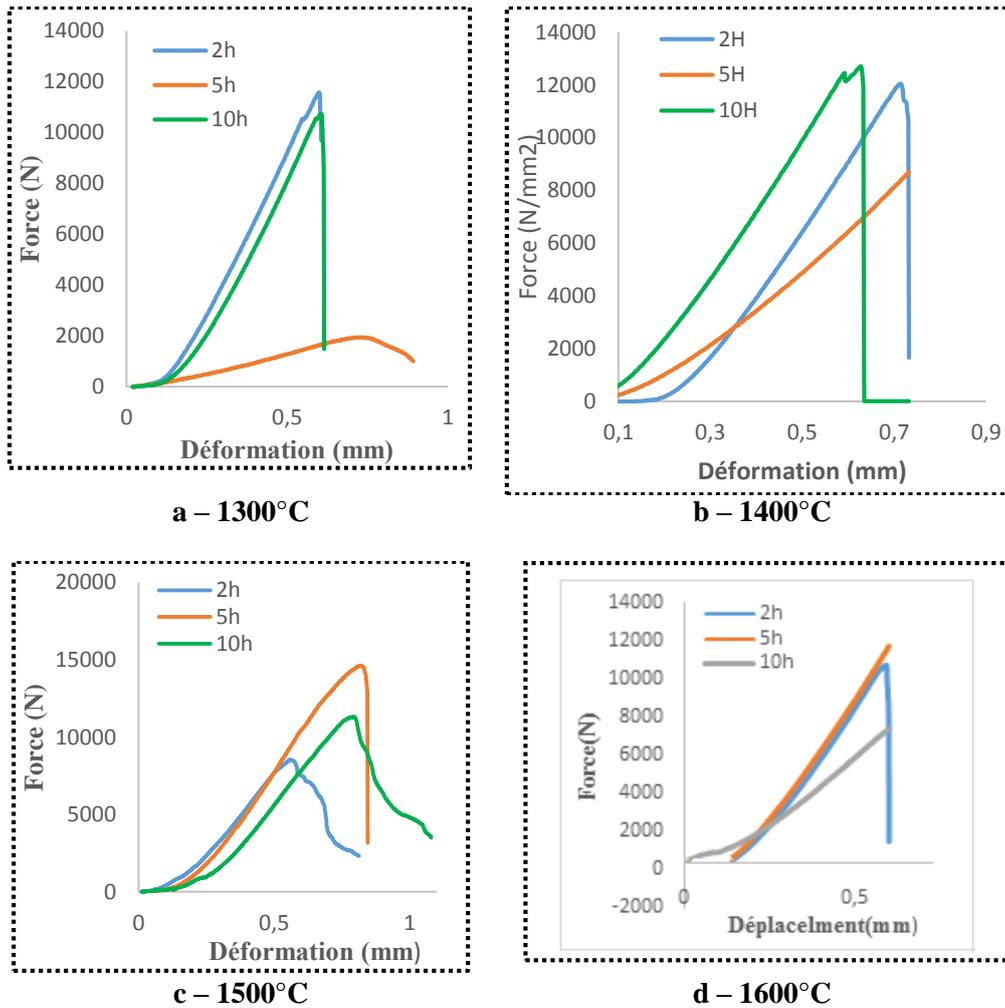


Figure VI.14 : Courbes de compression des échantillons 15%CA frittés à différentes températures

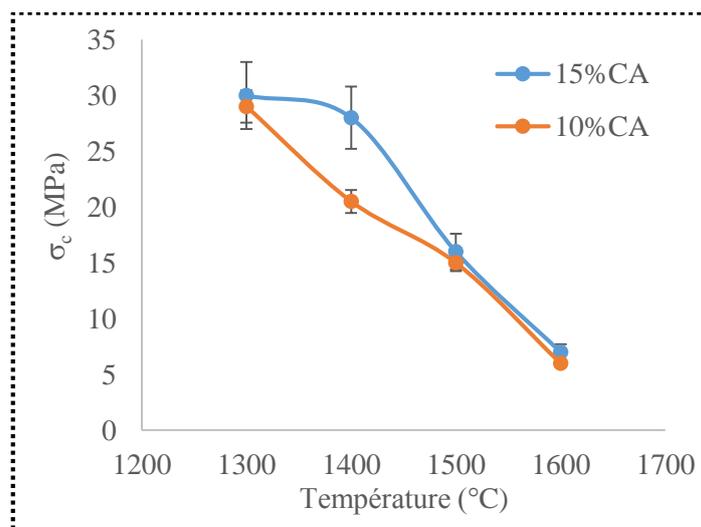


Figure VI.15 : Variation de la résistance à la compression en fonction de la température du mélange 15%CA fritté pendant 2 heures du temps

VI.3. Analyse de la microporosité et mésoporosité

Cette partie a été étudiée dans le but caractériser la porosité des échantillons à différentes échelles. Il est bien entendu que la réduction de la silice libre avide des espaces assez grande par contre la réduction de la mullite (réduction de la silice liée) n'atteint que des volumes nanométriques, à l'échelle du réseau cristallin. Cette étude portera sur deux points essentiels :

- Analyse des isothermes adsorptions désorption,
- Analyse de la distribution des tailles des pores.

VI.3.1. Analyse des isothermes adsorption/désorption

Les Figures VI.16-17 représentent la superposition des isothermes d'adsorption – désorption de l'azote enregistré sur les mélanges 10% et 15%CA frittés pendant 2 heures à différentes températures. Pour les quatre échantillons de chaque courbe, les isothermes sont similaires et sont de type IV caractéristique de la mésoporosité, conformément à la classification de l'IUPAC [Sing 85]. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire. Le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités. Ces isothermes présentant une boucle d'hystérésis de type H3.

On remarque que le volume adsorbé au voisinage d'une pression nulle est toujours important dans l'échantillon fritté à 1300°C (Figure VI.16-a). Ce volume diminue au fur et à mesure que la température de frittage augmente et tend vers zéro pour une température de frittage de 1600°C (Figure VI.16-d). Pour le cycle d'hystérésis, il s'élargit un peu à 1400°C puis se rétrécit à 1500°C et disparaît quasiment à 1600°C. Ceci dit que dans le cas d'isotherme des échantillons frittés à 1300°C et 1400°C, on observe une forte augmentation de l'adsorption de N₂, ce qui est attribué au remplissage des mésopores par le gaz N₂ [Liu 12]. Cependant, l'adsorption de N₂ diminue pour les hautes températures (1500-1600°C). Ce qui explique l'absence d'une quantité importante de N₂ dans les mésopores. Cela veut dire que le nombre de mésopores a diminué au profit de microporosité.

Ces mêmes remarques peuvent être tirées des échantillons 15%CA. Cela veut, avec des valeurs quantitatives différentes, que nous sommes devant la même morphologie de microporosité.

D'une manière générale, nous pouvons dire qu'aux faibles températures de frittage, les mésopores sont dominants. Quand la température augmentent, ce sont les micropores qui prédominent, d'où la diminution du volume de N₂ adsorbé. La disparition des hystérésis prouve

l'absence de condensation dans les capillarités, ce qui confirme l'élargissement des mésopores [Baro 94, Pear 85].

A partir de ces isothermes, on peut accéder au calcul BET de la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores pour les deux compositions. Nous avons porté ces trois caractéristiques du mélange 10%CA de l'état fritté 2 heures à différentes températures dans le tableau VI.1 et du mélange 15%CA fritté pendant 2, 5 et 10 heures à différentes températures dans le tableau VI.2.

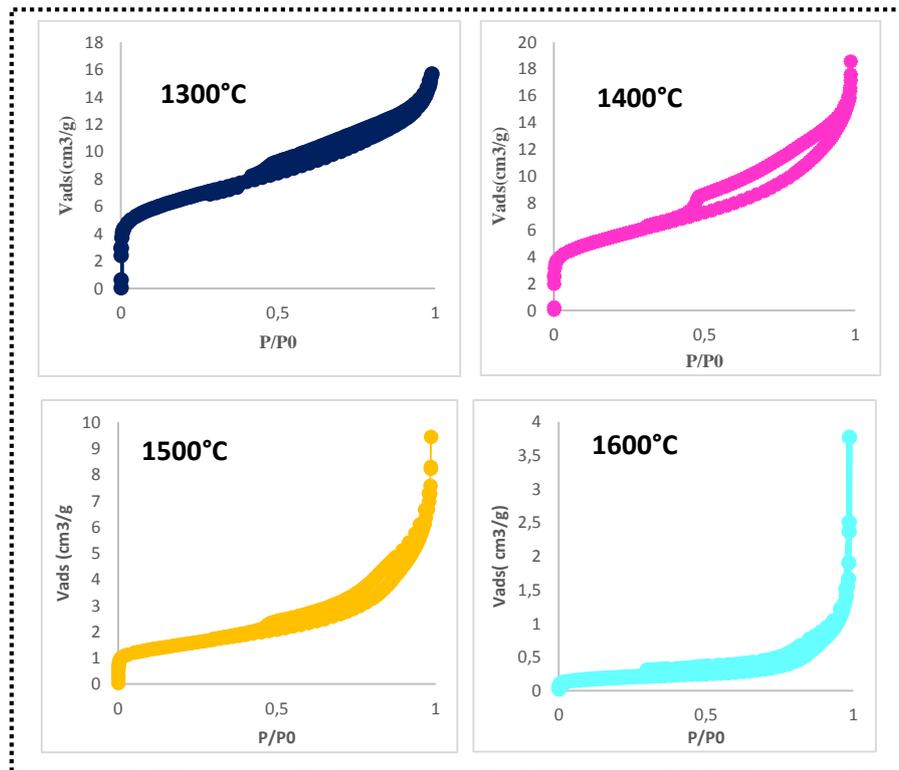


Figure VI.16 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sur le mélange 10%CA fritté pendant 2h

Selon le tableau VI.1, on remarque que la surface spécifique et le volume poreux diminuent alors que le diamètre de pore augmente quand la température de frittage augmente. Cette remarque est valable aux deux mélanges. Cela montre que les pores croissent et prennent des formes régulières causant une diminution de la surface spécifique. Ce grossissement de pores peut se réaliser soit par coalescence de mésopores soit par évacuation de silice par carboréduction [Yama 90].

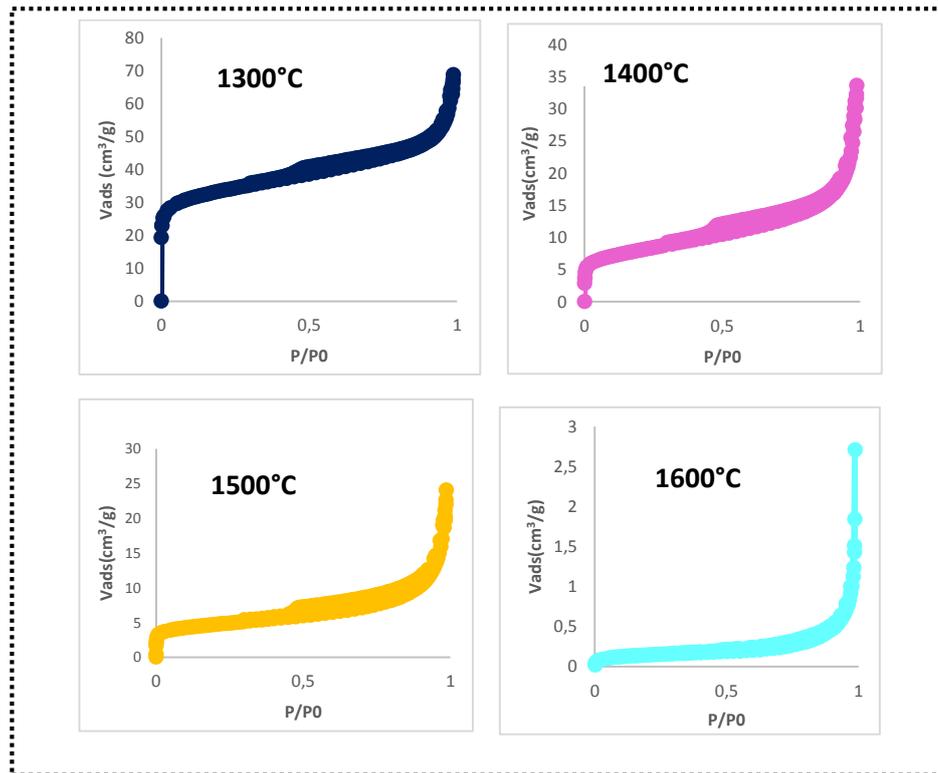


Figure VI.17 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sur le mélange 15%C fritté pendant 2h

Tableau VI. 1 : Variation de la surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des échantillons 10%CA frittés 2 heures à différentes températures

	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C
S_{BET} (m²/g)	21.85	18.5764	5.1816	0.6647
V_P (ml/g)	22.10 ⁻³	24.10 ⁻³	11.10 ⁻³	3,6.10 ⁻³
dp (nm)	6,41	8,8958	14,1741	41,3275

Pour les mélanges 15%CA, on enregistre les mêmes variations de ces caractéristiques en fonction de la température de frittage. Plus la température de frittage augmente, la carboréduction s'active et conduit à un réarrangement de matière provoquant ces changements microstructuraux.

En ce qui concerne l'effet de la durée de frittage, celle-ci ne paraît pas avoir un effet majeur quant à ces changements. On remarque sur le tableau VI.2 que les variations de ces caractéristiques ne sont pas vérifiées.

Tableau VI. 2 : Variation de la surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des échantillons 15%CA en fonction de la température de frittage

Durée frittage	Paramètre	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C
2h	S_{BET} (m ² /g)	104.1256	26.8163	15.4608	0.4962
	V_P (ml/g)	88.10 ⁻³	49.10 ⁻³	31.10 ⁻³	10 ⁻³
	Dp (nm)	9.0639	12.4094	16.0983	43.705
5h	S_{BET} (m ² /g)	107.0583	30.4197	2.0016	0.6313
	V_P (ml/g)	80.10 ⁻³	49.10 ⁻³	9.10 ⁻³	2.10 ⁻³
	Dp (nm)	8.4969	11.1219	36.1692	28.227
10h	S_{BET} (m ² /g)	116.5045	27.2727	1.2216	1.2072
	V_P (ml/g)	106.10 ⁻³	49.10 ⁻³	6.10 ⁻³	4.10 ⁻³
	Dp (nm)	8.0949	13.3882	35.4348	24.9218

A titre comparatif, nous avons porté dans le tableau VI.3 la variation des trois caractéristiques d'étude des échantillons frittés 2 heures à différentes températures. La remarque générale qu'il faut retenir de ce tableau, c'est toutes les valeurs des échantillons 15%CA sont plus grandes que celles des échantillons 10%CA. A l'exception de la température 1600°C, ces valeurs sont très proches entre les deux mélanges. Ces différences semblent être très importantes à 1300°C, puis elles diminuent quand la température de frittage augmente. Donc, cette différence est due à la teneur en carbone actif qui, sous l'effet de sa pression partielle, il arrive à s'infiltrer entre les particules de mullite et de cristobalite en créant des mésopores. Quand la température de frittage augmente, ce carbone ayant une surface spécifique importante accélère la réaction de carboréduction de telle sorte à imposer un nouvel état comparable à celui des échantillons 10%CA.

Tableau VI.3 : Variation de la surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des échantillons 10% et 15%CA en fonction de la température de frittage

Paramètre	Mélange	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C
S_{BET} (m ² /g)	10%CA	21.85	18.5764	5.1816	0.6647
	15%CA	104.1256	26.8163	15.4608	0.4962
V_P (ml/g)	10%CA	22.10 ⁻³	24.10 ⁻³	11.10 ⁻³	3,6.10 ⁻³
	15%CA	88.10 ⁻³	49.10 ⁻³	31.10 ⁻³	10 ⁻³
D_p (nm)	10%CA	6,41	8,8958	14,1741	41,3275
	15%CA	9.0639	12.4094	16.0983	43.705

VI.3.2. Analyse des distributions de pores

Nous avons porté, sur les figures VI.18-19, les distributions des volumes des mésopores en fonction du diamètre moyen des mélanges 10% et 15%CA respectivement pendant deux heures de frittage. D'après ces figures, nous pouvons avancer les remarques suivantes :

- a – Les distributions sont centrées à un diamètre moyen de 4nm.
- b – Les amplitudes des distributions diminuent au fur et à mesure que la température de frittage augmente.
- c – Des échantillons présentent plus d'une population de mésoporosité, cas du mélange 10%CA fritté 2 heures à 1300°C et 15% fritté 2 heures à 1400°C.

Il semble que la porosité de ces échantillons présente deux classes de porosité [Oukh 11] :

- une porosité ouverte dont la taille des pores dépasse 50nm appelée macroporosité,
- une porosité fine de diamètre avoisinant 4nm classée mésoporosité.

Cette dernière classe de pores semble dominante à l'échelle de la porosité fine.

En conclusion, nous pouvons dire qu'aux températures faibles, c'est la mésoporosité qui prédomine, par un grand nombre de mésopores. C'est ce qui donne un volume important d'azote adsorbé à faible pression (P/P_0 au voisinage de zéro). Quand la température de frittage augmente, la microstructure bascule vers une macroporosité, où la taille des pores augmente mais le nombre de pores diminue. C'est ce qui explique la diminution du volume d'azote adsorbé à faible pression [Pear 85, Oukh 11].

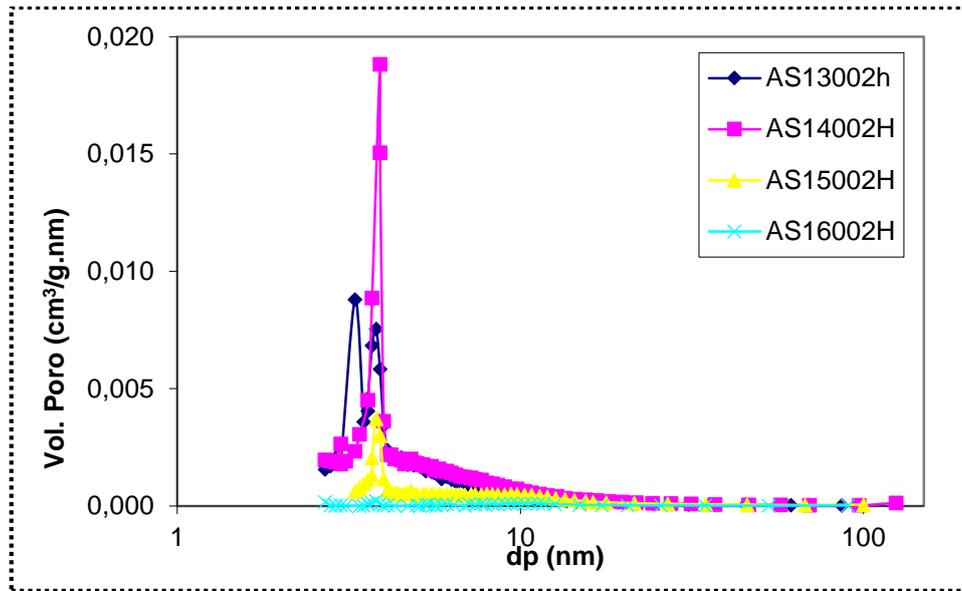


Figure VI.18 : Distribution des pores d'après la méthode BJH du mélange 10%CA fritté pendant 2heures à différentes températures

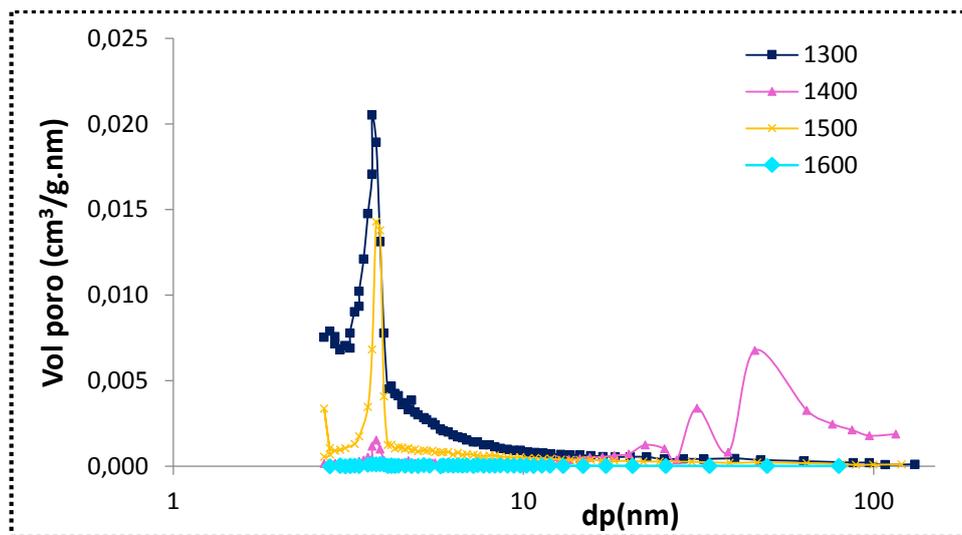


Figure VI.19 : Distribution des pores d'après la méthode BJH du mélange 15%C fritté pendant 2heures à différentes températures

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Baro 94] : V. Baroghel-Bouny, Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées Paris (1994) pp. 487

[Bech 80] : B.C. Bechtold, I.B. Cutler, Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al₂O₃ and SiC, J. American Ceramic Society-Bechtold and Cutler Vol. 63, N°. 5-6 (1980) pp. 271 – 275

[Belb 20] : A. Belbali, K. Loucif, A. Tamayo, J. Rubiob, F. Rubio, Influence of heating temperatures on structure and microstructure of chamotte-carbon composites, boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio xxx (2020) pp. xxx – xxx (Sous impression)

[Chen 18] : H. Cheng, F. Ye, J. Wu, W. Shi, S. Leng, S. Wu, In situ synthesis and mechanism of mullite-silicon carbide composite ceramics for solar thermal storage, Ceramics International 44 (2018) pp. 18541–18550

[Chun 10] : S.H. Chung, Y.S. Kwon, S.J. park, R.M. german, Modeling and simulation of press and sinter powder metallurgy, ASM Handbook, V22B, Metal Process Simulation (2010) pp. 323 – 334

[Deks 07] : T.P. Deksnys, R.R. Menezes, E. Fagury-Neto, R.H.G.A. Kiminami, Synthesizing Al₂O₃/SiC in a microwave oven: A study of process parameters, Ceramics International 33 (2007) pp. 67–71

[Fagu 01] : E. Fagury-Neto, R.H.G.A. Kiminami, Al₂O₃/mullite/SiC powders synthesized by microwave-assisted carbothermal reduction of kaolin, Ceramics International 27 (2001) pp. 815–819.

[Fala 02] : C. Falamaki, T. Ebadzadeh, Kinetic investigation of the carbothermal reduction of an Iranian clay, Ceramics International 28 (2002) pp. 887 – 892

[Kama 10] : M.G. kamardan, N.H.A. Zaidi, M. Noh Dalimin, A. M.A. Zaidi, S.B. Jamaludin, M.M..A. Jamil, The Sintering Temperature Effect on the Shrinkage Behavior of Cobalt Chromium Alloy, American Journal of Applied Sciences 7 [11] (2010) pp. 1443 – 1448

[King 63] : W. D. Kingery, J. M. Woulbroun, F. R. Chavat, Effects of Applied Pressure on Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase, J. of Amer. Ceram. Soc. 46 [8] (1963) pp. 391 – 395

[Koll 08] : M. Kolli, Elaboration et caractérisation thermomécanique de réfractaires à base de kaolin DD3, Thèse de doctorat Université F.A. Sétif 1 (2008) pp. 170

[Kuan 11] : J. Kuang, F. Wang, Q. Wang, M. Khan, W. Cao, Synthesis of SiC Powders and Whiskers by Microwave Heating, Microwave heating Chapitre 11 (2011) pp. 235 – 264

[Lao 19] : X. Lao, X. Xu, H. Cheng, H. Liu, L. Liang, Effect of rare-earth oxides on microstructure and thermal shock resistance of Al₂O₃-SiC_w composite ceramics for solar thermal storage, Ceramic International 45 (2019) pp. 2003 – 2011

[Liu 12] : H. Liu, L. Cao, B. Wei, Y. Fan, G. Shi, X. BAO, In-situ Synthesis and Catalytic Properties of ZSM-5/Rectorite Composites as Propylene Boosting Additive in Fluid Catalytic Cracking Process. Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 20 [1] (2012) pp. 158-166

[Oukh 11] : A. Oukhlaf, Détermination de la distribution de tailles de pores d'un milieu poreux, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris (2011) pp. 125

[Pand 99] : P.K. Panda, L. Mariappan, T.S. Kannan, The effect of various reaction parameters on carbothermal reduction of kaolinite, Ceramics International 25 (1999) pp. 467 – 473

[Pear 85] : D. Pearson, A. J. Allen, A study of ultrafine porosity in hydrated cements using small angle neutron scattering, J. of Material Science, 20 (1985) pp. 303 – 315

[Sing 85] : K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemienwska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure Applied Chemistry, 57 (1985) pp. 603-619.

[Wang 00] : J. Wang, R. Ishida, T. Takarada, Carbothermal Reactions of Quartz and Kaolinite with Coal Char. Energy and Fuels, 14 (2000) pp. 1108-1114

[Xu1 16] : X. Xu, X. Lao, J. Wu, X. Xu, Y. Zhang, K. Li, In-situ synthesis of SiC_w/Al₂O₃ composite honeycomb ceramics by aluminium-assisted carbothermal reduction of coal series kaolin, Applied Clay Science 126 (2016) pp. 122–131

[Yama 90] : S. Yamanaka, P.B. Malla, S. Komarneni, Water adsorption properties of alumina pillared clay. Journal of Colloid and Interface Science, 134 [1] (1990) pp. 51 – 58

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La recherche de nouvelles performances a toujours fait l'objet des travaux dans tous les domaines. Le kaolin DD3 a fait le besoin de différentes industries, allant de la céramique à l'industrie pharmaceutique. La réfractarité des céramiques est la première propriété recherchée et doit être améliorée. La présente étude vise cet objectif par la conversion de la silice résiduelle du kaolin calciné (chamotte) en carbure de silicium. Cette voie a été empruntée par l'ajout de carbone actif, les dispositions de mise en forme, la recherche de la température adéquate de frittage et l'établissement d'une atmosphère réductrice. Les techniques de caractérisation utilisées ont contribué à des résultats cohérents avec la bibliographie. Le travail a suivi un protocole rigoureux et a conduit aux conclusions suivantes.

1 – La réduction carbothermique est la réaction principale de frittage. Cette réaction se déroule en plusieurs étapes : réduction de l'air libre dans l'enceinte scellée, réduction de la silice résiduelle en monoxyde de silicium (SiO gaz) puis en silicium atomique libre (ou liquide), réduction de la mullite par la réduction de la molécule SiO_2 (silice liée).

2 – Les résultats ont mis en évidence la formation de carbure de silicium SiC dans les conditions choisies de température et de temps selon le protocole suivi. Ce résultat a été confirmé par DRX et par spectroscopie raman. Ainsi, la température de formation de SiC est largement abaissée par rapport à sa formation par d'autres moyens.

3 – L'obtention d'un composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ whiskers a été mise en évidence à partir d'un aluminosilicate local et confirmé par MEB. Ce composite est qualifié par une réfractarité améliorée et une ténacité prouvée.

4 – La série de réactions a permis de contrôler les phases formées en fonction de la température et la durée de frittage effectué. Pour toute durée et température, nous maîtrisons la(les) phase(s) voulue(s). Par conséquent, cette voie permettra une mullitisation totale du réfractaire kaolinitique.

5 – Le réfractaire obtenu a montré une porosité à trois échelles, micro, méso et macroporosité. Cette morphologie microstructurale est le concours des différentes réactions au cours du frittage : réduction, évaporation, diffusion, écoulement et carburation. L'augmentation de la température de frittage bascule la microstructure d'une mésoporosité dominante à 1300°C vers une macroporosité à 1600°C .

6 – Le frittage des mélanges élaborés est un processus de divers phénomènes. Il n'est pas contrôlé par un seul mécanisme.

7 – La résistance mécanique diminue quand la température et la durée de frittage augmentent. Cela est attribué à la disparition de la phase vitreuse qui jouait le rôle de consolidation des grains de mullite. Sa disparition a induit une porosité importante fragilisant en conséquence le matériau. Cependant, la quantité de carbure de silicium n'est pas en mesure de combler cette insuffisance. En d'autre terme, le comportement fragile du matériau est dû à une structure poreuse et non pas à la nature des phases formées.

8 – Le présent travail est une étude prometteuse dans la voie d'élaboration des céramiques thermiques destinées au stockage de chaleur.

En perspective, nous proposons que cette étude mérite d'être complétée par un travail visant à :

- abaisser la température de frittage par l'ajout de fondant,
- consolider le composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ whiskers.

ملخص

تحسين خصائص الخزف الكاوليني موضوعًا لأعمال بحثية مختلفة نظرًا لخصائص الكاولين. الهدف من هذه الدراسة هو تحسين الأداء الحراري لهذا النوع من الخزفيات عن طريق إضافة الكربون النشط. من خلال الاختزال الكربوني الحراري، نخطط لتشكيل كربيد السيليكون من أجل تطوير مركب كربيد أكسيد له خصائص حرارية وميكانيكية عالية. تم استخدام تقنيات مختلفة: DRX، SEM، BET، والمقاومة الميكانيكية، بالإضافة إلى وضع بروتوكول عمل متكامل. لقد أثبتنا بعد سلسلة من التفاعلات تطوير مركب Al_2O_3-SiC بتشخيص XRD والتحليل الطيفي رامان كما تمت دراسة التحولات الهيكلية المجهرية للمادة في جو مختزل وكذلك السلوك الميكانيكي.

Abstract

The improvement of the properties of kaolinitic ceramics has been the subject of various research work because the characteristics of kaolin. The object of the present study is to improve the refractoriness of these ceramics by adding active carbon. By carbothermal reduction, we plan to form silicon carbide in order to develop an oxide carbide composite with important refractory and mechanical characteristics. Different techniques were used, DRX, SEM, BET, and mechanical resistance, as well as a working protocol was established. We have proven after a series of reactions the development of an Al_2O_3-SiC composite identified by XRD and raman spectroscopy. The microstructural transformations of the material in a reducing atmosphere and the mechanical behavior were studied.

Résumé

L'amélioration des propriétés des céramiques kaolinitiques a fait l'objet des divers travaux de recherche compte tenu des caractéristiques que possède le kaolin. L'objet de la présente étude est l'amélioration de la réfractarité de ces céramiques par l'ajout du carbone actif. Par réduction carbothermique, nous projetons de former le carbure de silicium afin d'élaborer un composite oxyde carbure ayant des caractéristiques réfractaires et mécaniques importantes. Différentes techniques ont été utilisées, DRX, MEB, BET, et résistance mécanique, ainsi qu'un protocole de travail a été établi. Nous avons prouvé après une série de réactions l'élaboration d'un composite Al_2O_3-SiC identifié par DRX et spectroscopie raman. Les transformations microstructurales du matériau dans une atmosphère réductrice et le comportement mécanique ont été étudiées.