

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1
Institut d'Optique et Mécanique de Précision

THÈSE

Présentée à Institut d'Optique et Mécanique de Précision
Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} Cycle LMD

Domaine : Sciences et Technologie
Filière : Optique et Mécanique de Précision
Option : Matériaux et Engineering
Par

CHERMAT Zeyneb

THÈME

EFFETS DES ELEMENTS D'AJOUT SUR L'ELABORATION DE CERAMIQUE CHAMOTTE CARBONE

Soutenue le 21/07/2025 devant le Jury :

HAMIDOUCHE Mohamed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
LOUCIF Kamel	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
BELHOUCHE Hocine	Professeur	Univ. Mohamed Boudiaf - M'sila	Examineur
MENTAR Loubna	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
KERAGHEL Fatiha	M.C.A	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Dieu, le Tout-Puissant, qui m'a accordé la volonté, l'espérance et la patience nécessaires pour mener à bien cette thèse. Je suis reconnaissant pour le soutien de toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Tout d'abord, je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance au Professeur LOUCIF Kamel, directeur de cette thèse, pour son expertise scientifique et ses conseils précieux tout au long de ce parcours. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour les discussions enrichissantes que nous avons eues et pour sa disponibilité constante lorsque j'en avais besoin.

Je tiens à remercier le Pr. Mohamed HAMIDOUCHE, Vice-Recteur de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Et je remercie également Mme Fatiha KERAGHEL (M.C.A., Université Ferhat Abbas Sétif 1), le Pr. Hocine BELHOUCHE (Université Mohamed Boudiaf - M'sila) et la Pr. Loubna MENTAR (Université Ferhat Abbas Sétif 1) pour avoir accepté d'être membres du jury et examinateurs de cette recherche.

Je suis reconnaissant envers le Professeur BOUAOUADJA Nouredine, ancien directeur du laboratoire LMNM, pour son aide et sa motivation. Je remercie également tous les membres de l'Institut d'Optique et de Mécanique de Précision, ainsi que ceux de l'unité Matériaux Émergents pour leurs contributions et leur aide précieuse dans ce projet.

Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, directement ou indirectement, à la réussite de ce travail. Leur soutien a été essentiel pour mener à bien cette thèse.

Dédicaces

Je dédie ce travail avec une immense joie et un profond respect : À mon cher père et à ma chère mère, que Dieu les protège. Je leur exprime ma profonde gratitude pour tous leurs sacrifices, leur patience et leurs encouragements constants. Aucun mot ne pourrait pleinement traduire ce qu'ils représentent pour moi. À mes frères et sœurs, ainsi qu'à tous mes amis chers, qui ont illuminé mon chemin de leur soutien précieux

SOMMAIRE

Liste des figures	8
Liste des tableaux	11
Résumé	12
Introduction générale	14
Chapitre I : Kaolin : Nature, Transformation, Phases	16
I.1. Kaolin : Composition et Structure	17
I.1.1. Introduction	17
I.1.2. Définition	17
I.1.3. Composition Minéralogique et Classification du kaolin	17
I.1.3.1. Composition Minéralogique du kaolin	17
I.1.3.2. Classification du kaolin	18
I.1.3.2.1. Selon l'origine du kaolin	18
I.1.3.2.2. Selon la teneur en alumine	18
I.1.3.3. Influence de la Composition Chimique sur les Propriétés	19
I.1.4. Morphologie et Structure du kaolin	19
I.1.4.1. Morphologie du kaolin	19
I.1.4.2. Composition cristalline du kaolin	20
I.1.4.3. Structure de la kaolinite	21
I.2. Transformations thermiques de la kaolinite	23
I.2.1. Techniques d'analyse	23
I.2.2. Transformations thermiques de la kaolinite	24
I.2.2.1. Déshydratation de la kaolinite	24
I.2.2.2. Déshydroxylation et formation de métakaolinite	24
I.2.2.3. Recristallisation de la métakaolinite	25
I.2.2.4. Transformations aux hautes températures	26
I.3. Produits du traitement thermique du kaolin	27
I.3.1. Mullite	27
I.3.1.1. Procédés de Synthèse de la mullite	28
I.3.1.2. Structure de la mullite	28
I.3.1.3. Morphologie de la mullite	28
I.3.2. Phase Vitreuse	29
I.3.2.1. Généralités	29
I.3.2.2. Structure de la cristobalite	30
I.4. Effets des ajouts sur les transformations du kaolin	30
I.4.1. Objectifs des ajouts de composés	30
I.4.2. Ajout de l'alumine	31
I.4.3. Ajout d'autres oxydes	31
Chapitre II : Carbure de silicium	34
II.1. Définition de carbure de silicium	35
II.2. Structure cristalline	35
II.3. Propriétés du carbure de silicium	37
II.3.1. Propriétés électroniques	37
II.3.2. Propriétés mécaniques	38
II.3.3. Propriétés thermiques	38
II.3.4. Propriétés chimiques	40
II.3.5. Propriétés pour les céramiques structurales	40
II.4. Élaboration du carbure de silicium	40
II.4.1. Introduction	40

II.4.2. Méthodes d'élaboration de carbure de silicium	40
II.4.2.1. Méthodes conventionnelles	40
II.4.2.1.1. Méthode Acheson	40
II.4.2.1.2. Méthode Lely	41
II.4.2.1.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	43
II.4.2.2. Méthodes innovantes	44
II.4.2.2.1. Procédé de traitement sol-gel	44
II.4.2.2.2. Frittage en phase liquide	44
II.4.2.2.3. Mécanosynthèse	45
II.5. Réduction carbothermique du kaolin	45
II.5.1. Définition	45
II.5.2. Produits des réactions carbothermiques	46
II.5.3. Formation du SiC	46
II.5.3.1. Propriétés importantes des céramiques composites Al_2O_3/SiC	46
II.5.3.2. Utilisation du kaolin pour la formation de SiC	47
II.5.3.3. Réactions contrôlant la réduction carbothermique du kaolin	48
II.5.4. Cinétique de la réaction dans la réduction carbothermique	50
II.5.4.1. Paramètres déterminants de la cinétique de la réaction	51
a. Impact de la taille des particules des précurseurs	51
b. Rapports molaires carbone /silice	52
c. Influence de la nature du carbone	54
d. État de mélange	55
e. Température et durée de frittage	55
1- Influence des paramètres thermiques	55
2- Optimisation du frittage	56
3- Seuil de formation du carbure de silicium	56
4- Rôle de la durée de frittage	56
f. Atmosphère de traitement	56
g. Type de four	58
h. Effet des ajouts	59
1- Effet des ajouts d'oxydes	59
- Effet de l'Oxyde d'Yttrium (Y_2O_3)	59
2- Effet des composés	60
- Effet de nanoparticules de carbure de silicium (SiC)	60
3- Ajouts des éléments métalliques	61
- Effet du Silicium (Si)	61
- Effet de l'aluminium (Al)	62
- Effet de la Silice (SiO_2)	63
II.5.5. Mécanisme de formation et morphologie du SiC dans le kaolin	64
II.5.5.1. Mécanisme de formation du SiC	64
II.5.5.2. Morphologie de SiC formé dans le kaolin	67
II.5.6. Propriétés des composites Al_2O_3-SiC	70
II.5.7. Synthèse bibliographique	72
CHAPITRE III : Techniques et méthodes expérimentales	74
III.1. Introduction	75
III.2. Matériaux et élaboration des échantillons	75
III.2.1. Matériaux utilisés	75
III.2.1.1. Description des matières premières	75
III.2.1.1.1. La chamotte	75
III.2.1.1.2. Le carbone actif	76
III.2.1.1.3. Le carbonate de potassium (K_2CO_3)	76

III.2.1.2. Préparation des mélanges	77
III.2.2. Mise en forme des échantillons	78
III.2.3. Cuisson	79
III.2.3.1. Délantage	79
III.2.3.2. Préfrittage	79
III.2.3.3. Frittage	79
III.2.3.4. Décarbonisation	80
III.2.4. Atmosphère réductrice	81
III.3. Analyse et caractérisation	82
III.3.1. Analyse granulométrique de la poudre	82
III.3.2. Caractérisation physique des échantillons	83
III.3.2.1. Perte de masse	83
III.3.2.2. Mesure du retrait	83
III.3.2.3. Mesure de la densité et la porosité	84
III.3.3. Caractérisation mécanique	85
III.3.4. Caractérisation microstructurale	85
III.3.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	85
III.3.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)	86
Chapitre IV : Évolution microstructurale et mécanique des mélanges CC et CCK	88
Résumé	89
IV.1. Caractérisation physique	89
IV.1.1. Étude de la perte de masse	89
IV.1.2. Étude du retrait	90
IV.1.3. Étude de la densité et la porosité	92
IV.2. Caractérisation microstructurale	93
IV.2.1. Étude par diffraction des rayons X (DRX)	93
IV.2.1.1. DRX des états crus	93
IV.2.1.2. État fritté	95
IV.2.2. Étude par MEB	99
IV.3. Caractérisation mécanique	102
Chapitre V : Effet de la durée de frittage sur la carbothermie dans le kaolin	106
Résumé	107
V.1. Introduction	107
V.2. Caractérisation physique	107
V.2.1. Étude de la perte de masse	107
V.2.2. Densité apparente et porosité ouverte	108
V.2.3. Étude des retraits diamétral et longitudinal	110
V.3. Étude de la décarbonisation	110
V.3.1. Remarques générales	110
V.3.2. Effets de la décarbonisation	112
V.4. Étude microstructurale	113
V.4.1. Analyse par diffraction des rayons X	113
V.4.1.1. Cuisson à 1300 °C	114
V.4.1.2. Cuisson à 1400 °C	115
V.4.2. Observations par MEB	116
V.4.3. Analyse par EDS	118
V.5. Caractérisation mécanique	121
V.5.1. Comportement mécanique	121
V.5.2. Étude de la durée de frittage	123
Conclusion générale	124
Références bibliographiques	126

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structure des minéraux argileux	20
Figure I.2 : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée	21
Figure I.3 : Diffractogrammes et Micrographies de deux kaolins : KF : kaolin de France, Kga-2 : kaolin de géorgie	22
Figure I.4 : Structure foliaire avec espace interfoliaire	22
Figure I.5 : Structure type 1:1, cas de la kaolinite	23
Figure I.6 : Courbes DSC-ATG du kaolin de Djebel Debbagh DD3	24
Figure I.7 : Diffractogrammes de rayons X du kaolin DD3 cuit à différentes températures	26
Figure I.8 : Diffractogramme de rayons X de l'halloysite algérienne frittée 50h à 1400°C	27
Figure I.9 : Microstructures obtenues par MEB pour des mélanges cuits à 1500°C pendant 2h. (c) MDD3, (d) MDD1, P : mullite primaire, S : mullite secondaire	29
Figure II.1 : Tétraèdre de base du SiC (a=0.308nm ; C-Si=0.194 nm)	36
Figure II.2 : Trois polytypes de SiC et les différents empilements des bi-couches : 3C-SiC (ABC), 4H-SiC (ABCB) and 6H-SiC (ABCACB)	36
Figure II.3 : Méthode Acheson d'élaboration du SiC	41
Figure II.4 : Réacteur Lely (1955)	42
Figure II.5 : Principe de la méthode Lely modifiée	43
Figure II.6 : Principe de la technique de croissance par avancée de marches	43
Figure II.7 : Pressions d'équilibre du CO pour la réduction de la silice et de l'alumine	49
Figure II.8 : Variation de la surface spécifique en fonction de la durée de broyage et diffractogrammes de leur frittage	52
Figure II.9 : Variation de l'intensité des pics DRX des phases SiC et Al ₂ O ₃ en fonction des rapports molaires de carbone	54
Figure II.10 : Micrographies MEB de (a) charbon actif et (b) noir de carbone utilisé dans l'expérience	55
Figure II.11 : Schéma de diffraction des rayons X des produits de réaction comparatif entre les systèmes 1 et 2 (échantillon C8h) : m-mullite, c-SiC et a- Al ₂ O ₃	59
Figure II.12 : Schéma de formation de SiC sur Al ₂ O ₃ par carbothermie du kaolin	64
Figure II.13 : Représentation schématique du système de réactions mélange atmosphère	64
Figure II.14 : Schéma de la réduction carbothermique	65
Figure II.15 : Mécanisme de formation de SiC dans le kaolin selon Kuang	66
Figure II.16 : Etude du retrait de la kaolinite pure et de mélange kaolinite + carbone	66
Figure II.17 : Illustration de la réduction carbothermique assistée par l'aluminium	67
Figure II.18 : Illustration de la réduction carbothermique assistée par l'aluminium	67
Figure II.19 : Micrographie de whiskers de SiC formé à partir de mélange de kyanite-carbone et fritté 2h à 1550°C	68
Figure II.20 : Micrographies MEB de mélange kaolin-Al-Si frittés 3h à 1600°C enterrés dans un creuset de carbone	68
Figure II.21 : Micrographies MEB du SiC filamenteux dans le mélange kaolin carbone fritté par (a) et (b) CCR et (c) MWCR	69
Figure II.22 : Micrographie MEB du SiC en filament avec gouttelette en extrémités dans un mélange kaolin/carbone=3 fritté à 1600°C	69
Figure II.23 : 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	70
Figure II.24 : Poudre de carbone par chauffage MWCR d'un mélange kaolin carbone	70

Figure II.25 : Variation de l'absorption d'eau (a), de la porosité (b) et de la résistance à la flexion (c) en fonction de la température de frittage pour différents mélanges kaolin – aluminium	71
Figure II.26 : Variation des propriétés physiques et mécaniques en fonction de la température de frittage pour différentes teneurs en aluminium	73
Figure III.1 : Diffractogramme RX de la chamotte utilisée	76
Figure III.2 : Micrographies des poudres utilisées	77
Figure III.3 : Moyens de préparation des mélanges	77
Figure III.4 : Moyens de mise en forme	78
Figure III.5 : Fours de cuisson utilisés	80
Figure III.6 : Micrographies des échantillons avant et après décarbonisation	80
Figure III.7 : Dispositif de confinement au cours du frittage	81
Figure III.8 : Principe de fabrication du creuset de frittage	82
Figure III.9 : Granulomètre laser de type HORIBA Partica LA-960	83
Figure III.10 : Equipement de mesure de la densité	84
Figure III.11 : Machine de traction verticale Zwick Roell Z100	85
Figure III.12 : Equipement pour les observations MEB	86
Figure III.13 : Diffractomètre de type Bruker D8-Advance	87
Figure IV.1 : Variation de la perte de masse en fonction de la température après deux heures de frittage pour les deux mélanges CC et CCK	90
Figure IV.2 : Variation du retrait longitudinal en fonction de la température de frittage pour les deux mélanges	91
Figure IV.3 : Variation du retrait diamétral en fonction de la température de frittage pour les deux mélanges	91
Figure IV.4 : Variation de la densité apparente en fonction de la température après deux heures de frittage pour les deux mélanges CC et CCK	93
Figure IV.5 : Variation de la porosité ouverte en fonction de la température après deux heures de frittage pour les deux mélanges CC et CCK	93
Figure IV.6 : Diffractogrammes RX des mélanges bruts et après traitement de 2h à 1000°C	94
Figure IV.7 : Diffractogrammes RX des poudres brutes : carbone actif et carbonate de potassium	95
Figure IV.8 : Diffractogrammes RX du mélange CC après frittage de 2h à différentes températures	97
Figure IV.9 : Diffractogrammes RX du mélange CCK après frittage de 2h à différentes températures	97
Figure IV.10 : Micrographies électroniques des échantillons de mélange CCK fritté à 1000°C pendant 2heures	100
Figure IV.11 : Micrographies électroniques des échantillons de mélange CCK fritté à 1300°C pendant 2 heures	100
Figure IV.12 : Micrographies électroniques des échantillons de mélange CCK fritté 2h à 1450°C	101
Figure IV.13 : Micrographies électroniques des échantillons de mélange CCK frittés à 1500°C pendant deux heures	103
Figure IV.14 : Variation de la résistance à la compression des mélanges CCK et CC en fonction de la température de frittage	105
Figure V.1 : Variation de la perte de masse en fonction de la durée du frittage à 1300 et 1400°C du mélange CCK	108
Figure V.2 : Variation de la densité apparente et la porosité ouverte en fonction de la durée de frittage aux températures 1300 et 1400°C	109
Figure V.3 : Variation du retrait en fonction de la durée de frittage aux températures 1300 et 1400°C	110

Figure V.4 : Aspect des échantillons frittés avant et après décarbonisation	111
Figure V.5 : Variation de la perte de masse des échantillons frittés et décarbonisés pour les échantillons frittés à 1300 et 1400°C	112
Figure V.6 : Variation de la densité apparente des échantillons frittés et décarbonisés pour les échantillons frittés à 1300 et 1400°C	113
Figure V. 7 : Diffractogramme des rayons X des états initiaux des poudres utilisées (Mu : mullite, Cr : Cristobalite)	113
Figure V.8 : Diffractogrammes des rayons X du mélange CCK fritté à 1300°C et 1400°C pendant 2, 6 et 10h (Mu : mullite, Cr : crsitobalite)	114
Figure V.9 : Micrographie électronique de l'échantillon fritté 2 heures à 1000°C	117
Figure V.10 : Micrographie électronique de l'échantillon fritté à 1300°C pendant différentes durées	117
Figure V.11 : Micrographie électronique de l'échantillon fritté à 1400°C pendant différentes durées	118
Figure V.12 : Micrographies électronique d'un échantillon fritté deux heures à 1000°C	118
Figure V.13 : Micrographies électroniques de l'échantillon fritté 10 heures à 1300°C	119
Figure V.14 : Micrographies électroniques de l'échantillon fritté 10 heures à 1400°C	120
Figure V.15 : Ruine de rupture de l'échantillon fritté 2h à 1000°C	122
Figure V.16 : Ruine de rupture de l'échantillon fritté à 1300°C pendant différentes durées	122
Figure V.17 : Ruine de rupture de l'échantillon fritté à 1400°C pendant différentes durées	122
Figure V.18 : Variation de la résistance à la compression en fonction de la durée de frittage aux températures 1300 et 1400°C	123
Figure A1 : Formation de phases dans différentes zones de température lors de la synthèse du SiALON ; k : kaolinite ; M : mullite ; X1. et 15R : SiALON	139
Figure A2 : DRX des échantillons après CRN à différentes températures : 1100-1500°C, Débit N ₂ : 1800 ml/min, durée : 4h, vitesse de chauffage/refroidissement : 300°C/h	140
Figure A3 : DRX des échantillons après CRN à différentes températures : 1400-1450°C, Débit N ₂ : 1000 ml/min, durée : 4, vitesse de chauffage/refroidissement : 300°C/h	141
Figure A4 : Variation des phases dans le kaolin en fonction de la teneur en Fe ₂ O ₃ T=1410°C, t=190min, V _{N2} =5 cc/s)	141
Figure A5 : Micrographies MEB d'un échantillon à 1475°C t= 4h, débit N ₂ =1000 ml/min	142

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Composition minéralogique de quelques types de kaolin	18
Tableau I.2	Crsitallographie de la cristobalite	30
Tableau II.1	Différentes propriétés électroniques à température ambiante de différents polytypes du SiC comparées au silicium et au diamant monocristallin	37
Tableau II.2	Quelques propriétés mécaniques et thermiques du SiC comparées à d'autres matériaux	39
Tableau II.3	Résultats DRX de différentes phases des produits obtenus à différentes températures de frittage pendant 1h	53
Tableau II.4	Différentes phases de produits (analysées par DRX) obtenues par réduction carbothermique du kaolin sous atmosphère d'azote	53
Tableau II.5	Comparaison des paramètres de synthèse du composite Al_2O_3/SiC par réduction carbothermique sous micro-ondes vs. four conventionnel	58
Tableau III.1	Composition chimique du kaolin DD3	76
Tableau III.2	Exigences de fabrication de creuset de frittage	82
Tableau IV.1	Retraits (rd : diamétral et rl : longitudinal) des mélanges CC et CCK après deux heures de frittage à 1500°C	92
Tableau V.1	Composition élémentaire par EDS d'échantillons frittés 2 h à 1000°C	118
Tableau V.2	Composition élémentaire par EDS d'échantillons frittés 10 h à 1300°C	119
Tableau V.3	Composition élémentaire par EDS d'échantillons frittés 10 h à 1400°C	121
Tableau A1	Conditions de synthèse et identification des phases résultantes	139

Résumé

L'amélioration des performances des matériaux à base de kaolin ne cesse de s'étendre, compte tenu de sa richesse en éléments et en composés d'une part et des transformations qu'il subit en fonction de la température d'autre part. Les travaux récents ont placé le kaolin à une position où il peut être comme une céramique réfractaire, un matériau thermique ou un biomatériau. Cette panoplie d'utilisation a suscité l'intérêt des chercheurs à travers le monde surtout les pays possédant des gisements de kaolin de bonne qualité.

Dans notre travail, nous nous intéressons au contrôle de la phase vitreuse résiduelle à haute température. Celle-ci a un effet négatif sur le fluage des céramiques à base de kaolin et limite son utilisation à des températures moins hautes. Différentes tentatives de baisser la fraction vitreuse ont été suivies. Notre initiative consiste à ajouter du carbone actif dans le but de former du carbure de silicium. La préparation des échantillons a été effectuée par broyage et malaxage des mélanges jusqu'à atteindre de poudres homogènes dont la taille des grains ne dépasse pas 6µm. Pour une étude comparative, deux mélanges ont été préparés : chamotte-15%Carbone (noté CC) et chamotte-15%Carbone-3%Carbonate de potassium (noté CCK). Les transformations ont été suivies au cours de frittage de deux heures aux températures 1300-1500°C avec un pré-frittage de 2 heures à 1000°C. Différentes techniques ont été utilisées : mesures physiques, caractérisation mécaniques et caractérisation microstructurales (DRX, MEB). Le travail a été organisé en deux parties. La première concerne l'effet de la température de frittage et la seconde concerne l'effet de la durée de frittage.

Au cours de la première partie, nous avons mis évidence la réaction carbothermique qui contrôle le frittage des mélanges. A cet effet, nous avons écrit et vérifié les réactions et leurs cinétiques à différentes températures. Nous avons montré que le frittage est accompagné d'une perte de masse attribuée à l'évacuation du monoxyde de silicium (SiO) et monoxyde de carbone (CO) sous forme gazeux. Cette évacuation, lente en dessous de 1400°C et active aux températures supérieures, influe fortement les autres caractéristiques : densité apparente, porosité ouverte et retraits.

Ces résultats sont venus très cohérents avec les diffractogrammes réalisés. En effet, nous avons prouvé la formation de carbure de silicium (SiC). Par microscopie électronique à balayage, nous avons montré que le carbure de silicium se présente sous formes de fibres et non pas sous forme de whiskers. Cette forme octroie au matériau une augmentation significative de la résistance

mécanique. En dessous de cette température, la résistance mécanique chute à cause de la porosité généralisée du matériau.

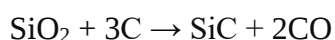
Par cette étude, nous avons montré que l'ajout de carbonate de potassium baisse la température de début de formation du carbure de silicium à 1450°C au lieu de 1500°C comme l'a rapporté la bibliographie.

La deuxième partie du travail a été réalisée afin de vérifier si la durée de frittage peut conduire à la formation du carbure de silicium aux températures de frittage inférieures (1300-1400°C). En effet, malgré la poussée de la durée de frittage jusqu'à 10 heures, aucun signe de carbure de silicium n'a été obtenu. La carbothermie à ces températures s'est limitée à la dissociation du composé SiO_2 et par conséquent la formation du SiO et CO qui s'évacuent sous forme de gaz. Dans ces cas, toutes les propriétés s'effondrent : chute de la densité apparente et la résistance mécanique, augmentation de la porosité ouverte.

Introduction générale

Le kaolin possède un éventail très large d'utilisation allant de l'industrie des céramiques, utilisation principale, à celle de la fabrication de la peinture et le papier. Ses intérêts résident dans les différentes formes d'action sur les produits finis : charges, blancheur, perméabilité et pigmentations. Dans le domaine des céramiques, les transformations du kaolin aboutissent à la formation de la mullite, composé réfractaire, et une phase vitreuse, consolidant de matériau à l'ambiante. Cependant, cette dernière décroît la résistance au fluage à haute température. Son contrôle et son dosage sont devenus d'un intérêt confirmé.

Dans la présente étude, nous proposons d'exploiter la phase vitreuse résiduelle afin qu'elle réagisse avec le carbone ajouté. Cette réaction, dite carbothermique, vise à réduire la silice pour former le carbure de silicium dont les propriétés ne sont pas méconnues. Cette méthode a été largement exécutée dans le monde en utilisant des équipements spéciaux, notons entre autres le chauffage micro-ondes et des atmosphères contrôlées. Cependant, la réaction :



est une réaction générale qui se déroule en plusieurs étapes et dépend fortement des conditions opérationnelles : température, temps, pression, composition, environnement. La première tâche qu'il faut réaliser consiste à réunir les conditions adéquates pour la réussir. Différentes mesures ont été prises et un protocole de travail a été établi. Nous devons signaler que nous avons pris le soin d'utiliser des matières premières locales, en vue de la valorisation et de l'amélioration du produit. Pour une caractérisation générale, différentes techniques ont été utilisées : mesure de densité apparente, porosité ouverte, retraits, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, résistance mécaniques.

Le manuscrit de cette thèse comprend cinq chapitres. Dans le premier, nous avons présenté une recherche bibliographique se rapportant au kaolin (chamotte : kaolin calciné) 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 chapitre a été consacré au carbure de silicium spécialement. Nous avons étudié sa morphologie, ses propriétés, ses 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. Une étude de carbonituration a été dégagée en annexe. Elle consiste à un renforcement sur l'établissement des réactions d'une part et la connaissance des mécanismes de formation d'autre part.

Dans le troisième 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 au cinquième chapitre. Dans le quatrième, nous avons mis en évidence la formation du carbure de silicium par DRX et par microscopie électronique à balayage. Les mécanismes et les réactions contrôlant le frittage et la formation du carbure de silicium ont été discutés. Les effets du carbure de silicium sur propriétés physiques et mécaniques le matériau ont été largement expliqués et critiqués.

Dans le cinquième chapitre, nous étudié l'effet de la durée de frittage aux températures inférieures : 1300 et 1400°C. Nous avons identifié les phénomènes intervenant dans cet intervalle de température : frittage naturel et carbothermie. Les résultats des techniques de caractérisation ont été très cohérents.

Le manuscrit a été achevé par une conclusion générale, où nous avons mis l'accent sur la nature en fibre du carbure de silicium formé et ses effets sur les propriétés mécaniques. La corrélation entre la microstructure et les propriétés physiques et mécanique a été évoquée.

Chapitre I
Kaolin :
Nature, Transformation, Phases

I. 1. KAOLIN : COMPOSITION ET STRUCTURE

I.1.1. Introduction

Le kaolin, une argile sédimentaire d'origine naturelle, joue un rôle essentiel dans le domaine des matériaux en raison de ses propriétés uniques. Sa composition principalement constituée de minéraux d'aluminium lui confère une texture fine et une teinte blanche éclatante, ce qui en fait un choix préféré dans diverses applications matérielles [Chou 16]. Parmi ses utilisations les plus remarquables, Le kaolin constitue un composant fondamental dans la fabrication de céramiques techniques, où il agit en tant qu'agent éclaircissant tout en optimisant les propriétés rhéologiques des matrices argileuses, notamment leur plasticité. De plus, sa capacité à former des suspensions colloïdales est exploitée dans la fabrication de papier, contribuant à améliorer la qualité de l'impression. Dans le domaine des matériaux polymères, le kaolin est utilisé comme charge renforçant, améliorant la résistance mécanique et les propriétés d'isolation thermique des composites. En outre, le kaolin est un élément clé dans l'industrie cosmétique, où il est utilisé dans la formulation de produits tels que les crèmes, les poudres et les masques, grâce à ses propriétés absorbantes et son innocuité chimique. Cette diversité d'applications met en évidence la polyvalence remarquable du kaolin en tant que matériau, mettant en relief son importance croissante dans le domaine des matériaux modernes [Bouz12].

I.1.2. Définition

Le terme "kaolin" trouve son origine dans le chinois "Kao Ling", traduit littéralement par "haute colline". Cette dénomination fait référence à une colline spécifique près de Yaochao-Fu en Chine, où le kaolin a été initialement découvert. Utilisé dès l'Antiquité dans la fabrication de porcelaines chinoises [Niba 03].

I.1.3. Composition minéralogique et classification du kaolin

I.1.3.1. Composition minéralogique du kaolin

La composition chimique des kaolins, exprimée en pourcentage massique, est un facteur essentiel déterminant leurs propriétés et applications. Il est composé principalement de silice et d'alumine (environ 80%) formant le composé kaolinite. D'autres composés, tels que les oxydes de fer (Fe_2O_3), de sodium (Na_2O), de potassium (K_2O), de calcium (CaO), de magnésium (MgO), de titane (TiO_2) et les matières organiques influent sur la composition globale du kaolin, modifiant ainsi ses propriétés et ses applications potentielles. Le tableau I.1 illustre les compositions chimiques de divers échantillons d'argile kaolinitique, prélevés dans différentes régions.

Tableau I.1 : Composition minéralogique de quelques types de kaolin [Chak 95, Yaya 17, Garc 20, Chen 00]

Composés	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	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

1.1.3.2. Classification du kaolin

Le kaolin peut être classés en deux classes principales ; selon l'origine ou selon la composition minéralogique.

1.1.3.2.1. Selon l'origine du kaolin

Selon l'origine du kaolin, il peut être primaire s'il est formé par transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques sous l'influence de processus physiques et chimiques.

L'hydrolyse constitue une étape déterminante de ce mécanisme, principalement induite par la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique [Helg 69]. Les kaolins secondaires sont entraînés par les eaux de ruissellement. Les kaolins secondaires se mélangent alors au sable, se déposant dans des fosses et sont souvent qualifiés de sédimentaires [Chou 16].

1.1.3.2.2. Selon la teneur en alumine

La classification des kaolins en fonction de leur teneur en alumine est une pratique courante qui guide leur utilisation dans des applications spécifiques. Selon cette classification, les kaolins à faible teneur en alumine, soit moins de 30% en masse, sont principalement destinés à la fabrication de terres cuites. Ces terres cuites, une fois façonnées et cuites à des températures modérées, sont utilisées dans diverses applications, telles que la poterie et la céramique artistique [King 76].

En revanche, les kaolins riches en alumine, dépassant les 30% en masse, sont réservés aux céramiques réfractaires. Les céramiques réfractaires sont des matériaux capables de résister à des températures élevées sans subir de déformation ou de dommages structurels. Cette catégorie de kaolins, caractérisée par une teneur élevée en alumine, confère aux céramiques réfractaires une résistance thermique nécessaire pour des applications telles que la construction de revêtements de four et d'isolants thermiques [King 76].

Cette classification, telle que détaillée par King en 1976, met en lumière le rôle déterminant de la teneur en alumine dans l'orientation des applications spécifiques des kaolins.

I.1.3.3 Influence de la Composition chimique sur les propriétés

Outre l'alumine et la silice, d'autres composés présents dans le kaolin influent sur ses propriétés. L'oxyde fer (Fe_2O_3), par exemple, peut influencer la couleur du matériau. La présence de fer peut donner des teintes jaunes, orangées, rouges ou vertes au kaolin [Baro 88]. Sa quantité peut affecter son apparence et son acceptabilité pour certaines applications spécifiques, telles que la fabrication de porcelaine ou de céramiques artistiques.

La présence d'oxyde de titane (TiO_2) dans le kaolin peut également avoir des implications sur ses propriétés. Le titane peut agir comme un colorant, influençant la teinte finale du matériau cuit [Chou 16].

Les éléments alcalins et alcalino-terreux, sous formes d'oxydes (Na_2O , K_2O , CaO , MgO), peuvent agir comme fondants dans le matériau. Ces composés réduisent la température de fusion lors du frittage, améliorant ainsi la cristallisation des phases résultantes [Ring 96]. Cependant, il est fondamental de contrôler ces éléments pour éviter des changements indésirables dans les propriétés du produit fini [Chou 16].

I.1.4. Morphologie et structure du kaolin

1.1.4.1. Morphologie du kaolin

La morphologie des cristaux de kaolin est un aspect essentiel qui influe sur leurs propriétés et leurs performances dans diverses applications industrielles. Le kaolin appartient à la famille des argiles de structure phyllosilicate composée par la superposition de couches octaédriques (notée O) comportant les cations d'aluminium avec les groupes (OH^-) avec les couches tétraédriques (notée T) comportant les groupes Si-O. La structure foliaire des argiles peut être formée par T-O ou T-O-T avec un espace interfoliaire qui peut contenir des groupes OH, H_2O ou des cations alcalins (Figure I.1).

La kaolinite, lorsqu'elle est bien cristallisée, présente une morphologie caractéristique sous forme de superposition de plaquettes planes hexagonales, qui peuvent être allongées ou réduites à des losanges simples. Cette structure est clairement visible dans les micrographies des kaolins, comme illustré dans la figure I.2 [Grid 07]. En revanche, l'halloysite, une autre variété d'argile, présente une morphologie distincte sous forme de cristaux enroulés en cylindres ou en bâtonnets [Meun 05].

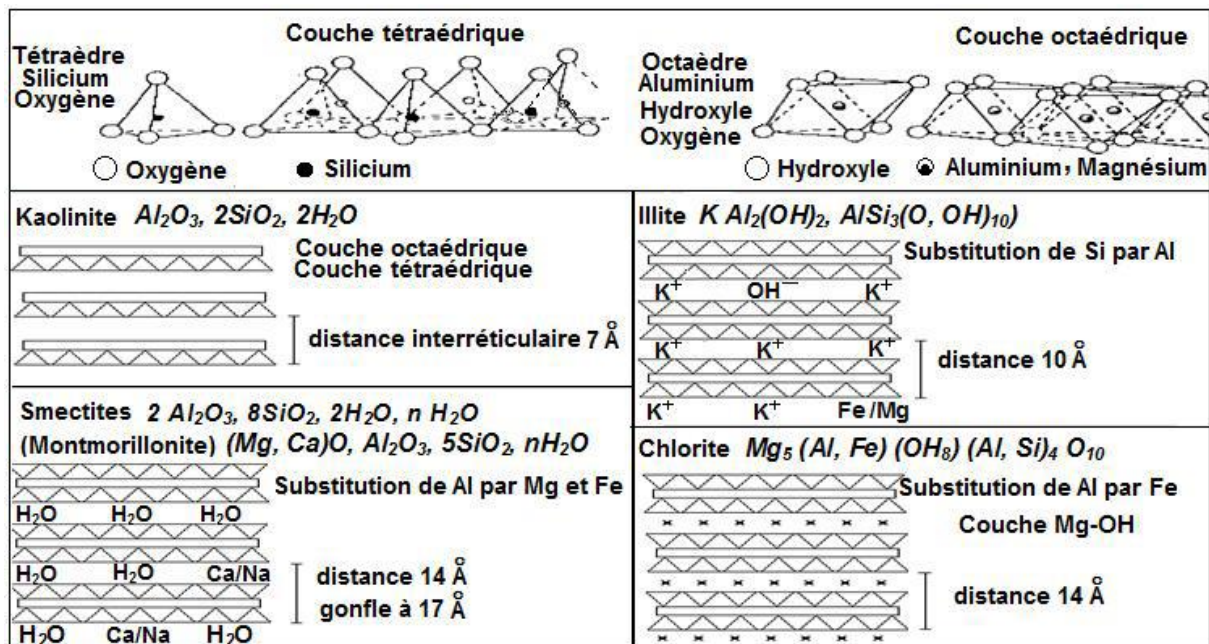


Figure I.1 : Structure des minéraux argileux [Duch 88]

Cette variation morphologique entre la kaolinite et l'halloysite a un impact significatif sur les propriétés physiques et mécaniques des kaolins. Par exemple, la structure en plaquettes de la kaolinite lui confère une certaine plasticité et une capacité à se compacter, ce qui la rend précieuse dans des applications telles que la céramique et la papeterie. En revanche, la structure enroulée de l'halloysite peut faciliter son utilisation dans des applications nécessitant une absorption ou un encapsulement, comme dans les matériaux catalytiques ou les nanocomposites.

Cette diversité morphologique permet aux kaolins d'être adaptés à une gamme variée d'applications industrielles. Par exemple, dans le cas du kaolin DD3 mentionné précédemment, sa morphologie cristalline particulière, associée à sa composition chimique, en fait un choix privilégié pour des applications réfractaires où une résistance élevée à la chaleur est requise.

I.1.4.2. Composition cristalline du kaolin

Quoique le composé principal du kaolin soit la kaolinite, de point de vue composition cristalline, le kaolin est rare de le trouver formé de kaolinite seule à l'état natif. L'analyse par diffraction des rayons X de différents kaolins à travers le monde révèle, à côté de la kaolinite, d'autre composés secondaires de type muscovite, halloysite, illite et d'autres (Figure I.3).

Le kaolin DD3 (Djebel Debbagh) présente une composition cristallographique dominée par la kaolinite et la halloysite, comme rapporté dans la littérature [Imai 05]. La présence de la kaolinite comme composé secondaire à la halloysite est aussi confirmée [Imai 05]. Selon

Meunier [Meun 03], la kaolinite est généralement associée à la halloysite. Celle-ci se distingue par la présence de molécules d'eau en position inter-foliaire et par sa propriété de former des feuillets enroulés sur eux-mêmes

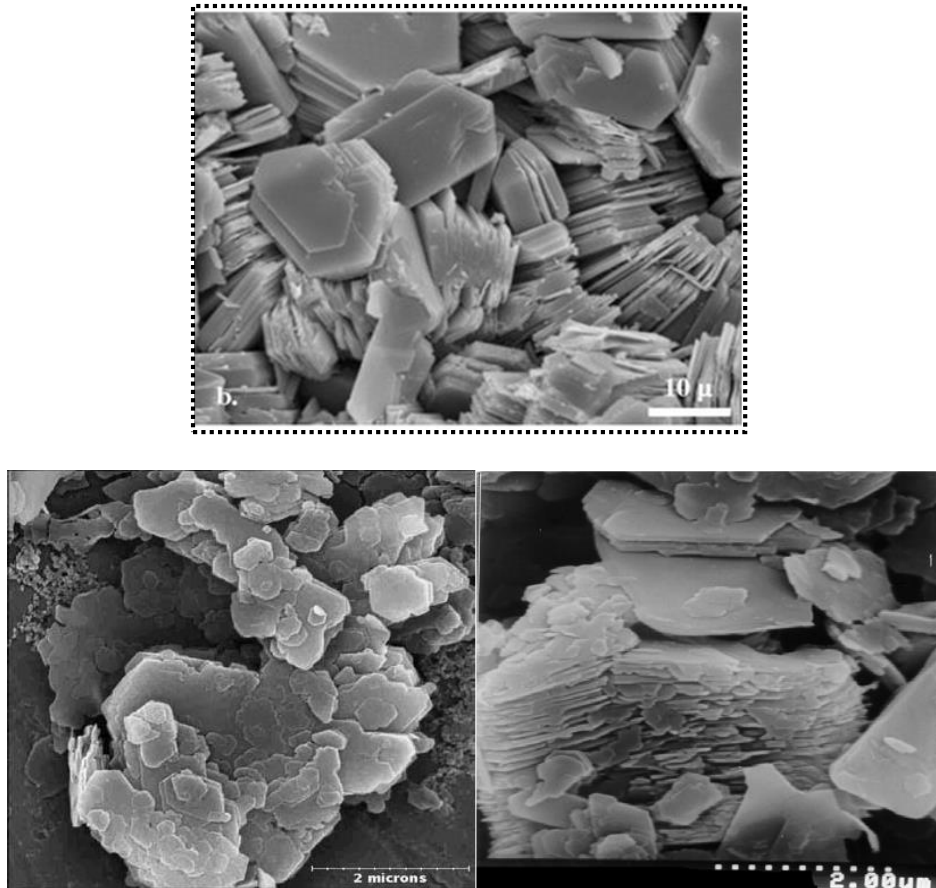


Figure I.2 : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée [Grid 07]

I.1.4.3. Structure de la kaolinite

La kaolinite, en tant que principal composé du kaolin, est un aluminosilicate de type T-O ou 1:1. Il présente une structure cristalline triclinique avec des paramètres cristallographiques spécifiques [Bich 05]. Son feuillet élémentaire est électriquement neutre et les particules de la kaolinite forment des réseaux de feuillets empilés, stabilisés par des liaisons hydrogènes interfeuillets (Figure I.4).

L'aluminium est au milieu de structures formant un octaèdre et le silicium est au milieu de structures formant un tétraèdre [Caill 82]. La figure I.5 présente la structure de la kaolinite avec les feuillets atomiques.

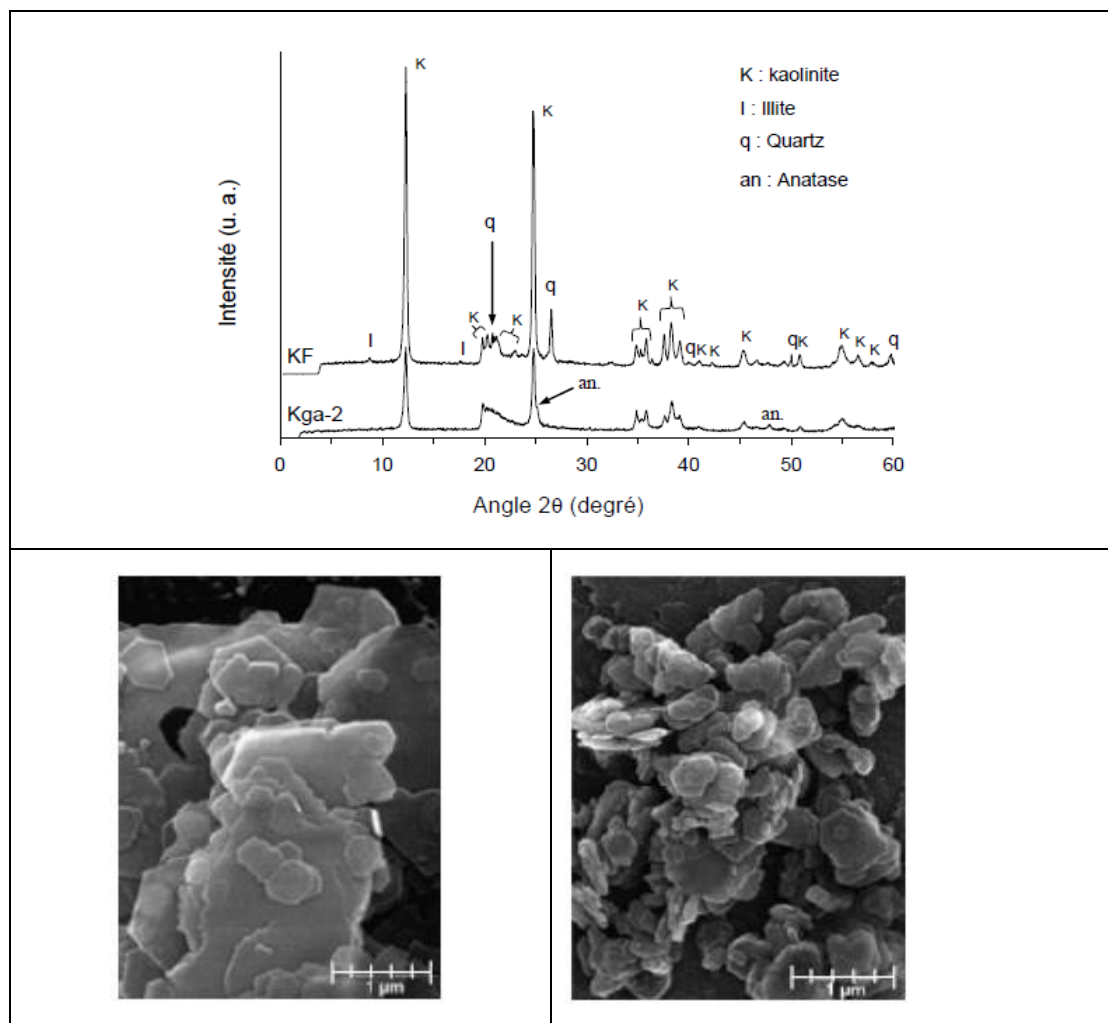


Figure I.3 : Diffractogrammes et Micrographies de deux kaolins :
KF : kaolin de France, Kga-2 : kaolin de géorgie [Kona10]

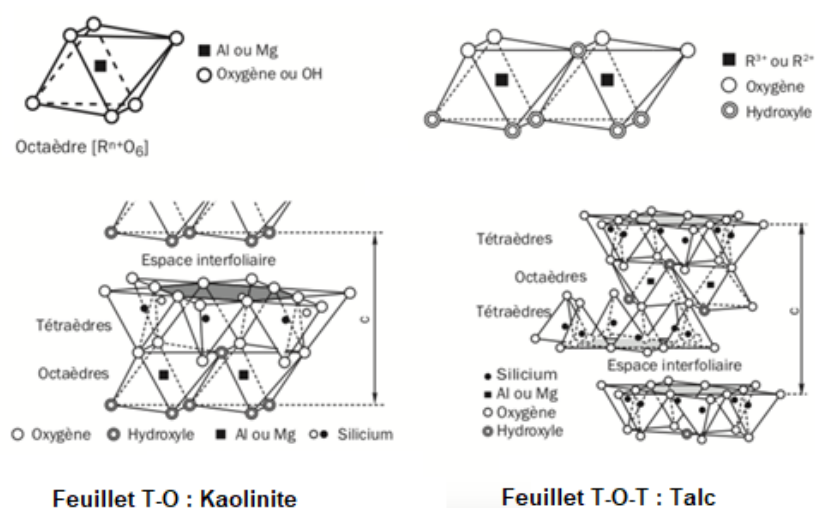


Figure I.4 : Structure foliaire avec espace interfoliaire [Duch 88]

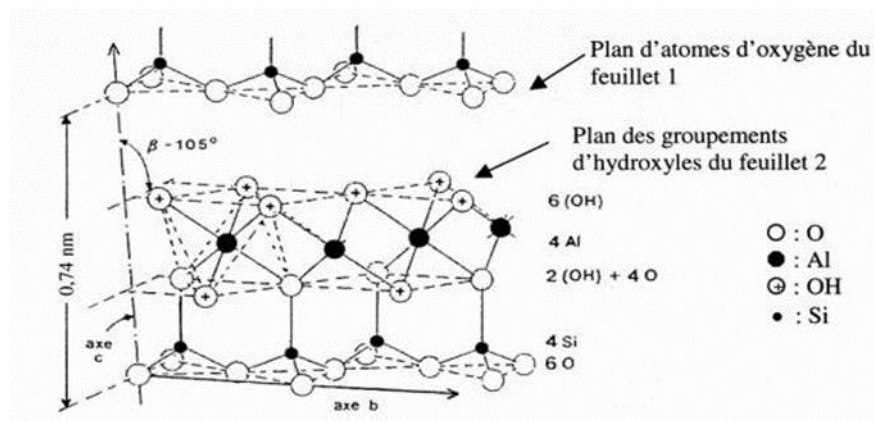


Figure I.5 : Structure type 1:1, cas de la kaolinite [Alip 79]

I.2. TRANSFORMATIONS THERMIQUES DE LA KAOLINITE

I.2.1 Techniques d'analyse

Les études sur les transformations thermiques de la kaolinite sont essentielles pour comprendre son comportement lors de son exposition à des températures élevées. Ce qui est pertinent dans de nombreuses applications industrielles telles que la fabrication de céramiques, de matériaux réfractaires et de catalyseurs. Ces études sont réalisées à l'aide de diverses techniques analytiques, chacune offrant des informations précieuses sur les changements structuraux au cours de processus thermiques.

Parmi ces techniques, l'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle (DSC) sont couramment utilisées pour déterminer les températures des transformations importantes telles que la déshydratation, la décomposition et la cristallisation. L'analyse dilatométrique permet de mesurer les changements de volume associés à ces transformations, offrant ainsi des informations complémentaires sur les processus thermiques.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée pour étudier les variations de masse de la kaolinite en fonction de la température, ce qui permet de détecter les étapes de décomposition ou de déshydratation. La diffraction aux rayons-X (DRX) est employée pour suivre les changements de structure cristalline de la kaolinite lors des traitements thermiques, tels que la transformation en métakaolin ou en mullite.

Enfin, la microscopie électronique à transmission (TEM) permet une observation directe de la morphologie et de la structure des particules de kaolinite à l'échelle nanométrique, ce qui peut fournir des informations détaillées sur les changements morphologiques induits par la chaleur [Imai 05].

L'utilisation combinée de ces techniques permet d'obtenir une compréhension approfondie des transformations thermiques de la kaolinite, ce qui est essentiel pour optimiser son utilisation dans diverses applications industrielles.

I.2.2. Transformations thermiques de la kaolinite

Les figures I.6 et I.7 donnent les courbes d'analyse thermique (DSC) et gravimétrique (ATG) du kaolin DD3 et d'analyse thermique différentielle de deux types de kaolins respectivement en fonction de la température dans le domaine 20-1200°C. En tenant compte des techniques d'enregistrement, ces courbes révèlent trois températures distinctes de transformation : 100, 500 et 1000°C [Bouz 06, Bouz 12].

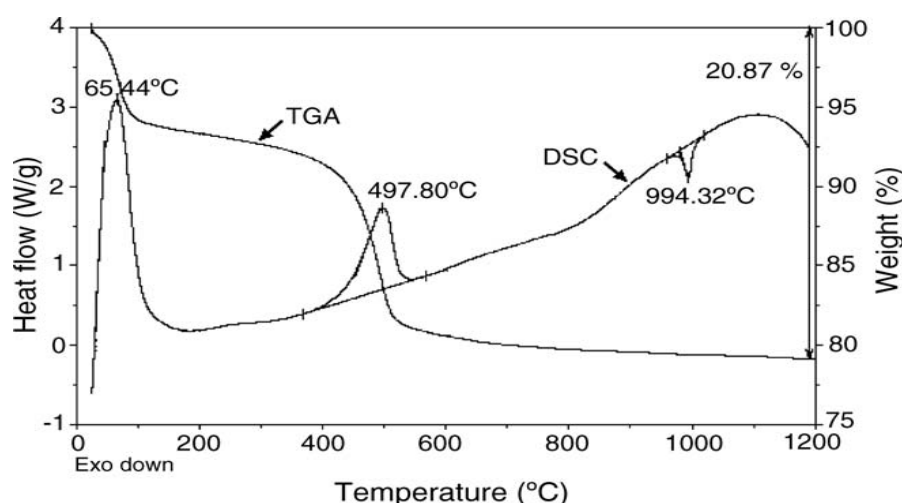


Figure I.6 : Courbes DSC-ATG du kaolin de Djebel Debbagh DD3 [Bouz 06]

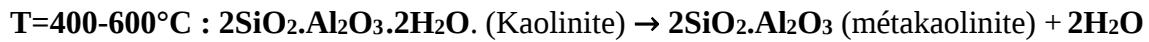
I.2.2.1. Déshydratation de la kaolinite

La déshydratation, première étape, se produit à des températures inférieures ou égales à 100°C, entraînant la désorption de l'eau hygroscopique adsorbée à la surface des particules. Cette déshydratation, marquée par un pic endothermique à 65.44°C sur la courbe DSC (Figure I.6), n'est pas une transformation de la kaolinite. Cette évacuation d'eau ne cause aucun changement chimique ou structural de la kaolinite, juste une déshumidification des particules.

I.2.2.2. Déshydroxylation et formation de métakaolinite

La formation de métakaolinite, qui est une phase amorphe de la kaolinite, est une étape importante qui survient généralement à des températures voisines ou supérieures à 500°C. Cette transformation est le résultat de la déshydroxylation de la kaolinite, où une partie des groupes hydroxyles (-OH) est éliminée de la structure cristalline. Cette déshydroxylation conduit à une

réorganisation de la structure cristalline de la kaolinite, formant ainsi la métakaolinite. Suite à ce départ d'eau de structure, il résulte alors la formation d'une phase amorphe appelée métakaolinite. La réaction de formation de la métakaolinite peut être représentée comme suit :



Le mécanisme de déshydroxylation est basé sur deux étapes :

- formation de la molécule d'eau à partir de 2 ions OH,
- élimination de l'eau du réseau cristallin, à hautes températures, quand la pression de la vapeur est suffisante pour permettre la diffusion du phénomène [Brin 87, Imai 05].

La déshydroxylation se manifeste, entre 400°C et 600°C, avec un pic endothermique à 497.80°C sur DSC ou une chute gravimétrique abrupte pour le kaolin DD3 (Figure I.6). Mais, c'est un phénomène activé thermiquement se déroulant dans un domaine de température. Les facteurs influençant son activité sont la taille des particules, la composition chimique (pureté de la kaolinite initiale, impureté dans le kaolin) [Davi 85], la cristallinité de la kaolinite, l'atmosphère de traitement et la vitesse de chauffage. Il est à noter que le dégagement de l'eau de structure peut se poursuivre jusqu'aux températures atteignant 900°C (Figure I.6).

I.2.2.3. Recristallisation de la métakaolinite

La recristallisation de la métakaolinite, observée autour de 950-980°C pour le kaolin DD3, peut conduire à la formation de phases cristallines telles que le spinelle, l'alumine- γ , la promullite et la cristobalite. Cette recristallisation est très controversée dans la bibliographie [Brin 59, Chak 03]. La bibliographie évoque les trois possibilités de transformations. La plus plausible reste la formation de la promullite qui se développe en mullite aux hautes températures. Supposant que les phases sont produites par la recristallisation de la métakaolinite, Chakraborty [Chak 03] a estimé leurs présences quantitatives à la température 980°C comme suit :

Métakaolinite $\longrightarrow$

- 1 - Phase spinelle Al-Si (20-30%),
- 2 - Mullite (faiblement cristalline, traces),
- 3 - Phase aluminosilicatée (amorphe, 30-40%),
- 4 - SiO₂ (amorphe, 36%).

La métakaolinite cristallise sélectivement en phase spinelle ou alumine- γ conformément aux réactions suivantes :

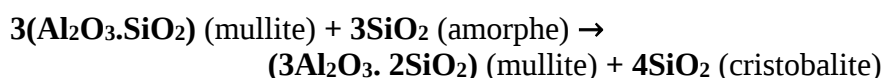


ou



I.2.2.4. Transformations aux hautes températures

Aux hautes températures, les produits de la métakaolinite contribuent à une série de changement. En effet, la nucléation de la mullite est amorcée par l'effondrement de l'édifice cristallin de la métakaolinite puis elle évolue avec l'augmentation de la température. Au-dessus de 1000°C, la mullite continue sa cristallisation en rejetant la silice qui cristallise conjointement et forme la cristobalite aux températures supérieures à 1200°C [Sonu 87, Chen 01, Soro 03, Imai 05]. A partir de 1200°C, la mullite (1/1) évolue progressivement vers sa forme stœchiométrique (mullite 3/2) en dégageant de la silice cristalline (cristobalite) selon la réaction [Chen 01, Sonu 87] :



La cristallinité maximale de la cristobalite est atteinte entre 1300 et 1400°C [Kolli 08]. Cependant ce n'est pas toute la silice qui cristallise en cristobalite, de la silice amorphe persiste toujours (Figure I.8). A partir de 1400°C, la cristobalite commence à perdre sa structure cristalline et joint la phase SiO₂ amorphe [Chen 01, Kolli 08]. Au-dessus de 1450°C, aucun pic de DRX relatif à la cristobalite n'a été enregistré. Pour les températures supérieures à 1500°C, seule la mullite existe avec une phase vitreuse amorphe. La réaction, aux températures supérieures à 1400°C, devient alors comme suit :

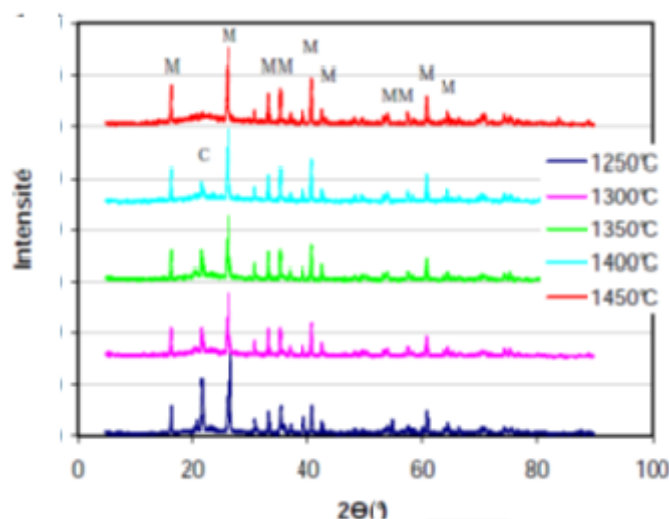
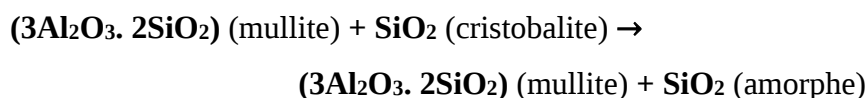


Figure I.7 : Diffractogrammes de rayons X du kaolin DD3 cuit à différentes températures [Kolli 08]

La présence de la silice amorphe présente dans le kaolin n'est pas toujours confirmée. Imai et al [Imai 05] déclarent obtenir seule la mullite avec la cristobalite dans l'halloysite algérienne, qui est similaire au kaolin DD3, pendant 50 heures à 1400°C (Figure I.9).

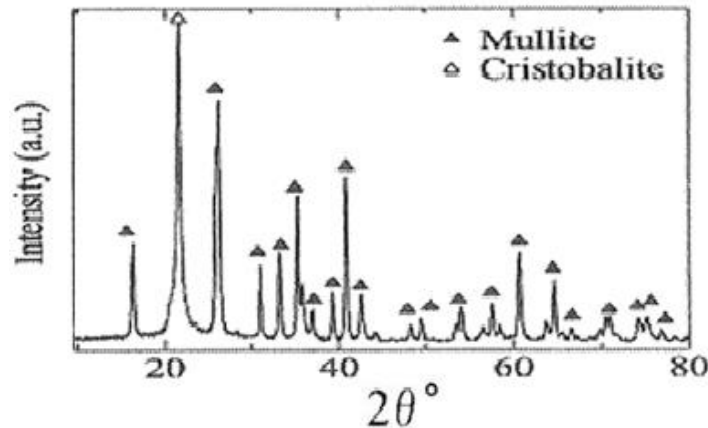


Figure I.8 : Diffractogramme de rayons X de l'halloysite algérienne frittée 50h à 1400°C [Imai 05]

I.3. PRODUITS DU TRAITEMENT THERMIQUE DU KAOLIN

Aux hautes températures (au-dessus de 1200°C), les produits stables du kaolin peuvent être résumés en la mullite, la cristobalite et une phase vitreuse. Ces deux dernières sont la forme cristalline et amorphe respectivement de la silice.

I.3.1 Mullite

La mullite, phase stable dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, présente des propriétés telles qu'une stabilité thermique élevée, une faible dilatation thermique, une grande résistance mécanique à chaud, une résistance au fluage élevée et une grande réfractarité. Les applications de la mullite sont diverses, allant des réfractaires et céramiques techniques à des composants spatiaux et des protections de surfaces contre les sollicitations chimiques à hautes températures [Schn 08, Aksa 91, Gao 02, Ried 09, Abba 10, Visw 04].

La morphologie et la composition de la mullite dépendent des matériaux de départ et des procédés de synthèse, faisant de la mullite un sujet de recherche continu [Lee 08]. Son étude scientifique et technique est d'une importance croissante [Schn 08, koll 08].

I.3.1.1. Procédés de Synthèse de la Mullite

La mullite peut être synthétisée selon plusieurs procédés, chacun présentant des avantages et des inconvénients :

- **Méthodes conventionnelles** : Réactions à l'état solide d'alumine (Al_2O_3) et de silice (SiO_2) de haute pureté, impliquant un traitement à 1650°C pendant plusieurs heures. Cependant, cette méthode est énergivore et coûteuse [Chen 00].

- **Méthodes complexes** : Comme l'hydrolyse sol-gel, la mullite peut être obtenue par la synthèse hydrothermale, la co-précipitation, la pulvérisation par pyrolyse ultrasonique ... etc.. Bien que ces procédés soient efficaces, leur complexité et leur coût limitent leur application à grande échelle [Dong 08].

- **Frittage d'argiles** : La mullite peut être élaborée par l'utilisation des argiles telles que le kaolin, offrant une méthode économique et simple [Chen 00, Visw 04, Dong 08, Reza 97, Aras 04, Esha 10, Bai10]. Ce procédé permet d'obtenir aussi bien de la mullite dense que de la mullite poreuse [Bai10].

I.3.1.2. Structure de la Mullite

La mullite présente une plage étendue du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, ce qui la rend non stœchiométrique. Sa formule chimique est $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, avec x variant entre 0.17 et 0.9. Deux formes stables de mullite sont connues [Pask 96, Frei 01, Sola 06, Schn 08, Lee 08] :

- la mullite stœchiométrique primaire ($2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) ou mullite 2 :1. Elle se forme généralement à partir d'argiles lors du frittage.
- la mullite secondaire ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) ou mullite 3:2 peut cristalliser à partir de bains fondus d'aluminosilicates. Cette mullite cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres de maille :

$$a = 0,7546 \text{ nm}, b = 0,7690 \text{ nm et } c = 0,2884 \text{ nm}$$

I.3.1.3. Morphologie de la Mullite

La morphologie de la mullite peut prendre différentes formes, dérivant des céramiques à base d'argiles. Quatre types distincts sont définis : la mullite primaire de type MI (grain cuboïde ou aciculaire), la mullite secondaire de type MI (grain aciculaire), et les mullites secondaires en aiguilles de type MII. Les mullites de morphologies MII ou MI sont préférées en raison de leur réseau enchevêtré qui améliore leurs propriétés mécaniques [Lee 01, Ribe 05, Meng 98]. La

morphologie de la mullite influence sa résistance, sa ténacité et ses distorsions [Dong 08]. La figure I.10 illustre les différents types de mullite rencontrés dans les porcelaines.

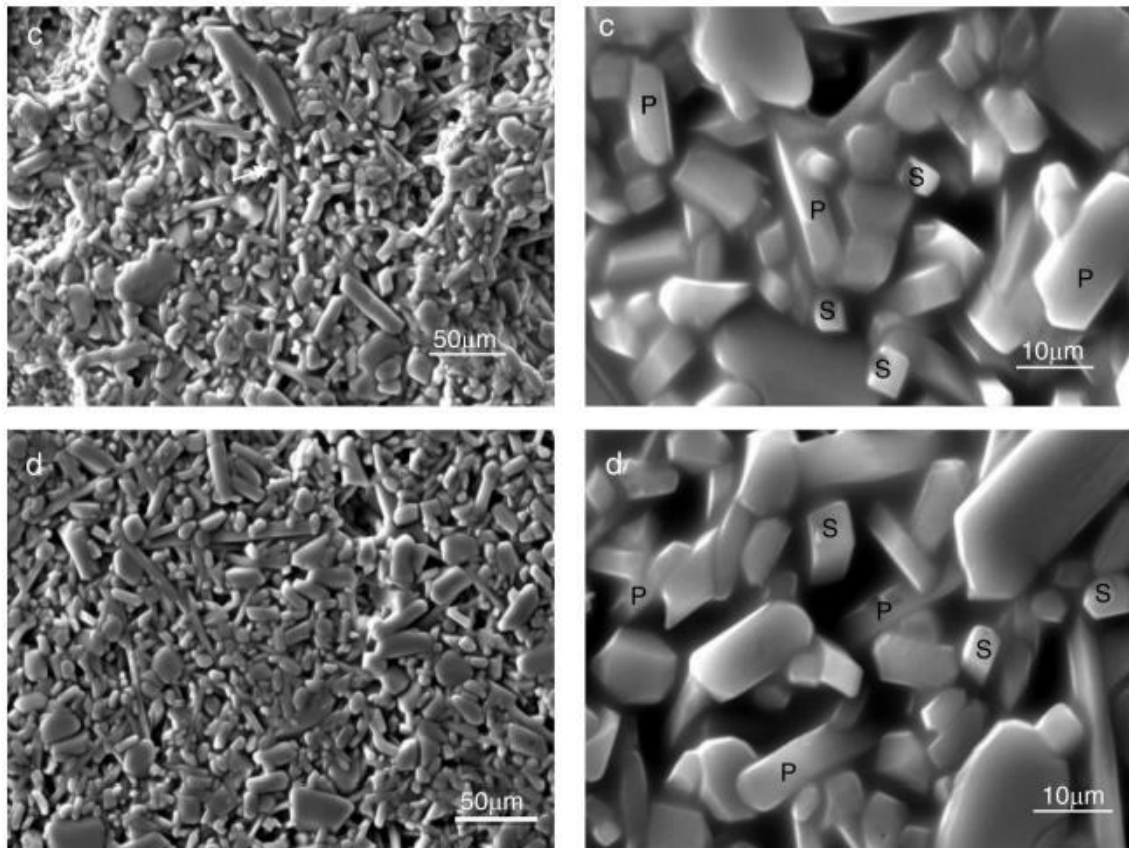


Figure I.9 : Microstructures obtenues par MEB pour des mélanges cuits à 1500°C pendant 2h. P : mullite primaire, S : mullite secondaire [Char18].

I.3.2. Phase Vitreuse

I.3.2.1. Généralités

La phase vitreuse résultant de la calcination du kaolin à une température $T > 1100^{\circ}\text{C}$ est composée de cristobalite et d'une phase amorphe. La cristobalite persiste jusqu'à 1400°C , au-delà de cette température, elle se dissout dans la phase amorphe. La cristobalite existe sous deux formes, α (Low-cristobalite) et β (High-cristobalite), avec une inversion entre elles dans la plage de température de 170°C à 270°C . Cette inversion s'accompagne d'un changement de volume d'environ 5% [Char 04, San 09, Chao 02].

Cependant, la cristobalite peut entraîner des fissurations et une fragmentation dans les céramiques réfractaires exposées à des cycles thermiques continus, en raison de son changement de volume significatif [Char 04, San 09]. La phase amorphe est influencée par le

rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et la présence d'impuretés telles que Na_2O , CaO , MgO , K_2O , agissant comme des fondants dans le kaolin.

Un excès de phase vitreuse, principalement composée de cristobalite, conduit à la dégradation de la réfractarité, de la résistance au fluage et de la résistance à l'écaillage des réfractaires à base de kaolin [Char 04, Rosl 07].

I.3.2.2. Structure de la cristobalite

De point de vue cristallographie, la cristobalite a une structure cubique β à haute température. A basse température, elle donne un polymorphe tétragonal α , une phase entièrement métastable. Les paramètres de mailles sont donnés dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Cristallographie de la cristobalite [Wyck 25, Down 94]

Appellation	Syst. cristallin	Paramètres (Å)
Cristobalite α	Tétragonal	a=4.9717 – 4.978 b=6.9223 – 6.948
Cristobalite β	Cubique	a=7.616

I.4. EFFETS DES AJOUTS SUR LES TRANSFORMATIONS DU KAOLIN

I.4.1. Objectifs des ajouts de composés

Le produit résultant de la calcination du kaolin, la chamotte, est constitué de mullite et de cristobalite, accompagnés éventuellement d'une phase amorphe. Toutefois, un excès de la phase vitreuse peut entraîner une dégradation des propriétés mécaniques à des températures élevées en raison du phénomène de fluage. Pour remédier à ces défauts, diverses méthodes ont été développées, notamment la formation de phases secondaires durcissantes et la dissolution sélective de la phase amorphe. Il est crucial de souligner que chaque méthode nécessite des conditions spécifiques telles que la température, l'atmosphère contrôlée et les procédés de façonnage particuliers [Belb 21].

Pour améliorer les propriétés thermomécaniques des céramiques réfractaires à base de kaolin, il est essentiel de réduire la phase vitreuse. Cette réduction peut être obtenue en éliminant la cristobalite, en achevant la mullitisation par nucléation et croissance des grains de mullite, ou en favorisant la formation de nouvelles phases.

I.4.2. Ajout de l'Alumine

L'ajout d'alumine (Al_2O_3) a fait l'objet d'études approfondies. La réaction entre la kaolinite et l'alumine est d'une grande importance, initiant l'absorption de l'eau structurale de la kaolinite et la transformation subséquente en métakaolinite lors du chauffage entre 500 et 600°C. Des recherches antérieures ont démontré l'inertie de l'alumine à des températures inférieures à 1300°C, indiquant qu'elle ne réagit pas avec la silice libre. Les réactions prédominantes conduisent à la formation de mullite primaire par la transformation du kaolin et de la silice (cristalline ou amorphe). Cependant, au-delà de 1300°C, l'alumine réagit avec la silice pour former de la mullite secondaire, réduisant ainsi la quantité de la phase vitreuse. Il est à noter que la présence de cette dernière facilite la formation d'une porosité significative, nuisible aux propriétés mécaniques des réfractaires. Par conséquent, l'ajout d'alumine vise à réduire la quantité de silice, bien que la réalisation d'échantillons de mullite entièrement denses par le processus de frittage soit difficile, et cela entraîne une résistance réduite malgré une augmentation de la ténacité. En outre, l'ajout d'alumine contribue à la réduction de la taille des grains de mullite préparée [Belb 21].

L'étude de Chen et al. ont examiné la réaction alumine-silice, indiquant que cette réaction commence à partir de 1300°C, avec la température de frittage des poudres (kaolin + alumine) effectuée à des températures supérieures à 1300 °C. Les résultats de la diffractométrie des rayons X (DRX) montrent que la mullite primaire est formée à 1200°C, tandis que la mullite secondaire apparaît au-dessus de 1300°C. Ces observations ont été confirmées par des micrographies des surfaces de rupture des échantillons frittés à différentes températures, mettant en évidence des changements significatifs dans la structure des échantillons à mesure que la température de frittage augmente [Chen 00].

Les résultats de l'étude indiquent que la mullite constitue la phase dominante du matériau pour les faibles taux d'ajout de dolomite. Le comportement des échantillons varie en fonction du taux de dolomite et de la température de frittage, avec une transition entre l'anorthite et la mullite pour des taux de dolomite plus élevés et des températures de frittage plus élevées [Boun 13].

I.4.3. Ajout d'autres oxydes

D'autres recherches ont exploré l'ajout d'autres composés au kaolin, tels que MgO , CaO , K_2O , BaO , pour améliorer le frittage et accélérer les réactions. Des études ont qualitativement examiné les phases cristallines formées à des températures élevées, démontrant la possibilité de

synthétiser des matériaux tels que la cordiérite et l'anorthite dense à partir de mélanges de kaolin et d'autres composés [Visw 04, Isma 90, Boun 13, Yamu 02].

Des travaux récents ont également examiné l'ajout de divers composés, tels que le phosphate de sodium, l'oxyde de potassium, l'oxyde de vanadium et l'oxyde de bismuth, pour influencer la formation de la mullite. Ces ajouts ont montré des résultats prometteurs, réduisant la température de formation de la mullite et favorisant la croissance des grains [Bagc 10, Char 04, Banj 10, Toya 04]

Nous dressons, ci-après, les effets de quelques oxydes sur les transformations du kaolin :

- **Oxyde de Magnésium (MgO)** : Il favorise la nucléation et la croissance des grains de mullite, abaisse la température de frittage, et produit une mullite aciculaire avec une faible expansion thermique et une bonne résistance mécanique [Visw 04, Isma 90]
- **Oxydes Na₂O et CaO** : Ils favorisent la formation de mullite et de cristobalite, conduisant à une mullite aciculaire. La cristobalite est favorisée particulièrement en présence de CaCO₃ [Yamu 02].
- **Oxyde de Potassium (K₂O)** : Il élimine la cristobalite, permettant l'obtention de mullite seule en tant que phase cristalline. La mullite obtenue est aciculaire [Yamu 02].
- **Oxyde de Vanadium (V₂O₅)** : Il favorise et accélère la formation de mullite aciculaire à 1000°C [Bagc 10].
- **Oxyde de Bismuth (Bi₂O₃)** : Il favorise la croissance des grains de mullite à une température $T \leq 1200^{\circ}\text{C}$, produisant une mullite secondaire aciculaire [Grid 10].

Il est important de noter que l'ajout excessif d'additifs peut conduire à la formation d'autres phases réfractaires en plus de la mullite, réduisant ainsi la réfractarité du matériau composite. Ces phases comprennent l'anorthite, la diopside, la cordierite, l'albite, la carnegite, la sanidine, la leucite, et le spinelle [Char 04, Banj 10, Toya 04]. Bien que le spinelle ait une température de fusion élevée (1890°C), les autres phases présentent des températures de fusion inférieures à 1600°C.

Il est important de souligner que l'efficacité de la réaction alumine-silice dépend de plusieurs paramètres, y compris la taille des grains de poudre, la nature de l'alumine ajoutée, la température de frittage et la présence d'impuretés agissant en tant que catalyseurs [Boun 13].

En résumé, l'ajout d'alumine et d'autres oxydes au kaolin pendant le processus de frittage a des implications significatives sur la formation de phases cristallines, les propriétés mécaniques, et la cinétique des réactions. Ces recherches approfondies ouvrent la voie à des applications

industrielles plus diversifiées et à des matériaux céramiques optimisés. Les conditions spécifiques de ces ajouts, telles que la température de frittage et la nature des composés ajoutés, jouent un rôle crucial dans le résultat final du matériau céramique

Chapitre II : Carbure de Silicium

Dans le chapitre 1, la présence excessive de phase vitreuse (principalement la cristobalite) dégrade la réfractarité, la résistance au fluage et la résistance à l'écaillage des réfractaires à base de kaolin. Pour améliorer les propriétés thermomécaniques de ces céramiques, il est essentiel de réduire cette phase vitreuse. Cela peut être réalisé par l'achèvement de la mullitisation via la nucléation et la croissance des grains de mullite. Parmi les autres méthodes, la transformation de la silice résiduelle en carbure de silicium (SiC) s'avère particulièrement prometteuse, en raison des propriétés supérieures du SiC comme matériau de renforcement pour ces céramiques kaoliniques. Ce chapitre se concentrera spécialement sur le carbure de silicium.

II.1. Définition de Carbure de Silicium

Le carbure de silicium (SiC) est une céramique technique largement reconnue, fréquemment comparée à des matériaux de référence tels que l'alumine (Al_2O_3), la zircone stabilisée à l'yttrium ($\text{ZrO}_2\text{-Y}$) et le nitrure de silicium (Si_3N_4). Ses propriétés physico-chimiques exceptionnelles, incluant une conductivité thermique et électrique élevée, une résistance mécanique et thermique remarquable, ainsi qu'une large bande interdite, lui confèrent un caractère multifonctionnel idéal pour des applications industrielles exigeantes. Combinant une dureté élevée, une stabilité dimensionnelle sous températures extrêmes (dépassant 1600°C) et des performances électriques adaptées aux semi-conducteurs de puissance, il est employé comme matériau de renforcement structurel, abrasif haute performance, composant réfractaire, élément chauffant industriel ou substrat électronique. Dans le secteur aérospatial, sa légèreté et sa résistance au fluage en font un candidat privilégié pour les miroirs de télescopes et les systèmes optiques de précision. Par ailleurs, son inertie chimique, caractérisée par une résistance aux attaques acido-basiques à température ambiante [Char 04], étend son utilisation aux environnements corrosifs, renforçant son rôle clé dans les technologies avancées.

II.2. Structure cristalline

Le carbure de silicium (SiC) est constitué exclusivement d'atomes de carbone et de silicium en quantité stoechiométrique. La polymorphie de cette phase est particulièrement développée, comptant pas moins de 150 formes cristallines différentes [lanf14]. Sa structure se caractérise par l'empilement régulier de tétraèdres dont les sommets sont occupés par quatre atomes de silicium (ou de carbone) liés à un atome de carbone (ou de silicium), formant ainsi des tétraèdres CSi_4 et SiC_4 . Le cristal de SiC peut être décrit comme l'empilement de bi-couches constituées

des tétraèdres précédemment mentionnés reliés entre eux par les sommets. Le polytypisme du carbure de silicium résulte de variations dans l'empilement de ces bi-couches [Guin 84] :

- Si l'orientation des tétraèdres est conservée (la nouvelle bi-couche est déduite de la précédente par une simple translation), la structure est de type blende. La symétrie est alors de type cubique.
- Si l'orientation des tétraèdres est inversée (la nouvelle bi-couche est déduite de l'ancienne par une translation et une rotation de 180°), la structure est de type wurtzite et la symétrie est de type hexagonal.

Ainsi, de multiples combinaisons sont possibles à partir de ces deux modes d'empilement. Ces combinaisons forment le motif de répétition périodique utilisé par la suite pour décrire la structure cristalline. Pour identifier chaque structure, la notation de Ramsdell [Rams 47] est utilisée, constituée d'un nombre représentant les différentes couches du motif et d'une lettre indiquant la symétrie de la maille. Trois des structures les plus courantes sont décrites sur la Figure II-1. La structure 3C-SiC (également appelée β -SiC) résulte d'un empilement des bi-couches de type ABC et d'une maille élémentaire de symétrie cubique. Elle est de type sphalérite, analogue à celle du diamant. Les structures 4H-SiC et 6H-SiC (également appelées α -SiC) sont formées d'une maille élémentaire hexagonale et d'un empilement de type ABCB et ABCACB, respectivement.

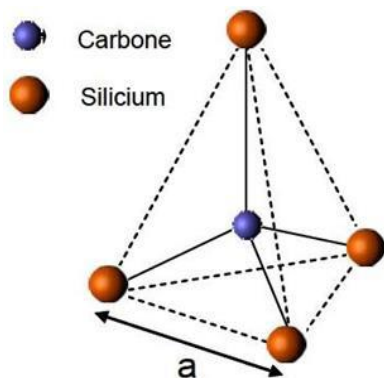


Figure II.1 : Tétraèdre de base du SiC ($a=0.308\text{nm}$; $\text{C-Si}=0.194\text{ nm}$) [Lilj18]

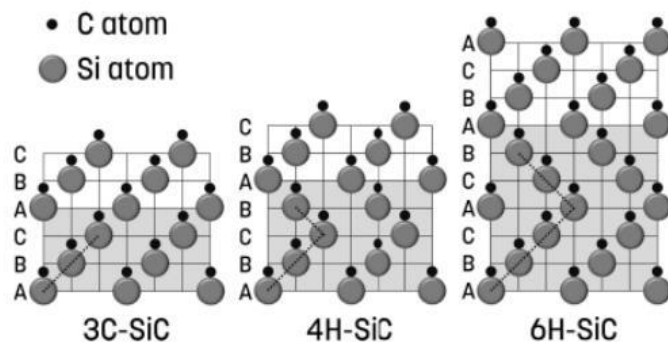


Figure II.2 : Trois polytypes de SiC et les différents empilements des bi-couches : 3C-SiC (ABC), 4H-SiC (ABCB) and 6H-SiC (ABCACB) [Lilj 18]

En raison du nombre important de polytypes, les propriétés du carbure de silicium peuvent varier significativement entre ces structures cristallines, élargissant ainsi le champ d'application.

II.3. Propriétés du Carbure de Silicium

Le carbure de silicium (SiC) occupe une place prépondérante en raison de ses propriétés mécaniques exceptionnelles et de sa stabilité thermique et chimique [Boch 01]. La liaison chimique Si-C, principalement covalente à hauteur de 88% [Knip 63], confère au SiC des caractéristiques telles que des températures de décomposition élevées, une dureté remarquable et une excellente résistance mécanique. Il trouve également des applications dans divers secteurs industriels en raison de ses propriétés de résistance chimique, balistique, et à l'abrasion [Fant 13]. Deux principales formes de carbure de silicium existent : le SiC monocristallin, utilisé dans des applications électroniques haut de gamme et le SiC polycristallin, privilégié dans des applications structurales, notamment dans le domaine aéronautique.

II.3.1. Propriétés électroniques

Le SiC, en tant que semi-conducteur, présente des propriétés électroniques particulièrement captivantes. Comme illustré dans le tableau II.1, ces propriétés électroniques varient selon les polytypes, surpassant notablement celles du silicium.

Tableau II.1 : Différentes propriétés électroniques à température ambiante de différents polytypes du SiC comparées au silicium et au diamant monocristallin [Cama 12]

Propriétés	Unités	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC	Si	C (Diamant)
Masse molaire	g.mol ⁻¹	40,097	40,097	40,097	28,09	12,01
Gap	eV	2,36	3,0	3,23	1,12	5,47
Mobilité des électrons	cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹	800	400	900	1450	1800
Mobilité des trous	cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹	320	90	120	500	1200
Vitesse limite des électrons	10 ⁷ cm.s ⁻¹	2	1,5	1,9	1	2,7
Champ de claquage	10 ⁶ (V.cm ⁻¹)	1	3-5	3-5	0,25-0,8	5,6
Conductivité thermique	W.cm ⁻¹ .K ⁻¹	3,6	4,9	3,7	1,56	20
Température d'utilisation maximale en microélectronique	°C	>>400	>>400	>>400	200	400

Le SiC se distingue en tant que semi-conducteur, avec une largeur de bande interdite (gap) variant selon la structure cristalline. La largeur de bande, définie comme la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, est primordiale pour la classification d'un matériau comme semi-conducteur ou isolant, nécessitant un écart d'énergie supérieur à 5 eV [Fox 02]. Le gap moyen du SiC est de 3 eV, près de trois fois celui du silicium (1,12 eV). Cette largeur de bande élevée permet de minimiser les fuites de courant des composants, augmentant ainsi la température d'utilisation. La courte distance interatomique Si-C, avec une longueur de $L_{\text{Si-C}} = 1,84\text{\AA}$, est caractéristique d'une énergie de cohésion élevée. Cette particularité explique la conductivité thermique exceptionnellement élevée du SiC ($5\text{ W.cm}^{-1}\text{.K}^{-1}$ pour le SiC-6H), près de trois fois celle du silicium ($1,5\text{ W.cm}^{-1}\text{.K}^{-1}$). Cette haute conductivité thermique limite l'auto-échauffement des composants en dissipant efficacement la chaleur générée, réduisant ainsi la nécessité de dispositifs de refroidissement et par conséquent, le poids global du système par rapport aux dispositifs basés sur le silicium.

II.3.2. Propriétés Mécaniques

Les propriétés mécaniques du carbure de silicium sont principalement liées à la force de la liaison chimique entre le carbone et le silicium. Le tableau II.2 présente et compare certaines de ces propriétés avec d'autres matériaux d'intérêt.

La dureté, un critère clé pour caractériser la résistance mécanique d'un matériau à la pénétration, est évaluée sur l'échelle de Vickers. Pour le SiC, sa dureté varie entre 20 et 32 en fonction de la taille des grains. Cette valeur élevée, comparable à celle du diamant, explique le caractère fortement abrasif du SiC et justifie son utilisation dans le domaine du polissage.

Le module d'Young $E=300\text{-}460\text{ GPa}$ en fonction du polytype qualifie le SiC de rigide. Cette propriété est influencée par le processus d'élaboration, en particulier la porosité et la taille des grains de SiC [Snea 07]. Le carbure de silicium présente un comportement de type fragile en raison de ses liaisons covalentes, conférant ainsi une certaine rigidité au matériau.

Ces propriétés mécaniques font du carbure de silicium un matériau intéressant pour diverses applications, notamment dans des contextes où la résistance mécanique et la dureté sont des facteurs déterminants.

II.3.3. Propriétés Thermiques

En raison de son caractère réfractaire, le carbure de silicium est fréquemment employé dans des applications thermosturales. Il sert, par exemple, de protection contre les hautes températures dans les industries métallurgiques et céramiques. Les composés hexagonaux

présentent des propriétés thermiques anisotropes liées à la structure cristalline [Dutt 03]. Ainsi, seules les propriétés thermiques de la phase β (ou SiC-3C) seront abordées dans cette section. La liaison covalente forte entre le silicium et le carbone confère au carbure de silicium une stabilité thermique jusqu'à environ 2700°C en atmosphère neutre. Au-delà de cette température, le carbure de silicium se décompose en silicium gazeux et en carbone. Il convient de noter que la stabilité thermique est dépendante de l'atmosphère environnante et peut être réduite à 1500°C lorsque la pression partielle en oxygène est faible, entraînant une oxydation active [Cabr 09]. À température ambiante, le carbure de silicium se distingue par sa très bonne conductivité thermique, avec des valeurs comprises entre 100 et 200 W.K⁻¹.m⁻¹. Cette propriété dépend de la taille des grains et du taux de porosité. Une conductivité thermique élevée permet de limiter les gradients thermiques dans le matériau, lesquels pourraient fragiliser le matériau jusqu'à entraîner une rupture par fatigue ou choc thermique (Tableau II.2). Par ailleurs, le carbure de silicium présente un coefficient de dilatation thermique faible, situé entre 2 et 4.10⁻⁶K⁻¹ à 20°C [Snea 07]

Ces caractéristiques thermiques confèrent au carbure de silicium des propriétés avantageuses dans diverses applications, notamment en tant que matériau thermostructurale dans des environnements soumis à des températures élevées.

Tableau II.2 : Quelques propriétés mécaniques et thermiques du SiC comparées à d'autres matériaux [Heur 96, Pier 96, Dore 08, Kren 08, Ladu16]

Propriétés	Unités	SiC	Mullite	HfC	ZrB ₂
Masse volumique	g.cm ⁻³	3,2	2,8	12,67	6,09
Conductivité thermique	W.cm ⁻¹ .K ⁻¹	5	0,06	20,0	24,3
T _r (Température de fusion)	°C	2830	1600	3928	3040
Module de Young	GPa	300 - 460	220	350 - 510	496
Dureté (Vickers)	GPa	20 - 32	12	26,1	22,5
Ténacité K _{IC}	MPa.m ^{1/2}	2 - 12	2,5	-	-
Contrainte à rupture	GPa	4	0,2	-	-
Coefficient d'expansion thermique	K ⁻¹	2 - 4	5	6,6	6,6

II.3.4. Propriétés Chimiques

L'oxydation du carbure de silicium se produit sous diverses conditions. À basse pression et haute température, une oxydation active se traduit par la volatilisation du produit (SiO). À des températures normales, l'oxydation est lente, formant une couche de silice amorphe qui cristallise au-delà de $870\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le SiC présente une excellente résistance chimique, demeurant inerte face aux acides et aux bases à température ambiante [Fris 88].

II.3.5. Propriétés pour les céramiques structurales

Le carbure de silicium est largement reconnu comme le matériau de référence pour les applications de céramiques structurales en raison de sa combinaison exceptionnelle de propriétés. Cela inclut une excellente résistance à l'oxydation, une grande réfractarité, une résistance à l'usure élevée, une bonne conductivité thermique et une résistance au choc thermique. Cette combinaison de propriétés est attribuée au grand nombre de liaisons covalentes (plus de 88%) entre les atomes de Si et C [Gupt 01].

II.4. Aptitude du carbure de silicium aux applications en céramiques structurales

II.4.1. Introduction

Le carbure de silicium (SiC), en tant que matériau aux propriétés exceptionnelles, a suscité un intérêt soutenu dans le domaine de la science des matériaux et de l'ingénierie. Sa polyvalence en tant que semi-conducteur à large bande interdite, ainsi que ses propriétés mécaniques et thermiques remarquables, en font un candidat de choix pour diverses applications, allant des dispositifs électroniques avancés aux composants structurels haute performance.

Cette revue se penche sur l'aspect fondamental de la synthèse du SiC , explorant diverses méthodes traditionnelles et innovantes utilisées pour produire ce matériau stratégique. En plongeant dans les détails des méthodes Acheson, Lely modifiée, sol-gel, frittage en phase liquide, et broyage mécanique, cette revue vise à offrir une compréhension approfondie des processus impliqués et des considérations associées à chaque méthode.

II.4.2. Méthodes d'élaboration de carbure de Silicium

II.4.2.1. Méthodes Conventionnelles

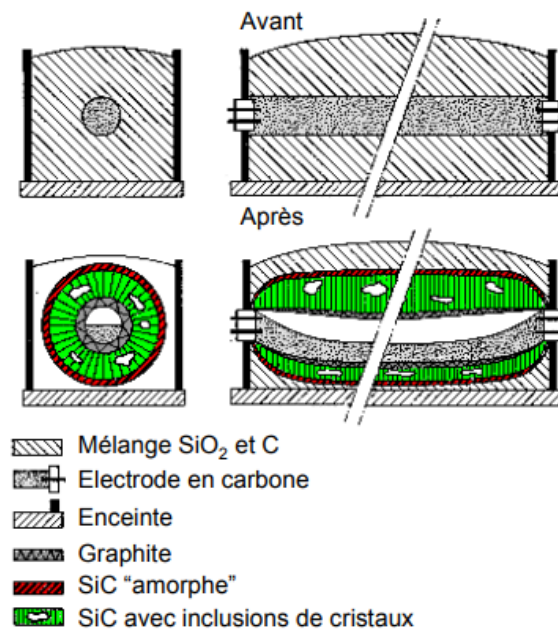
II.4.2.1.1. Méthode Acheson

La disposition méticuleuse de la charge dans le four à résistance est un élément clé du processus Acheson. La combinaison de silice et de carbone constitue la charge de base, positionnée jusqu'à la hauteur des électrodes. L'ajout ultérieur de graphite agit comme résistance, générant de la chaleur lorsqu'une grande quantité de courant électrique le traverse. Le passage du courant

électrique à travers la résistance de graphite génère une chaleur intense, initiant la réaction de réduction (Figure II.3). La réaction fondamentale est celle de la silice SiO_2 avec le carbone C , produisant du SiC solide et du monoxyde de carbone gazeux CO [Gupt 01].

La dissociation de la silice produit des gaz, dont le CO , qui est brûlé en haut de la charge. Cette combustion maintient le processus en marche pendant une période prolongée, assurant une conversion maximale de la silice en carbure de silicium. [Nass 00].

Après la phase initiale de chauffage, le SiC formé nécessite des étapes postérieures pour atteindre une qualité optimale. Le broyage, la classification et le raffinage sont essentiels pour produire des cristaux de SiC de haute qualité. Les additifs tels que le sel (NaCl) et la sciure sont introduits pour éliminer les impuretés et faciliter la production [Chai 7].



Activer Windows

Figure II.3 : Méthode Acheson d'élaboration du SiC [Gupt 01]

II.4.2.1.2. Méthode Lely

L'idée maîtresse de la méthode PVT réside dans la cristallisation contrôlée à partir d'une graine de SiC . Dans cette approche, un creuset en graphite est utilisé pour supporter les températures élevées ($>2000^\circ\text{C}$) nécessaires à la sublimation du SiC . Le matériau source se compose d'une poudre de SiC disposée au fond du creuset (Figure II.4). En haut du creuset, un monocristal de SiC est positionné en tant que matériau d'amorçage (seeding). Le creuset est entouré d'une mousse de graphite isolante, et le chauffage est assuré par induction (le cas le plus fréquent) ou par chauffage résistif. La croissance des cristaux passe par les étapes suivantes :

- **Sublimation Dissociative de la Source SiC** : A des températures supérieures à 1800 °C, le matériau source SiC sublime par dissociation en espèces contenant du Si et du C, avec une prédominance du Si, Si₂C et SiC₂. La sublimation non congruente de SiC génère une phase vapeur riche en Si et laisse du carbone après la consommation du SiC.
- **Transfert de Masse des Espèces Gazeuses** : Les espèces formées par la sublimation de la poudre de SiC sont ensuite transférées au cristal de SiC semence. La force motrice de ce transfert est un gradient de température appliqué le long de l'axe de symétrie du graphite.
- **Cristallisation ou Condensation sur le Cristal Semence SiC** : La cristallisation se produit au niveau de la graine de SiC, à travers des processus de condensation se déroulant à la surface en croissance.
- **Transferts de Chaleur et de Masse** : Pour une compréhension approfondie du processus, les mécanismes de transfert de chaleur et de masse doivent être analysés.

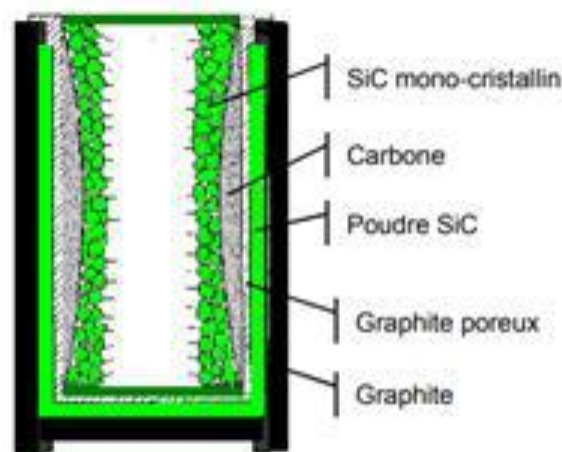


Figure II.4 : Réacteur Lely (1955) [Gupt 01]

Cette méthode a été modifiée par l'utilisation d'un germe de SiC monocristallin en jonction avec de la poudre de SiC pure. À une température de 2500°C et sous une faible pression d'argon, la sublimation de la poudre de SiC génère des vapeurs composées de molécules de silicium et de carbone (Figure II.5). Ces vapeurs se condensent sur le germe de SiC monocristallin, favorisant la croissance de "boules" de SiC monocristallines. Bien que cette méthode permette d'obtenir des substrats massifs de SiC de haute qualité, la présence potentielle d'impuretés peut influencer la qualité du matériau [Balb 21, Strau 02].

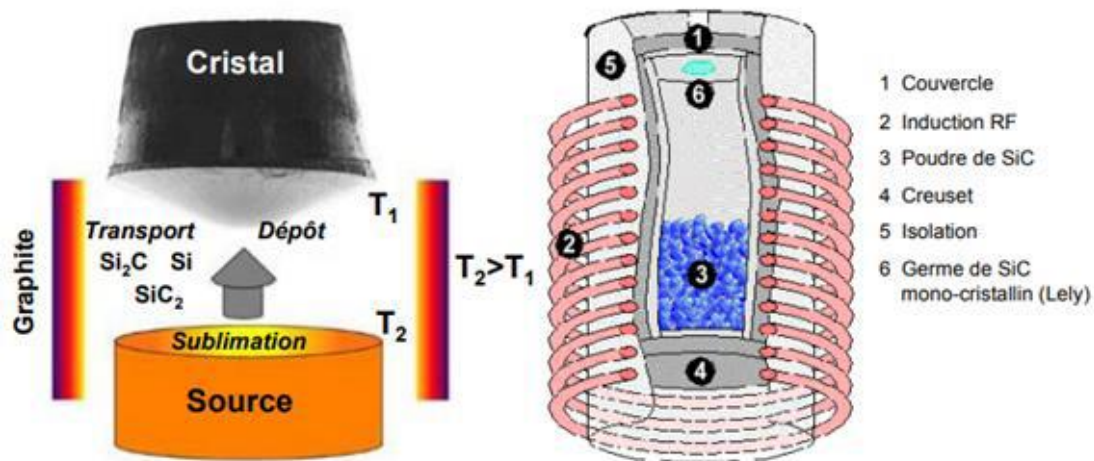


Figure II.5 : Principe de la méthode Lely modifiée [Kuro 87, Kimo 97].

II.4.2.1.3. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) se distingue comme une méthode polyvalente offrant une variabilité significative des paramètres de dépôt. Dans le système $\text{SiH}_4\text{-C}_2\text{H}_2$, la méthode CVD a été employée pour produire des poudres de SiC. Les conditions de réaction, telles que la température et les ratios de gaz, exercent une influence déterminante sur les propriétés de la poudre résultante [Kavc 00]. Cette méthode repose sur des réactions chimiques complexes, notamment la thermolyse et la carburation, conduisant à la croissance du SiC. La variation des ratios de gaz et de la température influence la morphologie et les propriétés des poudres de SiC (Figure II.6). Le CVD permet la production de SiC sous diverses formes, allant des films minces aux poudres, whiskers et nanotiges, avec la possibilité d'ajuster la taille des particules et la morphologie en fonction des conditions de réaction [Kavc 00].

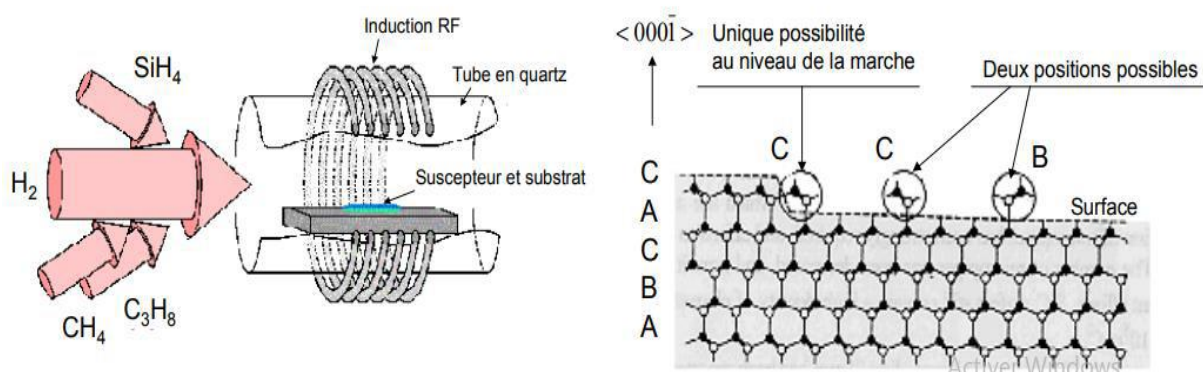


Figure II.6 : Principe de la technique de croissance par avancée de marches [Kuro 87, Kimo 97]

II.4.2.2. Méthodes Innovantes

II.4.2.2.1. Procédé de traitement sol-gel

Les avantages fondamentaux de l'approche sol-gel résident dans la production d'un produit hautement pur avec des microstructures uniformes et dispersées, difficilement réalisables avec des techniques de traitement conventionnelles. Ce procédé offre également la possibilité de produire des verres à des températures inférieures à celles possibles par fusion conventionnelle, et il s'est révélé efficace pour la synthèse de nanopoudres. De plus, l'approche sol-gel est adaptable à la production de films, de fibres ainsi que de pièces en vrac.

Le processus sol-gel comprend deux étapes principales, l'hydrolyse et la polycondensation. La première étape commence par la préparation d'un verre de silice en mélangeant un alcoxyde approprié en tant que précurseur, avec de l'eau et un solvant mutuel pour former une solution. L'hydrolyse conduit à la formation de groupes silanol (SiOH) qui se condensent ensuite pour produire des liaisons siloxane (SiOSi). Le gel de silice ainsi formé conduit à un réseau tridimensionnel rigide interconnecté constitué de pores submicrométriques et de chaînes polymères [Klei 80, Brin 82]. Après l'élimination du solvant, nécessitant un processus de séchage, un xérogel est obtenu avec un retrait significatif et une densification. Cette phase de traitement affecte profondément la microstructure ultime du composant final. À l'inverse, le réseau ne se contracte pas lorsque l'élimination du solvant se produit dans des conditions supercritiques, produisant ainsi un aérogel, un matériau hautement poreux et de faible densité. L'inconvénient réside dans la manipulation d'importantes quantités liquides de réactifs peut être impraticable. La réduction carbothérmiq ue de la silice dans ce procédé est également effectuée à des températures élevées, environ 1600°C .

II.4.2.2.2. Frittage en Phase Liquide

La méthode de frittage en phase liquide du carbure de silicium (SiC), élaborée par Omori et al [Omor 88], repose sur une approche novatrice visant à obtenir des céramiques denses et homogènes. Cette technique de frittage sans pression du SiC nécessite l'introduction d'additifs spécifiques tels que Al_2O_3 et des oxydes de terres rares, notamment Y_2O_3 . Les travaux préliminaires d'Omori et Takei ont jeté les bases de cette méthode en mettant en lumière l'importance de l'ajout d'additifs pour abaisser les températures de frittage, améliorant ainsi la densité et la microstructure des céramiques de SiC [Omor 82].

Une approche alternative, suggérée par l'étude de Lee et al [Lee 02], propose la possibilité d'ajuster les proportions de SiC α et β dans les poudres initiales. Ces ajustements influencent la morphologie des grains et la ténacité finale du matériau, révèle l'importance critique du choix

de la composition de la phase liquide et de la configuration des poudres pour optimiser les propriétés mécaniques [Lee 02].

II.4.2.2.3. Mécanosynthèse

Le processus de broyage mécanique dédié à la synthèse du carbure de silicium (SiC) nanostructuré a captivé l'attention au sein des communautés des matériaux et des dispositifs, suscitant des études approfondies au cours de la dernière décennie en raison de ses propriétés uniques et de ses vastes applications en microélectronique et en optoélectronique [Li 07].

II.5. REDUCTION CARBOTHERMIQUE DU KAOLIN

Au sein du domaine du génie chimique, l'importance de la carbothermie des argiles se dessine, s'étendant de manière significative à travers l'industrie métallurgique et la fabrication de céramiques de pointe. Cette procédure chimico-thermique, caractérisée par l'utilisation du carbone en tant qu'agent réducteur, s'affirme comme une méthode fondamentale visant à convertir les minéraux argileux en métaux ou composés métalliques.

II.5.1. Définition

La carbothermie des argiles représente un processus chimique complexe visant à convertir les minéraux argileux en métaux ou composés métalliques en utilisant le carbone comme agent réducteur. Ce procédé implique rigoureusement le mélange de matières premières comprenant des minéraux argileux avec une source significative de carbone. Cette combinaison est ensuite soumise à un chauffage précis dans une atmosphère réductrice. Il est à noter que ces réactions chimiques se produisent principalement dans des fours électriques, choisis pour leur efficacité et leur utilisation économique des matières premières par rapport à d'autres méthodes de synthèse [Desk 07].

Le processus de fabrication des céramiques par réduction carbothermique des argiles se déroule en plusieurs étapes bien définies :

- 1. Sélection des argiles appropriées :** Des argiles riches en minéraux argileux, tels que la kaolinite, la montmorillonite, l'illite, sont choisies en fonction des propriétés céramiques recherchées.
- 2. Préparation du mélange :** Les argiles sélectionnées sont mélangées avec du carbone, généralement sous forme de charbon, de coke de pétrole, ou d'autres sources de carbone. Des additifs peuvent également être inclus pour améliorer les propriétés finales des céramiques.
- 3. Frittage sous atmosphère contrôlée :** Le mélange est chauffé à des températures élevées (généralement supérieures à 1000°C) dans un four sous une atmosphère contrôlée. Cette

atmosphère peut être réductrice pour éviter l'oxydation des métaux ou éléments volatils présents dans les argiles. Des réactions chimiques se produisent, conduisant à la formation de phases cristallines céramiques.

4. Refroidissement et collecte : Après frittage, la matière est refroidie et les poudres céramiques résultantes sont collectées. Ces poudres peuvent ensuite être utilisées dans divers procédés de mise en forme, tels que le pressage, la coulée, le frittage, pour produire une gamme de produits céramiques.

II.5.2. Produits des réactions carbothermiques

La réduction carbothermique des argiles peut être utilisée pour produire une variété de céramiques avec différentes propriétés, pour synthétiser des matériaux céramiques tels que le SiC [Chao 02], SiAlON- β [Boun 13], TiC [Nagh 11], TAC [Nagh 11], $MgAl_2O_4$ [Xiao 16, Desk 07]. Ces produits sont obtenus en fonction des types d'argiles, de la nature du carbone utilisés, des températures de frittage effectué et d'autres paramètres de traitement. Cette méthode est souvent choisie pour sa capacité à produire des céramiques réfractaires, des céramiques techniques et d'autres matériaux céramiques spécifiques qui peuvent résister à des températures élevées, à l'usure, à la corrosion chimique et à d'autres conditions sévères d'utilisation. Elle est également utilisée pour valoriser les ressources locales d'argile pour la production de matériaux céramiques.

II.5.3. Formation du SiC

Les céramiques composites Al_2O_3/SiC sont reconnues pour leurs propriétés mécaniques, thermiques et chimiques exceptionnelles, les rendant adaptées à une gamme étendue d'applications industrielles exigeantes. La formation du carbure de silicium (SiC) est indispensable dans la synthèse de ces céramiques, où la combinaison d'alumine (Al_2O_3) et de SiC confère des caractéristiques uniques aux matériaux résultants. Le kaolin est parmi les matières premières les plus utilisées pour la préparation des whiskers de SiC par la méthode de réduction carbothermique. Ce processus a été étudié par de nombreux chercheurs [Xu 16, Leo 17, Suvo 02, Amro 00, Amro 01, Wu 19, Kool 92].

II.5.3.1. Propriétés importantes des céramiques composites Al_2O_3/SiC

1. Haute résistance mécanique : Les céramiques composites Al_2O_3/SiC démontrent une résistance mécanique élevée, incluant la résistance à la traction, la dureté et la résistance à l'usure. Ces caractéristiques en font des choix adaptés pour des applications nécessitant une grande robustesse, telles que les pièces d'usure et les outils de coupe.

2. Résistance à la chaleur élevée : Ces composites conservent leurs propriétés mécaniques à des températures élevées, les rendant idéaux pour des applications à haute température comme les fours industriels et les turbines à gaz.

3. Faible coefficient de dilatation thermique : Le SiC ayant un faible coefficient de dilatation thermique, son ajout à l'alumine réduit le risque de fissuration lié aux variations de température, ce qui les rend appropriés pour des applications soumises à des cycles thermiques.

4. Résistance à la corrosion chimique : Ces céramiques sont résistantes à de nombreux produits chimiques agressifs, les rendant adaptées aux environnements corrosifs, notamment dans l'industrie chimique.

5. Isolation électrique : Ces composites présentent une excellente isolation électrique, les rendant adaptés à des applications électriques et électroniques, y compris la fabrication de composants semi-conducteurs.

6. Légèreté : Comparées à certains métaux, les céramiques composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ sont légères, ce qui est avantageux dans des applications nécessitant une faible masse, notamment dans l'industrie aérospatiale.

7. Applications diverses : Ces composites trouvent des applications variées, allant des roulements à billes aux composants de machines, en passant par les pièces de moteurs, les outils de coupe, les composants de freins, les éléments chauffants, etc.

8. Durabilité : La durabilité et la longue durée de vie de ces composites dans des environnements exigeants contribuent à réduire les coûts de remplacement et d'entretien.

Ces propriétés place les céramiques de type $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ en bonne position pour les applications de stockage thermique en raison de divers avantages, tels qu'une température de frittage plus basse, des conditions de synthèse plus simples et un coût de fabrication inférieur par rapport à la céramique de SiC oxydée. De plus, ces céramiques offrent une conductivité thermique supérieure, une résistance à la flexion accrue et une meilleure résistance aux chocs thermiques [Leo 17, Kim 01, Guan 92].

II.5.3.2. Utilisation du kaolin pour la formation de SiC

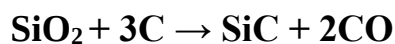
Les aluminosilicates, comme le kaolin, sont largement utilisés comme réactifs pour la préparation des whiskers de SiC par la méthode de réduction carbothermique. Ce processus de réduction présente une simplicité et un coût modéré, générant des poudres de SiC homogènes avec une granulométrie bien dispersée.

Bechtold et Cutler ont mis en oeuvre le processus de réduction carbothermique pour extraire de l'alumine de la kaolinite, dans le but de développer une méthode de production rentable d'alumine hautement pure. Cependant, leur objectif était de garantir une méthode fiable de production d'alumine plutôt que d'explorer le potentiel des poudres composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ [Bech 80]. De même, Kimura et al. [Kimu 87] ont mené des études limitées sur la réduction carbothermique de la séricite.

Chaklader et al ont étudié la réduction carbothermique d'aluminosilicates naturels, se concentrant principalement sur les caractéristiques des poudres produites et l'effet des impuretés d'argile sur la qualité de la poudre [Chakl1 93, Chakl2 93].

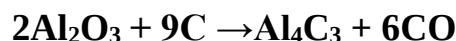
II.5.3.3. Réactions contrôlant la réduction carbothermique du kaolin

Les réactions fondamentales associées à la réduction carbothermique du kaolin se définissent à travers deux équations distinctes. Ces réactions sont des réactions globales qui vont s'effectuer en étapes. En premier lieu, la réduction du dioxyde de silicium (SiO_2) intervient par son interaction avec le carbone (C), formant ainsi du carbure de silicium (SiC) et du monoxyde de carbone (CO), comme énoncé par la réaction :



L'étude se concentre sur le processus de formation de SiC résultant de la réaction entre le silicium dérivé de la kaolinite et le carbone introduit dans le mélange réactif [Vlas 04].

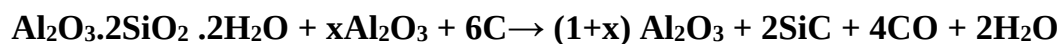
De manière analogue, l'alumine (Al_2O_3) subit une réduction par le carbone, générant de l'aluminium métallique (Al) et du CO, illustré par :



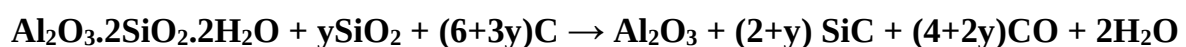
La réduction carbothermique de la kaolinite, peut être représentée par différentes réactions chimiques. La réaction générale est la suivante [Norto70] :



Lorsqu'il y a un excès d'alumine ou de silice, les équations sont ajustées en conséquence. Par exemple, avec un excès d'alumine, la réaction devient :



De même, avec un excès de silice, la réaction est modifiée comme suit :



La concentration de SiC dans la poudre produite peut être contrôlée en ajoutant SiO_2 et Al_2O_3 à la poudre précurseur. Ce contrôle des phases dans la poudre permet au fabricant de produire

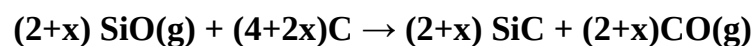
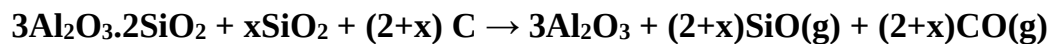
des poudres cohérentes avec le rapport optimal des deux phases tout en utilisant de la kaolinite provenant de diverses sources.

Le processus de réduction carbothermique de la kaolinite peut être divisé en deux étapes générales :

1. Formation de la mullite avec libération de H_2O (g) :



2. Réduction de la mullite et de la silice :



La formation de la mullite précède la réduction de la silice libre et de la silice associée à la mullite. La perte de poids théorique pour la réduction complète de la kaolinite est de 44,8%. La figure II.7 illustre les pressions d'équilibre de CO pour la réduction de la silice et de l'alumine, montrant que la réduction de la silice est favorisée à des températures inférieures à 1600°C.

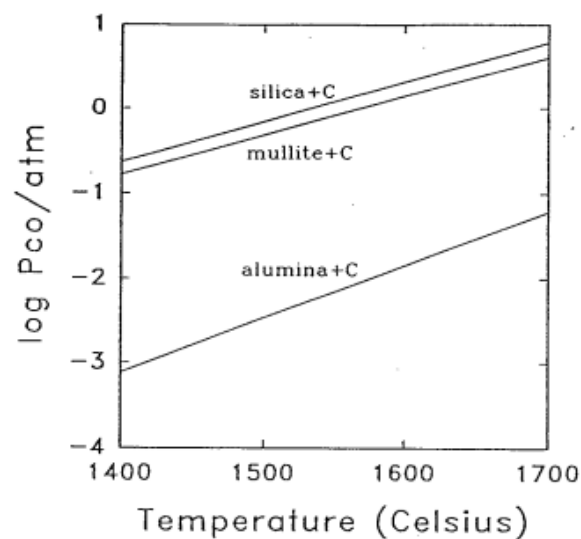


Figure II.7 : Pressions d'équilibre du CO pour la réduction de la silice et de l'alumine [Bent 85]

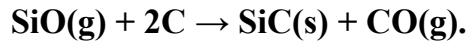
Les paramètres de cinétique de réaction, tels que la température, la taille des particules, la nature du carbone, la pression partielle de CO et la durée de maintien, sont identifiés comme des paramètres ajustables pour influencer la vitesse de la réduction carbothermique du kaolin.

L'étude de Falamaki et al se penchent sur l'étude de la cinétique de la réduction carbothermique d'une argile iranienne contenant de l'alumine (Al_2O_3) et de la silice (SiO_2). L'objectif principal est de comprendre la cinétique de la réduction carbothermique de ces oxydes, conduisant à la

production d'un mélange composé d'alumine (Al_2O_3) et de carbure de silicium (SiC), avec le carbone comme matière réductrice [Fala 02]. La réaction globale est exprimée par :



et la formation de SiC résulte de la réaction :



II.5.4. Cinétique de la Réaction dans la Réduction Carbothérmitique

La cinétique de la réduction carbothérmitique est gouvernée par des mécanismes réactionnels complexes, impliquant des transferts de masse et de chaleur, ainsi que des intermédiaires gazeux critiques. Selon Mackenzie et al. [Mack 94], la formation de carbure de silicium (SiC) à partir de silice (SiO_2) et de carbone (C) est tributaire de la génération et de la rétention d'espèces volatiles telles que le monoxyde de silicium (SiO). Ce composé gazeux, issu de la réduction partielle de la SiO_2 , agit comme précurseur essentiel à la synthèse du SiC via la réaction :



Cependant, la cinétique réactionnelle est fortement influencée par :

1. **L'élimination du SiO par le flux gazeux** : Un flux dynamique (ex : atmosphère d'argon) entraîne l'évacuation continue du SiO , déplaçant l'équilibre chimique (principe de Le Chatelier) et réduisant la disponibilité du silicium nécessaire à la nucléation du SiC .
2. **La température** : En dessous de 1600°C , l'énergie d'activation pour la réduction de la SiO_2 n'est pas atteinte, bloquant la formation de SiO et donc du SiC .
3. **La morphologie des réactifs** : La surface de contact entre SiO_2 et C , ainsi que la porosité du mélange, conditionnent les vitesses de diffusion des espèces gazeuses et solides.

Les études thermodynamiques révèlent une flexibilité théorique dans la réduction de la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), mais les contraintes cinétiques dominent en pratique. Par exemple, la déplétion locale en silice au sein de la mullite, combinée à l'évaporation du SiO , crée un gradient de concentration qui ralentit la réaction globale. Ce phénomène est exacerbé par :

- La formation de phases liquides transitoires (ex : oxycarbures) qui modifient les chemins réactionnels.
- La coalescence des particules de carbone, réduisant leur réactivité superficielle.

Pour optimiser la cinétique, des stratégies opératoires sont proposées :

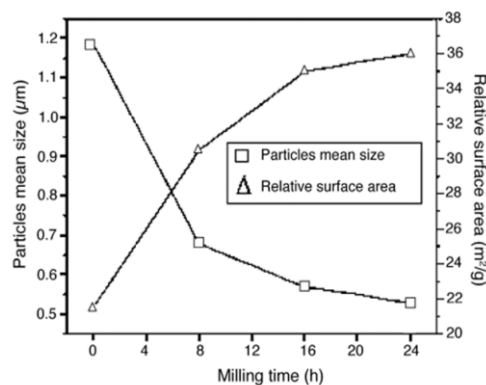
- Augmentation de la pression partielle de CO pour limiter l'évasion du SiO.
- Utilisation de catalyseurs (ex : Fe, Ni) abaissant l'énergie d'activation des étapes limitantes.
- Contrôle du profil thermique pour stabiliser les intermédiaires réactifs.

II.5.4.1. Paramètres déterminants de la cinétique de la réaction

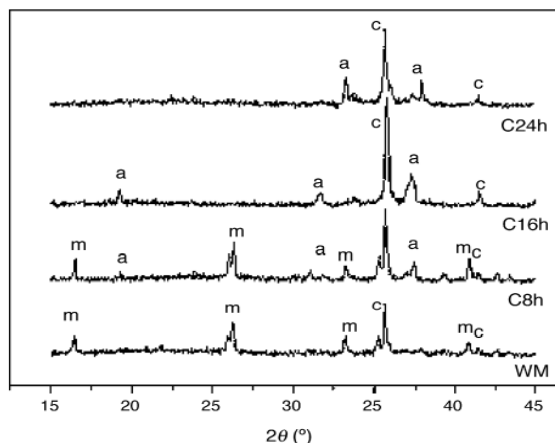
a. Impact de la Taille des Particules des Précurseurs

L'importance de la taille des particules des précurseurs, en particulier du kaolin, sur la cinétique de la réaction est démontrée par Deskny et al [Desk 07]. Le broyage des précurseurs, visant à réduire la taille des particules, se présente comme un paramètre essentiel accélérant la cinétique de la réaction. Les particules plus fines augmentent la surface spécifique des matériaux réactifs, facilitant les collisions entre les particules et favorisant une réactivité accrue. Cette accélération de la cinétique de réaction peut exercer un impact significatif sur la formation des produits finaux, notamment dans le contexte de la synthèse de poudre composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ [Desk 07]. La cinétique de la réaction est fortement influencée par la distribution granulométrique des particules de kaolin et de carbone. Une diminution de la taille des particules conduit à une augmentation significative de la vitesse réactionnelle, comme l'ont démontré Panda et al. [Pand 99]. Néanmoins, cette étude souligne l'importance critique d'une distribution granulométrique contrôlée pour garantir l'homogénéité du processus de réduction. Les résultats expérimentaux indiquent que si les particules fines ($< 50 \mu\text{m}$) améliorent la cinétique réactionnelle, il n'existe pas de gamme de tailles universellement optimale. Pour pallier cette limitation, des protocoles de broyage sélectif combinés à des techniques de tamisage différentiel sont systématiquement mis en oeuvre afin de maîtriser la distribution granulométrique, La figure II.8 présente des diffractogrammes de rayons X de poudres de différentes tailles.

Par ailleurs, les recherches de Menezes et al indiquent qu'une réduction de la taille moyenne des particules de kaolin améliore la cinétique de la réaction, entraînant une formation accélérée du composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, même à des températures plus basses [Mene 07].



a - Taille moyenne des particules et surface superficielle relative en fonction du temps de broyage



b – Diffractogrammes de poudres broyées pendant différentes durées
m = mullite, c = SiC et a = Al₂O₃

Figure II.8 : Variation de la surface spécifique en fonction de la durée de broyage et diffractogrammes de leur frittage [Desk 07]

b. Rapports molaires carbone-silice

L'effet des rapports molaires carbone-silice sur la réaction carbothermique du kaolin a été étudié par Biernacki et al. (1989), qui ont mis en évidence l'influence du rapport carbone/silice et de leur contact physique mutuel sur la cinétique de réaction et le degré de formation du produit, notamment des mélanges de whiskers de carbure de silicium et d'alumine [Beirn 89].

En cas de quantité insuffisante de carbone à haute température, le SiC formé pourrait réagir avec la silice pour former du SiO et du gaz CO, entraînant ainsi une perte de SiC [Yama 88]. Certains auteurs ont préconisé l'utilisation d'un rapport stoechiométrique C/SiO₂ (3 moles de carbone par mole de silice) pour minimiser la perte de SiO, mais cette approche pourrait limiter la croissance significative des whiskers en raison d'une distribution inhomogène de carbone et de minéral dans le compact à l'échelle microscopique. En revanche, d'autres auteurs ont opté pour un excès de carbone (5,5 moles de carbone par mole de silice) afin d'assurer une réaction complète, en utilisant un agent de formation d'espace tel que le NaCl pour créer un espace pour une croissance significative des whiskers [Lee 79].

La présence d'un excès de carbone, souvent sous la forme de charbon active, se révèle essentielle pour assurer une conversion complète de la silice en carbure de silicium (SiC). Des études menées par P. Panda et al proposent des rapports élevés de carbone par rapport à la silice, tels que 9:1, pour obtenir des rendements optimaux en SiC. Toutefois, il convient d'émettre une mise en garde contre l'utilisation excessive de carbone, susceptible de conduire à la formation de phases indésirables [Pand 99, Pand 00]. Liu et al [Liu 03] montrent qu'un excès de carbone

peut convertir le β -SiAlON en SiC. Les tableaux II.4 et 5 donnent les phases formées lors de cuisson à différentes températures de kaolin avec différents taux d'ajouts de carbone et la figure II.9 présentent la variation des intensités des pics des phases SiC et Al_2O_3 frittées à différentes températures en fonction du taux de carbone [Pand 99]. Les travaux de Lao et al mettent en évidence l'absence d'un rapport idéal, soulignant la nécessité d'une approche empirique pour déterminer le rapport optimal en fonction des matériaux et des objectifs spécifiques [Lao 18].

En résumé, le choix du rapport carbone est décisif, avec un excès de carbone favorisant la formation de SiC. Cependant, une utilisation excessive doit être évitée pour prévenir la formation de phases indésirables.

Tableau II.3 : Résultats DRX de différentes phases des produits obtenus à différentes températures de frittage pendant 1h [Pand 99]

Réactifs	C/SiO ₂	Phases formées (analysées par DRX)			
		1550°C	1600°C	1650°C	1700°C
Kaolin+A.C	4.5	M.C.S	M.C.S	M.A.S	A.S
	5.5	M.C.S	M.C.S	A.S.M	A.S.M.
	9.0	M.S	M.S	A.S.M	A.S
Kaolin+C.B	4.5	M.C.S	M.C.S	A.S.M	A.S
	5.5	M.C.S	M.C.S	A.S.M	A.S.M
	9.0	M.C.S	M.C.S	A.S.M	A.S

A.C : charbon actif ; C.B : noir de carbone ; M : mulite,
S : β carbure de silicium ; C : cristoballite ; A : α -alumine

Tableau II.4 : Différentes phases de produits (analysées par DRX) obtenues par réduction carbothermique du kaolin sous atmosphère d'azote [Pand 00]

Réactifs	C/SiO ₂	Phases du produit (analysées par DRX) aux températures			
		1550°C	1600°C	1650°C	1700°C
Kaolin+A.C	4.5	M.X.AS.Sion	M.X. Sion	M.X.AS.Sion	A.S.SLN
	5.5	M.X.Sion	M.X.S	SLN.S	X.S.SLN
	9.0	M.X.Sion	M.X.Sion	SLN.S	SiC-AIN
Kaolin+C.B	4.5	M.X.Sion	M.X.Sion.S	S.AS.SLN	SLN.S
	5.5	M.X.AS.Sion	M.X.S.Sion	X.M.S	X.S
	9.0	M.X.Sion	M.X.S.Sion	M.X.SLN.S	SLN.S

M : mulite, S : carbure de silicium, A : alumine, AS : silice amorphe ;
SLN : β -sialons ; X : x-SiAlON ; sion : oxy-nitride de silicium

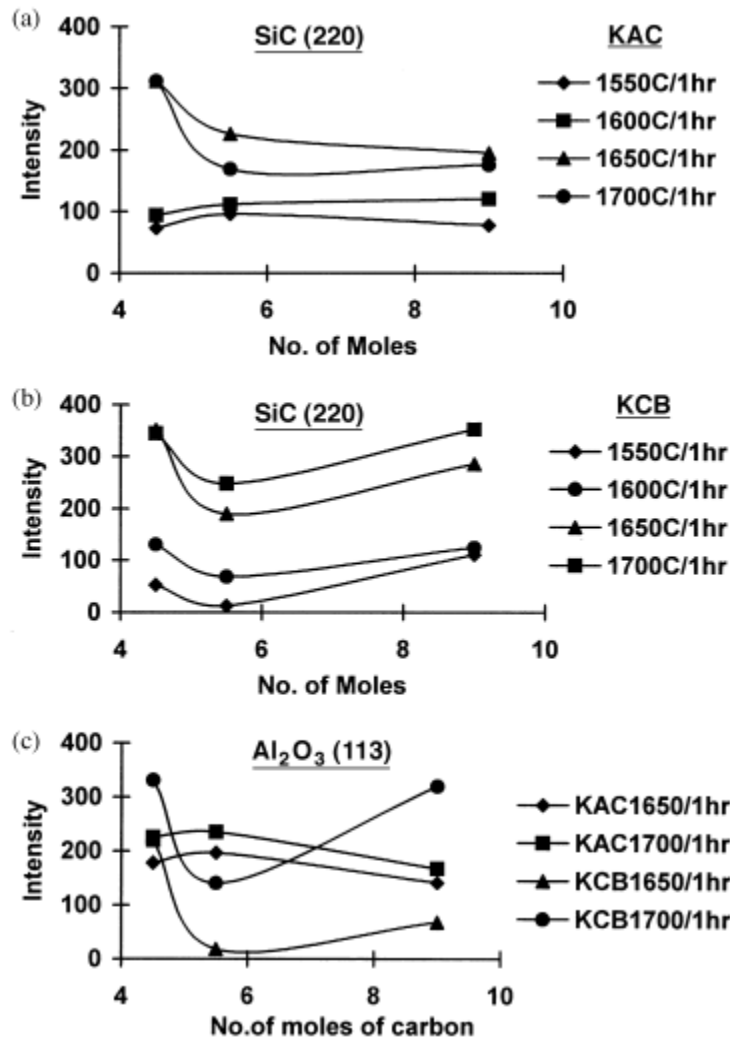


Figure II.9 : Variation de l'intensité des pics DRX des phases SiC et Al₂O₃ en fonction des rapports molaires de carbone [Pand 99]

c. Influence de la nature du carbone

Plusieurs études se sont concentrées sur la réduction carbothermique des minéraux argileux tels que l'andalousite, la kaolinite, la kyanite et la pyrophyllite, en utilisant du carbone noir et du graphite comme sources de carbone [Yu 99, Chakl 18]. D'autres travaux de recherche [Li1 94, Li2 94, Chen 00] ont démontré la possibilité de remplacer le noir de carbone par de l'anhracite en tant que réducteur pour la préparation de composites SiC/Al₂O₃ à un coût moindre.

En effet, l'anhracite peut avantageusement remplacer le noir de carbone comme réducteur pour élaborer des composites β -SiC/Al₂O₃ à partir de gangues de kaolinite à moindre coût. Des études menées par Chianghong, D, Xianpeng, Z. et al. (1997) ont indiqué que le noir de carbone (amorphe) produit de meilleurs résultats en tant qu'agent chauffant dans les fours à micro-ondes par rapport au carbone graphite de taille de particules similaire [Chian 97].

P. Panda et al. [Pand 99, Pand 00] ont montré que le charbon activé, en raison de sa surface spécifique plus élevée, présente une réactivité supérieure par rapport au noir de carbone, favorisant ainsi la formation de SiC. Leurs observations ont révélé des différences significatives dans les morphologies des deux types de carbone (Figure II.10). Alors que le noir de carbone est composé de grains primaires non agglomérés, le charbon actif présente une structure grumeleuse avec un grand nombre de pores de canaux. Cette différence morphologique explique la grande surface spécifique et la réactivité accrue du charbon actif.

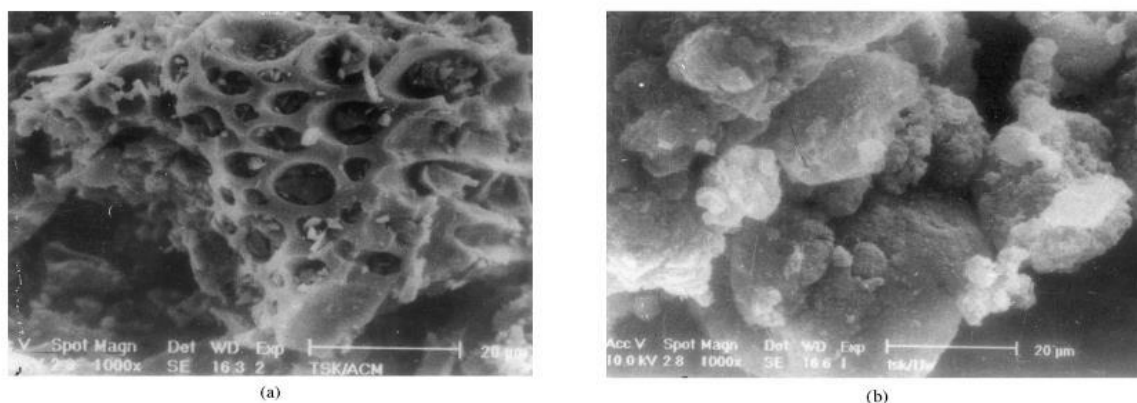


Figure II.10 : Micrographies MEB de (a) charbon actif et (b) noir de carbone utilisé dans l'expérience [Pand 00]

d. État de Mélange

La pelletisation des réactifs, sous forme de pellets de charbon activé et de kaolin, accélère la réaction en favorisant un meilleur contact entre les composants. Panda et al montrent que cette approche favorise la formation de SiC en maintenant une atmosphère réductrice et en éliminant l'excès de CO, améliorant ainsi la cinétique de la réaction [Pand 99]. Deksnys et al ajoutent que l'utilisation de pastilles de réactifs offre des avantages supplémentaires, maintenant une atmosphère réductrice et facilitant l'élimination de l'excès de CO, améliorant ainsi la cinétique de la réaction [Deks 07].

e. Température et durée de frittage

1. Influence des paramètres thermiques

Les travaux de Panda et al. [Pand 99, Pand 00] démontrent que l'élévation de température accélère significativement la cinétique de la réduction carbothermique. À 1700°C pendant 1 heure, la réaction atteint sa fin, avec une dominance de mullite (80%) accompagnée de cristobalite résiduelle (15%) et de carbure de silicium (SiC) issu de la réaction entre SiO₂ et le carbone. Cette accélération s'explique par une diminution de l'énergie d'activation (E_a) et une augmentation exponentielle de la constante de vitesse (k) selon la loi d'Arrhenius. À 1650°C,

un temps de réaction plus long (3 heures) est nécessaire pour obtenir une conversion similaire, soulignant l'importance du compromis température-durée.

2. Optimisation du frittage

L'étude de Lao et al. [Lao 04] identifie une fenêtre thermique optimale entre 1600 et 1650°C, permettant la synthèse contrôlée de corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et de whiskers de SiC à haut rapport d'aspect (>20). L'ajout de nanoparticules de SiC réduit la température de formation des whiskers de 150°C, agissant comme sites de nucléation préférentiels. Cette approche catalytique améliore l'efficacité énergétique du procédé tout en préservant la pureté des phases ($>95\%$).

3. Seuil de formation du carbure de silicium

Les recherches de Tatlı et al. [Tatlı 07] établissent un seuil critique à 1500°C pour l'amorçage de la nucléation du SiC. Au-delà de cette température, le rendement en SiC suit une relation linéaire avec l'élévation thermique. Cette corrélation met en évidence la sensibilité de la réaction aux gradients thermiques, avec une conversion maximale de 60 % atteinte à 1650°C.

4. Rôle de la durée de frittage

Un frittage prolongé (>2 heures) s'avère essentiel pour garantir une diffusion complète du carbone et l'élimination des sous-produits gazeux (CO, SiO) [Pand 99, Deks 07]. Cette durée permet :

- Une conversion totale du kaolin en mullite et SiC,
- Une réduction de la porosité à moins de 5 %,
- Une homogénéisation des propriétés mécaniques (module d'Young >300 GPa).

f. Atmosphère de traitement

L'atmosphère contrôlée constitue un paramètre critique lors de la réduction carbothermique, nécessitant des conditions strictement réductrices pour prévenir l'oxydation tant du carbone que des espèces intermédiaires. Des études systématiques ont démontré que l'emploi d'atmosphères inertes (notamment sous azote de haute pureté) s'avère souvent indispensable pour garantir l'intégrité du procédé. La littérature scientifique [Lee 79, Lui03, Desk 07] rapporte des investigations approfondies sur ce paramètre opératoire, révélant que :

- La nature du gaz inerte influence la cinétique réactionnelle,
- Le potentiel d'oxydo-réduction doit être rigoureusement maîtrisé,
- Les gradients de composition gazeuse affectent la sélectivité du produit final.

La réaction carbothermique du kaolin sous atmosphère d'azote a fait l'objet de nombreuses études par plusieurs chercheurs [Lee79, Band 92, Higg 86]. Ces études ont été menées à des températures comprises entre 1200 et 1600°C, utilisant différentes quantités de carbone, allant de sous-stoechiométriques à stoechiométriques et sur-stoechiométriques, sous une atmosphère d'azote.

X.J. Liu et al [Liu 03] précisent l'importance du débit d'azote. Un débit d'azote plus élevé est préconisé pour éliminer efficacement le CO(g) du système, prévenant ainsi la formation de SiC. Maintenir un débit d'azote élevé et contrôler la quantité de carbone sont suggérés comme méthodes pour éviter la formation indésirable de SiC.

Les études fondamentales de Mackenzie, K.J., Meinhold et al. (1994) [Mein 94] ont établi une corrélation significative entre la composition de l'atmosphère réactionnelle et la nature des phases formées lors de la synthèse. Leurs résultats expérimentaux démontrent que :

1. Sous atmosphère inerte (Ar ou N₂) :

- o Formation préférentielle de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)
- o Rendement de conversion élevé (>85%)

2. En atmosphère réactive (H₂ ou CO₂) :

- o Efficacité réduite de ~40% comparée aux gaz inertes
- o Cinétique réactionnelle ralentie

3. Paramètres critiques observés :

- o Absence de formation de SiC en dessous de 1200°C
- o Évacuation efficace des intermédiaires gazeux (SiO) par flux gazeux contrôlé
- o Influence déterminante du transport massique sur la sélectivité des produits

Les recherches fondamentales de Menezes et al. [Mene 07] ont démontré que l'utilisation d'argon comme atmosphère contrôlée induit plusieurs effets synergiques sur la cinétique et la thermodynamique du système :

1. Effet réducteur optimal :

- Élimination efficace du CO résiduel (taux d'évacuation >90%)
- Maintien d'un potentiel d'oxygène bas ($\log p_{\text{O}_2} < -15$)

2. Avantages cinétiques :

- Augmentation des vitesses réactionnelles (k augmenté d'un facteur 2-3)
- Inhibition des réactions parasites d'oxydation

3. Bénéfices thermodynamiques :

- Réduction de l'énergie libre du système (ΔG diminué de 15-20%)
- Stabilisation des phases métalliques réduites

4. Efficacité globale :

- Rendement massique amélioré (>95% dans des conditions optimales)
- Pureté des produits finaux accrue (impuretés <0.5 at%)

g. Type de Four

Four à micro-ondes : Les études [Chian 97, Vlas 04, Hass 95, Gane 04] démontrent que le chauffage micro-ondes permet une synthèse accélérée de céramiques avancées via la réduction carbothermique. Le cas du composite Al_2O_3/SiC est particulièrement révélateur :

1. Paramètres optimaux :

- Durée de traitement : 20-30 min (vs 3h en four conventionnel)
- Température cible : 1600°C
- Agent réducteur : noir de carbone [Chai 07]

2. Phénomènes critiques à maîtriser :

- Formation de plasma (ionisation gazeuse)
- Emballements thermiques ($\Delta T > 200^\circ C/min$)
- Contraintes thermomécaniques (risque de fissuration)

Tableau II.5 : Comparaison des paramètres de synthèse du composite Al_2O_3/SiC par réduction carbothermique sous micro-ondes et four conventionnel

Paramètre	Four micro-ondes	Four conventionnel
Cinétique	10x plus rapide	Réaction lente
Énergie spécifique	2-3 kWh/kg	8-10 kWh/kg
Phases résiduelles	< 1%	3-5%
Contrôle process	Critique	Standard

3. Mécanismes réactionnels

La diffraction RX in situ [Desk 07] révèle :

- Transformation complète kaolin $\rightarrow$ mullite $\rightarrow Al_2O_3/SiC$ (Figure II.11).
- Cinétique dépendante du transfert de masse (CO/SiO).

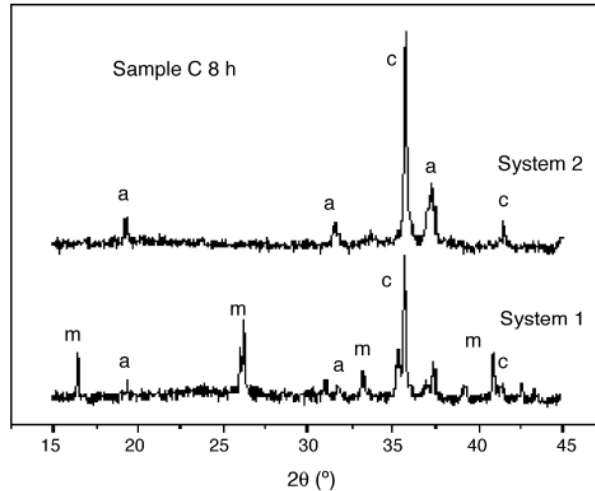


Figure II.11 : Schéma de diffraction des rayons X des produits de réaction comparatifs entre les systèmes 1 et 2 (échantillon C8h) : m = mullite, c = SiC et a = Al₂O₃ [Desk07]

h. Effet des Ajouts

Les additifs fréquemment utilisés dans le processus de réduction carbothermique du kaolin comprennent des métaux tels que l'aluminium et le fer, ainsi que des oxydes tels que l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium. Ces substances exercent une influence sur la réaction en agissant en tant que catalyseurs ou en favorisant la formation de phases intermédiaires, réduire les émissions de CO₂ ou améliorer l'efficacité énergétique du processus.

1. Effet des ajouts d'oxydes

- Effet de l'ajout de Y₂O₃

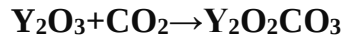
Les études de Xu et al. (2016) ont démontré que l'ajout d'oxyde d'yttrium (Y₂O₃) joue un rôle central dans l'optimisation de la réduction carbothermique du kaolin. Ce composé agit comme catalyseur hétérogène en abaissant la température de réaction de 1600°C à 1500°C, grâce à la formation d'une phase liquide transitoire (Y-Al-Si-O) à 1450°C. Cette phase liquide facilite la diffusion des ions O²⁻ vers les sites réactifs, accélérant ainsi la décomposition de la mullite (Al₆Si₂O₁₃) en alumine (Al₂O₃) et carbure de silicium (SiC).

La réaction principale catalysée par Y₂O₃ s'écrit :



En refroidissant, cette phase liquide se solidifie en une matrice vitreuse (SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃) aux joints de grains. Cette matrice :

- Réduit les microfissures grâce à un coefficient de dilatation thermique adapté ($5,2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ vs $8,1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ pour Al₂O₃).
- Stabilise le carbone via l'adsorption du CO₂ selon :

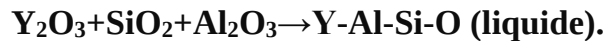


limitant les pertes de masse à <5% lors de cycles thermiques répétés.

Phases Thermiques et Mécanismes

1. Formation de la Phase Liquide (1450°C) :

- À 1450°C, Y_2O_3 réagit avec SiO_2 et Al_2O_3 pour former une phase liquide transitoire (Y-Al-Si-O). Cette phase, de viscosité $\sim 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, agit comme un milieu de diffusion pour les ions O^{2-} , accélérant la décomposition de la mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$).
- Équation de formation :



2. Réduction Carbothermique (1500°C) :

- À 1500°C, la réduction de la mullite est catalysée par la phase liquide, produisant Al_2O_3 et SiC:



- Énergie d'activation réduite : Passant de 220 kJ/mol (sans Y_2O_3) à 187 kJ/mol (avec Y_2O_3).

3. Refroidissement et Formation de la Phase Vitreuse (1200–800°C)

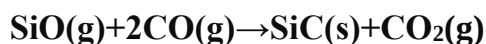
- En refroidissant, la phase liquide se solidifie en une matrice vitreuse ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$).
- Propriétés thermomécaniques :
 - Coefficient de dilatation thermique (CTE) : $5.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (vs $8.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ pour Al_2O_3), réduisant les contraintes thermiques.
 - Résistance mécanique : Module de Young $\sim 120 \text{ GPa}$, améliorant la ténacité des joints de grains.

2. Effet des composés

- Effet de nanoparticules de carbure de silicium SiC

Selon les travaux de Lao et al. (2017), les nanoparticules de SiC servent de sites de nucléation actifs pour la croissance de whiskers via le mécanisme vapeur-solide (VS). Ce processus comprend :

- Adsorption des gaz : Les nanoparticules fixent à leur surface les espèces gazeuses SiO(g) (provenant de la réduction de SiO_2) et CO(g) (généralisé par la réaction carbothermique).
- Réaction en surface : La synthèse de SiC s'effectue via :



- Croissance orientée : Les whiskers se développent préférentiellement selon l'axe cristallographique [111], avec des dimensions typiques de 100–500 nm de diamètre et 10–50 µm de longueur.

Les résultats de Lao et al. (2017) indiquent que l'ajout de nanoparticules contribue à deux effets principaux :

- Réduction de la température nécessaire à la formation des whiskers de 1600°C à 1500°C.
- Diminution de l'énergie d'activation de 180 kJ/mol (sans additif) à 150 kJ/mol.

L'étude souligne une amélioration significative des propriétés mécaniques :

- Dureté Vickers : 703 HV (contre 500 HV sans nanoparticules),
- Résistance à la flexion : 65,9 MPa (contre 40 MPa sans nanoparticules),
- Porosité : Portée à 64,7% (vs 56,7%), idéale pour l'isolation thermique (conductivité : 0,8 W/m·K).

De point de vue microstructural et mécaniques, les travaux montrent que :

- Le diamètre des whiskers dépend directement de la taille des nanoparticules,
- Les nanoparticules induisent un alignement 3D interconnecté, renforçant la ténacité du matériau.
- L'aggrégation des nanoparticules peut fragiliser le composite. Ce qui nécessite un broyage ultrasonique pour uniformiser la répartition, une activation de surface par un revêtement carboné.

3. Effet des ajouts métalliques

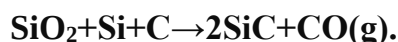
- Effet de l'ajout de silicium Si

Selon Lao et al. (2017), l'introduction de silicium métallique (Si) joue un rôle de promoteur cinétique dans la synthèse du carbure de silicium (SiC), en optimisant la conversion thermodynamique de la silice (SiO₂) via des mécanismes clés tels que :

- Formation de phases intermédiaires réactives : La réaction entre Si et SiO₂ pour générer des espèces gazeuses (ex : SiO) et des phases liquides (ex : Si-O-C), abaissant l'énergie d'activation de la carboréduction.
- Accélération des transferts de masse : Le Si métallique facilite la diffusion des atomes de carbone à l'interface solide-solide (SiO₂/C), améliorant la cinétique de formation du SiC.

- Stabilisation des défauts cristallins : L'incorporation contrôlée de Si dans la matrice de SiC réduit les énergies de surface et favorise la croissance de cristaux de haute pureté.

Ce mécanisme est exploité dans des procédés avancés comme la synthèse SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) ou la fabrication de composites céramiques à haute performance. On peut évoquer la formation d'un eutectique liquide : À 1410°C, le Si réagit avec SiO₂ pour former un mélange liquide Si-O, facilitant la diffusion du carbone. La réaction s'écrit :



Les résultats de Lao et al. (2017) montrent que la concentration optimale est 5,6%Si et le rendement en SiC passe de 9,5% à 17,1%. L'excès de Si (>7 %) génère une phase liquide visqueuse qui obstrue les pores, réduit la perméabilité aux gaz réactifs (CO, SiO) et limitant le rendement.

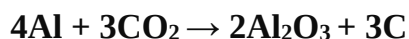
Les propriétés des composites sont :

- La réaction génère des pores contrôlés, améliorant la surface spécifique. Un dosage précis de Si est crucial pour éviter le colmatage des pores.
- La conductivité thermique est maintenue à ~5 W/m·K, adaptée aux applications de dissipation.
- Le maintien de la température de traitement entre 1400°C et 1500°C tend à équilibrer la réactivité et la stabilité structurale.

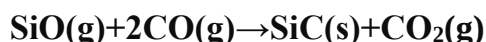
- Effet de l'ajout de l'aluminium Al

Selon Xu et al. (2016), l'aluminium agit comme agent réducteur préférentiel à oxydation contrôlée en raison de son potentiel électrochimique supérieur à celui du carbone. Son rôle central comprend

- Génération de CO(g) : L'oxydation de l'Al produit du monoxyde de carbone via la réaction :



- Formation de whiskers de SiC : Le CO(g) généré réagit avec le SiO(g) (provenant de la réduction de SiO₂) pour former des whiskers de SiC *in-situ* :



Les travaux de Xu et al. (2016) ont mis en évidence une rétraction linéaire minimale de 0,14%, grâce à la formation d'une matrice dense d'Al₂O₃. La température optimale pour maximiser la

conversion de l'Al en Al_2O_3 et éviter les phases résiduelles est 1550°C . L'excès d'aluminium ($>10\%$) peut entraîner une oxydation **incomplète**, générant des inclusions métalliques néfastes

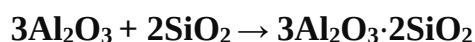
On enregistre les propriétés mécaniques suivantes :

- Dureté Vickers : 703 HV, résultat de la combinaison $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$.
- Résistance à la flexion : 65,9 MPa, supérieure aux composites sans Al.
- Conductivité thermique : 8,96 W/(m·K), adaptée aux applications de dissipation thermique.
- Bonne tenue à l'usure grâce à la formation d'un réseau cristallin dense de structure $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$.
- Porosité contrôlée ($\sim 50\text{--}60\%$) optimisant le compromis isolation/résistance.

- Effet de l'ajout de la silice SiO_2

Selon les travaux de Lao et al. (2018), l'ajout de 12 % en poids de SiO_2 catalyse la formation de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) lors du traitement thermique à 1650°C . Ce processus, appelé mullitisation, se déroule en trois étapes :

- déshydroxylation : élimination des groupes hydroxyle (OH^-) du kaolin entre 500°C et 700°C .
- transition métakaolin : formation d'une phase amorphe ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) à 900°C .
- cristallisation : conversion en mullite à haute température via la réaction :



Les recherches de Lao et al. (2018) ont révélé que :

- La mullitisation génère un réseau de pores interconnectés, augmentant la porosité de 56,7 % à 64,7 %, Elle permet un compromis résistance porosité. Une porosité supérieure à 65% induit une fragilisation du matériau.
- La surface spécifique atteint $15 \text{ m}^2/\text{g}$, idéale pour le stockage thermique ou catalytique,
- La mullite résiste au fluage jusqu'à 1600°C , préservant l'intégrité structurale,
- L'excès de silice ($>15\%$) favorise la formation de phases secondaires de type quartz, cristobalite réduisant la teneur en SiC.

Les propriétés du matériau sont :

- Capacité thermique : Maintenue à $1,09 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ malgré la porosité élevée.
- Conductivité thermique : Réduite à $0,8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ (isolation) ou augmentée à $5,2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ selon la densification.

II.5.5. Mécanisme de formation et morphologie du SiC dans le kaolin

II.5.5.1. Mécanisme de formation du SiC

La formation du SiC dans le kaolin par réaction carbothermique peut suivre plusieurs mécanismes. Sous conditions de comprimés denses de poudres fines, une source de carbone et une température dépassant 1500°C. Bechtold et al [Bech 80] proposent des mécanismes en étapes. La carbothermie s'amorce par une réaction solide solide (SS) à travers la formation des monoxydes gazeux de carbone (CO) et de silicium (SiO) intermédiaires. Ce mécanisme peut se transformer en vapeur liquide solide (VLS) sous l'effet des impuretés métalliques (fer, chrome et cobalt) qui forment avec SiO des siliciures même en dessous de 1400°C. Avec l'excès de carbone et une surface spécifique importante, le mécanisme se transforme en une réaction de type gaz solide. Ils schématisent la réaction par séparation de l'alumine et le carbure de silicium par la figure II.12 [Bech 80].

Ce mécanisme conduit à la précipitation de grosses particules, ayant réagi de manière incomplète, formées de deux zones distinctes : la zone extérieure était principalement Al_2O_3 avec peu de mullite et de SiC, alors que la zone intérieure était principalement de la mullite avec peu d' Al_2O_3 et beaucoup plus de SiC que dans la zone extérieure.

Selon Falamaki et al. [Fala 02], ils proposent un mécanisme diffusionnel entre l'intérieur et l'extérieur du comprimé (Figure II.13). Deux acteurs diffusionnels peuvent agir en série ; diffusion de CO du noyau interne ayant réagi vers la surface externe de la pastille et diffusion du gaz atmosphérique de la surface externe vers l'intérieur de la pastille.

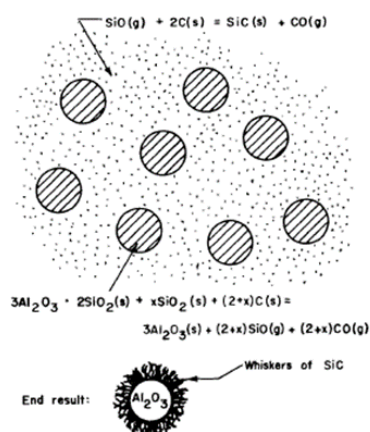


Figure II.12 : Schéma de formation de SiC sur Al_2O_3 par carbothermie du kaolin [Bech 80]

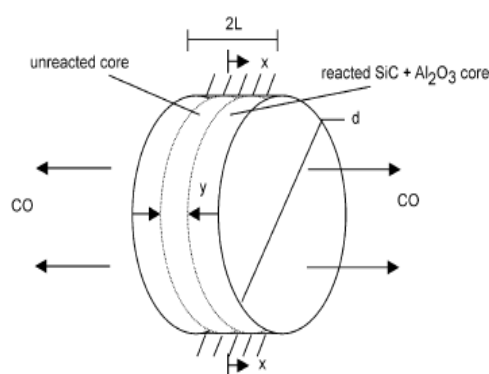


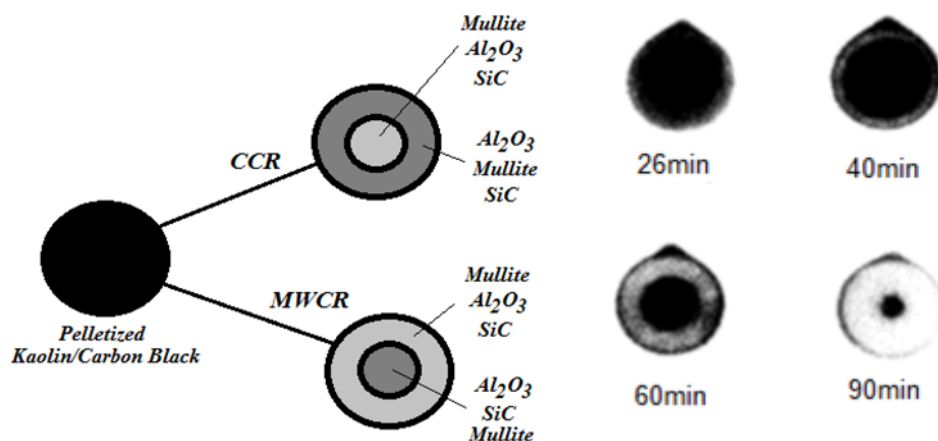
Figure II.13 : Représentation schématique du système de réactions kaolin atmosphère [Fala 02]

Xu et al. [Xu2 16] montre que le système ternaire Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 peut former un liquide eutectique métastable de faible viscosité à une température ($T < 1400^\circ\text{C}$) inférieure à celle du

système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La dissolution de la mullite permet une diffusion importante des atomes d'oxygène et de silicium qui réagissent directement avec l'agent réducteur (gaz CO).

Fagury-neto et al. [Fagu 01] ont montré que la formation du carbure de silicium dans le kaolin assistée par micro-onde (MWCR) s'effectue en 45 minutes à 1400°C alors qu'elle nécessite deux heures à 1450°C pour un chauffage conventionnel CCR. Ils ont observé que les phases cristallines résultant de MWCR sont similaires à ceux obtenus par CCR. 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 peu de mullite et de SiC, complètement entourée par une zone plus sombre. Cependant, dans le chauffage CCR, la réaction carbothermique a commencé du bord extérieur des pastilles et a progressé vers la région centrale (Figure II.14-a). Ces résultats confirment ceux de Bechtold et al. [Bech 80]. Ils prétendent que les impuretés métalliques, présents dans les zones riches en silicium, catalysent la croissance des whiskers de SiC probablement par processus VLS [Fagu 01].

La figure II.14-b montre les photographies de pastilles pressées à chaud [Penu 90]. Les résultats de DRX montrent 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 dirige vers l'intérieur. Ces travaux confirment les travaux exposés ci-dessus [Fagu 01, Bech 80, Kuan 11, Wang 08].



a – carbothermie de l'intérieur vers l'extérieur

b – Carbothermie de l'extérieur vers l'intérieur

Figure II.14 : Schéma de la réduction carbothermique [Fagu 01]

Kuang et al [Kuan 11] décrit le mécanisme de réduction carbothermique comme suit.

- Initialement, SiO et CO se forment et la formation de SiC dépendait principalement de la réaction entre SiO gaz et C solide, car son énergie libre de Gibbs était inférieure à celle de la réaction entre SiO et CO.

- La couche de SiC formée à la surface des particules de carbone gêne la diffusion de carbone et diminue la vitesse de réaction entre SiO et C.
- 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 est similaire à la particule de carbone (Figure II.15).

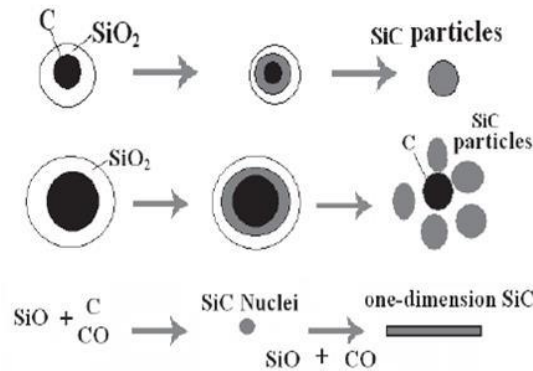


Figure II.15 : Mécanisme de formation de SiC dans le kaolin selon Kuang [Kuan 11]

Au cours d'une étude du retrait d'un kaolin seul et un kaolin mélangés avec du carbone, Penugonda et al. [Penu 90] ont remarqué que le carbone n'affecte pas les transformations de phase mais leurs températures respectives (Figure II.16). Au-dessus de 1450°C, le retrait est presque constant pour la kaolinite pure, alors qu'il continue à augmenter pour le mélange kaolinite-carbone. La silice est réduite lors de la réduction de la mullite ou de la kaolinite jusqu'à 1805°C sous pression externe

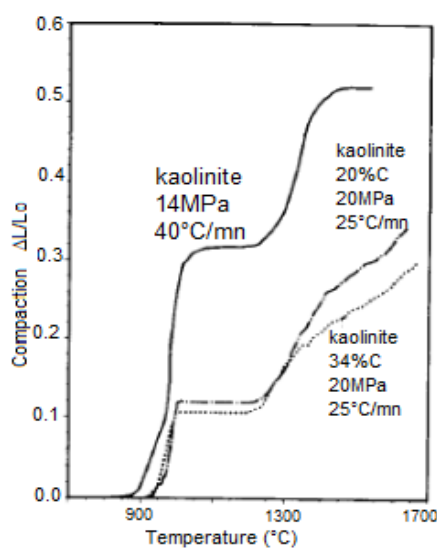


Figure II.16 : Etude du retrait de la kaolinite pure et de mélange kaolinite + carbone [Penu 90]

Les travaux de Xu et al. [Xu1 16] et Lao et al. [Lao 20] ont caractérisé deux mécanismes distincts de formation de SiC assistée par additifs :

1. Rôle des nanoparticules de SiC (Xu et al. [Xu1 16]) :

- Agissent comme sites de nucléation préférentiels (Fig. II.16)
- Réduisent l'énergie d'activation de la cristallisation
- Favorisent une croissance contrôlée des grains

2. Effet catalytique de l'aluminium (Lao et al. [Lao 20]) :

- Formation d'une phase liquide transitoire Al-Si-C (Fig. II.17)
- Accélération des transferts de masse par diffusion en phase liquide
- Synthèse à température réduite comparée aux procédés conventionnels.

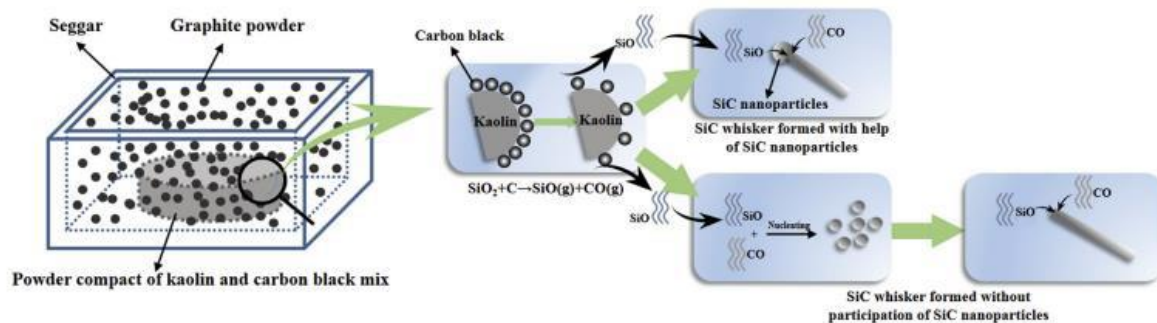


Figure II.17 : Illustration de la réduction carbothermique assistée par l'aluminium [Xu1 16]



Figure II.18 : Illustration de la réduction carbothermique assistée par l'aluminium [Lao 20]

II.5.5.2. Morphologie de SiC formé dans le kaolin

Malgré que beaucoup de chercheurs plaignent pour un carbure de silicium formé par carbothermie du kaolin en forme de whiskers [Klei 80, Amro 00, Amro 01, Chai 07, Xu 16, Chen 18, Lao 21], des auteurs ont abouti à du carbure de silicium de morphologie diverse. On

cite des formes : filamenteuse [Fagu 01], poudres [Dai 97, Kuan 11]. Amroune et al [Amro 01] ont obtenu du carbure de silicium en forme de whiskers généralisé dans l'échantillon à partir du kyanite avec du carbone fritté à 1550°C (Figure II.19-a). Ils optent pour un mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS) et montrent que le whiskers croît par des gouttelettes de liquide se formant à son extrémité (Figure 19-b).

D'autres auteurs montrent que les whiskers prennent naissance préférentiellement dans les pores, s'interconnectent et se recourbent, par manque d'espace, dans ces pores (Figure II.20). Cette croissance dans les pores est expliquée par la pression importante du carbone et la difficulté d'évacuation des gaz SiO et la présence de liquide métallique catalyseur de la réaction carbothermique [Lao 17, Lao 21, Xu2 16].

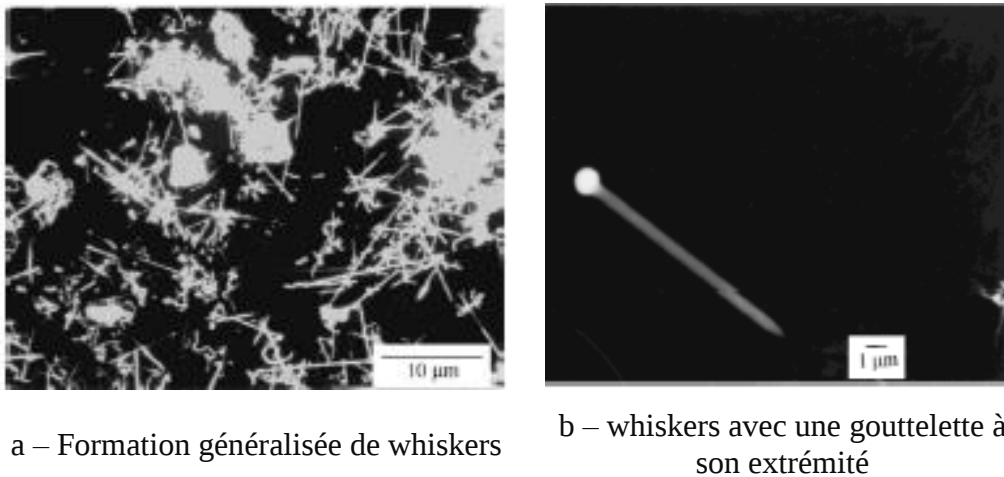


Figure II.19 : Micrographie de whiskers de SiC formé à partir de mélange de kyanite-carbone et fritté 2h à 1550°C [Amro 01]

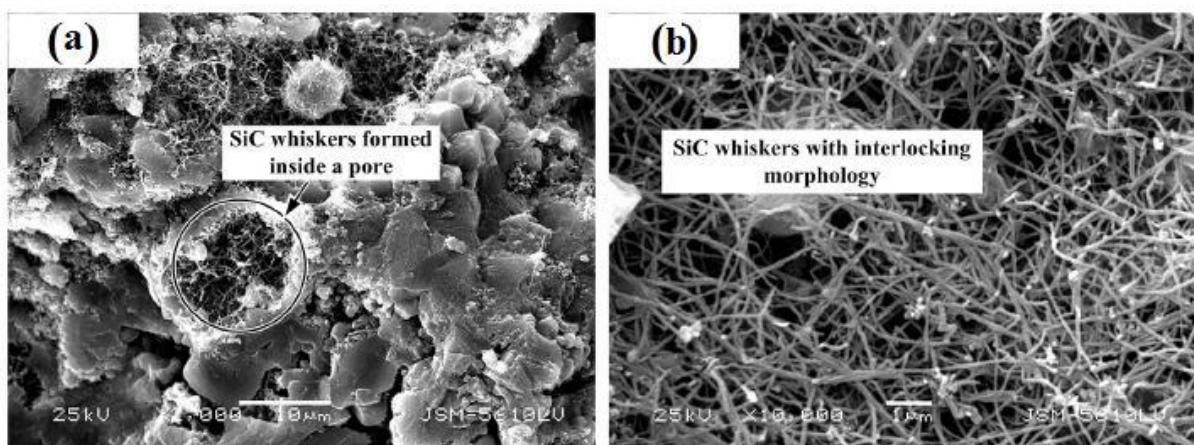
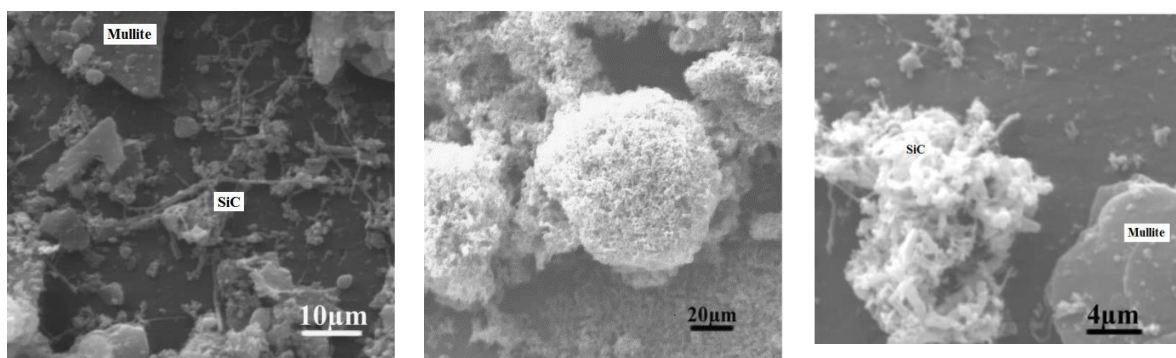


Figure II.20 : Micrographies MEB de mélange kaolin-Al-Si frittés 3h à 1600°C enterrés dans un creuset de carbone [Lao 17]

Le carbure de silicium en forme de filament 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 particulier [Deks 07]. Avec un rapport carbone/kaolin =3, ils aboutissent à la formation de carbure de silicium en forme filamenteuse et whiskers (Figure II.21). Cette découverte peut être attribuée à la présence de certaines impuretés métalliques telles que le fer et le potassium dans la matière première, qui agissent comme catalyseurs dans le processus de croissance des whiskers VLS et permettent la formation de SiC à des températures plus basses. Cependant, des amas de whiskers de SiC ont été créés, indiquant que le niveau de SiO et de CO dans l'atmosphère de réaction a conduit à une sursaturation de ces espèces gazeuses. De tels amas se développent généralement autour des sites catalytiques (Figure II.22).



a – 2h à 1450°C

b – 2h à 1450°C

c – 45min à 1400°C

Figure II.21 : Micrographies MEB du SiC filamenteux dans le mélange kaolin carbone fritté par (a) et (b) CCR et (c) MWCR [Fagu 01]

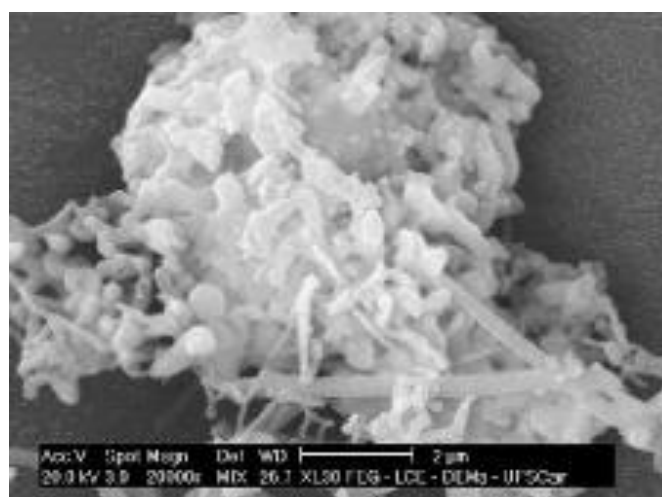


Figure II.22 : Micrographie MEB du SiC en filament avec gouttelette en extrémités dans un mélange kaolin/carbone=3 fritté à 1600°C [Deks 07]

Avec des poudres de silice ultrafine avec différentes formes de carbone, Dai et al [Dai 97] ont pu produire du carbure de silicium β . 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 II.23). Leur cristallisation s'améliore en augmentant leurs tailles. 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 pu former des poudres de différentes tailles de carbure de silicium (Figure II.24).

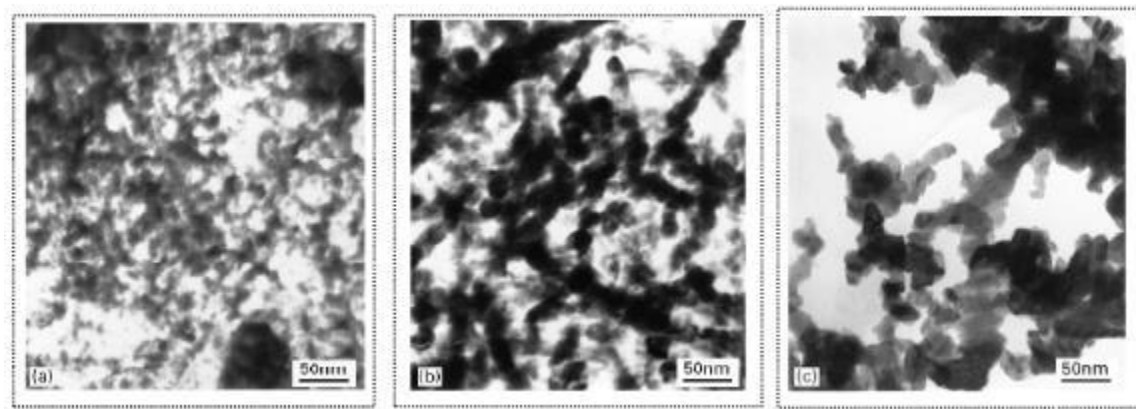


Figure II.23 : Morphologie de poudre de SiC synthétisées à partir du résine et silice par chauffage micro-ondes pendant 20 minute à : a-1180°C, b- 1240°C, c-1350°C [Dai 97]

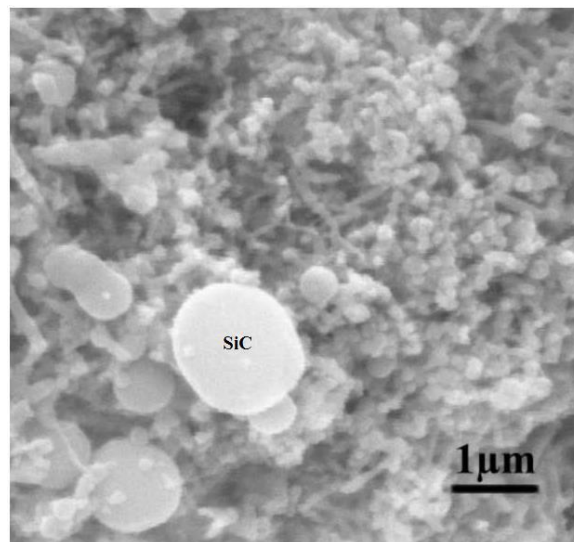


Figure II.24 : Poudre de carbone par chauffage MWCR d'un mélange kaolin carbone [Kuan 11]

II.5.6. Propriétés des composites Al_2O_3 -SiC

Les propriétés physiques et thermiques des composites Al_2O_3 -SiCw s'améliorent avec l'additif de silicium, atteignant à température ambiante les valeurs suivantes [Lao 16] :

- une densité de 3,2 g/cm³,
- une résistance à la flexion de 200 MPa,
- une capacité thermique de 1,2 J/g.K,
- une conductivité thermique de 9,36 W/(m.K).

Les résultats de l'étude de Xu et al [Xu2 16] sur les céramiques composites SiCw/Al₂O₃ obtenues par réduction carbothermique assistée par Al indiquent que les propriétés des échantillons varient en fonction de la température de cuisson, avec des résultats optimaux à 1550 °C :

- une faible rétractabilité linéaire (0,14%),
- de dureté vickers de 703,1 ± 21,6 HV,
- résistance à la flexion de 65,9 ± 7,8 MPa,
- une capacité thermique spécifique élevée : 1,09 J/(g.K)),
- une conductivité thermique relativement élevée : 8,96 W/(m.K).

Lao et al [Lao 21] ont étudié la variation des propriétés physiques et mécanique du kaolin seul (C1) avec du kaolin chargé de carbone et différents taux d'aluminium en fonction de la température de frittage (Figure II.25). Ils concluent que l'absorption d'eau et la porosité augmentent avec la température. Pour la résistance à la flexion, celle-ci diminue pour les compositions contenant de l'aluminium mais elle demeure non variable pour le kaolin sans charge. La diminution de la résistance à la flexion en fonction de la température est attribuée à l'augmentation de la porosité. L'effet de la formation des whiskers de carbure de silicium aux hautes températures ne semble pas vaincre l'effet de la porosité.

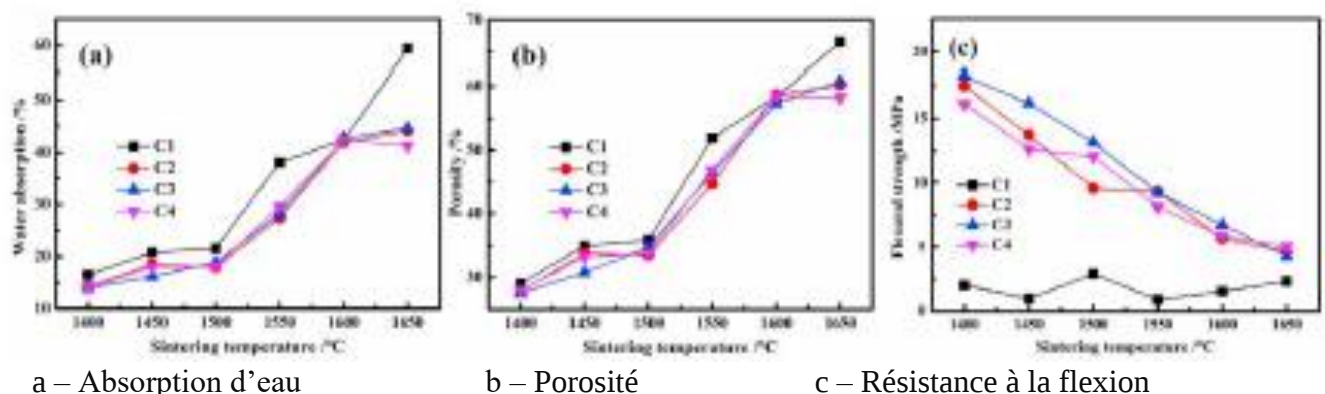


Figure II.25 : Variation de l'absorption d'eau (a), de la porosité (b) et de la résistance à la flexion (c) en fonction de la température de frittage pour différents mélanges kaolin – aluminium [Yuan 24]

Pour un travail similaire sur des gangues de charbon (riche en carbone et silice), Yuan et al [Yuan 24] ont effectué une synthèse sur l'effet des whiskers de SiC et ont obtenu un effet positif sur les propriétés mécaniques du produit. L'effet de l'ajout de l'aluminium a été marqué. La formulation gangues de charbon – aluminium frittée à 900°C était appropriée pour produire des céramiques SiCw/Al₂O₃ pour obtenir les compositions de phase finale d'Al₂O₃ et de SiC avec de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la flexion de 49,24 MPa). Le composite promet d'être utilisé comme support de stockage thermique solaire avec une conductivité thermique ($1,720 \text{ W (m K)} \leq 1$) et une bonne résistance aux chocs thermiques (aucune formation de fissures après 20 cycles). Cependant, le mécanisme de génération de vapeur de SiC inhibe l'amélioration des propriétés mécaniques. Le critère principal de formation du produit final dépend principalement de la température de frittage et de la teneur en Al. Les phases SiC et Al₂O₃ ont été produites à 900–1300°C. Cependant, d'autres phases se formeraient au-dessus de cette plage de températures. La fonction clé de la poudre d'Al est d'inhiber la formation de mullite en réduisant suffisamment la silice libre produite pendant la phase d'activation de la méta-kaolinite et la formation de whiskers de SiC est principalement attribuée à la phase liquide fournie par la fusion de l'aluminium à une température plus basse (900°C). La figure II.26 présente la variation de quelques propriétés physiques et mécaniques en fonction de la température de frittage pour différents taux d'aluminium.

II.5.7. Synthèse bibliographique

En conclusion, la formation du carbure de silicium par réaction carbothermique du kaolin (ou toute argile aluminosilicate) suit un processus très compliqué compte tenu de la diversification des paramètres entrant en jeu. En effet, cette réaction dépend des paramètres suivants :

- paramètres de composition : kaolin, agent réducteur (carbone actif, charbon, noir de carbone), impuretés métalliques, ajouts et additifs,
- paramètres de chauffage (frittage) : température, durée de maintien, type de four (conventionnel, micro-ondes),
- atmosphère du frittage : gaz carbonique, azote, pression,
- état initial de l'échantillon : granularité (taille des particules), état de mélange (comprimé, préfritté),
- types de gaz formés : monoxyde de silicium (SiO), monoxyde de carbone (CO) et leurs pressions,
- types de phases intermédiaires : mullite, cristobalite, phase vitreuse.

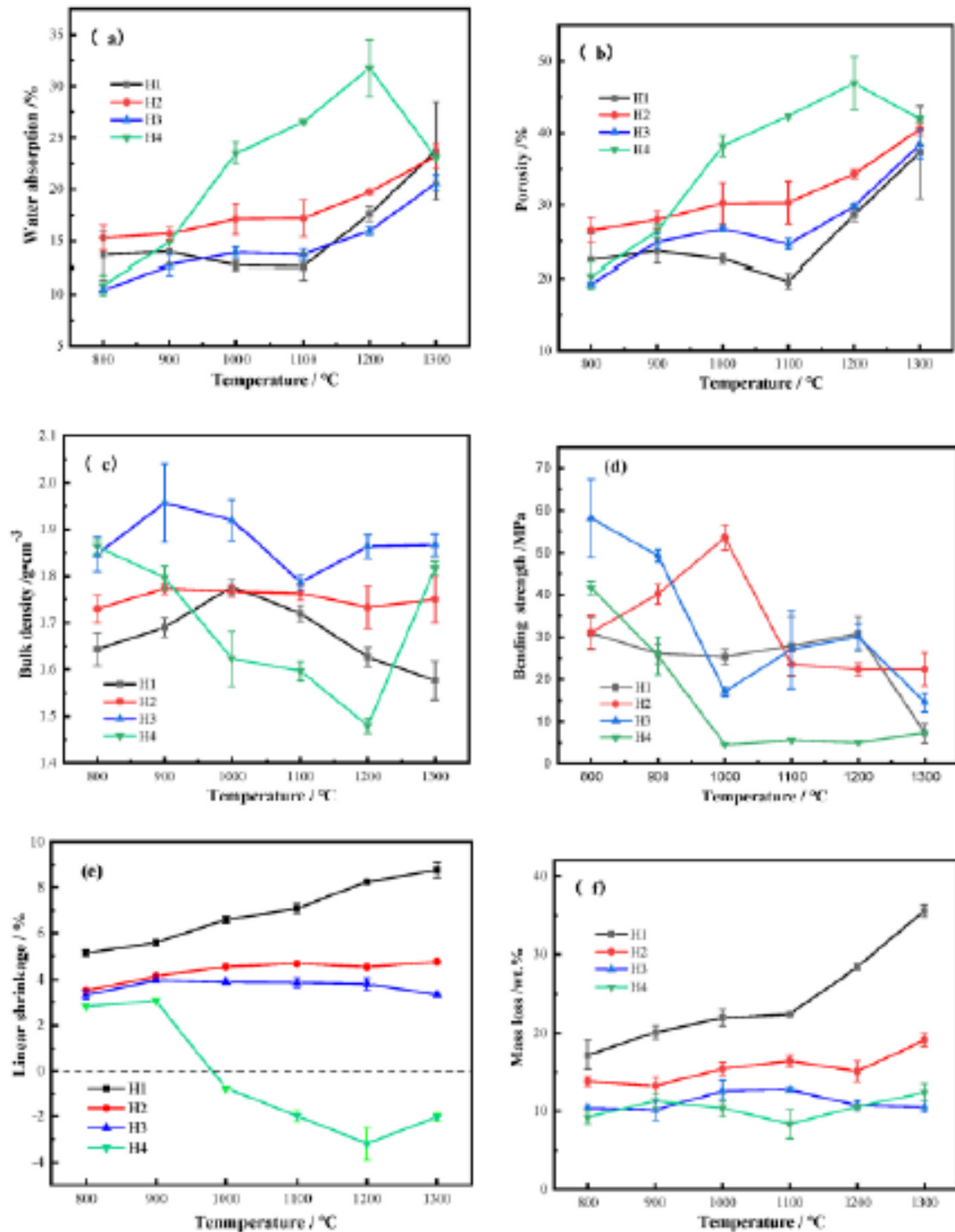


Figure II.26 : Variation des propriétés physiques et mécaniques en fonction de la température de frittage pour différentes teneurs en aluminium [Yuan 24]

Chapitre III :
Techniques et Méthodes Expérimentales

III.1. INTRODUCTION

L'amélioration des propriétés mécaniques ou physico-chimiques des céramiques kaolinitiques a été fréquemment obtenue par la nature et la fraction volumique des phases qui les constituent. La silice libre dans ces céramiques est cause de chute de la résistance au fluage. De ce fait, l'amélioration de leurs propriétés est conditionnée par le contrôle de la silice libre. L'objectif du présent travail consiste à l'amélioration des propriétés mécaniques des céramiques kaolinitiques par la transformation de la silice pour former le carbure de silicium. Cette transformation est basée sur la réaction carbothermique. La méthodologie de travail est basée sur l'ajout du carbone actif et le carbonate de potassium à la chamotte pour assurer une bonne réactivité entre le carbone et la silice à haute température. Le domaine de chauffage est fixé entre 1300 et 1500°C.

Dans cette partie, nous exposons la procédure expérimentale suivie et les techniques utilisées pour l'élaboration des échantillons et leurs caractérisations. D'autre part, nous étudions l'effet de l'ajout du carbonate de potassium K_2CO_3 sur la réaction carbothermique du mélange de la chamotte avec le carbone en fonction de la température de frittage.

Ce travail consiste à mettre le point sur les réactions pouvant se dérouler dans le mélange chamotte avec 15% poids de carbone actif qui régissent les transformations en cours.

III.2. MATERIAUX ET ELABORATION DES ECHANTILLONS

III.2.1. Matériaux utilisés

III.2.1.1. Description des matières premières

Les matières premières utilisées dans ce travail sont la chamotte, le carbone actif et le carbonate de potassium.

III.2.1.1.1. Chamotte

C'est une poudre de kaolin noté DD3, de Djebel Debbagh site 3 (région de Guelma), calciné à 1350°C pendant deux heures. C'est un résidu de broyage dont la taille varie de quelques micromètres à 3mm. Le kaolin de Djebel Debbagh DD3 a été analysé par la société Africaver [Afri 00] et la composition chimique est donnée par le tableau III.1.

La chamotte a été utilisée sous forme de poudre après un broyage grossier au mortier suivi par un broyage à boulets à sec réduisant ainsi la taille moyenne à 6µm.

Tableau III.1 : Composition chimique du kaolin DD3 [Afri 00]

Composé	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MnO	SO ₃
DD3	40.57	38.36	1.14	0.78	0.48	0.46	0.45
Composé	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₃	TiO ₂	CrO ₃	P.F	
DD3	0.24	0.20	0.02	0.02	0.01	17.27	

Après calcination du kaolin DD3 (2 heures à 1350°C), la chamotte est composée principalement de [Koll 08] :

- 28 – 33% de cristobalite (SiO₂ cristallin)
- 67 – 72% de mullite (3Al₂O₃.2SiO₂).

La figure III.1 donne un diffractogramme de rayons X de la chamotte [Koll 08]. Il montre les constituants principaux de la chamotte utilisée.

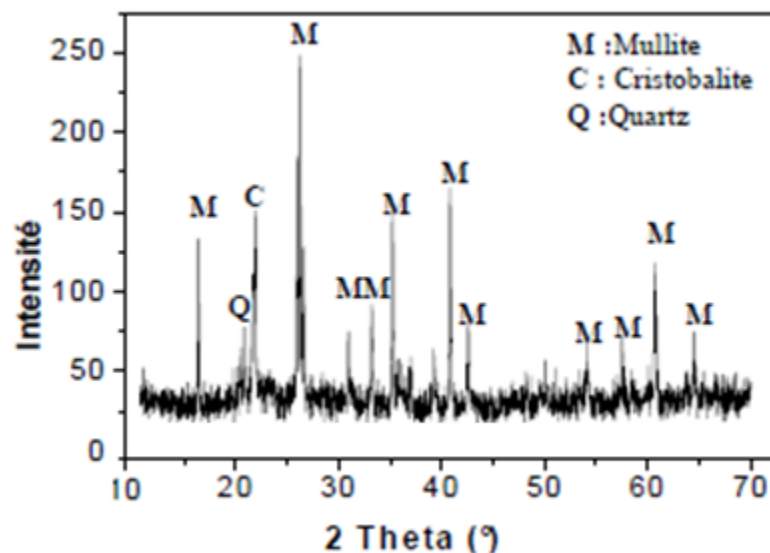


Figure III.1 : Diffractogramme RX de la chamotte utilisée [Koll 08]

La figure III.2-a présente la poudre de chamotte telle-quele a été utilisée.

III.2.1.1.2. Carbone actif

C'est une poudre très fine commercialisée par Sigma-Aldrich (Figure III.2-b). 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). Dans notre étude, nous avons utilisé du carbone actif sous forme de poudre très fine de taille moyenne ne dépassant pas 1µm.

III.2.1.1.3. Carbonate de potassium (K₂CO₃)

C'est une poudre blanche très fine et agglomérée. Elle est commercialisée comme poudre de

laboratoire pure (Figure III.2-c).

Le travail a été effectué sur deux mélanges qui sont :

- **CC** : chamotte-15%carbone,
- **CCK** : chamotte-15% carbone-3%K₂CO₃.

Le premier mélange ne contient que du carbone qui servira d'étude comparative avec le deuxième mélange et représente une suite aux travaux de Belbali [Belb 22].

La figure III.2 présente les micrographies des différentes poudres utilisées.



Figure III.2 : Micrographies des poudres utilisées

III.2.1.2. Préparation des mélanges

Moyennant une balance de précision à affichage digital de type Sartorius (Figure III.3-a), le dosage a été effectué selon les proportions citées ci-dessus. Les mélanges ont été malaxés à sec dans une jarre avec des billes en alumine dont le rapport masse de poudre sur masse des billes égale à 1. La jarre est montée sur un malaxeur (Figure III.3-b) qui tourne à la vitesse de 100trs/min pendant 24h. Une telle opération permet d'obtenir une poudre plus fine (broyage à boulet) et homogène (Figure III.3-c).



Figure III. 3 : Moyens de préparation des mélanges

III.2.2. Mise en forme des échantillons

La mise en forme a été réalisée en utilisant un poinçon et une matrice de diamètre 20 mm montés sur une presse hydraulique (Figure III.4). 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 inférieur. La poudre mélangée étant friable, elle est malaxée avec un liant organique facilitant la compression des particules et permettant la manipulation du comprimé. La quantité de liant ne doit dépasser 4% de la masse de la poudre. Le pressage est uniaxial avec une pression de l'ordre de 100MPa maintenue pendant 3 minutes d'une quantité de poudre de 8g par échantillon. La masse de poudre comprimée a été étudiée dans le but d'élaborer des échantillons à volume représentatif et une reproduction des mesures. Les comprimés obtenus ont une forme cylindrique de 20mm de diamètre et une hauteur moyenne de 17mm (Figure III.4-c).



a - Poinçon et matrice



c - Echantillons crus



b - Presse hydraulique

Figure III.4 : Moyens de mise en forme

Les échantillons subissent un glaçage à la cire afin de conserver leurs formes sans effritement et faciliter leur manipulation. Le cirage des échantillons s'effectue par un chauffage à 150°C pendant 30 min à une heure.

III.2.3. Cuisson

La cuisson est l'ensemble des opérations qui conduisent à la consolidation des échantillons d'une part et d'achever les réactions de transformation d'autre part. Nous citons : déliantage, préfrittage, frittage et décarbonisation.

III.2.3.1. Déliantage

Cette opération a pour but l'élimination des liants organiques introduits volontairement en vue de faciliter la mise en forme ou maintenir les comprimés ou présents naturellement 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 déliantage à la température de 300°C, pendant une heure et une vitesse de chauffe de 3°C/min (Figure III.5-a).

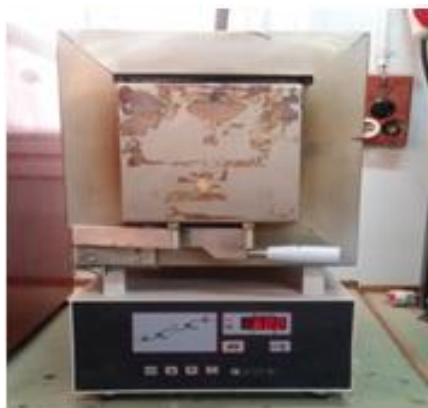
III.2.3.2. Préfrittage

Cette opération vise aussi la consolidation mécanique de l'échantillon afin d'être manipulé sans endommagement. Cette température ne provoque aucun changement microstructural et n'amorce aucune réaction entre les constituants. Ce traitement n'a qu'un effet mécanique.

Cette opération a été effectuée dans un four à moufle à la température de 1000°C pendant deux heures avec une vitesse de chauffe de 5°C/mn (Figure III.5-a).

III.2.3.3. Frittage

C'est l'opération la plus cruciale au cours de laquelle toutes les réactions s'achèvent et le matériau atteint son état d'équilibre stable. Les échantillons déliantés ont été frittés aux hautes températures allant de 1200 à 1500°C pendant des durées diverses. Le frittage a été effectué dans un four de type Nabertherm pouvant atteindre une température maximale de 1600°C (Figure III.5-b). La vitesse de chauffe pour le frittage est de 7°C/min.



a – Four de déliantage



b – Four de frittage

Figure III.5 : Four de cuisson utilisés

III.2.3.4. Décarbonisation

Le traitement de décarbonisation a été effectué dans le but d'évacuation du carbone résiduel qui n'a pas été consommé au cours de la réaction carbothermique. Cette opération nous permet de caractériser les échantillons sans effets secondaires du carbone. Les échantillons décarbonisés (exempts de carbone) ne sont constitués que des composés minéraux tels que la mullite, la cristobalite, la phase vitreuse et éventuellement le carbure de silicium. La décarbonisation a été effectuée à 1300°C à l'air libre dans le four de frittage pendant 2h. Nous avons présenté des micrographies de quelques échantillons frittés avant et après décarbonisation (Figure III.6).



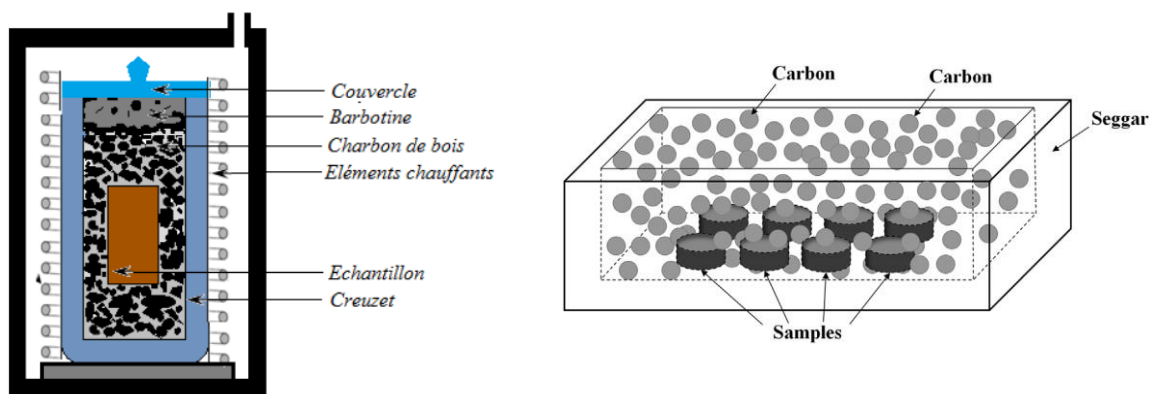
Figure III.6 : Micrographies des échantillons avant et après décarbonisation

III.2.4. Atmosphère réductrice

Compte tenu de l'oxydation du carbone à partir de 650°C, les échantillons ont été scellés dans des creusets en céramique pouvant résister aux hautes températures. Ces creusets sont bourrés de d'agréats de carbone organique (charbon de bois) et alumine et refermés par une couche de barbotine de kaolin et chamotte. Les échantillons sont enterrés dans ce bourrage de carbone. Ce confinement des échantillons crée un traitement en atmosphère riche en carbone (Figure III.7-a). Cette méthode a été utilisée par d'autres auteurs (Figure III.7-b) [Xu1 16]. De cette manière, on crée une atmosphère homogène sous une pression carbonique. Le flux de gaz carbonique utilisé par d'autres auteurs n'assure pas un débit constant et provoque un changement continu des gaz produits (SiO et CO) lors de la réaction carbothermique.

Compte tenu de l'indisponibilité de creusets répondant à nos besoins, nous avons conçu et réalisé un dispositif au laboratoire selon un cahier des charges établi au préalable (Tableau III.2). Le creuset a été fabriqué par des matières premières locales et nous a servi pour toutes les températures de frittage.

La figure III.8-a présente le principe de mise en forme du creuset. Il s'agit d'un noyau donnant la forme de révolution au creuset avec la pression axiale nécessaire de compression de poudre. Le creuset mis en forme subira une série de cuisson afin d'atteindre les conditions optimales pour l'utilisation. Le creuset acquerra les caractéristiques de stabilité géométriques, chimiques et structurales au cours d'usage. La figure III.8-b présente un creuset réalisé contenant l'échantillon enterré dans du carbone et refermé par une barbotine en question. Le creuset est prêt pour le frittage à haute température.



a – Dispositif conçu de confinement

b – Dispositif de confinement de Xu [Xu1 16]

Figure III.7 : Dispositif de confinement au cours du frittage

Tableau III.2 : Exigences de fabrication de creuset de frittage

Désignation	Exigence	Observation
Volume	60mm ³	Possibilité de couvercle
Forme	Conique à conicité<5°	Possibilité de bombage
Dimensions	Diamètre inférieur = 25mm Diamètre supérieur = 40mm Hauteur = 70mm	
Epaisseur	5mm	
Température d'emploi	Inférieure ou égale à 1550°C	
Conditions	Atmosphère riche en carbone	
Stabilité géométrique	>95% à 1500°C	
Stabilité chimique	Oxydation, carburation, nitruration	
Matériau		A base de chamotte

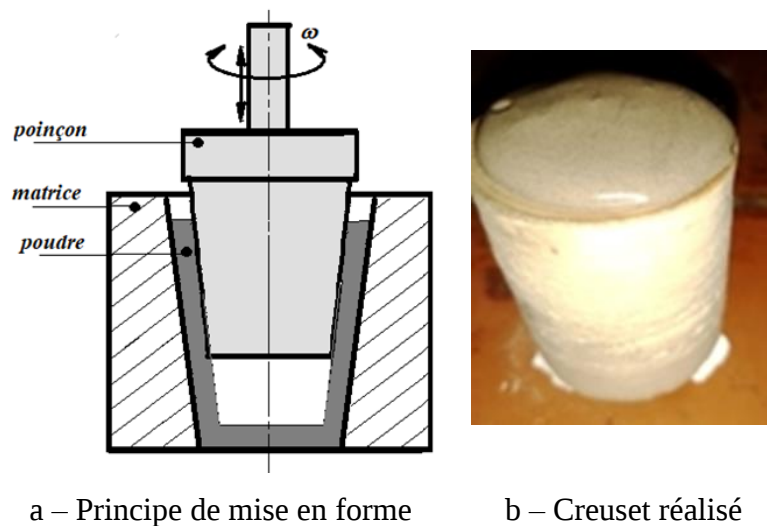


Figure III.8 : Principe de fabrication du creuset de frittage

III.3. ANALYSE ET CARACTERISATION

III.3.1. Analyse granulométrique de la poudre

Les distributions granulométriques des matières utilisées ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre laser de type HORIBA, partica LA-960 (Figure III.9). L'analyse granulométrique permet d'accéder à la dimension moyenne des grains ainsi que leur distribution en taille de la poudre.



Figure III.9 : Granulomètre laser de type HORIBA Partica LA-960

III.3.2. Caractérisation physique des échantillons

III.3.2.1. Perte de masse

Avec cette mesure, nous suivons les transformations accompagnées par un changement (perte ou gain) de masse. Nous avons mesuré la perte de masse relative Δm , avec la balance électronique de type Sartorius, après chaque traitement thermique à partir d'une masse de référence. La masse de référence correspond à la masse à partir de laquelle l'échantillon atteint une forme consolidée sans pour autant subir une transformation quelconque. On donne les équations de calcul :

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \cdot 100\%$$

m_0 : masse de l'échantillon avant le traitement thermique,

m_i : masse de l'échantillon après le ième traitement thermique.

III.3.2.2. Mesure du retrait

Par la mesure des retraits, nous suivons les changements morphologiques des échantillons provoqués par les réactions au cours des opérations de cuissons.

Cette caractérisation est basée sur la mesure du retrait diamétral r_d et longitudinal r_l . Nous avons mesuré le retrait diamétral et longitudinal par un pied à coulisse à affichage digital et sont donnés respectivement par :

$$r_d = \frac{D_0 - D_i}{D_0} \cdot 100\%$$

$$r_l = \frac{L_0 - L_i}{L_0} \cdot 100\%$$

telles que les grandeurs mesurées sont **D_0** , **D_i** , **L_0** et **L_i** sont respectivement le diamètre initial,

diamètre après traitement, longueur initiale et longueur après traitement.

III.3.2.3. Mesure de la densité et la porosité

La densité et la porosité ouverte des échantillons ont été mesurées par la méthode d'Arthur (Figure III.10). Après la pesée des échantillons à l'air, ces derniers sont placés dans un dessiccateur contenant du xylène. Une pompe aspire l'air pendant 30 min 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 pendant 24h, le vide est cassé facilitant ainsi le remplissage de la porosité par le xylène.

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

$$d \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{m_a}{m_{xa} - m_{xe}} \cdot d_e$$

$$P_o(\%) = \frac{m_{xa} - m_a}{m_{xa} - m_{xe}} \cdot \frac{d_e}{d_x} \cdot 100\%$$



Dispositif d'aspiration



Dispositif de densité

Figure III.10 : Equipement de mesure de la densité

avec :

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

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

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

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

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

III.3.3. 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 Zwick Roell Z100 (Figure III.11). La vitesse de chargement choisi est 0,2mm/min.

La résistance à la compression est donnée par :

$$\sigma_{max}(MPa) = \frac{F_{max}}{\pi \cdot d^2}$$

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

Dans certains cas et pour des échantillons bien soignés, nous avons recours à des essais de traction ,les échantillons ont une forme cylindrique de 20mm de diamètre et une hauteur moyenne de 17mm .



Figure III.11 : Machine de traction verticale Zwick Roell Z100

III.3.4. Caractérisation microstructurale

III.3.4.1. Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique

capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons matière (Figure III.12-a). Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un faisceau d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. Pour le MEB, le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons. Le MEB utilisé est du type Jeol JSM 7001F.

La métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or. Les essais de métallisation ont été réalisés sur un dispositif de métallisation : évaporateur d'or sous vide (Figure III.12-b). L'association du microscope avec un micro analyseur permet la détection des rayons X, caractéristique de fond continu ($1\mu\text{m}$) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé. Il s'agit du mode EDX qui établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie.



a – MEB de type Jeol JSM 7001F



b – Métalliseur

Figure III.12 : Equipement pour les observations MEB

III.3.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) est une méthode largement utilisée pour analyser la structure cristalline des matériaux.

La diffraction des rayons X est basée sur le phénomène de diffraction, où les rayons X interagissent avec un réseau cristallin et sont diffractés selon des angles spécifiques. Cette technique est utilisée pour déterminer la disposition des atomes dans un cristal, ce qui permet d'identifier les phases présentes ou formées au cours d'un processus par l'analyse de leurs structures cristallines, y compris la taille des unités cellulaires, les distances interatomiques et les angles de liaison.

Le principe de base de la diffraction des rayons X est que les atomes disposés dans un motif cristallin produisent des interférences constructives et destructives des ondes diffractées. Ces interférences se manifestent sous forme de pics sur un diagramme de diffraction des rayons X, où les angles de diffraction des pics sont caractéristiques de la structure cristalline du matériau. Pour caractériser un échantillon par diffraction des rayons X, on expose l'échantillon à un faisceau de rayons X monochromatique et on mesure l'intensité des rayons X diffractés à différents angles à l'aide d'un détecteur. En comparant les angles de diffraction mesurés avec ceux des échantillons de référence connus, on peut identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon ainsi que les paramètres de sa structure cristalline, tels que le réseau cristallin et l'orientation des cristaux.

La diffraction des rayons X est largement utilisée dans de nombreux domaines, y compris la science des matériaux, la chimie, la géologie, la métallurgie, la biologie structurale et la science des polymères, pour caractériser la structure cristalline des matériaux et comprendre leurs propriétés physiques et chimiques.

Dans notre étude, nous avons utilisé plus d'un diffractomètre mais c'est le diffractomètre de type 'BRUKER D8 Advance (Figure III.13) qui a été le plus utilisé.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- configuration : θ - θ ,
- longueur d'onde : $\lambda = 1.54180 \text{ nm}$,
- tension d'alimentation : 30kV
- intensité : 25mA,
- domaine de balayage : 5 – 80
- incrément : pas de 0.05°
- temps d'exposition : 0,1s,
- identification des phases : Logiciel EVA avec base de données de fiches JCPDS.

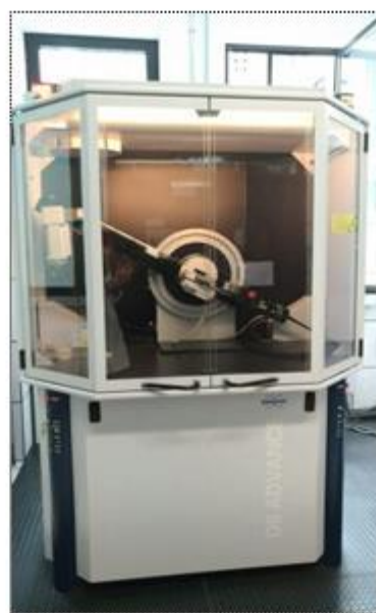


Figure III. 13 : Diffractomètre de type Bruker D8-Advance

Chapitre IV :
Evolution microstructurale et mécanique
des mélanges CC et CCK

Résumé

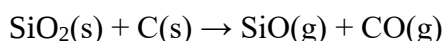
Par des mesures physiques, retraits, densité apparente, porosité ouverte et pertes de masse, nous avons mis en évidence des transformations significatives dans les mélanges CC et CCK. Par des analyses DRX et observations MEB, nous avons confirmé le phénomène carbothermique qui contrôle ces transformations enregistrées et la formation du carbure de silicium dans les pores ainsi que sa morphologie fibreuse. La caractérisation mécanique a montré que la formation du carbure de silicium augmente la résistance à la compression.

IV.1. CARACTERISATION PHYSIQUE

Cette partie consiste à suivre les transformations de phases par des changements de masse, de masse volumique, porosité ouverte et les retraits (longitudinal et diamétral) au cours du frittage des échantillons à différentes températures. Nous rappelons que nous avons utilisé deux mélanges pour des fins comparatives.

V.1.1. Etude de la perte de masse

La figure IV.1 montre la variation de la perte de masse en fonction de la température de frittage pour les deux mélanges CC et CCK. On remarque qu'en dessous de la température 1400°C, la perte de masse est très faible ou négligeable (inférieure à 5%). Mais à partir de 1450°, la perte de masse devient importante (supérieure ou égale à 10%). Cette perte de masse est expliquée par l'évacuation commune de la silice résiduelle et le carbone ajouté sous forme de monoxyde de silicium SiO et le monoxyde de carbone CO selon la réaction suivante :



Donc, il s'agit de la réduction de la silice par le carbone qui conduit à la formation des deux monoxydes gazeux. Cette réduction devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la température de frittage croît. C'est la réduction carbothermique de la silice. Nous rappelons que l'état de cuisson à 1000°C est pris comme état de référence à partir duquel nous initialisons nos mesures.

De point de vue comparative entre les deux mélanges CC et CCK, nous remarquons une superposition parfaite des deux courbes. Ce qui prouve que l'ajout de 3% de carbonate de potassium n'a pas d'effet significatif sur la cinétique de la réaction carbothermique ou son effet n'apparaît pas clairement sur la perte de masse.

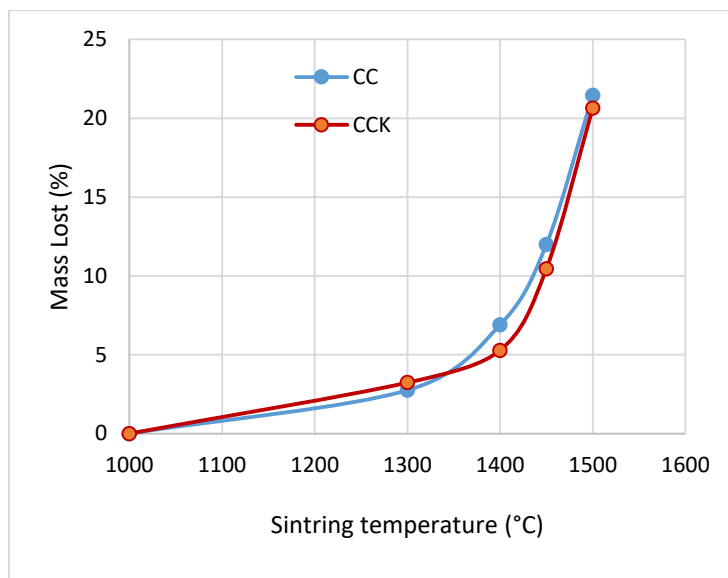


Figure IV.1 : Variation de la perte de masse en fonction de la température après deux heures de frittage pour les deux mélanges CC et CCK

IV.1.2. Etude du retrait

Les figures IV.2 et IV.3 donnent la variation du retrait longitudinal et diamétral respectivement en fonction de la température après deux heures de frittage. Nous remarquons que les retraits apparaissent à partir de 1300°C et croissent d'une manière significative au-dessus de 1450°C. Selon l'allure des courbes, le retrait du mélange CC présente une augmentation monotone. Par contre, celui du mélange CCK présente deux stades :

- Un stade en dessous de 1400°C, où le retrait est très faible et ne dépassant pas 3%.
- Un stade au-dessus de 1400°C, où le retrait présente une augmentation importante en atteignant une valeur proche de 8%.

Cette augmentation est due à l'activation thermique entre 1400 et 1500°C, où les mécanismes contrôlant la diffusion deviennent importants.

A partir de 1400°C, l'écoulement de la phase vitreuse favorise le retrait. Cependant, on ne peut percevoir l'effet fondant du carbonate de potassium sur ces retraits, malgré l'augmentation de celui du CCK (Figure IV.2). Cet effet ne peut être isolé de l'effet des composés impuretés signalés dans la composition de la matière première. Ce qui laisse tout de même les variations des retraits des deux mélanges du même ordre de grandeur (Figure IV.2-3).

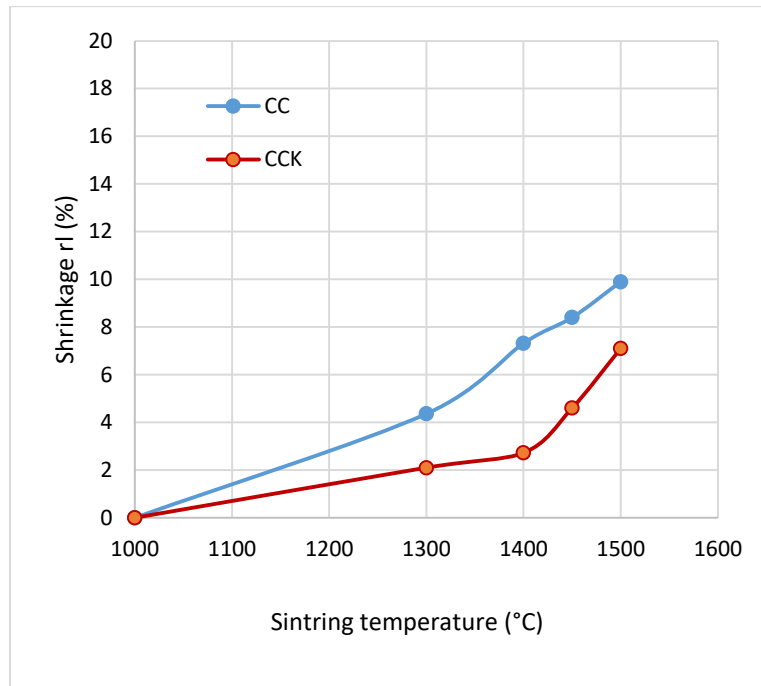


Figure IV.2 : Variation du retrait longitudinal en fonction de la température de frittage pour les deux mélanges

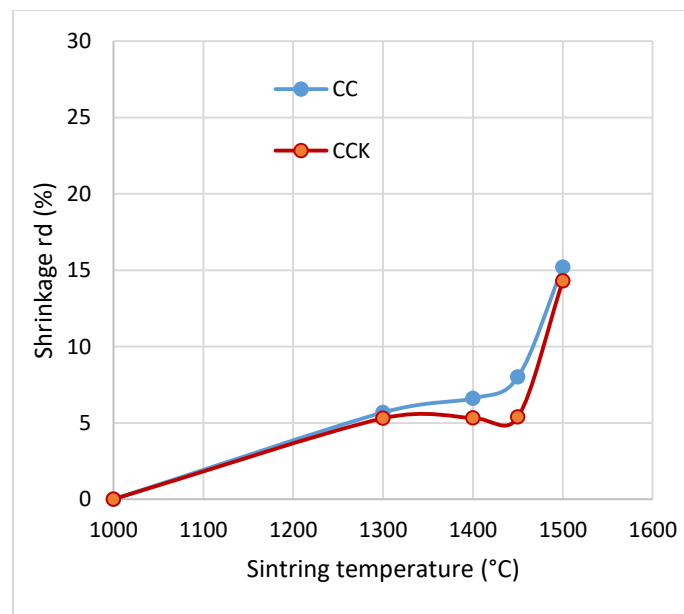


Figure IV.3 : Variation du retrait diamétral en fonction de la température de frittage pour les deux mélanges

De point de vue quantitatif, nous remarquons que le retrait diamétral est sensiblement supérieur à retrait longitudinal pour les deux mélanges (Tab. IV.1). Cela est dû vraisemblablement à la direction d'évacuation des gaz (SiO et CO) du bas vers le haut (direction longitudinale de

l'échantillon). Pendant leur mouvement, ces gaz s'opposent au retrait de la matière dans le sens longitudinal plus que dans le sens diamétral qui ne rencontre aucune résistance lors de déploiement de la matière.

Tableau IV.1 : Retraits (r_d : diamétral et r_l : longitudinal)
des mélanges CC et CCK après deux heures de frittage à 1500°C

Mélanges	r_d (%)	r_l (%)
CC	15	10
CCK	14,7	7,5

IV.1.3. Etude de la densité et la porosité

Nous avons présenté la variation de la densité apparente et la porosité ouverte dans les figures IV.4 et IV.5 respectivement. On remarque que dans le domaine de température balayé (1000-1500°C), ces deux propriétés restent sensiblement invariables, pour les deux mélanges. Après la cuisson de deux heures à 1000°C, la consolidation des échantillons est bien remarquée. Cette constance de ces propriétés est due certainement au concours de deux phénomènes contradictoires. En effet, le premier est dû aux retraits, diamétral et longitudinal, causés par un redéploiement général du matériau en volume des échantillons qui devrait conduire à l'augmentation de la densité et la diminution de la porosité. Ce redéploiement est conditionné par le flux visqueux de la silice n'ayant pas subi une carboréduction. Le second phénomène est dû à la perte de matière sous forme d'évacuation de monoxyde de silicium et de monoxyde de carbone par carbothermie qui devrait conduire à l'augmentation de la porosité et la diminution de la densité. Donc, bien que les échantillons gardent la même densité apparente et la même porosité ouverte, leurs microstructures changent par redéploiement de matériau et/ou transformation de phases. En d'autre terme, le redéploiement de matière au cours du frittage fait en sorte que la densité et la porosité restent la même.

Ces phénomènes sont largement rencontrés lors des réactions carbothermiques des aluminosilicates [Lao 18, Lao 20]. Lao et al [Lao 21] montrent que la porosité ouverte est contrôlée par la pression partielle des gaz SiO et CO et la présence de la silice relâchée dans la matrice.

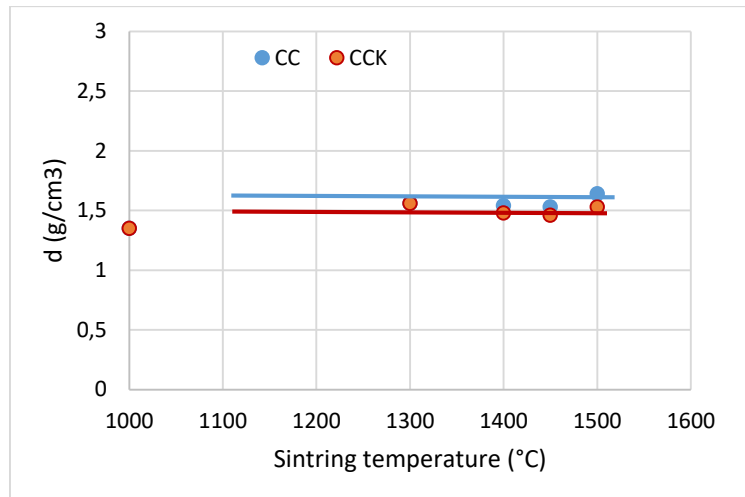


Figure IV.4 : Variation de la densité apparente en fonction de la température après deux heures de frittage pour les deux mélanges CC et CCK

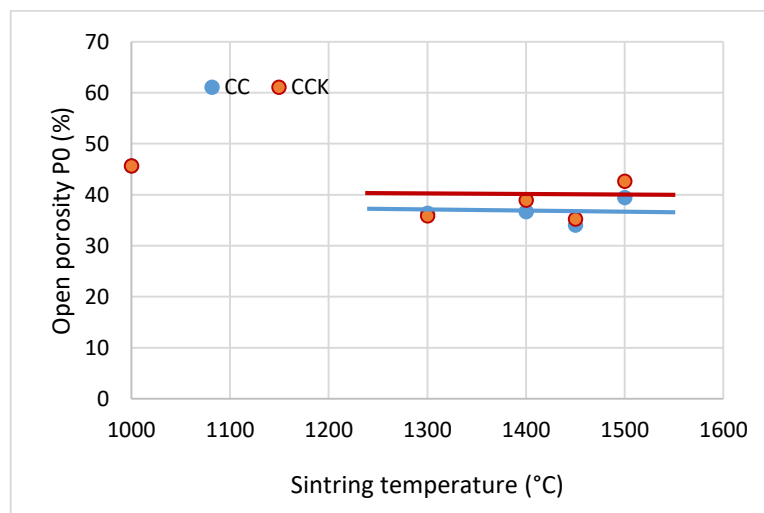


Figure IV.5 : Variation de la porosité ouverte en fonction de la température après deux heures de frittage pour les deux mélanges CC et CCK

IV.2. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE

IV.2.1. Etude par diffraction des rayons X (DRX)

II.2.1.1 DRX des états crus

La figure IV.6 montre les diffractogrammes de la chamotte, du mélange chamotte-15%carbone (noté CC) et du mélange chamotte-15%carbone-3%K₂CO₃ (noté CCK) après 24 heures de malaxage. Cette analyse est réalisée dans le but de détecter toute éventuelle phase formée, par mécanosynthèse, au cours du malaxage. La figure montre une superposition parfaite des diffractogrammes des mélanges CC et CCK avec celui de la chamotte. Les pics sont facilement attribués à la cristobalite et à la mullite avec de faibles pics correspondants au quartz libre. Pour

le mélange CC, le résultat est cohérent avec celui des résultats de Belbali et al [Belb 22]. Seuls les pics de la mullite et la cristobalite n'apparaissent.

Par analogie avec le mélange CC, on ne remarque aucune phase nouvelle dans le mélange CCK. L'absence des pics correspondants au carbone et au K_2CO_3 est due à la finesse de particules de ces deux poudres ($PSD < 1\mu m$), qui s'incrusteront dans les pores de la chamotte et ne peuvent être détectées par DRX.

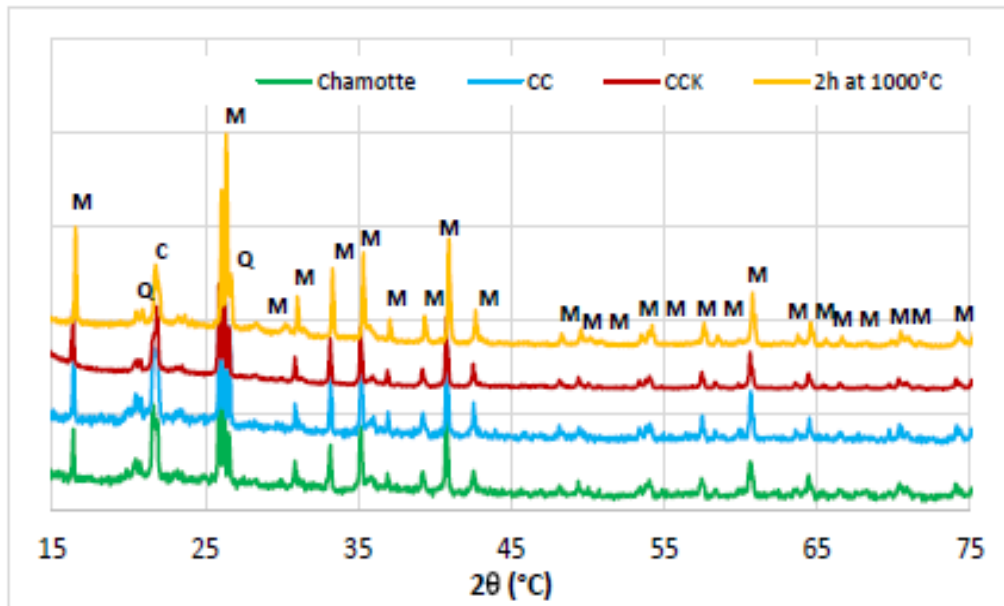


Figure IV.6 : Diffractogrammes RX des mélanges bruts et après traitement de 2h à 1000°C

A titre indicatif, nous avons porté les diffractogrammes de chacune des poudres utilisées, du carbone actif et du carbonate de potassium (K_2CO_3), à la figure IV.7. La poudre de carbone actif présente une nature organique alors que la seconde présente une structure parfaitement cristalline. L'incorporation de ces poudres dans la chamotte n'a ajouté aucun pic surtout dans le domaine $2\theta = 30-40^\circ$ ni modifier son diffractogramme (Figure IV.6).

Ainsi, nous prouvons que les mélanges conservent la nature initiale des poudres et que ces mélanges ne sont formés que de la cristobalite et de la mullite.

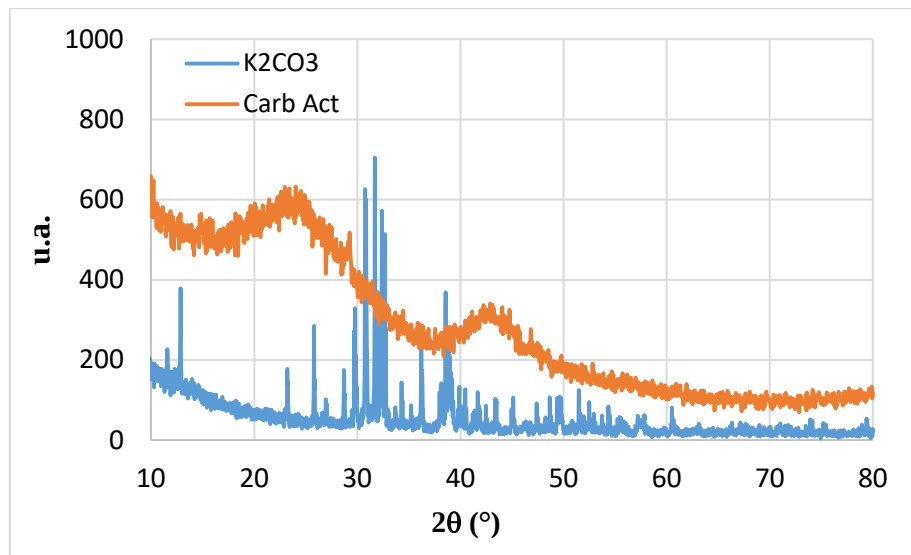


Figure IV.7 : Diffractogrammes RX des poudres brutes : carbone actif et carbonate de potassium

IV.2.1.2 Etat fritté

Les échantillons, étant très friables, ne peuvent être facilement maniables. Ils sont traités 2 heures à 1000°C pour les consolider mécaniquement et les rendre manipulables facilement. Cet état a été pris comme état de référence pour les états de frittage aux hautes températures. Son diffractogramme est ajouté à la figure 6 pour mettre en évidence les phases initiales qui le constituent. Ainsi, nous pouvons dire qu'un traitement de cuisson de deux heures à 1000°C ne provoque aucun changement de phase ni une réaction quelconque à part une consolidation mécanique apparente de l'échantillon. La cristobalite et la mullite préalablement présentes dans la chamotte restent les phases principales des mélanges CC et CCK et prouvent leurs stabilités entre l'ambiante et 1000°C. En d'autre terme, les deux mélanges prouvent une stabilité microstructurale jusqu'à 1000°C.

La figure IV.8 montre les diffractogrammes du mélange CC après 2h de frittage à différentes températures. Les diffractogrammes confirment les résultats de Belbali et al. [Belb 22] :

- A 1300°C, le diffractogramme est similaire à celui du mélange brut. Ce qui montre qu'aucune réaction significative n'a été amorcée.
- A 1400°C, les pics de la cristobalite disparaissent soit par amorphisation [Gono 01, Brin 59] et/ou par carboréduction [Lao 21, Belb 22, Naga 21, Yamu 02]. Bien que la carboréduction à cette température soit très faible, comme nous l'avons discuté lors de la perte de masse (section I.1).
- A 1450°C, le diffractogramme ne présente que les pics de la mullite avec une phase

vitreuse amorphe.

- A 1500°C, du diffractogramme on tire les remarques suivantes :
 - (i) les pics de la mullite deviennent plus intenses à cause de la disparition partielle de la silice libre par carboréduction,
 - (ii) les pics caractéristiques du β -SiC, 35,97° et 60,35° apparaissent clairement
 - (iii) réapparition nouvelle des pics de la cristobalite $2\theta=21,92^\circ$.

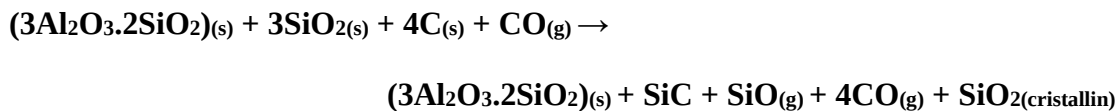
A 1500°C, la réaction carbothermique devient très active de telle sorte que la diminution de la silice libre devient importante soit par évacuation sous forme SiO gazeux ou par réaction carbothermique en se transformant en carbure de silicium.

D'autre part, la réapparition de la cristobalite à cette température est contradictoire avec les résultats de Belbali [Belb 22]. Son début de réapparition est observé sur le diffractogramme à 1450°C avec un pic de faible intensité. Cela dépendra certainement de la nature de la silice qui réagit avec le carbone. Dubois et al. [Dubo 98] confirment que la teneur en silice amorphe n'ayant pas réagi (pic à $2\theta=22-24^\circ$) diminue avec l'augmentation de la température de frittage, mais ne disparaît pas. Panda et al. [Pand 00] prouvent la présence de la cristobalite à haute température par la nature du carbone ajouté et sa surface spécifique. Raju et al. [Raju 22] ont formé de la cristobalite à 1600°C dans un mélange MgO carbone. Donc, le domaine de température propice pour la formation de la cristobalite dépend des constituants de la réaction et de l'atmosphère ambiante [Lehm 98, Miao 24]. De telle manière, la réaction carbothermique s'écrit sous les formes suivantes :

A 1300 et 1400°C :



A 1500°C, avec une atmosphère riche en carbone et monoxyde de carbone (surtout à l'intérieur des pores), la réaction devient :



Donc, à cette température, on assiste à la formation de SiC, la réapparition de SiO₂ cristalline (cristobalite) et l'évacuation de SiO_(g) et CO_(g) sous forme de masse perdue, déjà discutée à la section I.1, qui devient importante à 1500°C. D'autre part, la cristallinité des composés s'améliore d'où les pics qui s'intensifient et s'affinent (Figure IV.8). Concernant les différences enregistrées avec ceux des travaux de Belbali et al. [Belb 22], il semble que la taille fine des

poudres utilisées (grande surface spécifique) soit derrière l'apparition du SiC et la réapparition de SiO₂ cristalline (cristobalite) à 1500°C.

D'autre part, il est plausible que l'apparition de la cristobalite est due à la disparition de la silice amorphe qui noyait les cristaux de cristobalite. Donc, l'évacuation de la silice laisse les cristaux de cristobalite à découvert et peuvent à nouveau diffracter.

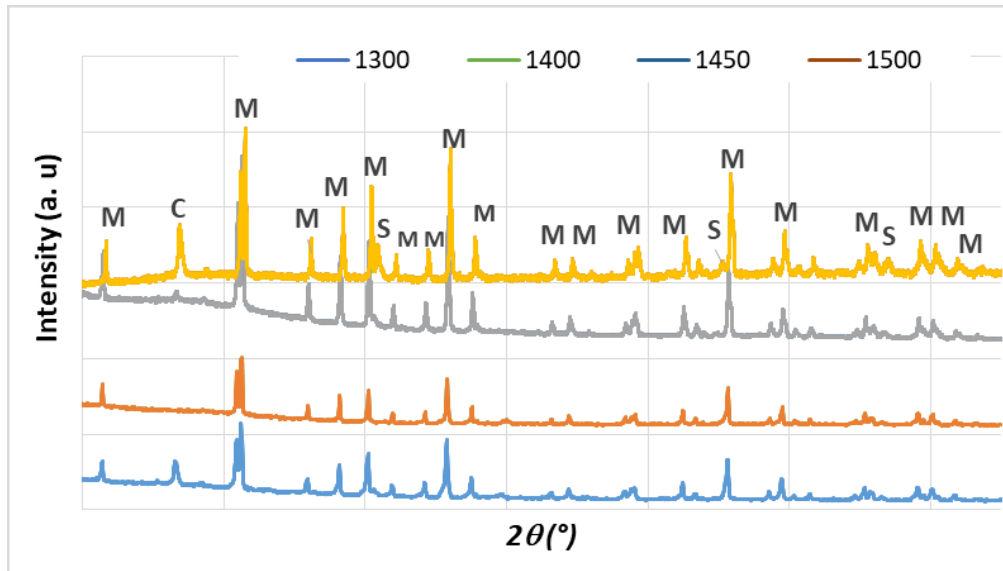


Figure IV.8 : Diffractogrammes RX du mélange CC après frittage de 2h à différentes températures
M : Mullite, C : Cristobalite, S : SiC

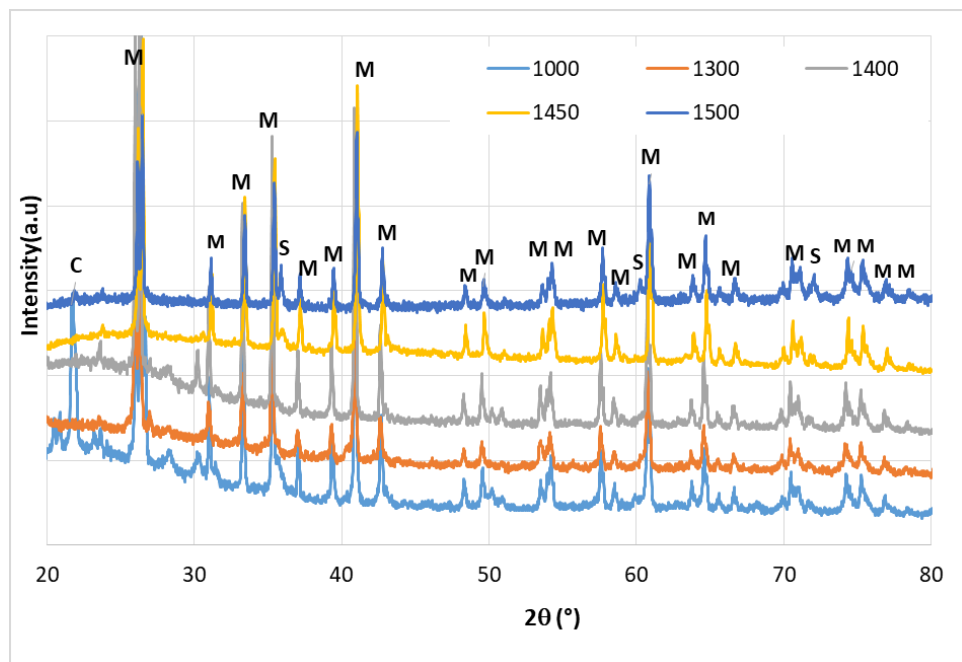
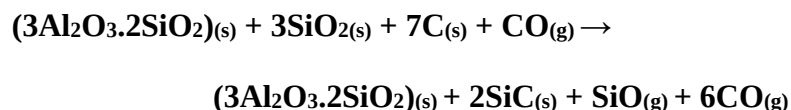


Figure IV.9 : Diffractogrammes RX du mélange CCK après frittage de 2h à différentes températures
M : Mullite, C : Cristobalite, S : Carbure de Silicium

La figure IV.9 montre les diffractogrammes du mélange CCK après 2h de frittage à différentes températures. Nous mettons le point sur ce qui suit :

- A 1300°C, seuls les pics de la mullite sont détectés et aucun pic de la cristobalite n'a été enregistré. Ceci prouve que la cristobalite est complètement amorphisée par l'ajout du carbonate de potassium qui a joué le rôle de fondant. Ce résultat a été obtenu par Yamuna et al. [Yamu 02]. Ainsi, les pics de la mullite deviennent de plus en plus intenses et fins et le halo de la phase vitreuse amorphe décroît quand la température de frittage croît.
- A 1450°C, on enregistre l'apparition du pic caractéristique de SiC à l'angle $2\theta=35,96-36,05^\circ$.
- A 1500°C, on enregistre :
 - (i) la disparition de la phase vitreuse amorphe et tous les pics de quartz (SiO_2),
 - (ii) l'amplification des pics de mullite,
 - (iii) l'apparition très claire du SiC ($2\theta=36^\circ$ et 60°).

En conclusion, on peut dire que l'ajout du carbonate de potassium active la réaction carbothermique par la transformation de la cristobalite en phase amorphe par conséquent toute la silice résiduelle devient amorphe. Ainsi, à 1450 et 1500°C en présence de K_2O (transformé à partir de K_2CO_3) avec une pression importante de carbone et monoxyde de carbone, les conditions sont favorables à l'activation de la réaction carbothermique accompagnée d'une évacuation importante de CO et SiO. La réaction devient alors :



Donc, à 1500°C, seuls la mullite et le carbure de silicium coexistent et stables, Au contraire des travaux de Belbali et al. [Belb 22], la mullite diminue au profit de l'apparition de l'alumine. L'apparition importante de SiC à la figure 9 prouve que le carbone sous pression importante conduit à la formation du SiC avec évacuation faible de monoxyde de silicium et forte de monoxyde de carbone. En d'autre terme, la perte de masse enregistrée à la section I.1 est en majorité du monoxyde de carbone et que 2/3 de la silice réduite se transforme en carbure de silicium et 1/3 seulement s'évacue sous forme SiO gazeuse, selon la réaction ci-dessus). Ce qui valide la réaction chimique donnée. En conclusion, c'est le carbone qui pénètre dans la silice fondue pour former le SiC et entrave l'évacuation du SiO de sorte que le carbone confine des amas de silice qui contribuent à la réaction carbothermique.

Le deuxième point qu'il faut discuter, c'est l'effet du carbonate de potassium K_2CO_3 . L'ajout de ce composé a joué le rôle de fondant de toute forme de silice (cristobalite, quartz) et a conduit à activer sa réduction carbothermique. L'ajout de 3% poids de K_2CO_3 a abaissé la température de formation de SiC de plus de 50°C. Ce résultat confirme les travaux de Yamuna et al. [Yamu 02], qui ont plaidé pour un effet minéralisant du K_2CO_3 et tend à la formation de la mullite et empêchant la formation de cristobalite à partir de 1250°C. [Yamu 02].

IV.2.2. Etude par MEB

Afin de mettre le point sur l'évolution microstructurale du mélange CCK et décrire le mécanisme de formation du carbure de silicium, nous avons effectué une série d'observations en microscopie électronique à balayage des échantillons frittés à différentes températures conformément aux états étudiés par diffraction des rayons X. La figure IV.10 présente des micrographies du mélange CCK ayant subi un frittage de deux heures à 1000°C. Cet état n'a aucun effet microstructural puis qu'aucun changement ne peut s'effectuer à cette température autre que la dissociation du carbonate de potassium K_2CO_3 à 905°C, en K_2O et CO_2 , en présence de CO_2 [Li 09]. Ainsi, l'agglomération observée des grains est assurée par la rhéologie de la phase vitreuse, sous l'effet du fondant, qui s'étale entre les grains et joue le rôle de consolidant. La série de figures nous laisse penser que le frittage à haute température permet ce qui suit : A 1300°C, un redéploiement de matière s'effectue où la cristobalite se transforme en phase vitreuse et les grains agglomérés gardent toujours leur identité de la mise en forme (Figure IV.11). La phase vitreuse est clairement observée (flèche noire). Par ailleurs, des grains semblent bien dégagés, malgré la phase vitreuse apparaissant en haut gauche de la figure. L'apparition bien contrastée des grains traduit l'évacuation de la silice vitreuse par réaction carbothermique (flèche rouge).

Aux températures 1400-1450°C, la carbothermie s'accroît et ronge énergiquement le matériau à tel point que la porosité se généralise et s'interconnecte (Figure IV.12-a). Le matériau devient significativement poreux. Cependant, dans des pores où la pression carbonique est importante, on observe des amas vitreux en cours de métamorphose (Figure IV.12-b, c). La micrographie montre une masse vitreuse qui se désagrège et tend à se déchiqeter. Cette métamorphose apparaît sous forme de lobes qui prennent naissance à partir de la phase vitreuse même après une durée de 2 heures à 1450°C. Ces amas de phases vitreuses sont localisés particulièrement dans les pores. Des micrographies analogues ont montré une microstructure semblable après 6 heures de frittage à 1400°C. Malheureusement, aucune trace de carbure de silicium n'a été

obtenue. Ceci confirme les résultats donnés par diffraction de rayons X (Figure IV.8-9). Ces formes de lobes ne peuvent être que des plaquettes qui se développeront en carbures de silicium. En d'autre terme, ces lobes forment une phase de nucléation des plaquettes de carbure de silicium qui n'ont pas atteint l'état cristallin stable.

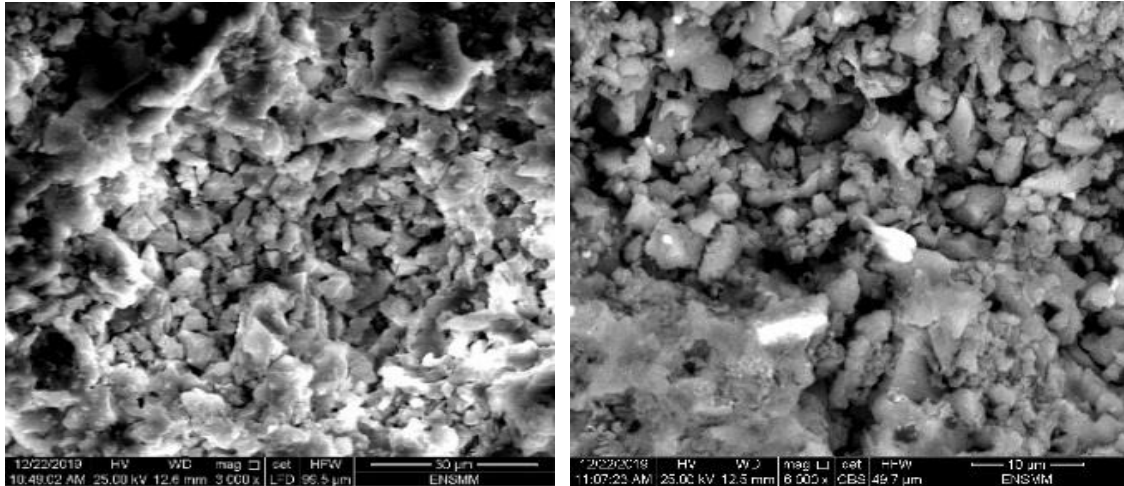


Figure IV.10 : Micrographies électroniques des échantillons de mélange CCK fritté à 1000°C pendant 2heures

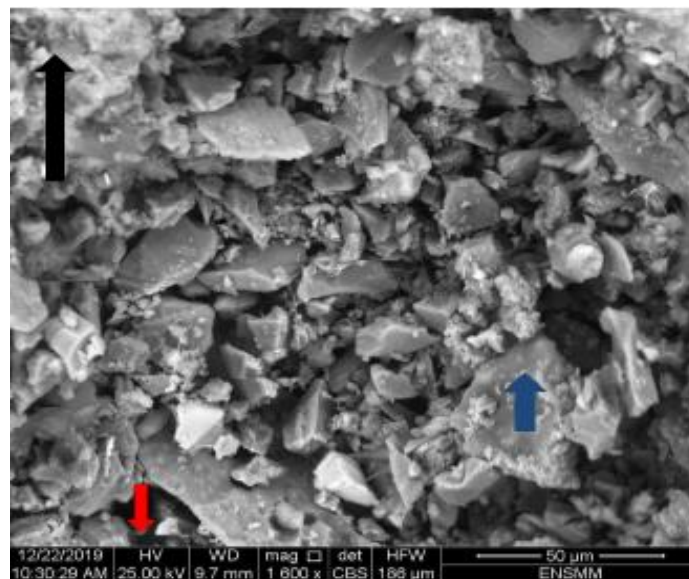


Figure IV.11 : Micrographies électroniques des échantillons de mélange CCK fritté à 1300°C pendant 2 heures

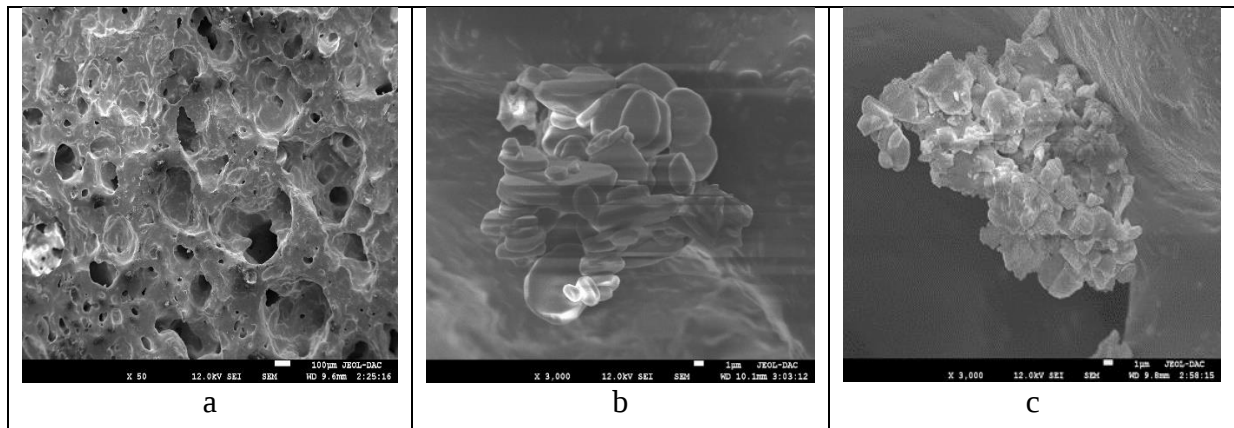


Figure IV.12 : Micrographies électroniques des échantillons de mélange CCK fritté 2h à 1450°C

La figure IV.13 correspondant aux échantillons CCK frittés pendant deux heures à 1500°C montre clairement des fibres émergentes des masses de la phase vitreuse observées à la figure IV.13-a, b. Ces fibres émergent dans des directions aléatoires de la masse vitreuse et grossissent suivant des orientations préférentielles (Figure IV.13-a, b). Le grossissement de ces fibres s'effectue par coalescence de plaquettes formées au préalable (Figure IV.13-b). Ces plaquettes peuvent être distinguées à la figure IV.13-b avec un début d'assemblage.

Après consommation de la masse de silice, on obtient des fibres de carbure de silicium formées effectivement par une coalescence préférentiellement orientée des plaquettes (Figure IV.13-c). Ces fibres atteignent des tailles allant jusqu'à 8µm de diamètre et 40µm de longueur. Concernant les séquences de formation du carbure de silicium, nous pouvons avancer le scénario suivant.

Quand la pression carbonique dans le pore, les particules de carbone diffusent dans la phase vitreuse en bain liquide (visqueux). Alors, la masse vitreuse se désagrège progressivement avec formation de lobes qui se détachent de cette masse. Au fur et à mesure que le carbone diffuse dans les lobes formés, la teneur de carbone tend vers une composition équiatomique entre le carbone et le silicium réduit continuellement. A un certain moment, le réseau SiC se cristallise définitive, ces lobes prennent des formes de plaquettes qui vont s'assembler pour construire la fibre de carbure de silicium. La morphologie des fibres formées de carbure de silicium montre clairement qu'elles sont formées par une coalescence (assemblage) de plaquettes précédemment formées (Figure IV.13-c).

Donc, la réaction s'effectue à l'interface de la particule de carbone et la silice liquide. Par conséquent, la vitesse de la réaction est conditionnée par un mécanisme solide vapeur ou solide

liquide entre le carbone avec l'un des composants siliceux : SiO_2 , SiO ou Si catalysée par un élément fondant tels que le potassium, le fer ou le sodium. Ce résultat est cohérent avec les travaux de différents auteurs où différents mécanismes de grossissement ont été proposés [Amro 00, Amro 00, Lao 18, Lao 20, Lehm 98, Miao 24, Abol 19, Hao 12, Chen 17, Xin 12]

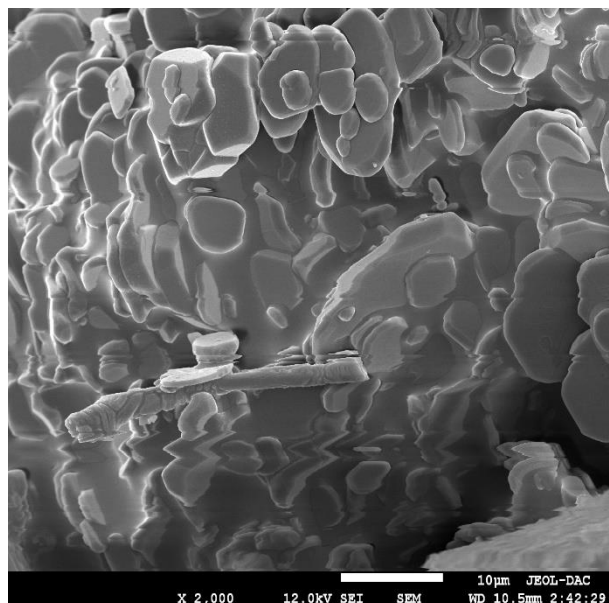
IV.3. Caractérisation mécanique

La figure IV.14 montre la variation de la résistance à la compression en fonction de la température de frittage des deux mélanges CC et CCK. Les deux mélanges présentent deux comportements différents. Le mélange CC présente une résistance constante de l'ordre de 30MPa jusqu'à 1400°C puis chute brusquement au-delà de cette température. Cela est expliqué par la diminution progressive de la silice dans le matériau qui s'évacue sous forme de gaz de monoxyde de silicium SiO . On rappelle que la présence de la silice dans ce type de céramiques joue le rôle consolidant des grains [Koll 08].

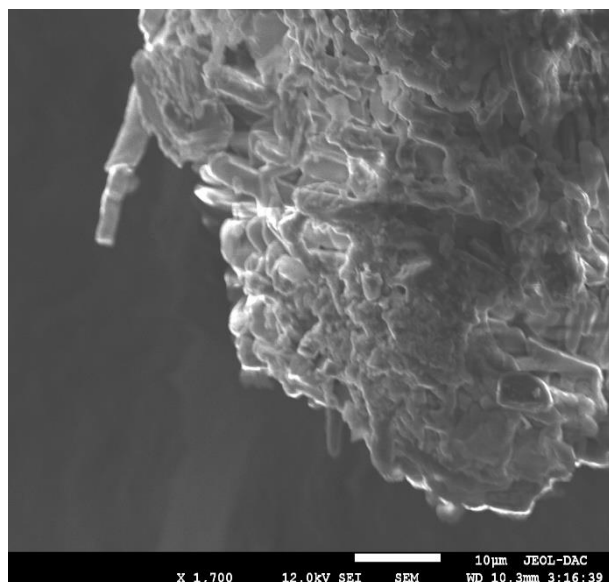
Pour le mélange KCC, la résistance diminue depuis les températures inférieures de frittage jusqu'à 1400°C où elle marque sa valeur minimale 8MPa, puis elle augmente considérablement pour les températures supérieures. La chute de la résistance mécanique des échantillons frittés en dessous de 1400°C est due certainement à la contribution de deux phénomènes. La présence du carbonate de potassium qui joue le rôle de fondant et la réaction de carboréduction de la silice. Cette dernière semble active en présence de la silice fondue et moins active quand la silice demeure solide.

Comparativement parlant, l'évolution de la résistance à la compression des deux mélanges passe par deux stades en fonction de la température de frittage. En dessous de 1400°C, la résistance à la compression reste invariable pour le CC mais chute pour le CCK. Au-dessus de 1400°C, elle chute pour le CC mais augmente pour le CCK.

a -



b -



c -

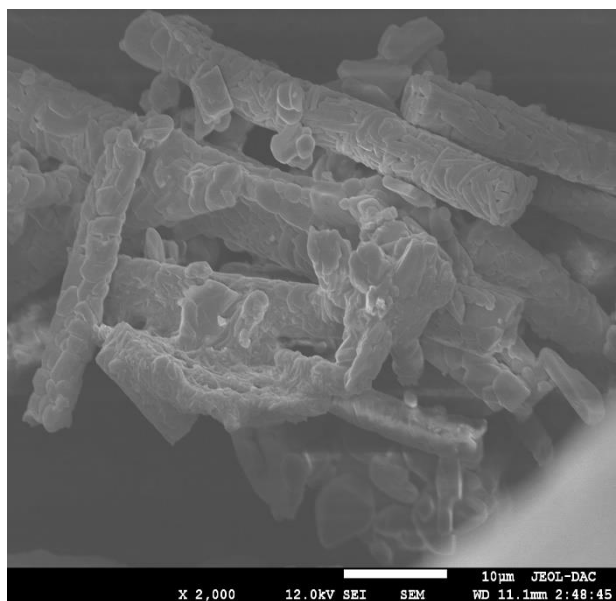


Figure IV.13 : Micrographies électroniques des échantillons de mélange CCK frittés à 1500°C pendant deux heures

Au-dessus de 1400°C, l'augmentation de la résistance mécanique est due à la formation du carbure de silicium sous forme de fibres qui consolident la microstructure poreuse. En d'autre terme, malgré la perte partielle de la silice et ce qu'elle engendre comme porosité, l'apport du carbure de silicium à l'augmentation de la résistance mécanique est prépondérant. Par conséquent, plus la température de frittage augmente, la fraction volumique du carbure de silicium augmente et de même, la résistance croît. Cela est expliqué par l'importance de la formation du carbure de silicium durant la réaction carbothermique. Ce résultat est cohérent avec les observations MEB (Figure IV.13). Le carbure de silicium en forme de fibres formé préférentiellement dans les pores joue le rôle d'armature renforçant la microstructure. Zhang et al [Zhan 19] confirment l'augmentation de la résistance à la flexion avec l'augmentation du carbure de silicium avec l'alumine. Cependant, Lao et al [Lao 21] trouvent la résistance à la flexion diminuer quand la température de frittage augmentent et attribuent cette diminution à la forte porosité. Il faut interpréter ces résultats avec beaucoup de précaution, car à partir de 1450°C, l'activation thermique est tellement importante que la carboréduction induit une forte porosité et une formation significative de carbure de silicium. Le premier phénomène contribue négativement alors que second contribue positivement sur la résistance mécanique. Donc, il faut prévoir la morphologie de la porosité d'une part et la forme du carbure de silicium d'autre part. Dans notre cas, le carbure de silicium ne se présente pas sous forme de whiskers comme l'ont prouvé les autres auteurs [Lao 21, Belb 22, Yuan 24]. La forme whiskers du carbure de silicium, même en quantité importante, n'améliore pas la résistance mécanique.

Dans le présent travail, le carbure de silicium présente une forme de fibre de taille importante (Figure 13-c) suffisante pour augmenter la résistance mécanique.

Enfin, nous devons mettre le point sur la valeur atteinte de la résistance à la compression. Après un frittage de deux heures du mélange CCK à 1500°C, la résistance mécanique passe de 8MPa à 1400°C à 45MPa à 1500°C malgré une densité apparente de 1,5g/cm³, une porosité ouverte de 45% et une perte de masse de 20%.

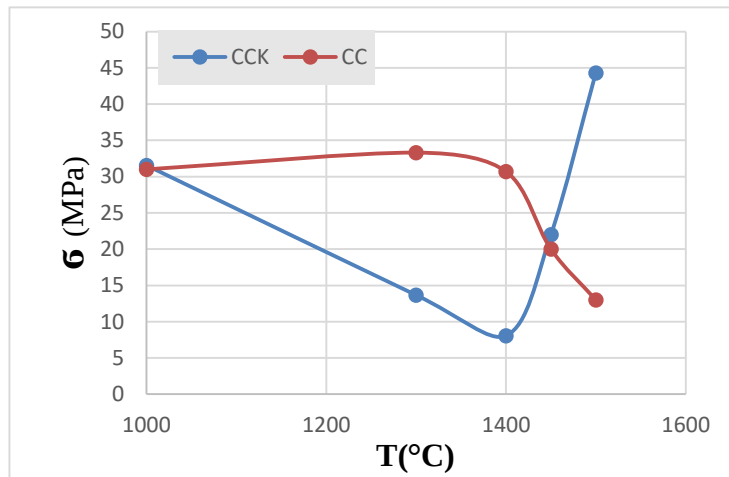


Figure IV.14 : Variation de la résistance à la compression des mélanges CCK et CC en fonction de la température de frittage

Chapitre V :
Effet de la durée de frittage sur la
carbothermie dans le Kaolin

Résumé

L'objectif de ce chapitre réside dans la vérification de la carboréduction aux températures inférieures (1300 – 1400°C) si on prolonge la durée de frittage. Par les mêmes techniques utilisées ci-dessus, nous montrons que la réaction carbothermique ait lieu. Par contre, sa faible activité ne peut conduire à former du carbure de silicium. Donc, elle contribue à ronger le matériau par évacuation des deux monoxydes (SiO et CO) et conduit à la réduction de la résistance mécanique par augmentation de la porosité.

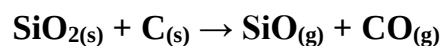
V.1. INTRODUCTION

Nous avons montré au chapitre précédent que le carbure de silicium a été formé par carbothermie dans le kaolin à partir de deux heures à 1450°C comparativement aux travaux de Belbali [Belb 22]. Cette température a été obtenue par ajout de 3% K₂CO₃. Gardant le même objectif, nous essayons d'étudier l'effet de la durée de frittage sur la formation du carbure de silicium à une température inférieure ; 1300 et 1400°C. Donc, nous allons pousser la durée de frittage de 2 à 6 et 10 heures à ces deux températures et suivre l'évolution des caractéristiques physiques (perte de masse, densité apparente ...), microstructurales et mécaniques (résistance à la compression) du mélange CCK. Nous mettons en évidence, le cas échéant, la possibilité de formation de carbure de silicium.

V.2. CARACTERISATION PHYSIQUE

V.2.1. Etude de la perte de masse

La figure V.1 présente la variation de la perte de masse en fonction de la durée de frittage aux températures 1300 et 1400°C. On remarque qu'à 1300°C, la perte de masse est très faible et négligeable. Cette perte de masse est expliquée par la perte de silice et du carbone sous forme de monoxyde de silicium et de monoxyde de carbone selon la réaction suivante :



ne dépasse pas 4% pour une durée de frittage de 10 heures. A 1400°C, la perte de masse est plus significative. Elle varie de 5% pendant deux heures à 8% pendant 10 heures.

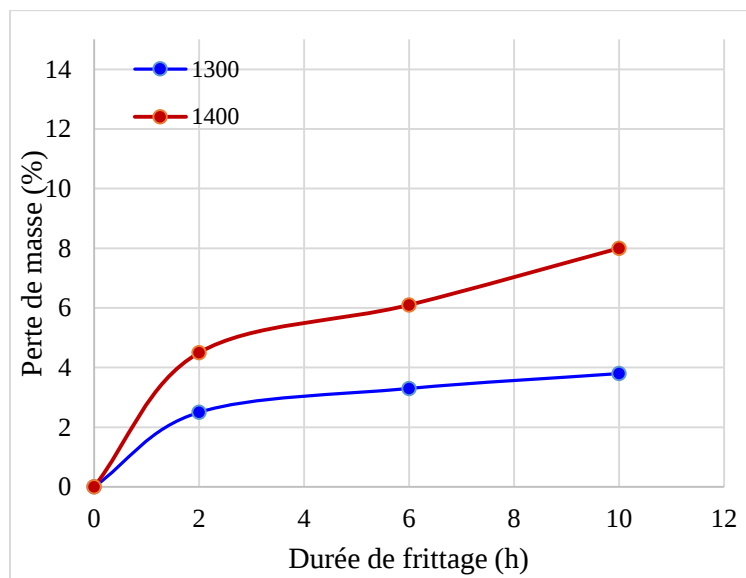
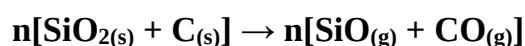


Figure V.1 : Variation de la perte de masse en fonction de la durée du frittage à 1300 et 1400°C du mélange CCK

A ces températures de frittage et après épuisement de l'air de l'enceinte du creuset, le carbone réduit la silice en monoxyde de silicium et forme le monoxyde de carbone qui s'évacuent, tous les deux, sous forme de gaz. Cela prouve la réaction de carboréduction de la silice.

De point de vue quantitatif, nous remarquons que la perte de masse est plus importante à 1400°C qu'à 1300°C. Cette différence est due à l'activation thermique, tels que plus la température de frittage est importante, les molécules mises en jeu sont plus importantes et la quantité de silice réduite par le carbone est supérieure. Elle peut être expliquée aussi par l'élévation de la pression carbonique quand la température augmente. Cette augmentation de perte de masse peut être représentée par la réaction :



où n désigne le nombre de molécules participant à la réaction. Quand la température de frittage augmente, n devient important.

Nous signalons aussi que plus la durée de frittage augmente, la durée de réaction augmente et la quantité de silice réduite est importante. Ceci explique la croissance des courbes entre 2 et 10 heures de maintien (Figure V.1). Nous rappelons qu'une durée de deux heures à 1450°C provoque une perte de masse 10% supérieure à celle de 10 heures à 1400°C (Chapitre IV, section I.1).

V.2.2. Densité apparente et porosité ouverte

La figure V.2 présente la variation de la densité apparente (a) et la porosité ouverte (b) des comprimés CCK en fonction du temps de frittage aux températures 1300 et 1400°C.

D'une manière générale, on remarque que la densité apparente diminue alors que la porosité ouverte croît en fonction de la durée de frittage pour les deux températures. A 1300°C, les deux caractéristiques varient légèrement. Par contre, à 1400°C, elles varient significativement surtout la densité apparente, qui passe de 1,58g/cm³ à 1,3g/cm³ après 10 heures de frittage. Nous remarquons que la cinétique de variation de la densité apparente à 1400°C est plus importante que celle à 1300°C. Cette activation thermique est due à l'activation de la réaction carbothermique. Cette chute de densité est cohérente avec l'augmentation de la perte de masse. Plus la perte de masse est importante le matériau devient moins dense.

Contrairement à la densité apparente, la porosité ouverte croît au fur et à mesure que la durée de maintien et/ou la température augmente (nt). Ces deux caractéristiques varient proportionnellement avec la perte de masse. Les pores deviennent gros et interconnectés.

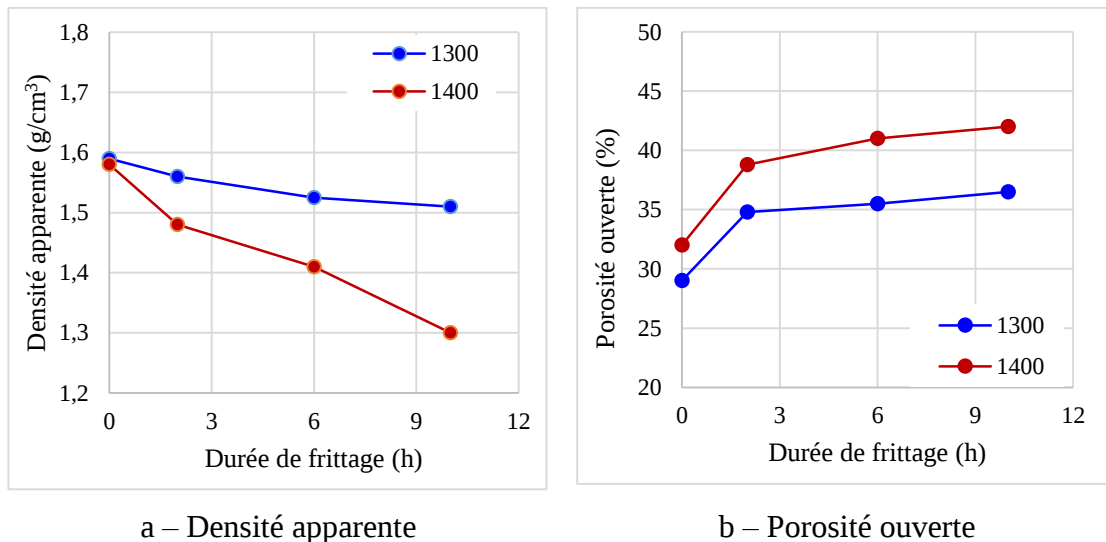


Figure V.2 : Variation de la densité apparente et la porosité ouverte en fonction de la durée de frittage aux températures 1300 et 1400°C

Le mécanisme moteur de ces évolutions réside dans la pression partielle des gaz SiO et CO générant ainsi plus de vides qui favorisent la réduction carbothermique de la silice libre [Chakl 92, Lao 20]. Lao et al [Lao 18] montrent que la porosité ouverte augmente avec l'augmentation de la teneur en silice, tandis que la densité apparente diminue ; en raison de la génération de CO résultant de l'augmentation de la teneur en silice. Or, la disponibilité de la silice résiduelle dans la présente chamotte est une condition favorable à ces changements.

Le deuxième mécanisme contribuant à l'augmentation de la porosité ouverte est le relâchement de la silice à 1400°C facilitant ainsi la réaction carbothermique [Gono 01].

En fin, nous pouvons dire les deux phénomènes contrôlant ces caractéristiques sont la réaction carbothermique et la diffusion entre les différents composés du mélange. Œuvrant d'une manière contradictoire, c'est le premier qui prédomine sur le deuxième. Cette prédominance apparaît mieux à 1400°C.

V.2.3. Etude des retraits diamétral et longitudinal

Les variations de ces retraits sont illustrées sur la figure V.3. La valeur du retrait à l'origine correspond au retrait de 2 heures à 1000°C dû au préfrittage et pris comme référence. Les variations enregistrées à ces deux températures de frittage restent tout de même très faibles à tel point qu'on puisse dire, que le retrait est négligeable comme dans le sens diamétral ou longitudinal. Donc, à part la consolidation des échantillons, la réaction carbothermique a conduit à une distanciation entre les particules qui s'est opposée à tout retrait de matériau. Ce phénomène entrave tout effet de frittage naturel et par conséquent aucun effet tangible sur les retraits. Ce résultat confirme bien les résultats précédents.

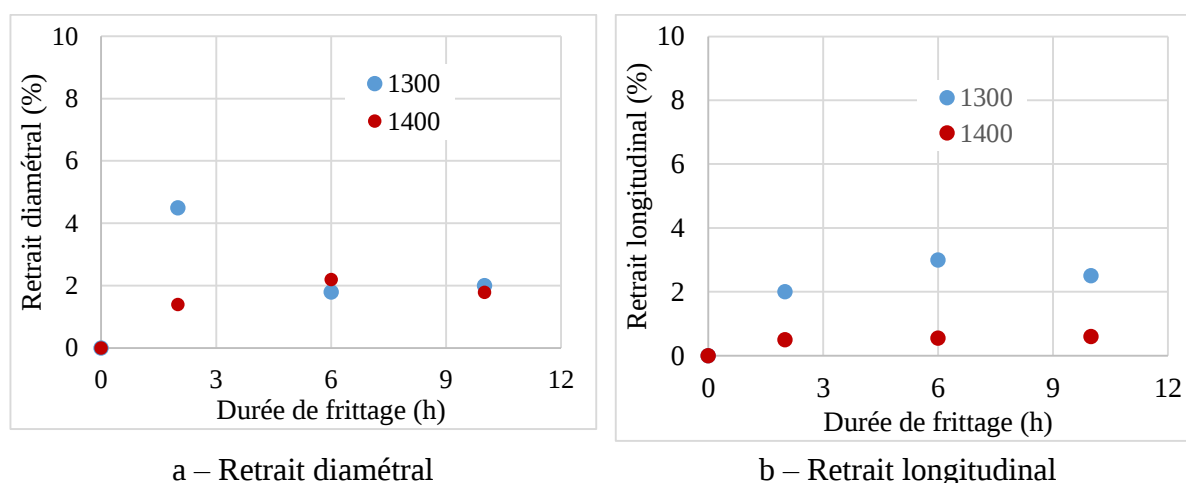


Figure V.3 : Variation du retrait en fonction de la durée de frittage aux températures 1300 et 1400°C

V.3. ETUDE DE LA DECARBONISATION

V.3.1. Remarques générales

Cette étude a été réalisée dans le but d'extraire le carbone actif non réagi des échantillons et qui a précédé les mesures de caractérisation après chaque opération de frittage. Cette opération a été effectuée par une calcination dans un four à moufle à l'air libre pendant 4 heures à une température de 1200°C [Amro 01]. Nous avons présenté dans la figure V.4 l'aspect apparent

des échantillons frittés avant et après décarbonisation. Différentes remarques doivent être retenues à partir de ces micrographies :

- les échantillons frittés, parfaitement sombres, montrent que le carbone est toujours présent et n'a pas été évacué lors du frittage. Ceci prouve le bon confinement des échantillons,
- les échantillons qui ont subi l'opération de décarbonisation présentent un aspect clair, ce qui prouve que la réaction carbothermique n'est pas complète et qu'une partie du carbone a été évacuée.
- Nous montrons aussi que les conditions de décarbonisation sont optimales et les échantillons sont exempts de carbone.
- Pour les échantillons décarbonisés, nous remarquons que la clarté diminue lorsque la durée de frittage augmente. Cela montre que le carbone persiste sous une forme certainement liée à un composé.

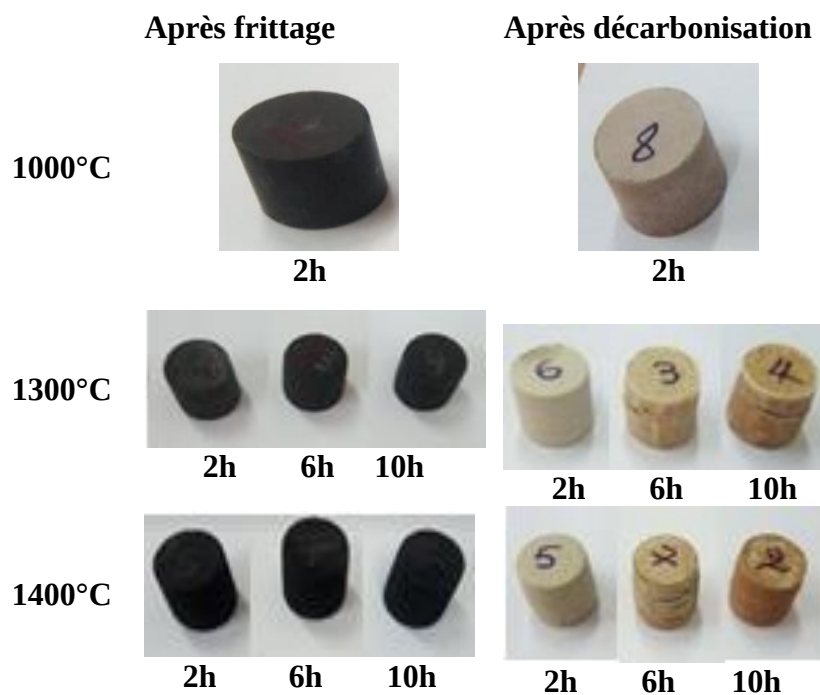


Figure V.4 : Aspect des échantillons frittés avant et après décarbonisation

Nous devons signaler que l'opération de décarbonisation a été effectuée après les mesures de perte de masse.

V.3.2. Effets de la décarbonisation

A titre indicatif, nous présentons l'effet de décarbonisation sur les mesures de la perte de masse et la densité apparente.

La figure V.5 montre la variation de la perte de masse au cours du frittage (histogrammes bleus) et la perte de masse au cours de la décarbonisation (histogrammes rouges). La perte de masse au cours du frittage correspond à la masse d'une molécule de silice et un atome de carbone ($\text{SiO}_2 + \text{C}$) alors que celle au cours de la décarbonisation correspond à la masse de la molécule de monoxyde de carbone seule (CO). Donc, la perte de carbone au cours du frittage est très faible par rapport à celle au cours de la décarbonisation. Ceci explique l'importance des histogrammes rouges de la figure V.5-a. Au cours du frittage à 1400°C , la quantité de carbone évacué est sensiblement importante devant celle évacuée au cours de la décarbonisation. Ce qui rend l'histogramme bleu de 10 heures est comparable à celle de l'histogramme rouge de la même durée (Figure V.5-b).

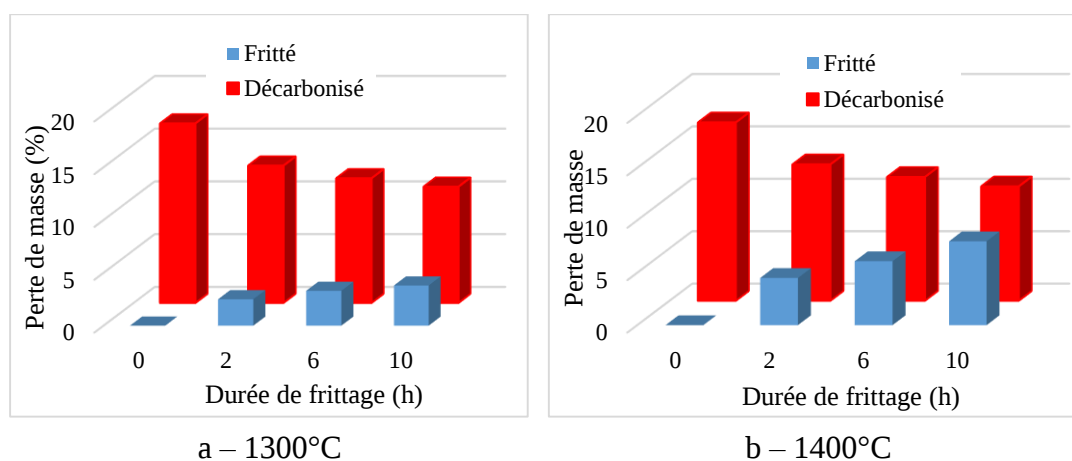


Figure V.5 : Variation de la perte de masse des échantillons frittés et décarbonisés pour les échantillons frittés à 1300 et 1400°C

Pour la mesure de la densité apparente, on remarque d'une manière générale que les valeurs après décarbonisation sont inférieures à celles obtenues après frittage. Ceci va dans le même sens avec la perte de masse. La quantité de carbone évacuée par oxydation au cours de la décarbonisation est beaucoup plus importante qu'au cours du frittage (Figure V.6). L'évacuation du carbone se logeant dans les pores de la chamotte est le responsable de cette chute de densité.

Ces résultats exigent que l'opération de décarbonisation doive précéder les mesures de la densité apparente et la porosité ouverte

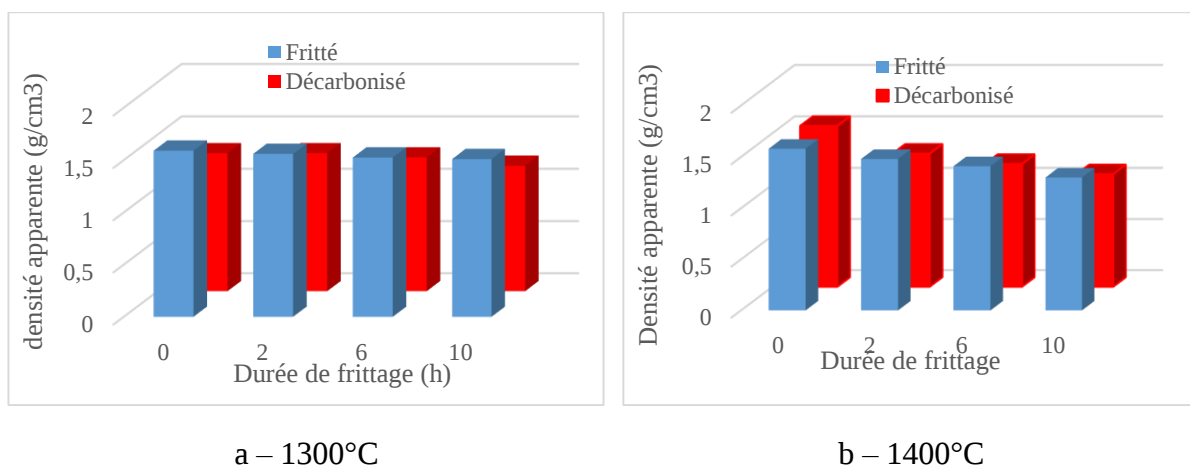


Figure V.6 : Variation de la densité apparente des échantillons frittés et décarbonisés pour les échantillons frittés à 1300 et 1400°C

V.4. ETUDE MICROSTRUCTURALE

V.4.1. Analyse par diffraction des rayons X

La figure V.7 donne les diffractogrammes des différents composés et mélanges après malaxage. Ces diffractogrammes montrent toujours les mêmes composés de la chamotte : la mullite et la cristobalite. L'ajout du carbone actif et 3% K_2CO_3 n'ajoutent rien au diffractogramme de base (chamotte). Cela est dû à la finesse de ces poudres qui s'incrusteront dans les pores de la chamotte après 24 heures de malaxage. Ceci a été discuté dans le chapitre précédent.

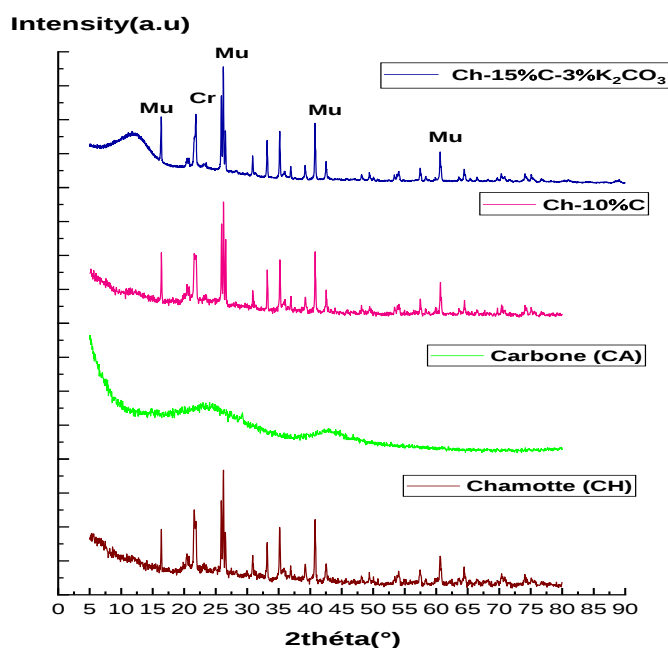


Figure V. 7 : Diffractogramme des rayons X des états initiaux des poudres utilisées

(Mu : mullite, Cr : Cristobalite)

Après frittage à 1300 et 1400°C pendant des durées de 2, 6 et 10 heures du mélange CCK (Chamotte-2%Carbone actif-3%K₂CO₃), nous avons effectué les diffractogrammes de la figure V.8.

Nous remarquons que seuls la mullite et la cristobalite demeurent présents après les différents frittages.

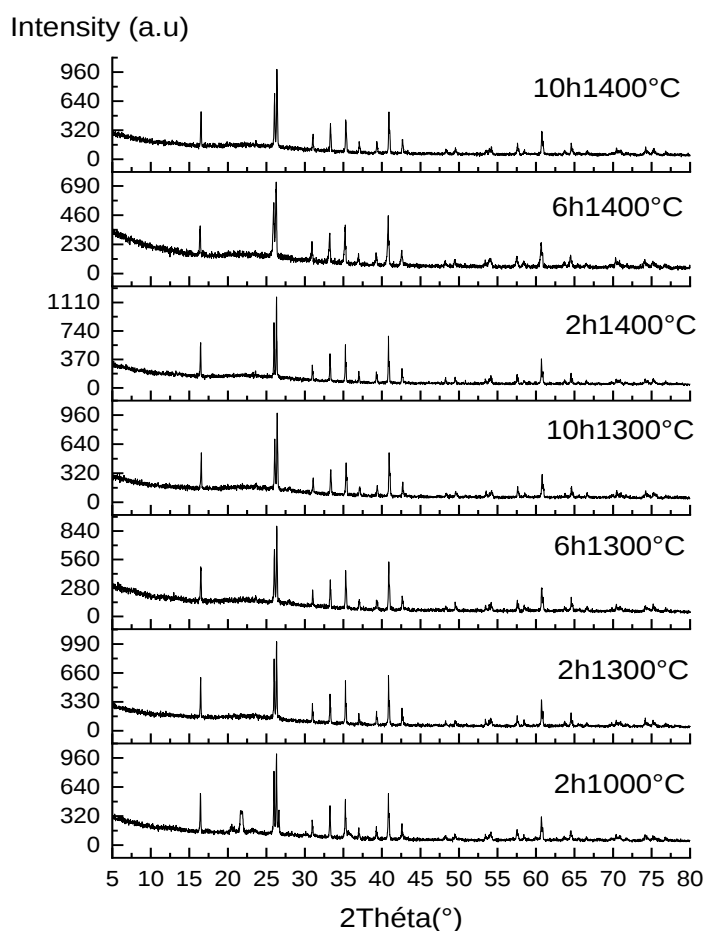
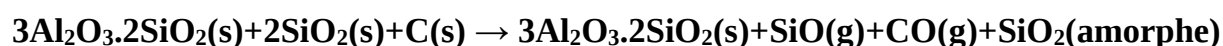


Figure V.8 : Diffractogrammes des rayons X du mélange CCK fritté à 1300°C et 1400°C pendant 2, 6 et 10h (Mu : mullite, Cr : cristobalite).

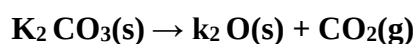
V.4.1.1. Cuisson 1300 °C

Après frittage, la diffraction du mélange CCK, les diffractogrammes ne présentent que les pics de mullite. Les pics de la cristobalite ont complètement disparu avec apparition simultanée d'un halo, indiquant sa transformation en phase amorphe ; qui montre à cette température une amorphisation complète de la cristobalite conformément à la réaction suivante :



Ce résultat correspond avec les mêmes travaux de Yamuna [Yamu 02] qui ont prouvé que la kaolinite en présence de K_2CO_3 comme minéralisant peut agir comme un matériau précurseur de base pour la production de mullite. Li et al [Li 09] ont démontré que le K_2O a été identifié comme la principale composition qui inhibe la formation de cristobalite dans la kaolinite à partir d'une température $T \geq 1250^\circ C$.

Sachant que le K_2CO_3 réagit à haute température selon la réaction suivante :

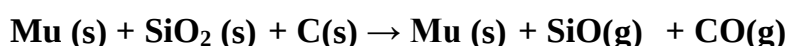


Après un frittage de 6 et 10h, les pics de mullite deviennent fins et intenses, signe de sa transformation en son état stable et sa forme devient grossière. Cette transformation est expliquée par le fait que la mullite rejette toute phase vitreuse et tend vers sa formule stoechiométrique 3/2 [Koll 07, Holm 01, Gono 02].

La disparition des pics de la cristobalite peut être expliquée par sa dissociation en partie par réaction carbothermique.

V.4.1.2. Cuisson à 1400°C

Les réactions évoquées à 1300°C se concrétisent mieux. La transformation de la mullite et la réaction carbothermiques deviennent plus actives. Plus la durée de frittage augmente, la phase vitreuse diminue en quantité par carbothermie et la mullite tend vers la formule stoechiométrique 3/2. La présence du carbonate de potassium active la fonte de la phase vitreuse qui se dissocie facilement avec le carbone. La réaction carbothermique dans ce cas peut s'écrire comme suit :

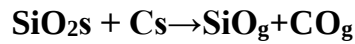


Un examen fin des diffractogrammes ne révèle aucun pic d'une nouvelle phase autre que ceux de la mullite.

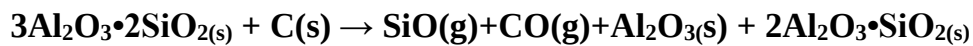
Des auteurs [Chen 00, Brin 59] montrent que la structure cristalline de la cristobalite persiste jusqu'à 1400°C et devient amorphe au-dessus de 1500°C. D'autres études sur le kaolin DD3 [Gono 01, Djan 08] montrent que la cristobalite atteint sa cristallinité optimale à 1350°C. Au-dessus de cette température, elle devient de plus en plus amorphe, l'augmentation de la température de frittage et l'addition de carbone contribuent conjointement à la disparition de la cristobalite à partir de 1400°C. L'atmosphère carbonique joue un rôle accélérateur de la réduction carbothermie de la cristobalite [Pand 99, Amro 01, Xu3 16, Chen 18]. Tandis que d'autres auteurs [Suvo 02, Kool 92, Xu 16] montrent que le carbone actif AC réagit avec la phase

de silice en deux étapes clairement différenciées conduisant à l'élimination de SiO₂ sous forme de SiO(g).

Lors de la première étape, l'AC réduit la cristobalite résiduelle produisant ainsi CO(g) et SiO(g). Cette réaction est fréquemment rencontrée aux interfaces silice-carbone ; elle est illustrée comme suit :



Une fois la silice résiduelle consommée, le CA réduira, dans la deuxième étape, le composant silice de la mullite et libèrera de l'alumine conformément à la réaction ci-dessous.



Ces résultats sont en bonne cohérence avec les travaux de Yamuna [Yamu 02] et Li [Li 09] qui indiquent que le K₂O empêche la formation de la cristobalite et favorise la précipitation de la mullite.

En fin, nous concluons que les effets combinés de la température, le taux de carbone actif et la durée de frittage restent toujours les acteurs principaux de tout changement microstructural.

V.4.2. Observations par MEB

Différentes explorations par microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur divers échantillons frittés à 1300 et 1400°C pendant différentes durées. Dans ce qui suit, nous présentons quelques micrographies prises sur les échantillons.

La figure V.9 montre une micrographie électronique d'un échantillon fritté pendant 2 heures à 1000°C. On observe les particules bien serrées de chamotte de forme aléatoires signe de broyage d'un matériau dur et contenant une phase fragile. On observe aussi que les particules fines entre les particules de chamotte qui ne peuvent être que les particules de K₂O et/ou de carbone.

Dans ces conditions, aucune liaison physico-chimique n'a été formée entre les particules.

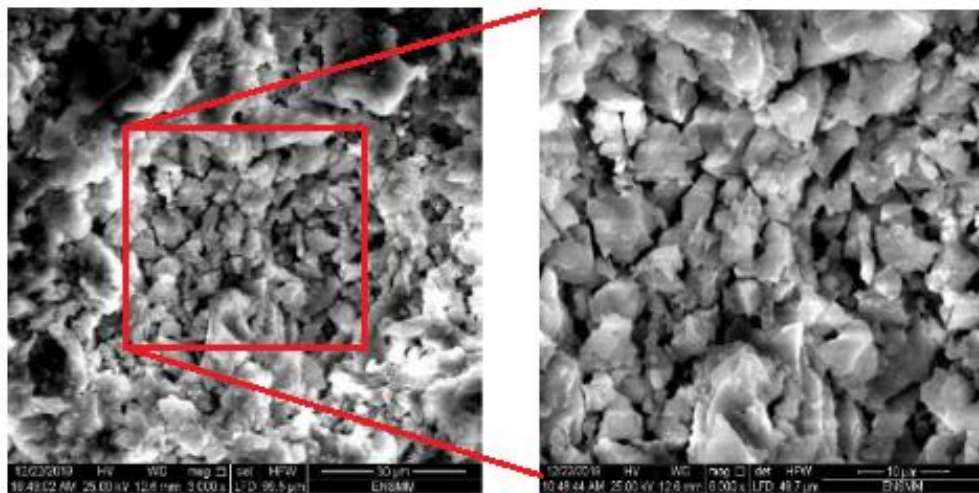
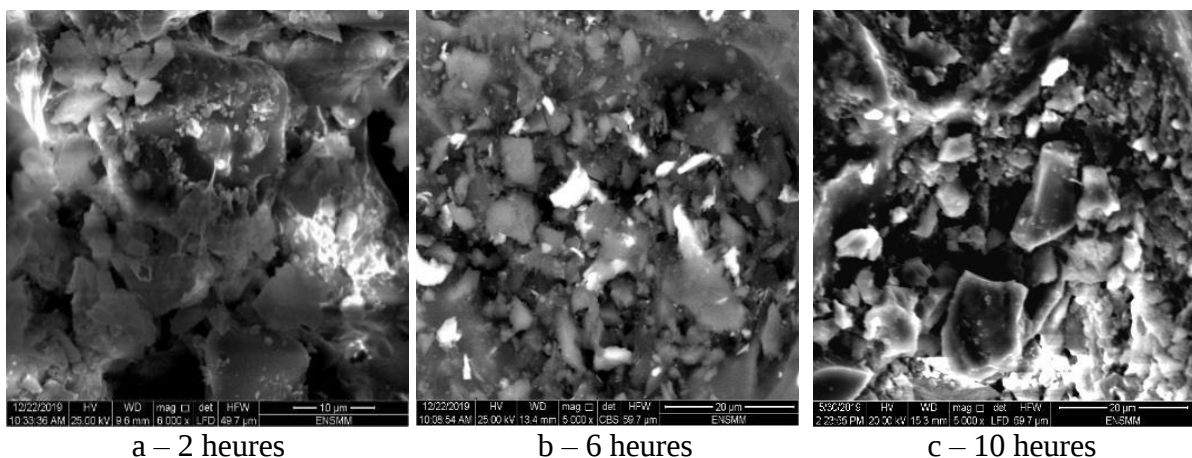
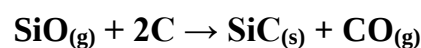


Figure V.9 : Micrographie électronique de l'échantillon fritté 2 heures à 1000°C

Aux températures 1300 et 1400°C, les particules commencent à perdre leurs identités chimiques ou morphologiques, des liaisons physico-chimiques prennent forme (Figures V.10-11). La porosité devient de plus en plus importante à mesure que la durée de frittage augmente. Les fines particules attribuées au carbone ou K₂O persistent toujours prouvant que la réaction carbothermique n'est pas achevée.

Donc, d'après les observations effectuées par microscopie électronique, aucun signe d'apparition de carbure de silicium n'a été signalé. Tout ce qu'on peut dire, c'est que le matériau se ronge intérieurement par dissociation de la phase vitreuse sans amorçage de réaction entre le carbone et le silicium. La réaction carbothermique, responsable de ces phénomènes, n'a pas rassemblé les conditions nécessaires pour former le carbure de silicium SiC. La pression des gaz (SiO et CO) n'ont pas atteint la pression contrôlant la réaction :

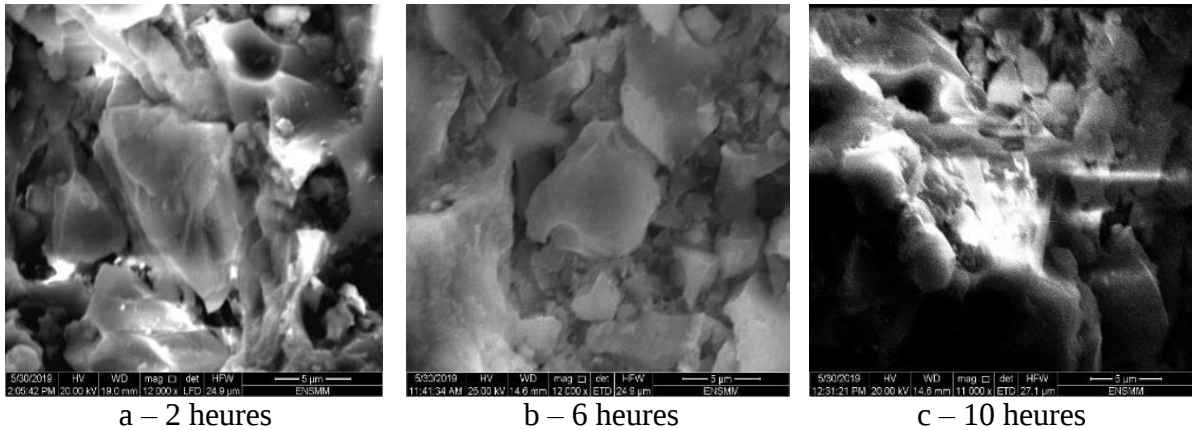


a – 2 heures

b – 6 heures

c – 10 heures

Figure V.10 : Micrographie électronique de l'échantillon fritté à 1300°C pendant différentes durées

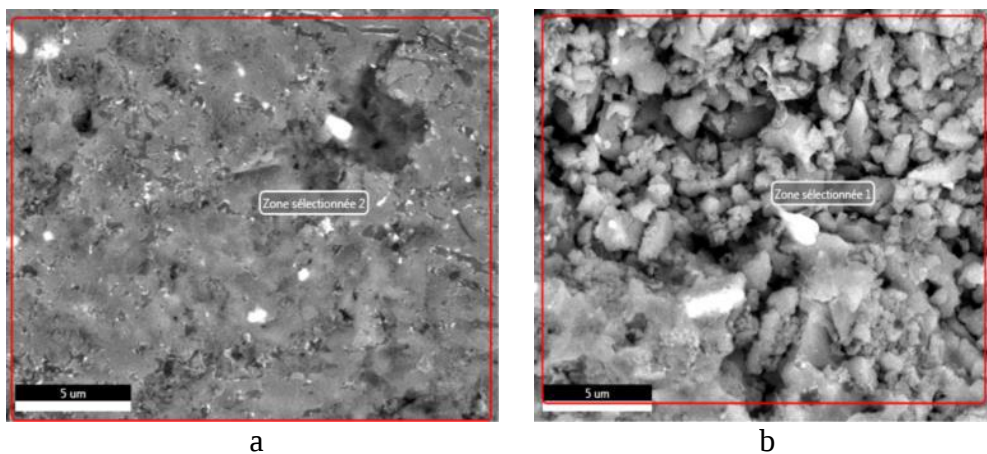


a – 2 heures b – 6 heures c – 10 heures
Figure V.11 : Micrographie électronique de l'échantillon fritté à 1300°C pendant différentes durées

V.4.3. Analyse par EDS

Parallèlement aux observations microscopiques, nous avons effectué des analyses EDS afin de fouiller la microstructure pour la recherche du carbure de silicium.

Partant de la référence (échantillon fritté 2 heures à 1000°C), la figure V.12 montre deux zones analysées et le tableau V.1 donne leurs analyses élémentaires obtenues.



a b
Figure V.12 : Micrographies électronique d'un échantillon fritté deux heures à 1000°C

Tableau V.1 : Composition élémentaire par EDX d'échantillons frittés 2 h à 1000°C

	C	O	Al	Si	K	Mg	Fe	Autres
a	0	48.14	18.54	24.16	1.58	1.45	0	6.13
b	0	53.11	18.23	20.50	1.1	1.55	0	5.49

D'après les compositions obtenues, nous remarquons que les éléments enregistrés correspondent spécialement à la mullite et l'excès du silicium à une phase vitreuse. L'absence

des éléments tels que le fer peuvent entrer dans la composition d'une phase où peuvent substituer les atomes de l'aluminium ou le silicium.

A titre indicatif, nous présentons les zones analysées et leurs tableaux relatifs des échantillons frittés 10 heures à 1300°C et 1400°C. Nous nous sommes contentés de présenter seuls les éléments principaux des phases éventuelles. Des études précédentes, les éléments tels que le fer, le magnésium, le titane peuvent substituer les atomes d'aluminium de la mullite ou entrer dans la composition de la phase vitreuse [Brin 59].

La figure V.13 présente des micrographies d'un échantillon fritté 10 heures à 1300°C et le tableau V.2 donne les compositions élémentaires des zones respectives. A première vue d'œil, nous remarquons les compositions données correspondent à la somme de la composition de la mullite et une phase vitreuse : cas des micrographies b, d, e et f (Figure V.13). Nous avons donné le composé le plus probable à la dernière colonne du tableau V.2.

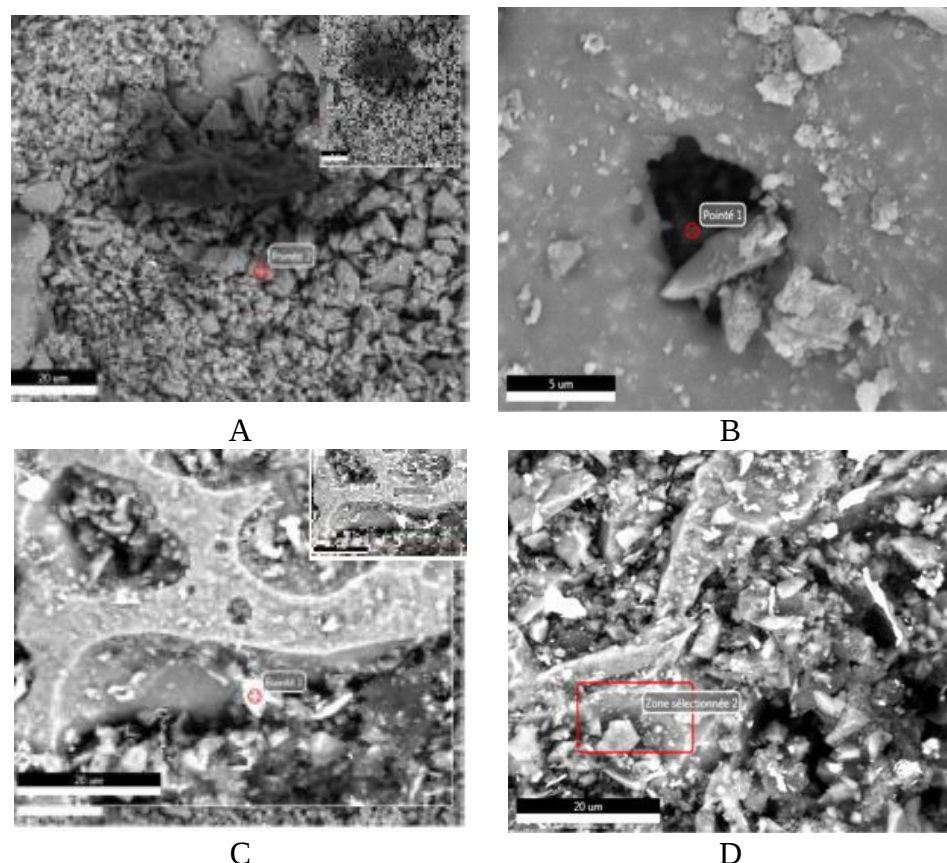


Figure V.13 : Micrographies électroniques de l'échantillon fritté 10 heures à 1300°C

Tableau V.2 : Composition élémentaire par EDX d'échantillons frittés 10 h à 1300°C

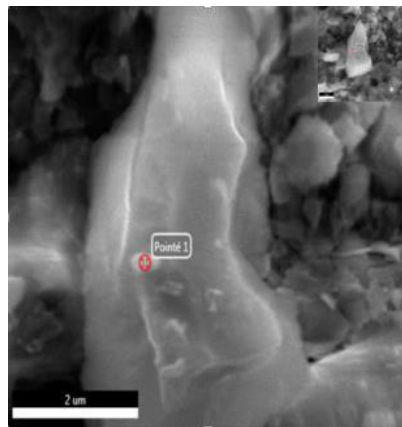
micrographie	C	O	Al	Si	K	Mg	Fe	Autres	résultats
A1	0	49.66	43.58	0	0	0	0	6,76	Al ₂ O ₃

B	17.9	46.90	16.9	9.6	0	0	0	8,7	Mu
C	0	34.22	15.78	11.66	0.81	0	27.33	10.19	Mu +AS
D	0	55,95	19,77	22,20	1,16	0	0,92	0	Mu +AS

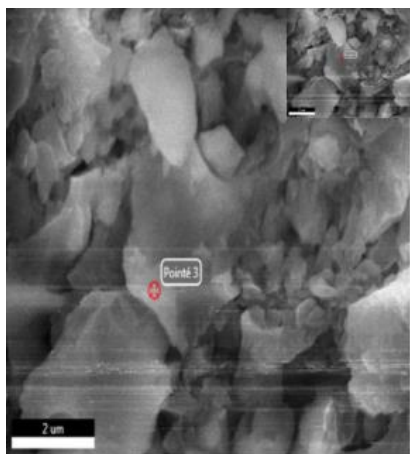
La figure V.14 présente des micrographies électroniques de l'échantillon fritté pendant 10 heures à 1400°C. Le tableau V.3 donne la composition élémentaire des zones analysées par EDS correspondants à la figure V.14.

Les compositions des zones analysées montrent que les composés sont la mullite et une phase vitreuse. Cette composition prouve que la zone est un mélange de mullite et une phase vitreuse qui la surmonte. Dans ces conditions de frittage, l'écoulement de la phase vitreuse est facilité par la présence du fondant de telle sorte qu'il se déploie dans le volume de l'échantillon.

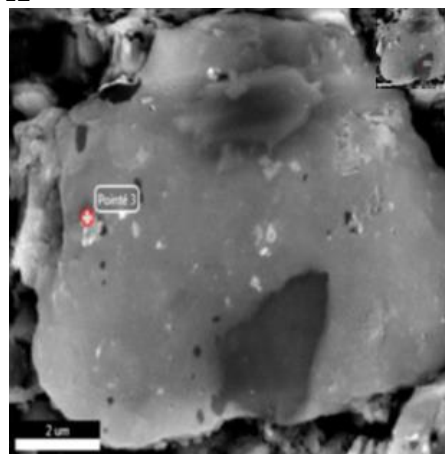
Ceci est en bonne cohérence avec les données de la diffraction des rayons X qui montre la présence de la phase vitreuse dans les différents diffractogrammes.



A1



B1



C1

Figure V.14 : Micrographies électroniques de l'échantillon fritté 10 heures à 1400°C

Tableau V.3 : Composition élémentaire par EDX d'échantillons frittés 10 h à 1400°C

micrographie	C	O	Al	Si	K	Mg	Fe	Autres	résultats
A zone 1	0	56.8	19.1	21.49	1.24	0	0	2.6	Mu + AS
A zone 2	0	52.5	17.7	21.74	1.44	1.13	0	4,83	Mu + As
B zone 1	0	56.24	19.2	20.44	1.88	0	0	0	Mu
B zone 2	0	44	18.65	18.38	2.44	1.5	2.04	5.39	Mu + AS
C zone 1	0	52.47	14.81	11.56	1.96	1.21	0	6.58	Mu + As
C zone 2	83.37	13.34	0	0	0	0	0	0	Xc

Nous devons signaler que la mullite présente au cours de la réaction carbothermique ne soit pas la mullite La bibliographie présente la mullite sous différentes structure cristalline et composition [Li 09].

A titre indicatif, nous avons porté la composition chimique d'une particule de la micrographie f (Figure V.14-f). La composition est formée de 83,37% de carbone et 13,34% d'oxygène. Ce résultat montre que le carbone peut persister dans des zones sans réagir avec son environnement.

L'analyse d EDX d'échantillons du mélange CCK frittés à 1300-1400°C présente les résultats suivants :

- 1– Le changement de rapport Si /Al dans la mullite en fonction de la température de frittage.
- 2– Le changement de rapport de phase amorphe en fonction de la température de frittage.
- 3 – L'apparition d'une substance contenant d'alumine à partir de 10h à 1300°C.
- 4 – Le carbone peut persister sans réagir pour de longues durées, 10h à 1400°C.

V.5. CARACTERISATION MECANIQUE

V.5.1. Comportement mécanique

Tous les essais mécaniques sur les différents échantillons frittés ont montré un comportement fragile. Le comportement mécanique est contrôlé par deux mécanismes contradictoires. Le premier est le redéploiement de la phase vitreuse conduisant à la consolidation du matériau. Le second est la carboréduction de la silice conduisant au rongement du matériau et par conséquent la fragilisation des ponts entre les particules.

Les photos prises des échantillons rompus montrent une rupture fragile (Figures V.15-17). Cette rupture s'amorce par une fissuration le long des éprouvettes, donc parallèle à l'axe de chargement de la contrainte.



Figure V.15 : Ruine de rupture de l'échantillon fritté 2h à 1000°C



2h



6h



10h

Figure V.16 : Ruine de rupture de l'échantillon fritté à 1300°C pendant différentes durées



2h



6h



10h

Figure V.17 : Ruine de rupture de l'échantillon fritté à 1400°C pendant différentes durées

V.5.2. Etude de la durée de frittage

La figure V.18 montre la variation de la résistance à la compression en fonction de la durée de frittage aux deux températures 1300 et 1400°C. La figure montre deux variations inverses pour les deux températures. Le frittage à 1300°C fait augmenter clairement la résistance entre 2 et 6 heures puis légèrement entre 6 et 10 heures. Cette variation est expliquée par le concours des deux phénomènes :

- frittage naturel par redéploiement de la phase vitreuse consolidant du matériau,
- carboréduction de la silice rongant la phase vitreuse et dégradant le matériau.

Au cours du frittage à 1300°C, c'est le premier phénomène qui l'emporte sur le second. La réaction carbothermique n'est pas importante devant le frittage naturel du matériau.

Au cours du frittage à 1400°C, c'est la réaction carbothermique qui s'active et devient dominante sur le frittage naturel. Le matériau se ronge significativement, par perte de masse, malgré l'importance du frittage par redéploiement de la phase vitreuse.

Cette variation est en bonne concordance avec les variations de la densité apparente et la porosité ouverte. Ceci montre la corrélation entre la microstructure (densité apparente et porosité ouverte) et la résistance mécanique évoquée par Lao et al [Lao 21]. Ce résultat est largement discuté en bibliographie.

En fin de cette étude, nous pouvons dire qu'il n'y a aucun mécanisme qui peut influencer la résistance mécanique. Cela montre qu'aucune formation de carbure de silicium conduisant à une amélioration de la résistance mécanique.

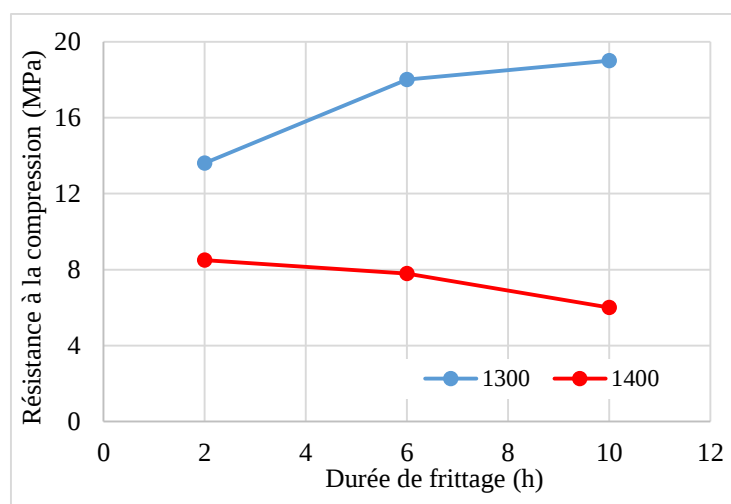


Figure V.18 : Variation de la résistance à la compression en fonction de la durée de frittage aux températures 1300 et 1400°C

CONCLUSION GENERALE

L'amélioration des performances du kaolin en son état natif ou calciné a été le sujet de recherche de plusieurs laboratoires et suscité l'intérêt de plusieurs industries. L'une des études effectuées sur le kaolin calciné (chamotte) vise le contrôle et la maîtrise de la phase vitreuse libre. Le présent travail a pour objectif la conversion de la silice libre en carbure de silicium par sa réaction avec un carbone ajouté. Donc, la mission se résume à la détermination des réactions contribuant à la formation de ce composé. Les techniques de caractérisation utilisées ont contribué à des résultats en bon accord 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 libre en monoxyde de silicium (SiO gaz) puis en silicium atomique libre (ou liquide).
- 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 microscopie électronique à balayage. Ainsi, la température de formation de SiC est largement abaissée par rapport aux travaux précédemment effectués.
- 3 – la formation du carbure de silicium a révélé deux domaines d'apparition. Un domaine allant de 1000°C à 1400°C et un deuxième au-dessus de 1400°C .
- 4 – En dessous de 1400°C , nous avons enregistré une diminution de la densité apparente et augmentation de la porosité ouverte mais aucun signe de carbure de silicium quelque soit la durée de frittage.
- 5 – Au-dessus de 1400°C , deux heures de frittage a permis la formation du carbure de silicium par carboréduction de la silice. Cette réaction s'est manifestée par une perte de masse significative allant jusqu'à 20% de la masse de l'échantillon.
- 6 – Deux phénomènes contradictoires ont contrôlé le frittage du mélange CCK : réaction carbothermique et le frittage naturel causé par un redéploiement de la phase vitreuse activé par l'ajout d'un fondant K_2CO_3 .
- 7 – En dessous de 1400°C , c'est la réaction carbothermique qui prédomine conduisant à une diminution nette de la densité apparente. Par contre, au-dessus de 1400°C , le concours de ces deux phénomènes a conduit à une constance de la densité apparente et la porosité ouverte, malgré la perte de masse enregistrée.

- 7 – La résistance mécanique a marqué des variations très distinctes. Pour une durée de deux heures de frittage, la résistance à la compression diminue dans le domaine de température inférieure à 1400°C puis elle augmente significativement au-dessus de 1400°C. Cette variation est attribuée à la formation de carbure de silicium qui renforce la structure poreuse du matériau.
- 8 – Dans le domaine de température inférieure à 1400°C, la résistance à la compression varie en fonction de la durée de frittage. Elle augmente pour le frittage à 1300°C et diminue pour le frittage à 1400°C. Ceci est expliqué par la dominance du frittage naturel à 1300°C et de la carboréduction à 1400°C.
- 9 – Le carbure de silicium, formé dans le domaine de température supérieure à 1400°C, présente la forme de fibre et non en forme de whiskers comme indiqué dans la bibliographie. Cette forme améliore la résistance à la compression en jouant le rôle de pilier dans les pores. Cette forme est influencée par l'ajout de fondant qui favorise la carboréduction à température inférieure et change le mécanisme de formation. La pression des gaz SiO et CO dans les pores joue un rôle crucial dans cette forme.
- 10 – Cette étude est un travail prometteur dans l'élaboration de céramiques composites de type oxyde-carbure. Un travail qui explore les températures plus hautes ou l'ajout d'autres fondants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Abba 10] M. Abbasi, A. Salahi, M. Mirfendereski, T. Mohammadi, A. Pak, Dimensional analysis of permeation flux for microfiltration of oily waste waters using mullite ceramic membranes, *Desalination* 252 (2010) pp. 113–119
- [Abol 19] B. Abolpour, R. Shamsoddini, Mechanism of reaction of silica and carbon for producing silicon carbide, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* (2019) pp. 1–14
- [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
- [Alip 79] G. Aliprandi, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Editions Septima, Paris (1979) 612p
- [Amoy 19] G. Amoyal, Développement d'un imageur gamma hybride pour les applications de l'industrie nucléaire, *Normandie Université* (2019)
- [Amro 00] A. Amroune, G. Fantozzi, J. Dubois, J.-P. Deloume, B. Durand, R. Halimi, Formation of Al₂O₃-SiC powder from andalusite and carbon, *Materials Science and Engineering A* 290 (2000) pp. 11–15
- [Amro 01] A. Amroune, G. Fantozzi, Synthesis of Al₂O₃-SiC from kyanite precursor, *Journal of Materials Research* 16 (2001) pp. 1609–1613
- [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
- [Bai 10] J. Bai, Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α -Al₂O₃, *Ceramics International* 36 (2010) pp. 673–678
- [Band 92] S. Bandopadhyay, J. Mukherjee, *Ceramics International* 18 (1992) pp. 307–315
- [Banj 10] J. Banjuraizah, H. Mohamad, Z. A. Ahmad, Thermal expansion coefficient and dielectric properties of non-stoichiometric cordierite compositions with excess MgO mole ratio synthesized from mainly kaolin and talc by the glass crystallization method, *Journal of Alloys and Compounds* (2010) pp. 256–260
- [Baro 88] A. Baronnet, *Minéralogie*, Édition Dunod, Collection Géosciences 76 (1988) pp. 11–12
- [Bart 10] S. Barth, M. Haugk, Influence of doping on the solubility and transport properties of nitrogen in silicon carbide, *Journal of Applied Physics* 107(9) (2010) pp. 093511
- [Bass 93] D. C. Basset, G. C. Stangle, K. J. Krakowiak, Study of silicon carbide single crystals grown from the liquid phase, *Journal of Crystal Growth* 126(1-4) (1993) pp. 1270–1274
- [Bech 80] B. C. Bechtold, I. B. Cutler, Reaction of clay and carbon to form and separate Al₂O₃ and SiC, *Journal of the American Ceramic Society* 63(5-6) (1980) pp. 271–275

- [Beirn 89] J. J. Biernacki, G. P. Wotzak, Stoichiometry of the C + SiO₂ reaction, *Journal of the American Ceramic Society* 72(1) (1989) pp. 122–129
- [Belb 21] A. Belbali, Contribution à l'élaboration de carbures à partir de la chamotte de kaolin (2021) , Thèse de doctorat, IOMP, Université F.A. Sétif 1 (2021) 154p
- [Belb 22] A. Belbali, K. Loucif, A. Tamayo, J. Rubio, F. Rubio, Influence of heating temperatures on structure and microstructure of chamotte–carbon composites, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 61(1) (2022) pp. 54–63
- [Bent 85] S. Bentsen , S.Jorgense, K. Wiik, K. Motzfeldt, Reactions between Carbon and the Oxides Mullite and Silica, *Materials Science Monographs Vol. 28A* (1985) pp. 621 – 626
- [Bich 05] C. Bich, Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique (Thèse de Doctorat Université de Lyon) (2005) 178p
- [Bing 05] B. Han, N. Li, Preparation of β -SiC/Al₂O₃ composite from kaolinite gangue by carbothermal reduction, *Ceramics International* 31(2) (2005) pp. 227–231
- [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 06] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Achour, A. Larbot, Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) pp. 1663–1671
- [Brin 59] G. W. Brindley, M. Nakahira, The kaolinite-mullite reaction series: II, metakaolin, *Journal of the American Ceramic Society* 42(7) (1959) pp. 314-318
- [Brin 82] C. J. Brinker, B. D. Kay, G. C. Frye, Sol-gel transition in simple silicates, *Journal of Non-Crystalline Solids* 48(1-2) (1982) pp. 47-64
- [Brin 84] C. J. Brinker, G. W. Sherer, A. J. Hurd, Sol-gel transitions in nonaqueous media, *Journal of Non-Crystalline Solids* 59-60(Part 2) (1984) pp. 401-408
- [Cabr 09] J. Cabrero, Amélioration de la conductivité thermique des composites à matrice céramique pour les réacteurs de 4ème génération, Bordeaux 1 (2009) 243p
- [Cama 12] J. Camassel, S. Contreras, Matériaux semiconducteurs à grand gap : le carbure de silicium (SiC), *Tech. Ing.*, vol. E1990, no V2 (2012)
- [Chai 07] D. Chaira, H. Harzali, M. Trigui, Synthesis and characterization of silicon carbide whiskers from mixtures of silica and carbon black, *Journal of Materials Science* 42(20) (2007) pp. 8473-8481
- [Chak 95] A. Chakri, Elaboration et caractérisation des briques réfractaires de chamotte à partir des matières premières locales, Magister thesis, University of Sétif, Algeria (1995) 95p
- [Chakl 61] A. C. D. Chaklader, A. Roberts, Transformation of quartz to cristobalite, *Journal of the American Ceramic Society* 44 (1961) pp. 35–41

- [Chakl 92] A. C. Chaklader, S. D. Gupta, E. C. Lin, B. Gutowski, Al₂O₃— SiC composites from Aluminosilicate precursors, *Journal of the American Ceramic Society* 75(8) (1992) pp. 2283-2285
- [Chakl 93] A. Chaklader, E. Lin, Synthesis of ceramic-ceramic composite powders from natural mineral resources, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 1(3) (1993) pp. 145-152
- [Chao 02] C. H. Chao, H. Y. Lu, Stress-induced $\beta \rightarrow \alpha$ cristobalite phase transformation in (Na₂O+Al₂O₃)-codoped silica, *Materials Science and Engineering A* 328 (2002) pp. 267–276
- [Char 04] A. S. Charles, *Refractories Handbook*, Marcel Dekker Inc (2004) 517p
- [Charg 18] F. Chargui, M. Hamidouche, H. Belhouchet, Y. Jorand, R. Doufnoune, Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 57(4) (2018) pp. 169-177
- [Chen 00] C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan, Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *Journal of the European Ceramic Society* 20(14-15) (2000) pp. 2519-2525
- [Chen 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
- [Chen 01] C.Y.Chen , W.H.Tuan , The processing of kaolin powder compact , *Ceramics International* 27 (2001) pp .795-800
- [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
- [Chen 17] J. Chen, L. Ding, L. Xin, F. Zeng, J. Chen, Thermochemistry and growth mechanism of SiC nanowires, *Journal of Solid State Chemistry* 253 (2017) pp. 282-286.
- [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.
- [Chian 97] D. Chianghong, Z. Xianpeng, *Journal of the American Ceramic Society* 80(5) (1997) pp. 1274–1276.
- [Chit 69] V. P. Chitanov, Vapor pressure over SiC, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science* 18(6) (1969) pp. 1171-1177.
- [Cho 91] Y. W. Cho, J. A. Charles, Synthesis of nitrogen ceramic powders by carbothermal reduction and nitridation I. Silicon aluminium oxynitride (sialon), *Materials Science and Technology* 7(5) (1991) pp. 399-406
- [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 (2016) pp. 103
- [Deks 07] T. P. Deksnys et al., Synthesizing Al₂O₃/SiC in a microwave oven: A study of process parameters, *Ceramics International* 33(1) (2007) pp. 67-71

- [Djan 08] C. Djangang, A. Elimbi, U. Melo, G. Lecomte, C. Nkoumbou, J. Soro, D. Njopwouo, Sintering of clay–chamotte ceramic composites for refractory bricks, *Ceramics International* 34 (2008) pp. 1207–1213
- [Dong 08] Y. Dong, X. Feng, X. Feng, Y. Ding, X. Liu, G. Meng, Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash, *Journal of Alloys and Compounds* 460 (2008) pp. 599–606
- [Dore 08] R. H. Doremus, J. F. Shackelford, R.H.Doremus , *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing* éd; Springer NewYork (2008) 209p
- [Down 94] R.T. Downs, D.C. Palmer, The pressure behavior of α cristobalite, *American Mineralogist*, V79 (1994) pp. 9-14
- [Dubo 98] J. Dubois, M. Murat, A. Amroune, X. Carbonneau, R. Gardon, T.S.Kannan, High-temperature carboreduction of kaolins of different crystallinity, *Applied Clay Science*, 13(1) (1998) pp .1-12
- [Dutt 03] C.Dutto , *Formation et caractérisation de jonctions P/N dans SiC par implantation ionique et recuit laser* (2003)
- [Ebad 09] T. Ebadzadeh, M. Heidarzadeh-Tari, C.Falamaki, In situ reaction synthesis of Al₂O₃-SiC nanostructure using different carbon sources, *Advances in Applied Ceramics*, 108 (2009) pp. 369-372
- [Esha 10] A. Esharghawi, C. Penot, F. Nardou, Elaboration of porous mullite-based materials via SHS reaction , *Ceramics International*, 36 (2010) pp. 231–239
- [Fant 13] G. Fantozzi, J.C. Niepce, G. Bonnefont, *Les céramiques industrielles : Propriétés, mise en forme et applications*, Dunod (2013) 498 p
- [Frei 01] S. Freimann, S. Rahman, Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite, *J. Eur. Ceram. Soc.* V21 (2001) pp. 2453-2461
- [Fox 02] M.Fox, *Optical Properties of Solids (Vol .3)* Oxford University Press (2010)
- [Gao 02] L. Gao, X.in, H. Kawaoka, T. Sekino, K. Niihara, Microstructure and mechanical properties of SiC–mullite nanocomposite prepared by spark plasma sintering , *Materials Science and Engineering A*, 334(1-2) (2002) pp. 262-266
- [Gono 01] M. Gonon, G. Fantozzi, H. Osmani, M. Hamidouche, M.A. Madjoubi, K. Loucif, N. Bouaouadja, Etude de la transformation de trois nuances de kaolin en fonction de la température , *Silicates industriels* ,11-12(2000),pp .119-124
- [Grid 10] F. Gridi-Bennadji, J. Zimova, J.P. Laval, P. Blanchart, Mullite interaction with bismuth oxide from minerals and sol–gel processes, *Ceramics International*, 36 (2010) pp. 129–134
- [Grid 07] F.Gridi-Bennadji, *Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d’assemblages muscovite – kaolinite*, Thèse de doctorat Université de Limoges (2007) 181p
- [Guan 92] Z.D. Guan, Z.T. Zhang, J.S. Jiao, The thermal properties of inorganic materials, *Physical Properties of Inorganic Materials* (1992) pp.108-167
- [Guin 84] A. Guinier, G. B. Bokij, K. Boll-Dornberger, J. M. Cowley, S. Āurovič, H. Jagodzinski, S. C. Abrahams, *Nomenclature of polytype structures. Report of the*

International Union of Crystallography Ad hoc Committee on the nomenclature of disordered, modulated and polytype structures, *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 40(4) (1984) pp. 399-404

- [Gupt 01] G. S. Gupta, K. P. Vasanth, M. Rudolph, M. Gupta, Heat-transfer model for the Acheson process, *Metallurgical and Materials Transactions A* 32A (2001) pp. 1301-1308
- [Han 05] B. Han, N. Li, Preparation of β -SiC/ Al_2O_3 composite from kaolinite gangue by carbothermal reduction, *Ceramics International* 31(2) (2005) pp. 227-231
- [Hao 12] B. Hao, J. Q. Liu, F. Wang, Kinetic analysis on SiC prepared by carbothermic method, *Advanced Materials* 550–553 (2012) pp. 2745–2748
- [Hass 95] N. A. Hassine, J. G. P. Binner, T. E. Cross, *Journal of Refractories, Metals, and Hard Materials* 13 (1995) pp. 353–358
- [Heur 96] F. Heurtevent, Matériaux multicouches nanoséquencés (PyC/SiC) n: application en tant qu'interphases dans les composites thermostructuraux, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (1996) 227 p
- [Holm 01] J. L. Holm, Kaolinites-mullite transformation in different Al_2O_3 - SiO_2 systems: Thermo-analytical studies, *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) pp. 1362-1365
- [Imai 05] T. Imai, T. Yamamoto, K. Urabe, H. Nakano, M. Ohyanagi, Structural change of fired halloysite of the Democratic and People's Republic of Algeria, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi (Journal of the Ceramic Society of Japan)* 113 (2005) pp. 620-625.
- [Isma 90] M. G. Ismail, H. Tsunatori, Z. Nakai, Preparation of mullite cordierite composite powders by the sol-gel method: Its characteristics and sintering, *Journal of the American Ceramic Society* 73(3) (1990) pp. 537-543
- [Izhe 00] V. Izhevskiy, A. Melnyk, W. Piekarczyk, K. Nakagawa, Edward Goodrich Acheson (1856-1931): In memoriam, *IEEE Industrial Electronics Magazine* 9(2) (2000) pp. 34-39
- [Joyc 93] B. A. Joyce, R. N. Hall, 100 years of research on the electrical conductivity of SiC, *Semiconductor Science and Technology* 8(2) (1993) pp. 255-265
- [Julb 90] A. Julbe, A. Ayral, C. Belin, Gas permeation through silica membranes prepared by chemical vapor deposition, *Journal of Membrane Science* 54(1-2) (1990) pp. 53-64
- [Kim 01] B.G. Kim, S.L. Dong, S.D. Park, Effects of thermal processing on thermal expansion coefficient of a 50 vol% SiCp/Al composite, *Mater. Chem. Phys* 72 (2001) 42-47
- [Kim 05] Y. W. Kim, S. H. Kim, I. H. Song, H.D.Kim , Fabrication of open-cell , microcellular silicon carbide ceramics by carbothermal reduction , *Journal of the American Ceramic Society* 88 (10) (2005) pp. 2949 – 2951 .
- [Kimo 97] T.Kimoto , A.Itoh , H.Matsunami , Step-controlled epitaxial growth of high-quality SiC layers , *Physica Status Solidi (b)* ,202(1)(1997),pp .247-262

- [Kimu 87] I. Kimura, N. Hotta, G. Matsuda, N. Saito, S. Yasukawa, Preparation of SiC-Al₂O₃ composite powder, *Journal of Materials Science Letters*, 6 (1987) pp. 1359-1360
- [King 76] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (Vol. 17), John Wiley and Sons (1976) 1056 p
- [Klei 80] W. Klein, R.A. Palmer, R.F. Davis, Silicon carbide whisker-mediated transformation toughening of brittle matrices, *Journal of the American Ceramic Society*, 63(7-8)(1980) pp. 401-404.
- [Knip 63] W.F. Knippenberg, Growth phenomena in silicon carbide, *Philips Research Reports*, 18(1963) pp. 161-274
- [Koll 07] M. Kolli, M. Hamidouche, G. Fantozzi, J. Chevalier, Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin, *Ceramics International* 33 (2007) pp. 1435–1443
- [Koll 08] M. Kolli, Elaboration et caractérisation thermomécaniques de réfractaires à base de kaolin DD3, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2008) 171 p
- [Kool 92] F. Kooli, F. Bergaya, J. Alcover, Synthesis of silicon oxynitride ceramic powders from smectite clays, *Applied Clay Science* 7 (1992) pp. 303–312
- [Kren 08] W. Krenkel (Ed.), *Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and Their Applications*, John Wiley and Sons (2008)
- [Kuro 87] N. Kuroda, K. Shibahara, W. S. Yoo, S. Nishino, H. Matsunami, Step-controlled VPE growth of SiC single crystals at low temperatures, *19th Conference on Solid State Devices and Materials* (1987) pp. 227-230
- [Kuro 19] E. Kurovics, O. B. Kotova, L. A. Gömze, D. A. Shushkov, G. V. Ignatiev, P. A. Sitnikov, L. N. Gömze, Preparation of particle-reinforced mullite composite ceramic materials using kaolin and IG-017 bio-origin additives, *Építőanyag: Journal of Silicate Based and Composite Materials* 71(4) (2019)
- [Ladu 16] G. Laduye, CVD du carbure de silicium à partir du système SiH_xCl_{4-x}/CyH_z/H₂: étude expérimentale et modélisation, Thèse de doctorat Université de Bordeaux (2016) 368 p
- [Lanf 14] B. Lanfant, Élaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone Thèse doctorat Paris 11(2014) pp. 203.
- [Lao 18] X. Lao, X. Xu, W. Jiang, Effect of silica on in-situ synthesis of nano-SiC whiskers in porous Al₂O₃-SiC composite ceramics by aluminium-assisted carbothermal reduction, *Ceramics International* 44(16) (2018) pp. 20501-20507
- [Lao 17] X. Lao, X. Xu, J. Wu, 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 20] X. Lao, X. Xu, W. Jiang, Effect of SiC nanoparticles on in-situ synthesis of SiC whiskers in corundum–mullite–SiC composites obtained by carboreduction, *Ceramics International* 46(7) (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 Al₂O₃-SiC composites obtained by carbothermal reduction, *Journal of Alloys and Compounds* 854 (2021) pp. 157182–157192
- [Lee 01] W. E. Lee, Y. Iqbal, Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) pp. 2583-2586
- [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
- [Lee 79] J. G. Lee, I.B. Cutler, Sinterable sialon powders by reaction of clay with carbon and nitrogen, *American Ceramic Society Bulletin* ,58(1979),pp .869–871
- [Lehm 98] R.L. Lehman, J.S. Gentry, N.G. Glumac, Thermal stability of potassium carbonate near its melting point, *Thermochimica Acta*, 316 (1) (1998) pp. 1-9
- [Lely 55] J.A.Lely, Preparation of single crystals of SiC and the effect of the kind and amount of impurities on the lattice, *Ber. Dtsch. Ker. Ges*, 32(1955) pp. 229-234
- [Li 16] X. Li, G. Zhang, O. Ostrovski, R. Tronstad, Effect of gas atmosphere on the formation of silicon by the reaction of SiC and SiO₂, *Journal of Materials Science*, 51(2016) pp. 3308-3315
- [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(14) (2009) pp. 2929-2936
- [Lilj 18] L. Lilja, 4H-SiC epitaxy investigating carrier lifetime and substrate off-axis dependence, Linköping University Electronic Press, Linköping (2018). doi: 10.3384/diss.diva-152500
- [Lin 03] Y. J. Lin, C. P. Tsang, The effects of starting precursors on the carbothermal synthesis of SiC powders, *Ceramics International* 29 (2003) pp. 69-75
- [Lin 07] Y. J. Lin, C. M. Chuang, The effects of transition metals on carbothermal synthesis of β -SiC powder, *Ceramics International* 33(5) (2007) pp. 779-784
- [Lui 15] G. Liu, B. R. Tuttle, S. Dhar, Silicon carbide: A unique platform for metal-oxide-semiconductor physics, *Applied Physics Reviews* 2(2) (2015).
- [Mazz 93] D. Mazzoni, E.F. Aglietti, and E. Pereira, β' -sialon preparation from kaolinitic clays. *Applied clay science* 7.5 (1993) pp. 407-420
- [Meun 05] A. Meunier, *Clays*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2005).
- [Miao 24] X. Miao, J. Zhang, B. Yan, Preparation of SiC from carbonaceous vanadium-bearing stone coal via carbothermal reduction method, *Ceramics International* 50 (2024) pp. 395-402
- [Murr 00] H. H. Murray, Traditional and new applications for kaolin and palygorskite: a general overview, *Applied Clay Science* 17 (2000) pp. 207-221
- [Naga 21] R. Nagahata, Y. Mori, Y. Saito, K. Takeuchi, Y. Shimizu, M. Shimizu, R. Benioub, Efficient carbothermal reduction of diatomaceous earth to silicon using microwave heating, *Materials Chemistry and Physics* 257 (2021) pp. 123744

- [Nagh 11] R. Naghizadeh, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, Stability and phase evolution of mullite in reducing atmosphere, *Materials Characterization* 62(5) (2011) pp. 540-544
- [Narc 96] F. J. Narciso-Romero, F. Rodriguez-Reinoso, Synthesis of SiC from rice husks catalyzed by iron, cobalt, or nickel, *Journal of Materials Science* 31(1) (1996) pp. 779-784
- [Nass 00] K. Nassau, The history and gemology of Moissanite: A review, *Gems and Gemology* 36(1) (2000) pp. 52–71
- [Nort 70] F. H. Norton, *Fine ceramics: Technology and applications* (1970) 507 p
- [Pand 00] P. K. Panda, L. Mariappan, T. S. Kannan, Carbothermal reduction of kaolinite under nitrogen atmosphere, *Ceramics International* 26(5) (2000) pp. 455-461.
- [Pand 99] P. K. Panda, L. Mariappan, T. S. Kannan, The effect of various reaction parameters on carbothermal reduction of kaolinite, *Ceramics International* 25(5) (1999) pp. 467-473
- [Pask 96] J.A. Pask, Importance of starting materials on reactions and phase equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, *J. Eur. Ceram. Soc.* V16 (1996) pp. 101-108
- [Pier 96] H. O. Pierson, Carbides of Group IV: Titanium, Zirconium, and Hafnium Carbides, *Handbook of Refractories: Carbides, Nitrides* (1996) pp. 55–80
- [Raju 22] M. Raju, T. Mahata, D. Sarkar, H. S. Maiti, Improvement in the properties of low carbon MgO-C refractories through the addition of graphite-SiC micro-composite, *Journal of the European Ceramic Society* 42(4) (2022) pp. 1804-1814
- [Rams 47] L. S. Ramsdell, Studies on silicon carbide, *American Mineralogist* 32(1-2) (1947) pp. 64-82
- [Raut 04] M. Rautureau , S. Caillère , S. Hénin , *Les argiles* , édition Septima (2004) 204 p
- [Reza 97] H.R. Rezaie, W.M Rainforth, W.E Lee, Mullite evolution in ceramics derived from kaolinite, kaolinite added $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and sol-gel precursors, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 96(1997) pp. 181-187
- [Ring 96] A. Ring , *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis* , Academic Press ,1st Edition , Inc .,(1996), p .961
- [Rode 98] E. Rodeghiero, P. Miele, S. Rizzo, E. Nisini, High-temperature behavior of silicon carbide in oxygen, *Journal of the American Ceramic Society* 81(11) (1998) pp. 2965-2972
- [Rosl 07] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, *Mechanical Behaviour of Engineering Materials*, éd. Springer Berlin (2007) 540 p
- [San 09] O. San, C. Özgür, Investigation of a high stable-cristobalite ceramic powder from $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) pp. 2945–2949
- [Semb 19] S. Sembiring, W. Simanjuntak, R. Situmeang, Structure and microstructure properties of a refractory cordierite prepared from amorphous rice husk silica resulting from periclase introduction, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 54(4) (2019) pp. 721-726

- [Schn 08] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, Structure and properties of mullite—A review, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 329–344
- [Suv 02] S. Suvorov, I. Dolgushev, A. Zabolotskii, Rapid synthesis of finely dispersed sialon powder by carbothermal nitridation of kaolin, *Refractories and Industrial Ceramics* 43 (2002) pp. 113–116.
- [Shur 06] M. S. Shur, S. Rumyantsev, M. E. Levinshtein (EDS.), *SiC Materials and Devices-Volume 1* (Vol. 40), World Scientific (2006)
- [Silv 03] R. F. Silva, Silicon carbide: A unique platform for metal-oxide-semiconductor physics, *Materials Science and Engineering: B* 96(2-3) (2003) pp. 251-261
- [Snea 07] L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, D. A. Petti, Handbook of SiC properties for fuel performance modeling, *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no 1-3 (2007) pp. 329-377
- [Sola 06] E. Ruiz de Sola, F. J. Serrano, F. J. Torres, M. M. Reventós, V. J. Esteve, M. A. Kojdecki, J. M. Amigó, J. Alarcón, An X-ray powder diffraction study of the microstructural evolution on heating 3:2 and 2:1 mullite single-phase gels, *Cryst. Reas. Techn*, V41 (2006) pp. 1036-1044
- [Somi 91] S. Somiya, Y. Inomata, *Silicon carbide ceramics: Fundamental and solid reaction* (Vol. 13), London, UK: Elsevier Applied Science London (1991) pp. 1-288
- [Stra 02] T. Straubinger, F. Hofmann, M. Schörner, M. Rühle, Dislocation structures in 6H-SiC single crystals grown by physical vapor transport, *Journal of Applied Physics* 91(12) (2002) pp. 9551-9558
- [Sury 01] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* 46(1-2) (2001) pp. 1-18
- [Toya 04] T. Toya, Y. Tamura, Y. Kameshima, K. Okada, Preparation and properties of CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and dolomite, *Ceramics International* 30 (2004) pp. 983–989
- [Van 84] F.K. Van Dijen, C.A.M. Siskens, R. Metselaar, Carbothermal production of borosialon in: P. Vincenzini (Ed.), *Science of Ceramics* Vol. 12 (1984) pp. 427–433
- [Visw 03] V. Visbawaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian, Mullitisation behavior of calcined clay-alumina mixtures, *Ceram. Int.*, 29(5) (2003) pp. 561 – 571
- [Visw 04] V. Visbawaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian, Mullite from clay–reactive alumina for insulating substrate application, *Applied Clay Science*, 25(2004),pp .29–35
- [Wahl 61] F.M.Wahl, R.E.Grim, R.B.Graf, Phase Transformations in Silica-Alumina Mixtures as Examined by Continuous X-Ray Diffraction, *The American Mineralogist* Vol .46, Sept-Oct (1961).
- [Wang 03] X. H. Wang, V. D. Krstic, Shock-induced transformation in 6H-SiC, *Journal of Applied Physics* 94(6) (2003) pp. 3856-3860
- [Well 05] P. J. Wellmann, J. M. Rojo, Mechanical properties of silicon carbide whisker-reinforced alumina, *Journal of Materials Science* 40(6) (2005) pp. 1435-1440.

- [Wu 19] H. Wu, B. Ma, X. Ren, Recycling of silicon kerf waste for preparation of porous SiCw/SiC membrane supports by in situ synthesis, *Journal of Applied Ceramic Technology* 06 (2019) pp. 1–9.
- [Wyck 25] R. W. G. Wyckoff, The crystal structure of the high temperature form of cristobalite, *American Journal of Science. Série 5, N° 9* (1925) pp. 448-459
- [Xiao 16] L. Xiao, X. Xu, 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
- [Xin 12] L. Xin, Q. Shi, J. Chen, W. Tang, N. Wang, Y. Liu, Y. Lin, Morphological evolution of one-dimensional SiC nanomaterials controlled by sol–gel carbothermal reduction, *Materials Characterization* 65 (2012) pp. 55-61
- [Xu1 16] X. Xu et al., 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
- [Xu2 16] X. Xu, X. Lao, J. Wu, X. Zhang, Y. Li, 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
- [Yama 88] S. Yamada, S. Kimura, Y. Eiichi, Y. Tanabe, Y. Asami, A discussion of the chemical mixing process for in situ preparation of silicon carbide whiskers in silicon nitride powder, *Journal of Materials Research* 3(3) (1988) pp. 538-544
- [Yamu 02] A. Yamuna, S. Devanarayanan, M. Lalithambika, Phase-Pure Mullite from Kaolinite, *Journal of the American Ceramic Society* 85(6) (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 (2017) pp. 125-130
- [Yu 99] J. Yu, H. Keisuke, Synthesis of Al₂O₃–SiC composite from pyrophyllite and clay and its application in carbon-containing refractories, *Taikabutsu Overseas* 19(2) (1999) pp. 11–17
- [Yuan 24] J. Yuan, K. Wan, Q. Xiao, Y. Liu, Z. Miao, T. Qi, Aluminium-assisted in situ synthesis of bulk SiC nanowhiskers-alumina ceramics using waste coal gangue with high carbon, *Ceramics International* 50 (2024) pp. 30215–30228
- [Zhan 19] M. Zhang, Z. Li, T. Wang, S. Ding, G. Qiu, J. Zhao, Q. Li, High yield synthesis of SiC nanowires and their mechanical performances as the reinforcement candidates in Al₂O₃ ceramic composite, *Journal of Alloys and Compounds* 780 (2019) pp. 690-696

ANNEXE A

CARBOTHERMIE ET FORMATION DE SIALON

La synthèse de SiAlON à partir de kaolinite par le processus de réduction carbothermique et nitruration (CRN) représente une avancée significative dans le domaine des céramiques avancées. La kaolinite, une argile aluminosilicate abondamment disponible, sert de matière première essentielle à cette méthode novatrice. Cette méthode innovante offre une alternative aux procédés conventionnels de fabrication, ouvrant la voie à des applications étendues dans divers secteurs industriels [Tatli 07].

1. Céramique de SiAlON

Les céramiques SiAlON, relevant de la famille $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, se démarquent par leurs propriétés mécaniques exceptionnelles (résistance mécanique élevée). La composition spécifique, exprimée par la formule $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, confère à ces matériaux une stabilité thermique, une résistance à l'oxydation et des performances supérieures par rapport aux céramiques conventionnelles de nitrure de silicium. Appréhender les relations complexes entre la composition et les propriétés des SiAlON revêt une importance pour exploiter pleinement leur potentiel dans diverses applications industrielles [Liu 03], de la production d'outillage à la conception de composants chimiques, en offrant des performances supérieures aux céramiques conventionnelles de nitrure de silicium [Tatli 07].

2. Composition et Propriétés des SiAlON

La composition des céramiques SiAlON, évaluée en fonction de la solubilité de l'aluminium et de l'oxygène dans leur structure cristalline, confère à ces matériaux une stabilité thermique remarquable et une résistance accrue à l'oxydation. Cette relation fondamentale entre composition et propriétés mécaniques constitue un axe central de recherche [Tatli 07, Liu 03].

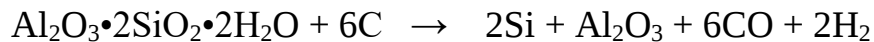
Les propriétés thermiques des SiAlON, notamment la conductivité thermique et la dilatation thermique, sont étroitement liées à leur composition spécifique. Des ajustements précis dans les proportions d'alumine et d'azote permettent de moduler la stabilité structurale, tandis que la gestion du rapport oxygène/azote influe sur les propriétés électriques et optiques de ces céramiques.

Par ailleurs, la présence de phases secondaires, notamment les phases ternaires de SiAlON, peut être finement réglée par des variations dans la composition. Ces phases secondaires exercent une influence directe sur des caractéristiques cruciales telles que la dureté, la ténacité et la résistance à l'usure des SiAlON. Il convient de noter que les travaux de Tatli et al. [Tatli 07] et

Liu et al. [Liu 03] ont apporté des contributions significatives à la compréhension de ces relations composition-propriétés.

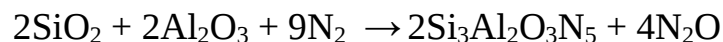
3. Carbothermie et formation de SiAlON

La kaolinite, en tant que source d'alumino-silicates, joue un rôle essentiel dans le processus de carbothermie (CRN). Après calcination, elle subit une réaction avec le carbone, régie par l'équation chimique suivante [Tatl 07, Van 85] :



Cette première étape du processus implique la réduction carbothermique de la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) par du carbone solide. Cette réaction élimine les groupes hydroxyles, produisant du silicium, de l'alumine, du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau en tant que produits [Tatl 07, Van 85].

Ensuite, le produit de la réduction carbothermique réagit avec l'azote lors de la nitridation pour former la phase SiAlON [Liu 03, Van 85] :



Cette réaction conduit à la formation de la phase souhaitée SiAlON ainsi que du dioxyde d'azote (N_2O). Il est important de noter que les réactions réelles peuvent varier en fonction de la température, du débit de gaz et d'autres conditions de traitement [Liu 03, Van 85, Tatl 07].

4. Paramètres de Contrôle de SiAlON par la Méthode Carbothermique

4.1. Matières Premières

La nature spécifique des argiles, notamment des argiles smectites telles que la montmorillonite et l'héctorite, joue un rôle crucial dans le processus de synthèse du SiAlON. Ces argiles possèdent des structures cristallines uniques qui influent sur la disponibilité des éléments nécessaires à la formation du SiAlON. La montmorillonite, par exemple, présente une capacité accrue à favoriser la liaison de l'azote, favorisant ainsi la prédominance de phases de nitrure de silicium. En revanche, l'héctorite peut initier des réactions complexes conduisant à la formation de phases de nitrure de magnésium.

La nature aluminosilicate de la kaolinite joue également un rôle essentiel en fournissant les constituants nécessaires à la synthèse du SiAlON. Des études ont démontré que la kaolinite, en

combinaison avec le carbone, constitue une source efficace pour la production de poudre de β -SiAlON [Liu 03, Tatl 07, Kurt 07, Gilb 98, Vlas 04].

4.2. Agent réducteur (Carbone)

Selon les observations de Lue et al. [Liu 03], la maîtrise précise du taux de carbone dans le mélange réactionnel joue un rôle déterminant. Une quantité modérée de carbone, notamment un excès de 5%, a été identifiée comme bénéfique, favorisant efficacement la réduction de la kaolinite. En revanche, un excès de carbone, par exemple 10%, a été associé à une conversion néfaste du β -SiAlON en carbure de silicium (SiC). Cette constatation souligne l'impératif d'un contrôle minutieux du taux de carbone pour promouvoir la formation souhaitée du β -SiAlON tout en évitant la présence indésirable d'impuretés, en particulier le SiC.

Par ailleurs, Kurt et al. [Kurt 07] soulignent que la réaction de carbothermie est étroitement liée à la disponibilité contrôlée de carbone. La gestion précise de la quantité de carbone est impérative afin d'éviter une surréaction potentiellement conduisant à la formation indésirable de carbure de silicium (SiC). Il convient de noter que la nature du carbone, qu'il soit sous forme de poudre ou de gaz, exerce également une influence significative sur la cinétique globale de la réaction [Kurt 07].

4.3. Effet de la Température

A des températures élevées, la mobilité accrue des ions favorise la formation de SiAlON, en particulier la phase SiAlON- β . Cependant, il est important de noter que des températures excessivement élevées peuvent également entraîner la formation indésirable de phases secondaires, nécessitant une évaluation minutieuse pour définir la plage de température optimale.

Kurt et al. [Kurt 07] ont mis en évidence l'influence directe de la température sur la morphologie et la cristallinité des particules de SiAlON. Dans la plage de température de 1400 à 1475°C, les résultats indiquent que l'augmentation de la température favorise la formation de SiAlON, avec une phase dominante de β -SiAlON dans les échantillons (Tableau II.3). Cela suggère que des températures plus élevées favorisent la réaction de formation de SiAlON [Kurt 07]. Cependant, dans les travaux de Gilbert et al [Gilb 98] sur la synthèse de β -SiAlON à partir de cendres volantes est réalisée à 1500°C, la température semble être une condition optimale pour la carboreduction, aboutissant principalement à la phase β -SiAlON.

L'étude de Vlasova et al [Vlas 04] sur la synthèse de SiAlON à partir de kaolinite mentionne également que la composition chimique des particules SiAlON varie avec la température. En particulier, à des températures plus élevées, il y a une diminution de la teneur en oxygène et une augmentation du silicium (Figure II.7 p.49). Ce qui suggère une influence significative de la température sur la composition des phases formées (Figure A1).

Tableau A1 : Conditions de synthèse et identification des phases résultantes [Gilb 98]

Test no.	T (°C)	Time (h)	Phases
CV1	1400	2	Mu42, β 34, Ao15, Fe9
CV2	1400	4	β 38, Ao22, Mu19, *13, Fe8
CV3	1450	2	β 68, Ao13, Mu13, Fe6
CV4	1500	0.5	β 59, Ao22, *14, Fe5
CV5	1500	1	β 64, X11, Fe11, PA10, Mu4

β : β -SiAlON; Mu: mullite; Ao: alumina; X: X-SiAlON; PA: AlN polytypoid SiAlON; Fe: iron, *: unknown phase.

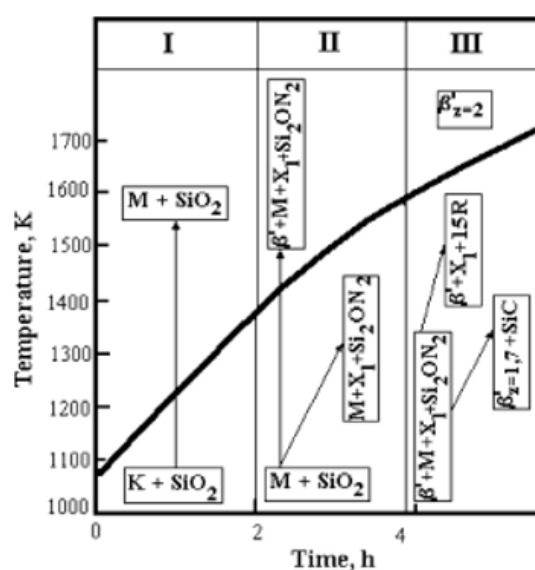


Figure A1 : Formation de phases dans différentes zones de température lors de la synthèse du SiAlON ; k : kaolinite ; M : mullite ; X1. et 15R : SiAlON [Vlas 04]

Liu et al [Liu 03] souligne également l'importance de la température dans la synthèse de β -SiAlON à partir de kaolin. Des températures plus élevées favorisent la formation de SiC, une phase indésirable dans le produit final. Le contrôle précis de la température est donc souligné comme crucial pour obtenir une poudre de β -SiAlON de haute qualité.

Des études ont démontré que l'utilisation de l'énergie micro-ondes permet de synthétiser les espèces désirées à des températures inférieures à celles des voies conventionnelles. Par exemple, pour la réaction de formation de β -SiAlON à partir de matières premières naturelles,

le chauffage par micro-ondes a déclenché un mécanisme de formation de phases différentes impliquant une seule étape rapide [Pann 03].

4.4. Durée de Maintien

Liu et al [Liu 03] constatent que la réaction est sensiblement achevée lorsque la température est maintenue à 1450°C pendant 6 heures. En prolongeant la durée de maintien, la proportion de β -SiAlON dans le produit final augmente de manière significative. Cela suggère que le temps de réaction est critique pour obtenir une conversion maximale de la kaolinite en β -SiAlON. De plus, la durée de maintien semble influencer la valeur z du β -SiAlON, un paramètre structural important, avec une augmentation de la durée de maintien conduisant à une valeur z plus élevée, ce qui pourrait indiquer une incorporation plus importante d'alumine dans la structure.

4.5. Débit de Gaz

Une gestion optimale du débit de gaz est essentielle pour maintenir une atmosphère contrôlée, comme souligné par Kurt et al. [Kurt 07]. Leur étude approfondie a examiné spécifiquement l'impact du débit de gaz, en utilisant de l'azote (N_2), sur la formation de la phase β -SiAlON

Les résultats de leur recherche ont démontré que l'augmentation du débit de N_2 de 1000 à 1800 ml/min avait un effet significatif sur le processus de carbothermie. Notamment, cette modification a permis d'obtenir une phase β -SiAlON de haute qualité même à des températures plus basses, soit 1400°C. Cette observation indique clairement que la modulation précise du flux de gaz peut jouer un rôle déterminant dans l'optimisation du processus de carbothermie pour la production de β -SiAlON [Kurt 07]. Cela garantit une distribution uniforme des réactifs et favorise la formation homogène de SiAlON. Des variations dans le débit de gaz peuvent provoquer des gradients de concentration indésirables, impactant ainsi la qualité et la reproductibilité du produit final (Figure A2-A3).

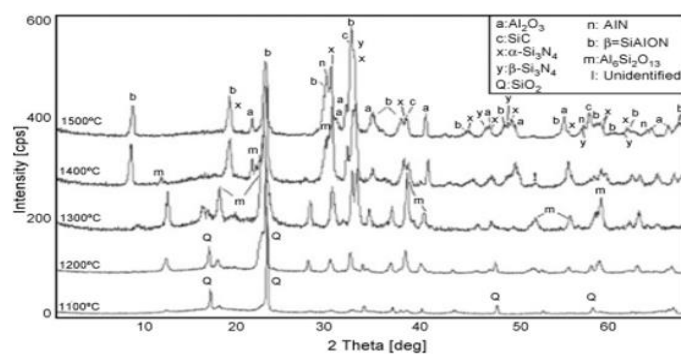


Figure A2 : DRX des échantillons après CRN à différentes températures : 1100-1500°C, Débit N_2 : 1800 ml/min, durée : 4h, vitesse de chauffage/refroidissement : 300°C/h [Kurt 07]

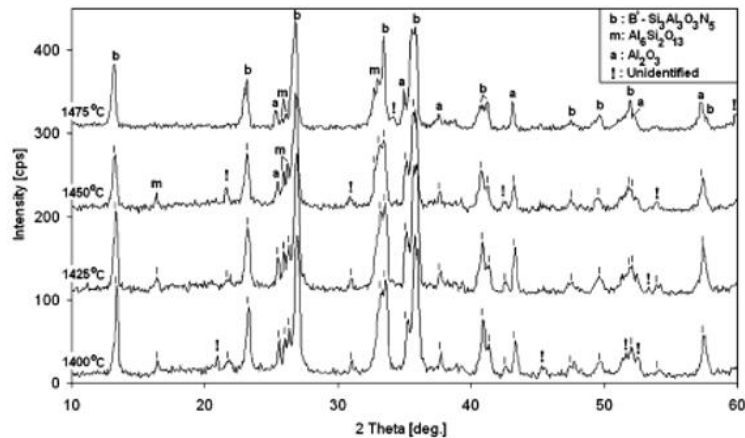


Figure A3 : DRX des échantillons après CRN à différentes températures : 1400-1450°C, Débit N₂ : 1000 ml/min, durée : 4, vitesse de chauffage/refroidissement : 300°C/h [Kurt 07]

4.6. Effet des Ajouts

L'introduction de fer déclenche la formation spécifique de siliciures de fer, notamment Fe₅Si₃ et Fe₃Si, par le biais de la réduction carbothermique. Cette contribution de fer se révèle essentielle dans le processus de synthèse. La concentration de fer exerce une influence notable sur la poudre de SiAlON, avec des variations dépendantes des paramètres de synthèse tels que la température et le temps (Figure A4). Des concentrations élevées de fer peuvent conduire à des transformations indésirables des siliciures de fer les plus élevés [Vlas 04].

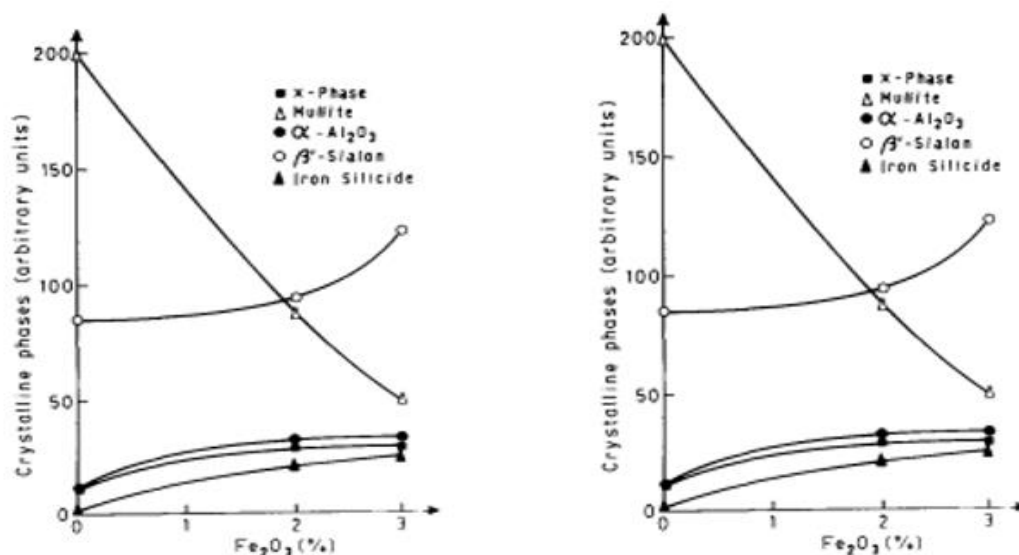


Figure A4 : Variation des phases dans le kaolin en fonction de la teneur en Fe₂O₃
T=1410°C, t=190min, V_{N2}=5 cc/s) [Mazz 93]

Le SiC joue un rôle clé en favorisant la réduction carbothermique et en facilitant la formation de SiAlON, avec une efficacité accrue dans la création de SiAlON de type wurtzite. L'ajout minutieux de SiC favorise l'obtention de SiAlON monophasé avec une valeur de z égale à 2, soulignant l'importance de la quantité optimale de SiC [Vlas 04].

5. Caractérisation de la Morphologie des Produits

L'analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) à une température de 1475 °C révèle une morphologie complexe des produits obtenus. La présence de particules fines, de cristaux en forme d'aiguilles, ainsi que de fibres épaisses suggère une diversité structurale significative dans les échantillons synthétisés par réduction carbothérmiq (Figure A5).

Cette diversité morphologique ouvre des opportunités prometteuses pour le développement de composites céramiques résistantes. Les particules fines peuvent contribuer à améliorer la compacité et les propriétés mécaniques, tandis que les cristaux en aiguilles et les fibres épaisses offrent des possibilités d'optimisation des propriétés structurales et de la résistance à la rupture des composites obtenus [Tatl 07, Van 85].

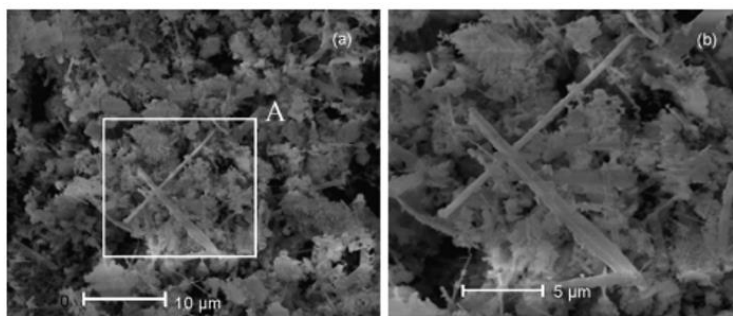


Figure A5 : Micrographies MEB d'un échantillon à 1475°C $t= 4h$, débit $N_2 = 1000$ ml/min [Kurt 07].

ملخص

إن تكوين كربيد السيليكون من الكاولين له أهمية كبيرة بسبب خصائصه. لكن هذا التكوين يتطلب درجة حرارة تليد عالية. تهدف الدراسة الحالية إلى خفض هذه الدرجة من الحرارة عن طريق إضافة مذيب K_2CO_3 إلى خليط الشاموت مع الكربون المنشط بنسبة 15 %. تم استخدام العديد من التقنيات بما في ذلك DRX و SEM والمقاومة الميكانيكية وتم وضع بروتوكول تجريبي. لقد أثبتنا تكوين كربايد السيليكون عن طريق تفاعل الكربوحراري، وحددنا الآليات التي تتحكم في تليد الخليط وخفض درجة حرارة تكوين SiC. لقد سلطنا الضوء على العلاقة بين الحالة المجهرية والبنية والسلوك الميكانيكي للمادة المنتجة. كما تمت مناقشة تأثير التركيب ودرجة الحرارة ووقت التليد.

العنوان : تأثير الإضافات على إنتاج خزف الشاموت مع الكربون
الكلمات المفتاحية : الكربوحراري ، الكاولان ، الموليت ، كربايد السيليكون ، التليد

Abstract

The formation of silicon carbide from kaolin is of great interest due to its properties. However, this formation requires a high sintering temperature. The present study aims to reduce this temperature by adding a K_2CO_3 flux to the 15% activated carbon chamotte mixture. Several techniques were used including DRX, SEM, mechanical resistance and an experimental protocol was established. We proved the formation of silicon carbide by carbothermic reaction, determined the mechanisms that control the sintering of the mixture and reduced the SiC formation temperature. We highlighted the correlation between the microstructure and the mechanical behavior of the material produced. The effect of the composition, temperature and sintering time were discussed.

Title : **Additive effects on the production of carbon chamotte ceramics**

Keywords : Carbothermy, Kaolin, Mullite, Silicon Carbide, Sintring

Résumé

La formation de carbure de silicium à partir du kaolin revêt un grand intérêt du fait de ses propriétés. Cependant, cette formation nécessite une haute température de frittage. La présente étude vise à diminuer cette température par ajout d'un fondant K_2CO_3 au mélange chamotte 15% carbone actif. Différentes techniques ont été utilisées entre autres DRX, MEB, résistance mécanique ainsi qu'un protocole expérimental a été établi. Nous avons prouvé la formation du carbure de silicium par réaction carbothermique, déterminé les mécanismes qui contrôlent le frittage du mélange et diminuer la température de formation du SiC. Nous avons mis en évidence la corrélation entre la microstructure et le comportement mécanique du matériau élaboré. L'effet de la composition, la température et la durée de frittage ont été discutées.

Intitulé : **Effets des éléments d'ajout sur l'élaboration de céramique chamotte carbone**

Mots clé : Carbothermie, Kaolin, Mullite, Carbure de silicium, Frittage

