



HAL
open science

Etude des transformations microstructurales de mélanges argile/biomasse lors de la cuisson et relations avec les propriétés mécaniques et thermiques

Pierre-Marie Nigay

► **To cite this version:**

Pierre-Marie Nigay. Etude des transformations microstructurales de mélanges argile/biomasse lors de la cuisson et relations avec les propriétés mécaniques et thermiques. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2015. Français. NNT : 2015EMAC0001 . tel-01464117

HAL Id: tel-01464117

<https://theses.hal.science/tel-01464117>

Submitted on 10 Feb 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ FÉDÉRALE DE TOULOUSE MIDI-PYRÉNÉES

Délivré par :

École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux conjointement avec l'INP Toulouse

Présentée le 9/04/2015 par :

Pierre-Marie NIGAY

**Étude des transformations microstructurales de mélanges
argile/biomasse lors de la cuisson et relations avec
les propriétés mécaniques et thermiques**

JURY

M^{me} Agnès SMITH	Professeur, ENSCI Limoges	Présidente
M. Jacques POIRIER	Professeur, Polytech'Orléans	Rapporteur
M. Xavier PY	Professeur, Université de Perpignan	Rapporteur
M. Ange NZIHOU	Professeur, Mines Albi-Carmaux	Directeur
M. Thierry CUTARD	Professeur, Mines Albi-Carmaux	Co-directeur
M. Eric WEILAND	Docteur, Entreprise TERREAL	Examineur
M. Jean-Ch. CADOT	Ingénieur, Entreprise TERREAL	Membre Invité

École doctorale et spécialité :

MEGEP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unité de Recherche :

ICAA (FRE CNRS 3687) & RAPSODEE (UMR CNRS 5302)

École des Mines d'Albi-Carmaux

Directeur(s) de Thèse :

MM. Thierry CUTARD & Ange NZIHOU

Rapporteurs :

MM. Jacques POIRIER & Xavier PY

Remerciements

J'aimerais remercier après ces trois années de thèse à l'Ecole des Mines d'Albi les personnes ayant pu contribuer au lancement tout comme au bon déroulement des travaux. Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Messieurs Ange Nzihou et Thierry Cutard pour m'avoir accueilli au laboratoire RAPSODEE et à l'Institut Clément Ader, en tant que directeurs de centres, avant de m'accorder une grande confiance en tant que directeurs de thèse. Je les remercie en cette occasion de leur disponibilité, de leur sympathie et pour toutes les connaissances qu'ils ont su me transmettre au fil du temps. Mes remerciements s'adressent également au groupe TERREAL ayant financé ces travaux et aux membres en particulier du centre de recherche et développement de Castelnau-dary. Je tiens à remercier Monsieur Eric Weiland, directeur technique et acteur à part entière du projet, mon encadrant à part tout court en la personne de Jean-Christophe Cadot, les ingénieurs ayant pu contribuer à l'étude et tous les autres avec qui j'ai eu grand plaisir à travailler.

Mes remerciements s'adressent également aux membres de mon jury de thèse et à Madame Agnès Smith, ayant acceptée d'en être la présidente. Je remercie tout autant Messieurs Jacques Poirier et Xavier Py d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit et prêté attention à mon travail. J'associe à ces remerciements d'autres acteurs de la recherche académique ayant apporté une aide à la préparation de la soutenance, à l'avancée des travaux ou ayant pu me faire preuve d'amabilité. Je remercie entre autres Patricia Arlabosse, Elsa Weiss, Javier Escudero, Jean-Louis Dirion, Olivier Fudym et Patrick Sharrock. Je salue également Gérard Vilarem et Bernard Perrin pour avoir enrichis les débats au cours des pléniers BIOCLAY et m'avoir à leur manière encouragé à affûter mon discours. J'adresse enfin toute ma gratitude aux personnes croisées durant mon modeste parcours et m'ayant aussi permis d'en arriver là. Mes sincères remerciements à ces tuteurs ou encadrants de stage qu'ont été Messieurs Denis Chaumont, Jean Alévêque et Sébastien Royer.

Je tiens encore à remercier le personnel administratif et technique du laboratoire RAPSODEE et de l'Institut Clément Ader en débutant par les techniciens ayant été mis à rude épreuve. Je pense en particulier à Céline Boachon, Denis Marty, Jean-Marie Sabathier ou encore à Christine Rolland et Serge Tovar. Je remercie tout autant les aimables secrétaires qu'ont pu être Anne-Marie Fontes, Chrystel Auriol-Alvares et Valérie Véres. Je profite également de ces remerciements pour féliciter mes stagiaires ou étudiantes en attribuant une mention très bien à Lini Korah et Rababe Sani. Je n'oublie pas de remercier mes collègues et amis ayant rendu ces trois années agréables au laboratoire et en-dehors. J'adresse une pensée amicale à Baptiste Colin, Christophe Charlou, Haroun Sebei et Moussa Dia ainsi qu'à Messieurs Tayibi, Pham Minh et Ramaroson. Je réserve enfin mes dernières lignes à ma famille et mes parents ayant répondu présent en toutes occasions.

Résumé

La valorisation de résidus agricoles, industriels ou urbains se révèle, à mesure des recherches et des avancées, un recours pertinent aux défis s'imposant à l'industrie de la terre cuite et au domaine de l'habitat. L'incorporation de résidus agricoles à travers des produits conventionnels a permis au long de cette étude une économie de ressource argileuse et d'énergie, tout en améliorant les performances mécaniques et thermiques à la base des matériaux de construction.

Des matières végétales ajoutées au mélange argileux de fabrication entraînent une formation de porosité, durant la cuisson des produits, selon la libération d'espaces occupés par les particules, à des températures allant de 200 à 400°C. Les pores en formation adoptent alors les formes et les tailles de particules constitutives, en procurant une maîtrise de la microstructure et des propriétés usuelles de la terre cuite. Les résidus agricoles à fines particules se décomposent au sein de la matrice argileuse et procurent, en réduisant la taille moyenne des pores, une amélioration des performances mécaniques de près de 40%. Les matières végétales à particules fibreuses suscitent en revanche une augmentation de l'anisotropie originelle de la microstructure et une amélioration notable de 40% des performances thermiques.

La combustion de la matière organique assure, en prime, un apport énergétique au procédé de cuisson s'élevant à 35% des besoins en combustible et compensant un coût d'achat éventuel. L'incorporation de matières végétales au sein des produits de terre cuite apparaît comme un succès sur le plan économique, environnemental et technique en raison d'une valorisation matière, entraînant une amélioration des performances usuelles, et d'une valorisation énergétique, accordant une réduction des consommations en gaz et des émissions en dioxyde de carbone.

Mots-clés: Argile, Biomasse, Terre Cuite, Microstructure, Porosité, Mécanique, Thermique, Expérimentation, Modélisation.

Abstract

Waste and biomass valorization appears, on a way of research and advances, as a relevant answer in the challenge offered to the clay bricks industry and housing field. Incorporations of agricultural wastes into clayey ceramic bodies accorded, along those investigations, raw material and energy savings, since improving the mechanical and thermal properties on the basis of every building material.

Biomass incorporations amongst argillaceous mixtures induce a porosity formation through the firing process under a release, on a range of temperatures going from 200 to 400°C, of the material spaces previously filled by the organic particles. The porous cavities assume the sizes as well as shapes of the biomass particles and provide a microstructure control affording a functional properties command. The agricultural wastes including thin particles fade out into the clayey bodies and provide, through a median pore size reduction, an improvement of the mechanical strength up to 40%. Crops residues showing fibrous particles induce on the other hand an increase of microstructure and porous network anisotropy, leading to a tremendous improvement of nearly 40% in the insulation behavior.

The biomass combustion provides a calorific contribution as well, to the industrial process of firing, surrounding 35% of the usual fuel requirements and supplies an eventual cost of agricultural wastes. Biomass incorporation into clayey ceramic appears as a success on economical, environmental and technical terms, according to the material purpose offering an improvement of the functional performances, and energy purpose assuming a diminution of gas consumptions or a reduction of carbon dioxide release.

Keywords: Clay, Biomass, Terracotta, Microstructure, Porosity, Mechanics, Thermics, Experimentation, Modelling.

Avant-Propos

Après avoir exploité sa force et celle des animaux, l'homme apprit à disposer des énergies pourvues par la nature. L'apparition de la roue à aubes et des moulins permit en effet dès le moyen-âge une restitution de l'énergie du vent ou encore de l'eau sous la forme d'un travail mécanique. Ces sources inépuisables d'énergie couvraient encore à la fin du XVIIIème siècle la quasi-totalité des besoins énergétiques de l'humanité [1]. Dans un souci d'efficacité, l'homme ne cessa pourtant de repousser le progrès scientifique en dépensant toujours plus d'énergie. Le développement par l'écossais James Watt de la machine à vapeur aboutit en effet au XIXème siècle à la révolution industrielle et contribua à entraîner la société dans une consommation massive d'énergie fossile sous la forme, à cette époque, de charbon.

L'industrialisation initiée dans les mines, en vue d'accélérer les extractions et de répondre à la demande en charbon, s'étend alors rapidement aux secteurs de la métallurgie, du textile puis à tous autres domaines. Une révolution des transports accompagne également ce changement de société avec la construction de réseaux ferrés et de bateaux à vapeur favorisant l'accroissement des échanges intérieurs comme internationaux. La disparition des petits ateliers au profit de grandes usines employant des centaines d'ouvriers permit enfin d'augmenter la production tout en réduisant les coûts. Ces progrès consentirent en définitive une baisse des prix et une hausse de la consommation apparaissant encore aujourd'hui comme la base de notre économie.

L'augmentation du pouvoir d'achat et la construction par Henry Ford en 1905 d'une voiture automobile pour le plus grand nombre contribua par la suite à l'exploitation d'une autre énergie fossile, le pétrole. La production de carburant liquide pour le secteur automobile atteignant 800 millions d'unités en à peine un siècle permettra d'assurer son succès. La forte croissance économique des pays occidentaux après la seconde guerre mondiale, s'appuyant sur un accès à l'énergie bon marché, multiplie cette fois la production de pétrole par 3 en seulement vingt ans. L'emploi de cette ressource énergétique s'étend à l'époque à l'industrie et aux centrales électriques pour devenir une matière première stratégique et détrôner le charbon [2].

Les Etats-Unis atteignent d'ailleurs en tant que premier producteur mondial de pétrole un pic de production en 1971 et se voient alors confrontés aux premières pénuries. L'organisation des pays producteurs de pétrole (*OPEP*), se composant en majorité d'états du Golfe Persique abritant une grande partie des réserves

mondiales, tira partie de ces pénuries en décrétant un embargo mondial sur ses exportations de pétrole et faire bondir son prix de 3\$ à 13\$ le baril. Ce premier choc pétrolier conduisit en 1973 les pays occidentaux à une prise de conscience quant à leur dépendance aux énergies fossiles. Le caractère non-renouvelable de ces ressources face à un recours massif laissant effectivement planer une possibilité prochaine d'épuisement.

Des politiques visant à diversifier les sources d'énergie se mettent en place avec une construction notamment en France de centrales nucléaires [3]. Un programme d'amélioration du rendement énergétique s'impose encore au secteur du bâtiment représentant à cette époque près de 45% de la facture énergétique nationale. Cette première réglementation thermique (*RT*) adoptée dans l'urgence en 1974, suite au renchérissement du prix des hydrocarbures, fixe un objectif de réduction de la consommation énergétique des bâtiments neufs équivalent à 25% des précédentes normes en vigueur [4]. La *RT* 1974 se focalise alors sur l'isolation des parois en introduisant un coefficient de transmission thermique *K* permettant d'évaluer la quantité d'énergie s'échappant à travers les murs. L'histoire se répétera quelques années plus tard avec le second choc pétrolier et l'instauration de la *RT* 1982 visant un nouveau gain de 20% dans le secteur du bâtiment.

Germe également au cours de cette décennie la notion de transition énergétique ouvrant la porte au remplacement progressif des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz...) par un bouquet énergétique reposant principalement sur des ressources propres et renouvelables telles que le solaire, l'hydraulique, l'éolien, la géothermie ou encore la biomasse. Un groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (*GIEC*), fondé en 1988 à la demande des 7 puissances économiques mondiales (*G7*), alerte d'ailleurs sur les émissions de gaz à effet de serre et leurs incidences environnementales. L'utilisation massive en combustibles fossiles à partir en effet de la révolution industrielle entraîna une importante augmentation de la concentration atmosphérique en dioxyde de carbone (CO_2) et provoque au regard des variations naturelles du climat un brusque réchauffement de la planète [5]. Ces bouleversements engendrent alors de graves conséquences sur les écosystèmes marins et terrestres tout comme sur l'humanité avec une perturbation des infrastructures agro-alimentaires et socio-économiques.

En réponse à ces enjeux planétaire, 196 États se réunissent en 1992 au Sommet de la Terre et adoptent la Convention-Cadre des Nations Unies sur les changements climatiques, avec une volonté certaine de réduire les émissions de gaz à effets de serre. Ce traité ne comprenant jusqu'alors aucunes cibles juridiques s'achemina progressivement vers un accord international pouvant comprendre des objectifs légalement contraignants et des délais pour réduire ses émissions. Ce texte dénommé Protocole de Kyoto et imposant une réduction d'au moins 5% des émissions globales dans la période d'engagements 2008 à 2012 fut adopté à l'unanimité en décembre 1997 [6]. L'Union Européenne s'engagea pour sa part à une réduction équivalente à 8% de ses émissions, répartie dès 1998 entre ses différents États membres.

Dans ce contexte de réduction drastique des émissions de gaz à effet de serre, la France établit en 2000 un programme national de lutte contre le changement climatique (*PNLCC*) avec plusieurs grands principes que sont la mise en place d'instruments économiques incitatifs, l'équilibre entre les mesures internes et les mécanismes de marché ou encore la maîtrise et l'économie de l'énergie à la production comme à la consommation [7]. Ce programme se traduit notamment par l'instauration d'une nouvelle réglementation thermique (*RT 2000*) imposant une réduction de la consommation maximale de 20% pour les bâtiments neufs résidentiels et 40% pour les tertiaires. En 2006, cette réglementation se voit remplacée par la RT 2005 exigeant encore une amélioration complémentaire de la performance thermique de 15%.

L'Union Européenne adopte, en réponse à la seconde période d'engagement du Protocole de Kyoto, un nouveau paquet législatif encourageant une réduction de 20% des émissions de gaz à effet de serre à l'horizon de 2020 [8]. Un système communautaire d'échange de quotas d'émissions (*SCEQE*) entre notamment en vigueur le 1^{er} Janvier 2005 afin d'expérimenter le dispositif de marché du carbone. Les secteurs industriels apparaissant comme les plus gros émetteurs en dioxyde de carbone se voient, selon ce dispositif, allouer des quotas d'exploitation pour une période définie. A défaut de quotas au terme de l'exercice ces acteurs pourront se fournir auprès des industries excédentaires, alors récompensées de leurs efforts par le fruit de la revente. Cet outil de marché favorise en définitive une amélioration des systèmes de production les plus polluants tout en répartissant les efforts entre les acteurs concernés avec un objectif ultime de réduction des émissions de gaz à effet de serre de 90% d'ici à 2050.

Le dispositif européen de quotas restreint les émissions industrielles en dioxyde de carbone, représentant environ 27% de la charge nationale en 2010, tandis que les contributions résidentielles, énergétiques ou bien encore du transport restent sous la responsabilité de l'État Français. Un ensemble de rencontres politiques est alors organisé en France avec des acteurs de tous horizons en vue d'établir un plan d'actions à long terme. Les propositions de ce Grenelle Environnement aboutirent aux lois I et II du même nom et entrèrent en vigueur à partir de 2010 avec l'idée centrale d'une maîtrise de l'énergie. Les premiers efforts furent ainsi recommandés au secteur énergétique, représentant en raison du nucléaire uniquement 11% des émissions françaises de carbone, avec une valorisation du potentiel énergétique terrestre et la récupération énergétique passant par l'instauration de nouveaux procédés comme la cogénération alimentée à partir de biomasse [9].

Le Grenelle Environnement impose également une réduction des émissions de CO₂ de 20% dans le secteur des transports, atteignant 33% de la charge nationale, en suggérant une réduction du trafic automobile et un report vers les transports en commun. Les efforts s'appliquent au secteur enfin du bâtiment, comptant en 2010 pour encore 23% des émissions françaises, avec l'instauration notamment d'une nouvelle réglementation thermique. La RT 2012 incite à diviser la consommation énergétique des constructions neuves par trois mais préfigure avant tout de la prochaine RT 2020 initiant le concept de bâtiments à énergie positive (*BEPOS*) devant autrement dit produire plus d'énergie qu'ils n'en consomment [10].

La véritable mutation du secteur engendrée par les réglementations thermiques successives enrôle les acteurs du bâtiment dans un défi technique permanent. Les matériaux de construction conventionnels offrant à la manière de briques en terre cuite une régulation hygrométrique et une excellente inertie thermique ou tels les blocs en bétons une haute résistance mécanique à moindres coûts se voient ainsi remplacés par des briques monomurs et des bétons cellulaires. L'avancée majeure relative aux propriétés thermiques de ces produits résida en une fonction double de mur et d'isolant. La présence d'air au sein de ces produits permit en effet une amélioration considérable des performances thermiques en rendant tout isolant complémentaire accessoire. Les efforts engagés par l'industrie de la terre cuite à la réduction des consommations énergétiques du bâtiment se poursuivent d'ailleurs en ce sens. Les recherches actuelles se concentrent en effet sur la valorisation de résidus organiques à travers les briques de structures en vue d'augmenter la part en air au sein même de la matière et la résistance thermique des produits.

C'est en souhaitant améliorer la qualité de ses produits, tout en répondant aux enjeux du développement durable, que le groupe *TERREAL* mit sur pied le projet *BIOCLAY*. En intervenant dans les domaines de la toiture, des façades et bien évidemment de la structure, cet acteur majeur de la terre cuite et de l'enveloppe du bâtiment entra durablement dans la valorisation résidus agricoles au cœur de ses unités de production en faisant appel à la recherche académique. Les enjeux pouvaient apparaître multiples aux yeux de cette entreprise comptant 25 sites industriels et plus de 3000 employés à travers le monde. Le premier enjeu d'ordre économique était évidemment de proposer à la société des solutions constructives associant efficacité énergétique et environnementale pour conserver sa place sur le marché. Le second s'insérant dans une vision à plus long terme ambitionnait une réduction de l'impact carbone de ses produits en présageant des prochains quotas d'émissions. L'apport énergétique de la matière organique incorporée devrait en effet permettre une diminution de la consommation en gaz naturel alimentant les fours et réduire en dernier lieu les émissions de gaz à effet de serre.

Le projet de recherche *BIOCLAY*, fournit par la coopérative agricole *ARTERRIS* en matières végétales, avait initialement pour ambition de développer une brique de construction à haute résistance mécanique et thermique au moyen de biomasse optimisant la microstructure. Les tâches se seront réparties sur trois entités Midi-Pyrénéennes, en fonction de leurs domaines d'activités et compétences, par le biais de thèses *CIFRE*. La phase préliminaire, consistant à élire un bouquet de résidus agricoles et adapter leur caractère physico-chimique à l'application, fut réalisée au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (*LCA*). La phase ultérieure ayant pour objectif une transposition des avancées à d'autres produits selon le développement de modèles numériques a été réalisée au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (*LMDC*). La partie centrale, apparaissant comme l'objet de ce manuscrit de thèse et s'attachant à l'étude des transformations microstructurales au cours de la cuisson des produits, en relation avec les propriétés mécaniques et thermiques, a enfin été conduite à l'École des Mines d'Albi. Les travaux ont été effectués au sein de l'Institut Clément Ader (*ICA-FRE CNRS 3687*) et du Centre de Recherche d'Albi en Génie de Procédés des Solides Divisés (*RAPSODEE-UMR CNRS 5302*) sous la direction des Professeurs Ange Nzihou et Thierry Cutard.

Le manuscrit de thèse de doctorat à suivre, reposant sur une optimisation de la microstructure et des performances usuelles de la terre cuite, débutera par un état de l'art allant de la minéralogie des sols à la valorisation de résidus organiques en passant par une description du long procédé de fabrication. La première partie du chapitre traitera du comportement à la température ou à l'eau des argiles afin de discerner les mécanismes de transposition à la terre cuite et leurs impacts sur le procédé de fabrication. Le chapitre reprendra les évolutions de la microstructure à chacune de ces nombreuses étapes en présentant, au long d'une seconde partie, les relations avec les propriétés mécaniques et thermiques. La troisième partie de cet état de l'art traitera enfin des voies d'amélioration actuelles se focalisant sur une valorisation de résidus organiques ou inorganiques au sein même des produits.

Le second chapitre du manuscrit prétendra caractériser les ressources argileuses et végétales, employées au long de cette étude, en vue d'apprécier les comportements respectifs et d'anticiper une élaboration des mélanges. La composition chimique et la morphologie des matières argileuses, entrant dans la fabrication d'une brique de construction, seront détaillées en première partie de ce chapitre et présageront des phases ou de la microstructure des produits de terre cuite. Les résidus agricoles se destinant à une incorporation au mélange argileux de fabrication montreront leurs natures et morphologies à travers une seconde partie présumant des quantités et formes de pores. Le troisième chapitre retracera l'histoire des produits de terre cuite au cours du long procédé de fabrication. La première partie de ce chapitre reviendra sur les transformations minéralogiques et les formations de pores au cours de la cuisson des produits en reliant ces évolutions de la microstructure aux performances usuelles. Le chapitre se focalisera ensuite, au cours d'une seconde partie, sur le frittage de la matière et les éliminations de mésopores à plus haute température en faisant encore une fois le lien avec les propriétés mécaniques et thermiques des produits de terre cuite.

Le quatrième chapitre du manuscrit de thèse à suivre reposera sur des ajouts en résidus agricoles au sein des mélanges argileux de fabrication en vue d'optimiser la microstructure et les propriétés usuelles de la terre cuite. Une étude paramétrique entamera le chapitre en montrant les influences de la teneur en dégraissant, de la température de cuisson, de la taille ou de la forme des particules végétales sur les propriétés mécaniques et thermiques des produits. La seconde partie traitera de la teneur en résidus agricoles en vue d'atteindre une formule optimale et préparer un passage à l'échelle industrielle en contrôlant l'apport énergétique au procédé et les désagréments tels le cœur noir. Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit prétendra modéliser et optimiser les performances mécaniques et thermiques des produits à l'aide de microbilles en polymères thermoplastiques. La réalisation d'un matériau modèle accordera, en première partie de ce chapitre, une distinction des actions singulières aux formes et aux tailles de particules en offrant, en prime, une microstructure idéale aux performances usuelles de la terre cuite. Le manuscrit de thèse se clôturera par une synthèse expérimentale à travers une mise en équation de la microstructure et des propriétés usuelles en vue d'évaluer l'action de chacun des nombreux paramètres et prédire l'effet de quelconques incorporations, tout en confirmant les enseignements scientifiques et expérimentaux.

Table des matières

Résumé.....	5
Abstract	6
Avant-Propos	7
1. État de l'art	14
1.1. La terre argileuse	15
1.1.1. <i>Classification minéralogique</i>	15
1.1.2. <i>Comportement à la température</i>	20
1.2. Les produits de terre cuite	27
1.2.1. <i>Procédé de fabrication</i>	27
1.2.2. <i>Propriétés usuelles</i>	34
1.3. Valorisation de résidus.....	44
1.3.1. <i>Incorporations organiques</i>	44
1.3.2. <i>Incorporations inorganiques</i>	47
1.4. Conclusion partielle	50
2. Ressources argileuses et végétales	52
2.1. La matière argileuse.....	53
2.1.1. <i>Composition chimique</i>	53
2.1.2. <i>Propriétés physiques</i>	59
2.2. La matière végétale.....	64
2.2.1. <i>Composition chimique</i>	64
2.2.2. <i>Propriétés physiques</i>	71
2.3. Conclusion partielle	77
3. Les produits de terre cuite	78
3.1. Rôle de la cuisson	79
3.1.1. <i>Réactions chimiques</i>	79
3.1.2. <i>Transformations physiques</i>	86

3.2. Rôle de la structure	91
3.2.1. <i>Frittage de la matière</i>	91
3.2.2. <i>Propriétés mécaniques et thermiques</i>	97
3.3. Conclusion partielle	104
4. Le mélange argile/biomasse	105
4.1. Etude paramétrique	106
4.1.1. <i>Teneur en dégraissant</i>	106
4.1.2. <i>Températures de cuisson</i>	110
4.1.3. <i>Granulométrie des matières végétales</i>	115
4.1.4. <i>Morphologie des matières végétales</i>	120
4.2. Synthèse de la partie expérimentale.....	128
4.2.1. <i>Teneur en matières végétales</i>	128
4.2.2. <i>Validation des cinétiques réactionnelles</i>	136
4.2.3. <i>Apports énergétiques au procédé industriel</i>	139
4.3. Conclusion partielle	141
5. Modélisation et optimisation des performances	142
5.1. Matériau modèle	143
5.1.1. <i>Matière additive</i>	143
5.1.2. <i>Microstructure idéale</i>	146
5.1.3. <i>Optimisation des performances</i>	148
5.2. Modèle de performances.....	151
5.2.1. <i>Mise en équation du réseau</i>	151
5.2.2. <i>Modélisation des performances</i>	155
5.3. Conclusion partielle	161
Conclusion.....	162
Annexes.....	164
Références	172
Nomenclature	181
Table des figures	182
Liste des tableaux.....	191

CHAPITRE 1

État de l'art

Sommaire

1.1. La terre argileuse.....	15
1.1.1. Classification minéralogique	15
1.1.2. Comportement à la température	20
1.2. Les produits de terre cuite	27
1.2.1. Procédé de fabrication	27
1.2.2. Propriétés usuelles	34
1.3. Valorisation de résidus	44
1.3.1. Incorporations organiques.....	44
1.3.2. Incorporations inorganiques.....	47
1.4. Conclusion partielle	50

La terre argileuse a longtemps été soumise au feu pour atteindre ses qualités selon la seule expérience pratique. La compréhension des mécanismes n'intervient qu'en début de XX^{ème} siècle avec le développement par Bischof ou Le Chatelier de la céramique moderne. Cette science des silicates a pu mettre en évidence une succession de transformations à la température. Les minéraux argileux résultent d'une altération des roches et s'accompagnent en effet à travers un gisement de minéraux associés. Ces paragenèses se dégradent et se recombinent aux argiles en évoluant vers une forme cristallographique plus stable. La minéralogie de la terre argileuse ouvrira cet état de l'art afin d'expliquer la composition de la terre cuite.

La terre cuite acquiert une consistance au façonnage et durcit au cours du séchage avant de se consolider à la cuisson. Le procédé de fabrication sera ainsi détaillé au cours d'une seconde partie retraçant les évolutions de la microstructure à chacune des nombreuses étapes. Les transformations minéralogiques impliquent également une modification du réseau poreux au cours de la cuisson avec une influence sur les propriétés usuelles. Les relations entre la microstructure et les performances à la fois mécaniques et thermiques seront dès lors établies à travers ce chapitre.

Les produits de terre cuite comprennent une forme néanmoins de compromis entre performances mécaniques et thermiques. Les recherches actuelles se focalisent sur la valorisation de résidus agricoles et industriels afin d'optimiser la microstructure ou les propriétés. Les incorporations organiques assurant une amélioration notable des performances thermiques et un apport énergétique ouvriront une ultime partie de l'état de l'art, qui se clôturera par les incorporations inorganiques autorisant un écoulement de déchets ultimes et une conservation des performances mécaniques.

1.1. La terre argileuse

1.1.1. Classification minéralogique

Il y a quelques 4,6 milliards d'années un nuage interstellaire de poussières se forme, sous les effets de la gravitation, pour donner naissance à la Terre. L'accrétion initiale et les échauffements résultants entraînent alors les éléments lourds en direction du centre pour conserver les plus légers, comme la matière silicatée, sur le pourtour. La différenciation des éléments s'avère ainsi à l'origine de la structure en couches avec le noyau, le manteau et la croûte terrestre. L'échauffement provoqué par la formation de la terre conduit également, par le biais des éruptions volcaniques, à un dégagement d'éléments chimiques dans l'atmosphère. Les vapeurs d'eau se condensent en entraînant une formation des océans puis l'apparition des mécanismes de photosynthèse et plus tard de la vie.

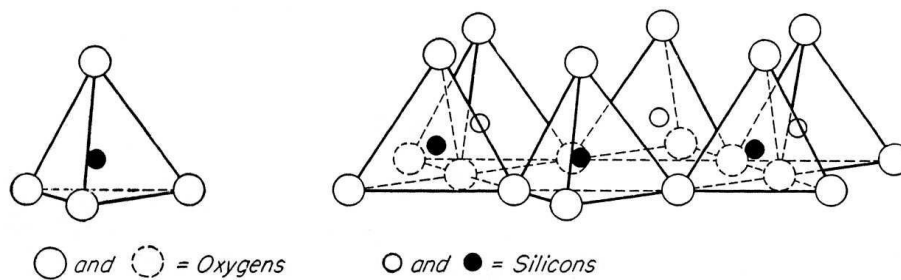
L'histoire de la planète s'inscrit dans les roches formées à chacune des diverses époques. Ces constituants de l'écorce terrestre se forment d'un assemblage de minéraux et se répartissent ainsi selon le cycle géologique en différents groupes. Les roches magmatiques résultent d'une solidification de magmas, au sein ou en périphérie de la croûte terrestre, et se voient communément représentées par le basalte ou le granite. Les roches sédimentaires se développent en revanche sous une accumulation de fragments minéraux et apparaissent généralement sous la forme d'argile, de grès ou de calcaire. Le groupe des roches métamorphiques s'apparente enfin à une transformation des précédents sous l'action conjuguée de la température et de la pression pour former des schistes ou bien de l'ardoise.

Les roches de la croûte terrestre se forment, s'altèrent puis se recyclent sous la forme d'un cycle géologique. Lorsqu'une roche parvient à affleurement, elle se voit aussitôt soumise à l'action des agents climatiques pour être progressivement dégradée. Les débris minéraux de roches mères sont alors altérés par différents mécanismes chimiques comme l'hydrolyse ou la carbonatation pour former de nouveaux composés comme l'argile. Ces résidus détritiques sont alors transportés par voie glaciaire, fluviale ou éolienne jusqu'à des bassins de sédimentation puis se destinent à la formation d'un gisement. Les minéraux argileux se voient, en fonction du processus de dégradation des roches mères, accompagnés de diverses paragenèses au sein des gisements. La combinaison d'argiles avec du quartz, de la silice, des feldspaths, des carbonates ou des oxydes de fer est ainsi monnaie courante en géologie et fait alors appel au terme de terre argileuse.

Les minéraux se distinguent au sein d'une terre argileuse par la dimension de leurs particules. Les paragenèses apparaissent en effet sous la forme de limons et attestent de particules aux dimensions comprises entre 2 et 50 μm . Les sables présentent en revanche une large distribution granulométrique s'étendant de 50 à 2000 μm . Les minéraux argileux disposent quant à eux de particules en forme de feuillets inférieurs à 2 μm et représentant la fraction fine d'un sol [11]. Ces lamelles constituant le minéral et pouvant glisser les unes par rapport aux autres assignent également les argiles à la famille des phyllosilicates, du préfixe *phyllo* (*feuille*) et

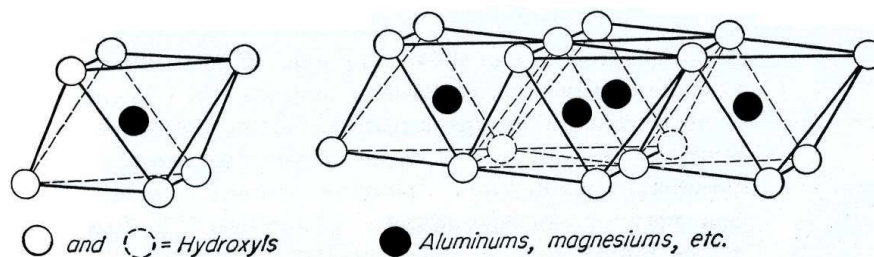
du suffixe silis (*silex*). La structure cristalline de ces silicates d'aluminium se compose de deux unités élémentaires apparaissant comme une couche octaédrique et une couche tétraédrique qui distinguent également par leur agencement les différentes familles argileuses [12].

Figure 1.1 – Couche tétraédrique (*T*) du réseau cristallin des minéraux argileux [13].



La couche tétraédrique (*T*) entrant dans la composition du minéral argileux s'apparente, en accord avec la représentation proposée en figure 1.1, à un réseau bidimensionnel de tétraèdres d'oxygène. Le polyèdre se constitue d'un atome central en silicium entouré par quatre atomes d'oxygène en chacun de ses sommets. Les tétraèdres offrent une coordinence équivalente à 4 avec des atomes d'oxygène et de silicium unis par des liaisons iono-covalentes et formant une couche tétraédrique par mise en commun des atomes d'oxygène basaux. La formule chimique de l'unité apparaît en cas d'association infinie comme SiO_4 .

Figure 1.2 – Couche octaédrique (*O*) du réseau cristallin des minéraux argileux [13].



La couche octaédrique (*O*) institue la seconde unité d'un minéral argileux et correspond, au vu du schéma proposé en figure 1.2, à un réseau d'octaèdres de type gibbsite et de formule chimique $\text{Al}(\text{OH})_3$. Le polyèdre se compose effectivement d'un atome central d'aluminium associé par des liaisons chimiques à six groupes hydroxyles (*OH*) en ses sommets avec une coordinence de 6. Les sites réservés aux atomes d'aluminium ne présentent en respect de l'équilibre électronique une occupation de seulement 2 sur 3. Les atomes centraux de la couche octaédrique sont alors soumis à de nombreuses substitutions par le magnésium ou le fer pour combler ces lacunes et passer en configuration trioctaédrique.

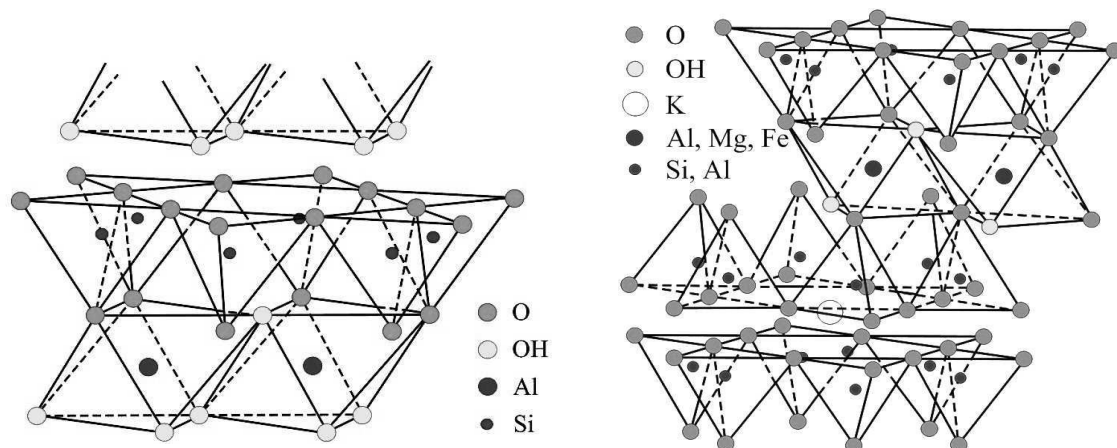
Les empilements de couches octaédriques (*O*) et tétraédriques (*T*) se révèlent à l'origine de la structure en feuillets des argiles. Des atomes oxygène du réseau tétraédrique s'intègrent aux groupements hydroxyles de la couche octaédrique pour former un minéral argileux. La combinaison de couches et les substitutions se révèlent en somme aussi nombreuses que les environnements de formation et imposent une classification précise des minéraux argileux. Les quatre familles regroupant l'ensemble des argiles en fonction de leurs réseaux cristallins et leurs propriétés physico-chimiques sont ainsi la kaolinite, l'illite, les smectites et enfin les chlorites [14].

La kaolinite tire son nom de la montagne chinoise Kao-Ling où elle fut extraite et façonnée pour la première fois sous la forme de porcelaine. Les minéraux de cette famille se forment communément par condensation et proposent en accord avec la représentation de la figure 1.3 une structure à deux couches. La stabilité des feuillets de kaolinite se voit assurée par des groupements hydroxyles de la couche octaédrique s'insérant en lieu et place d'atomes oxygène de la couche tétraédrique. L'unité structurale apparaît électriquement neutre et dispense les kaolinites de toute adsorption de cations. Cette particularité leur confère ainsi la formule chimique $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. L'espace interfoliaire reste également vide et permet une conservation de l'épaisseur originelle équivalente à $7,2\text{\AA}$.

La cohésion entre deux feuillets de kaolinite se voit assurée par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes aux sites où la juxtaposition des plans propose un alignement entre les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique et les groupes hydroxyles de la couche octaédrique. Une combinaison de quelques cents feuillets est requise à la constitution d'une particule d'argile pouvant alors atteindre $0,1\mu\text{m}$. Les éventuelles divergences en empilement vertical donneront naissance à d'autres membres comme l'halloysite, l'endellite ou bien la nacrite. La structure stable de ces minéraux argileux ne tolère une adsorption d'eau que sur le pourtour des particules. La famille des kaolinites se distingue ainsi selon sa faible surface spécifique, comprise entre 5 et $20\text{m}^2/\text{g}$, sa faible plasticité et son caractère non gonflant [15]. Les fortes teneurs en alumine (46%) de la kaolinite permettent également un faible retrait de séchage, ou encore de cuisson, qui en font une matière première idéale à la fabrication de produits réfractaires après un passage à haute température.

L'illite évoque à la fois une espèce minérale héritant son nom du territoire américain de l'Illinois et une famille argileuse. Ses multiples environnements de formation font de cette argile la plus répandue à la surface de la terre mais également la plus disparate en termes de composition. Les minéraux argileux de ce groupe présentent une structure à trois couches avec un agencement cristallin très proche des micas. La couche octaédrique des illites est encadrée par deux couches tétraédriques où des atomes d'aluminium substituent certains atomes de silicium, à une fréquence de un sur six. Le déficit en charges au sein même des couches bouleverse l'équilibre électronique du feuillet qui ne se voit compensé que par une apparition en ions potassium au travers du réseau cristallin [16].

Figures 1.3 et 1.4 – Agencement d'un feuillet de la famille des kaolinites et des illites [13].

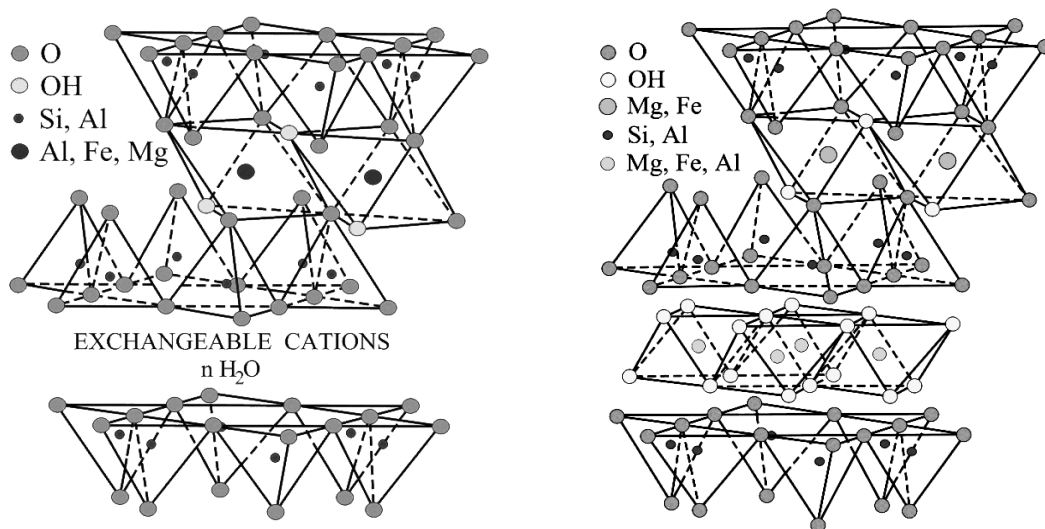


Les cations de potassium adsorbés au sein des liaisons interfoliaires assurent une cohésion entre les feuillets et évitent les apparitions d'eau. L'unité structurale expose ainsi une épaisseur constante de 10\AA et forme, par la combinaison de quelques dix feuillets, des particules de faible affinité à l'eau et peu gonflantes. Les nombreuses substitutions parmi le minéral argileux entraînent toutefois de grandes capacités d'échange cationique et une importante surface spécifique de $200\text{m}^2/\text{g}$. Ces propriétés intrinsèques font de l'illite une des argiles les plus répandues dans l'industrie de la terre cuite, avec sa nature très plastique favorisant la mise en forme et son caractère fondant abaissant par une forte présence en potassium les points de fusion durant la cuisson. Les substitutions atomiques au sein des feuillets engendrent également de multiples combinaisons chimiques aboutissant à une formule globale de la forme $\text{K}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$. La liste des minéraux argileux s'apparentant à la famille des illites s'avère ainsi longue et contient entre autre la glauconite, la stevensite ou encore la ledikite.

La famille des smectites se distingue en règle générale par une affinité à l'eau et un caractère gonflant [17]. Les minéraux de ce groupe argileux se composent à la manière des illites avec une couche octaédrique centrale encadrée de couches tétraédriques. Les substitutions atomiques s'étendent toutefois pour les smectites à la couche octaédrique avec une apparition récurrente en fer ou en magnésium. Une compensation du déficit en charges des feuillets s'effectue au moyen d'une adsorption massive de cations interchangeable, comme le sodium ou le calcium, au sein de l'espace interfoliaire. Les minéraux riches en sodium se qualifient généralement de bentonite alors que les smectites à fortes teneurs en calcium se regroupent sous le nom de saponite. Une formule chimique tenant compte de toutes ces substitutions s'établirait sous la forme globale $(\text{Ca},\text{Na})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$. Des molécules d'eau pénètrent également, en accord avec la représentation proposée en figure 1.5, de part et d'autre des couches pour se loger entre les feuillets et accroître leurs épaisseurs originelles de 10\AA jusqu'à parfois 21\AA . Les particules argileuses se composant de plusieurs dizaines de ces feuillets manifestent dès lors une même tendance au gonflement.

L'usage de ces minéraux comme matière première à la terre cuite s'avère source de complications. Les produits subissent au cours du séchage une libération de l'eau et se voient ainsi soumis à un phénomène inverse de retrait engendrant une modification des dimensions. La surface spécifique de ces minéraux argileux atteignant $800\text{m}^2/\text{g}$ entraîne également, suite au séchage, une reprise en eau pouvant aboutir à la fissuration des produits. Une faible présence en smectites à travers une matière première à la terre cuite favorise tout de même la mise en forme des produits en raison de son excellente plasticité.

Figures 1.5 et 1.6 – Agencement d'un feuillet de la famille des smectites et des chlorites [13].

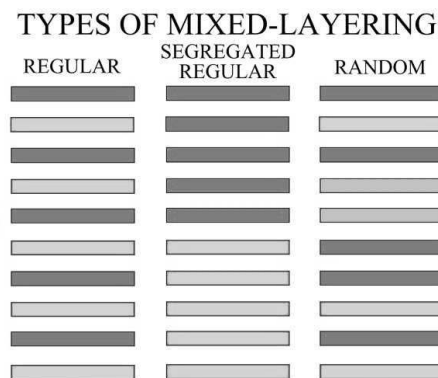


Les argiles enfin du groupe des chlorites, dont le nom provenant du grec khlôros évoque leur coloration verte, se forment par une décomposition de mica. Ces minéraux affichent, à la manière des illites, une structure à trois couches avec une majorité toutefois d'atomes de magnésium ou de fer issus des substitutions au sein de la couche octaédrique. Les feuillets de chlorite en retournent ainsi, de manière atypique, une charge positive. L'équilibre électronique se voit en fin de compte assuré par le biais d'un comblement de l'espace interfoliaire avec un composé minéral riche en magnésium pouvant s'établir sous une formule chimique de la forme $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [18].

L'adsorption de ce composé semblable à la brucite et électroniquement stable assure une cohésion des feuillets à épaisseur constante et équivalente à 14Å , tout en limitant leur capacité d'échange cationique. Une particule argileuse de chlorite se constitue d'une centaine de feuillets et témoigne de faibles surfaces spécifiques s'avérant généralement inférieures à $20\text{m}^2/\text{g}$. La faible affinité à l'eau pouvant en résulter ne leur procure aucun caractère gonflant. Les minéraux de cette famille argileuse se rencontrent de manière fréquente au sein des matières premières à la terre cuite en raison notamment d'une proximité avec les micas. Les chlorites demeurent toutefois très discrètes au long du procédé de fabrication des produits tant par leur affinité à l'eau que par leur caractère plastique.

La terre argileuse s'employant à la fabrication de produits en terre cuite consiste effectivement en une association de minéraux argileux provenant des différents groupes établis précédemment. Les mélanges se développent naturellement par une combinaison de particules à travers un gisement ou par une alternance en feuillets de diverses natures au sein d'une seule et même particule. Des minéraux argileux se voient inter-stratifiés de manière extraordinaire par un ou plusieurs feuillets étrangers selon des modes, en accord avec la représentation de la figure 1.7, plus ou moins réguliers.

Figure 1.7 – Différents modes d'inter-stratification des minéraux argileux [19].

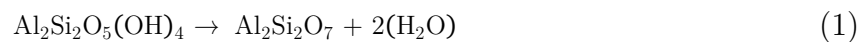


La fréquence des inter-stratifications s'avère parfois plus importante avec une fraction en feuillets étrangers équivalente à la fraction en feuillets originaux. Les différentes familles argileuses au sein de la particule et leurs comportements respectifs à l'eau ou à la température tendent ainsi souvent à se combiner. Le phénomène se rencontre également avec une insertion en quartz ou bien encore en carbonates de calcium au travers des empilements. L'inter-stratification se manifeste le plus souvent toutefois par l'inclusion d'une unité élémentaire de smectite entre deux feuillets de minéraux argileux appartenant à la famille des illites pour former en somme une illite-montmorillonite.

1.1.2. Comportement à la température

La première réaction subie par un minéral argileux au cours d'une montée en température s'avère la déshydratation. Les dégagements sous forme de vapeur se rapportent d'abord à une libération d'eau colloïdale comblant les espaces entre particules puis à une libération d'eau d'interposition se logeant au sein de pores relatifs aux minéraux argileux [20]. Ces deux espèces sont éliminées avant même d'avoir atteint la température de 100°C et représentent la fraction d'eau libre. Le phénomène de déshydratation se poursuit encore à plus haute température avec une libération d'eau hygroscopique adsorbée en surface du minéral et formant une fine pellicule. La polarité de l'eau consent une formation de liaisons hydrogènes entre ses protons et les atomes oxygène du minéral argileux pouvant résister à des températures atteignant près de 200°C.

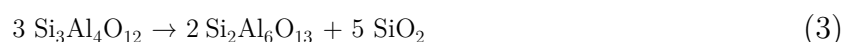
Les minéraux du groupe argileux des smectites présentent encore une réaction de déshydratation pouvant s'étendre jusqu'à 250°C et correspondant à une libération de l'eau piégée entre les feuillets. Les réactions chimiques s'établissant à plus haute température engendrent un changement cette fois de position des atomes au sein du réseau cristallin. Une modification de la configuration initiale intervient avec l'apparition de nouvelles phases chimiques et d'états d'équilibre propres à chacun des groupes argileux. Les minéraux appartenant à la famille des kaolinites subissent, en accord avec l'analyse thermique présentée en figure 1.8, une réaction de déshydroxylation entre 450 et 550°C. Ce mécanisme brise les groupements hydroxyles qui assuraient auparavant une cohésion entre les couches octaédriques et tétraédriques du feuillet [21]. La structure subit dès lors une amorphisation progressive transformant le minéral en métakaolinite selon la réaction chimique suivante [22] :



La délocalisation de protons vers un site hydroxyle voisin admet une formation en molécules d'eau pouvant être définie comme eau de constitution. La diffusion des hydroxyles au sein du feuillet contrôle cette réaction de déshydroxylation et relève de l'organisation cristalline [23]. Un minéral argileux comprenant des lacunes et des défauts d'empilements offre un champ de diffusion bien supérieur aux hydroxyles et permet une instauration de la réaction à des températures inférieures. Plusieurs auteurs évoquent néanmoins que la métakaolinite en cours de formation conserve environ 10% des groupements hydroxyles du minéral [24]. Leur expulsion n'intervenant pas avant 930°C pourrait ainsi s'avérer un des éléments déclencheurs à la réaction ultérieure de forte exothermicité [25] :



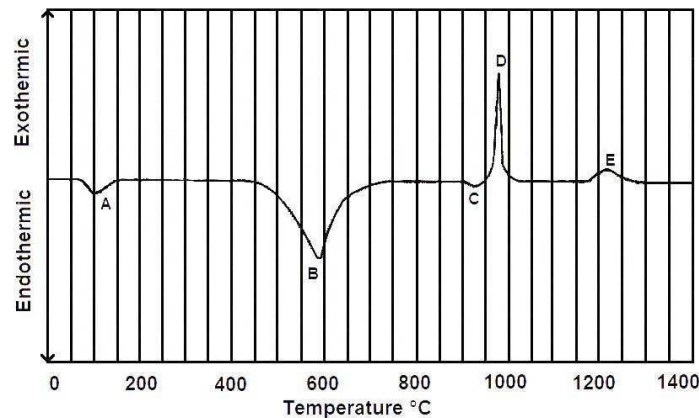
Le minéral amorphe accumule en effet sous l'action de la température une énergie suffisante pour prétendre à un arrangement ordonné. La métakaolinite cristallise alors en spinelle de type Al/Si, avec une libération de silice amorphe. La formation de cette structure entre les températures de 950 et 1100°C relève selon toutes vraisemblances du retard de déshydroxylation ayant entraîné une ségrégation des régions riches en silicium ou en aluminium. Certains auteurs font d'ailleurs état d'une alumine pure accompagnée de silice sous une seule forme amorphe et très réactive [26]. La libération de ce composé au cours de la réaction topotactique engendre quelque soit ses proportions au sein du minéral une transformation complémentaire pouvant s'instaurer à 1050°C :



La réaction chimique représentée en équation 3 consomme en effet la structure spinelle à mesure de sa formation pour produire une phase plus dense de mullite avec une libération de silice amorphe [27]. Un mécanisme de nucléation s'établit

sur les résidus du minéral et génère une mullite primaire sous forme écaillée. La ségrégation accompagnant ce mécanisme favorise également la formation de cristobalite au sein des régions riches en silicium aux températures avoisinant les 1200°C. Des aiguilles de mullite secondaire se développent enfin parmi les phases vitreuses s'avérant toujours plus abondantes à raison des libérations de silice amorphe [28].

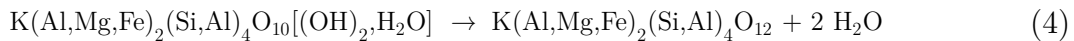
Figure 1.8 – Analyse thermique des minéraux de la famille des kaolinites [21].



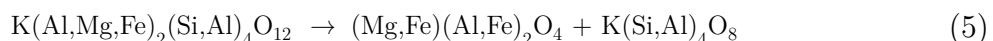
Les porcelaines se composent généralement d'argiles du groupe des kaolinites et tiennent leur solidité, selon certains auteurs, de la cuisson à haute température et d'une présence de mullite [29]. Les cristaux primaires écaillés se composent en effet de longues chaînes orientées et comprennent une anisotropie pouvant s'avérer bénéfique à la résistance mécanique. La croissance de mullite secondaire sous une forme de fines aiguilles apparaît toutefois comme la principale explication à la solidité des kaolins. L'imbrication des aiguilles au sein même du minéral entraîne en effet une cohésion globale de la matière et des produits portés par ailleurs historiquement à des températures de 1200°C. Des phases vitreuses s'établissent également avec l'augmentation de température à travers les minéraux de la famille des kaolinites. Ces régions se présentant sans aucune organisation cristalline relèvent des réactions chimiques établies précédemment avec, une libération notamment de silice amorphe. La fusion des minéraux et la formation de phases liquides n'intervient en effet que pour des températures atteignant 1700°C.

Le déclenchement des différents phénomènes évoqués au cours de cette partie relève également des conditions d'analyses employées par chacun. La chaleur transmise à la matière durant une analyse thermique requiert en cas de brusque montée en température un certain délai avant d'atteindre le cœur du matériau. La différence entre les températures appliquées et les températures ressenties occasionne en somme un retard de transformation purement expérimental. Les réactions chimiques associées à la famille argileuse des kaolinites s'avèrent aujourd'hui reconnues par une grande majorité de la communauté scientifique en raison d'une constance en composition et en comportement à la température.

Les minéraux s'apparentant au groupe argileux des illites endurent entre les températures de 500 et 600°C une réaction de déshydroxylation en trois étapes [30,31]. Une condensation des groupements hydroxyles initie le mécanisme avec une rupture des liaisons Al/O en couche octaédrique assortie d'une insertion d'atomes oxygène en lieu et place des paires de groupements. Cette substitution permet aux atomes d'aluminium de conserver leur coordination initiale et évite avant tout une destruction de la structure à la manière des kaolinites [32]. La diffusion des molécules d'eau en formation vers l'extérieur du feuillet apparaît comme une phase secondaire et limitante à la déshydroxylation. La migration n'intervient en effet que par une expansion de la couche tétraédrique à traverser ou au moyen des lacunes en ions potassium en bord de couches. Le dégagement des molécules hors de l'espace interfoliaire transforme enfin le minéral argileux en illite anhydre selon la réaction chimique apparaissant à 571°C en figure 1.9 et pouvant s'établir sous la forme suivante [33] :

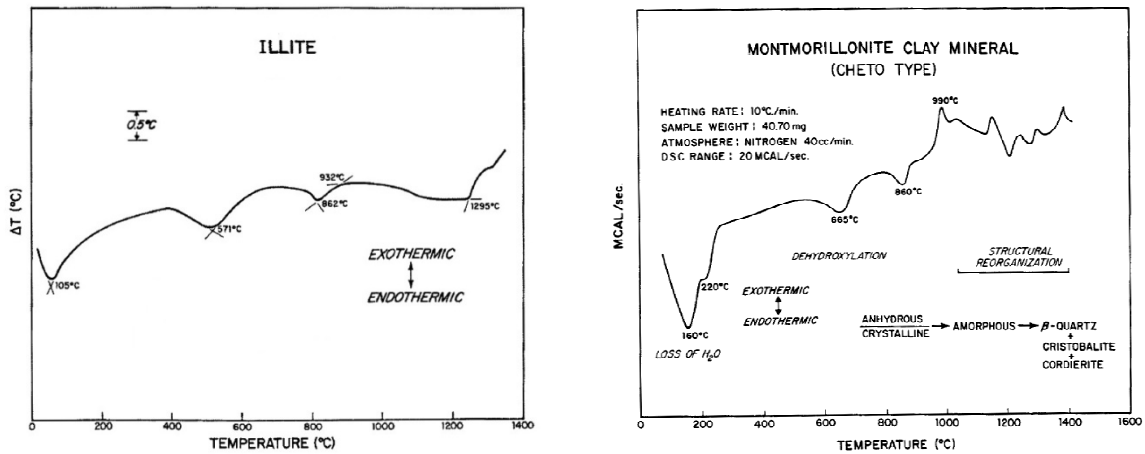


Les couches octaédriques du minéral argileux s'effondrent à des températures avoisinant 900°C et disposent leurs éléments constitutifs à une formation en spinelle de type MgAl_2O_4 . Cette inversion endothermique/exothermique évoque une simple transition de phase chimique sans intermédiaire amorphe. Une forte proportion en fer au sein de l'illite anhydre ne se satisfait toutefois de l'espace offert par la spinelle et induit une formation d'hématite Fe_2O_3 [34]. L'apparition de corindon s'avère envisageable en cas d'importantes teneurs en aluminium qui, associées à du magnésium ou du fer, occasionnerait également de la forsterite, de l'enstatite ou encore de la cordierite pouvant toutes se résumer en une formule chimique globale de type $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$ [35] :

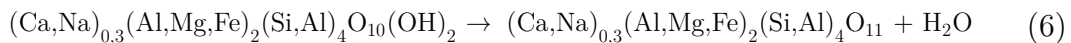


L'ouverture des feuillets libère également les ions potassium ou autres éléments alcalins des couches tétraédriques et implique une formation de phases vitreuses à formule globale $\text{K(Si,Al)}_4\text{O}_8$. La fusion partielle engendrée par ces composés se propage en direction des résidus argileux et conduit à l'apparition des premières aiguilles de mullite [36]. Ces aiguilles pourront se développer à des températures avoisinant 1200°C en cas de teneurs adéquat en aluminium. Les substitutions au sein des couches et les ratios atomiques s'avèrent en effet prépondérants à la formation des nouveaux composés. Les métaux alcalins adsorbés en espace interfoliaire et propres à la famille des illites sont également à l'origine de leur comportement fondant. Les éléments comme le potassium abaissent en effet les températures de réactions et contribuent à une anticipation de la fusion des minéraux au voisinage de 1000°C. Une présence en illite à travers une matière première à la terre cuite nécessite ainsi certaines précautions. Les retraits de cuisson se révèlent vite importants avec une influence sur la forme des produits. La formation de phases vitreuses au refroidissement représente aussi un facteur de discrimination en raison d'une fragilité des produits et d'un risque de casse.

Figures 1.9 et 1.10 – Analyses thermiques de minéraux de la famille des illites et des smectites [37,38].



Les minéraux de la famille argileuse des smectites attestent de déshydratations pouvant atteindre, en raison de leur affinité à l'eau, des températures de 300°C avec une perte de masse équivalente à 20%. Une réaction de déshydroxylation intervient ensuite à la manière des illites selon de mêmes feuillets à trois couches [39]. Une rupture des liaisons Al/O s'effectue au sein de la couche octaédrique et se poursuit avec la délocalisation d'atomes oxygène en sites hydroxyles donneurs vers d'autres receveurs. Les atomes d'aluminium adoptent alors une coordination 5 permettant une libération d'eau tout en conservant la structure cristalline [40]. La déshydroxylation des minéraux établie sous une forme globale en équation 6 intervient généralement à des températures comprises entre 550 et 650°C [41] :



Les smectites anhydres conservent à la manière de l'illite une structure cristalline jusqu'à des températures avoisinant 850°C [42]. Un effondrement des couches tétraédriques intervient au-delà, en entraînant toutefois diverses évolutions à la température en fonction de la prédominance en cations interchangeable. Les minéraux argileux présentant comme la bentonite de fortes teneurs en sodium se voient effectivement soumis à une réaction endotherme/exotherme entraînant une formation instantanée de spinelle après l'ouverture de la couche tétraédrique [43]. La nucléation de mullite s'instaure enfin de manière commune aux minéraux de la famille des illites au voisinage de 1200°C et aux dépends de la spinelle.

Les minéraux relevant comme la montmorillonite Cheto d'une prédominance en calcium à travers l'espace interfoliaire recourent en revanche, après l'effondrement de la structure cristalline, à une phase amorphe. Le défaut en éléments alcalins ne précipite en effet plus les réactions chimiques à venir et implique en accord avec l'analyse thermique exposée à la figure 1.10 un retard à la cristallisation pouvant atteindre près de 150°C. L'énergie pourvue par les augmentations de température consent aussi une ségrégation du minéral en des régions riches en silicium et d'autres en aluminium. Le quartz- β et l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ cristallisent alors en chacune de ces régions dès 990°C pour s'altérer à des températures proches de 1100°C en cristobalite et en cordiérite de type $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$.

Les minéraux argileux s'apparentant à la famille des chlorites se composent d'une unité élémentaire à trois couches et conservent, à la manière des smectites, une organisation cristalline après la réaction de déshydroxylation des feuillets. Le comblement des espaces interfoliaires au moyen d'une couche de brucite implique cependant une réaction assez singulière en deux phases distinctes. Une rupture des liaisons Mg/O s'applique tout d'abord au minéral adsorbé en induisant une formation de magnésite MgO et une libération d'eau, à des températures pouvant atteindre 700°C [44].

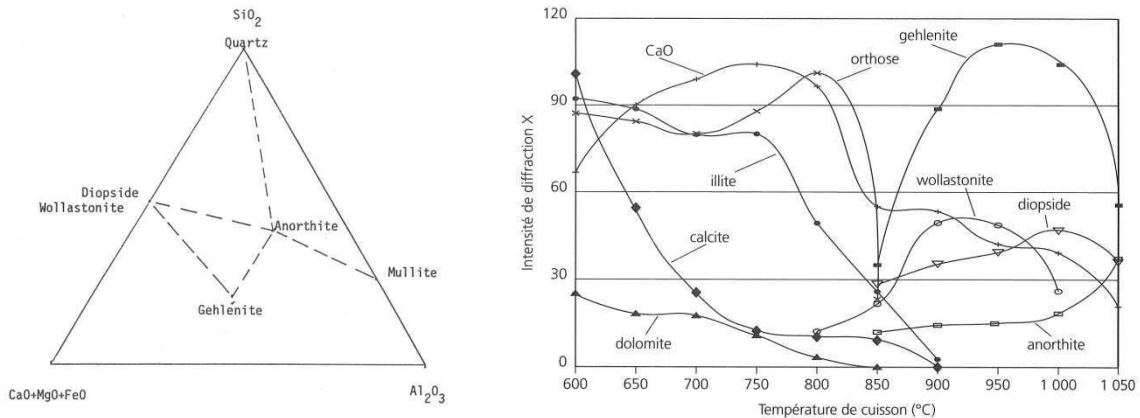
La compacité de cette structure entrave en effet la diffusion des molécules à travers les couches et occasionne une déshydroxylation du réseau primaire à des températures comprises entre seulement 750 et 850°C [45]. Les énergies de réactions apparaissent ainsi bien supérieures à celles des minéraux argileux d'autres familles avec un besoin deux fois plus élevé que celui des smectites. Les minéraux endurent à la suite des déshydroxylation successives une formation d'olivine entre 850 et 900°C [46]. Le développement de ce composé repose sur une cristallisation simultanée de fayalite (Fe_2SiO_4) et de forstérite (Mg_2SiO_4) à partir des résidus de brucite anhydre en espace interfoliaire. Une formation de spinel ($MgAl_2O_4$) pourrait enfin intervenir, en disposant d'éléments issus des nombreuses substitutions au sein des couches octaédriques.

Les atomes de fer s'établissant au sein des couches argileuses ou au travers des paragenèses s'avèrent à l'origine de la coloration des produits de terre cuite. Les hydroxydes ferreux comme la goéthite $FeO(OH)$ se décomposent en effet, à des températures avoisinant 350°C, en hématite Fe_2O_3 ou dans le cas moins fréquent d'atmosphère réductrice en magnétite Fe_3O_4 . Les oxydes de fer adoptent ensuite leurs colorations respectives au-delà de 800°C en transmettant la fameuse teinte orangée aux produits ou une moins habituelle nuance bleue [47]. La combinaison à certains minéraux comme le quartz ou les chlorites entraîneront une formation en fayalite ou en autres silicates de fer et conduiront à un foncement de la teinte s'avérant propre aux températures de cuisson.

Le quartz se retrouve en permanence à travers une terre argileuse et témoigne de ses propres réactions à la température. Le minéral sous une forme de basse température α se transforme effectivement à 573°C en un polymorphe de haute température β [48]. La transition allotropique s'accompagne d'un déplacement des atomes au sein de la structure et implique un accroissement volumique des cristaux équivalent à 0,83%. Le passage en ce point quartz intervient à nouveau durant le refroidissement du minéral et induit une même influence quant à ses dimensions, dans un sens cette fois opposé.

Des fragments de roches sédimentaires s'associent aux minéraux argileux parmi un gisement et se manifestent au cours des augmentations de température avec de fortes réactions endothermiques. Les carbonates de calcium, de magnésium ou toute autre combinaison se présentent généralement sous les formes cristallines de calcite ($CaCO_3$), de magnésite ($MgCO_3$) ou de dolomite. Leur décomposition à des températures comprises entre 650 et 850°C libère alors du dioxyde de carbone en laissant aussi place à des oxydes de calcium ou de magnésium plus connus sous les noms de chaux et de magnésite [49].

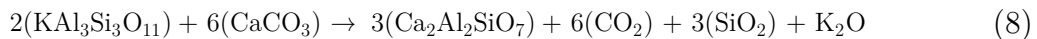
Figures 1.11 et 1.12 – Diagramme de composition en fonction des oxydes et transformations minéralogiques à la température d'une terre argileuse [50,51].



Les réactions chimiques à la température de tout composé présent au sein d'une terre argileuse libèrent un ensemble d'oxydes pouvant se recombiner les uns aux autres et former de nouvelles phases chimiques. La terre argileuse se compose en effet au long de la cuisson de résidus des minéraux argileux, du quartz ou des carbonates et pourrait apparaître, à l'image du diagramme de composition de la figure 1.11, sous la forme d'un système ternaire en oxydes libres d'aluminium, de silicium, de calcium, de magnésium ou de fer. Les oxydes se combinent ainsi dès leur mise à disposition pour former, en fonction des proportions, des silicates de calcium comme la wollastonite ($CaSiO_3$), ou de la diopside ($CaMgSi_2O_6$) en cas de terres argileuses incluant des carbonates sous une forme de dolomites [52,53] :



Les augmentations de température aboutissent également à la déshydroxylation des minéraux argileux en provoquant une ouverture des couches octaédriques et la libération d'éléments chimiques. Les atomes à disposition se voient alors aussitôt consommés par les phases chimiques en présence pour à nouveau se combiner et laisser place à d'autres composés comme l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$). Les minéraux argileux anhydres se formant, telles les illites ($KAl_3Si_3O_{11}$), à haute température se trouvent parfois au cœur des recombinaisons avec une transition vers des phases plus stables comme la gehlénite ($Ca_2Al_2SiO_7$) en équation suivante :



Les feldspaths de la terre argileuse contribuent également à ces transformations minéralogiques. La dégradation thermique de l'orthose en anorthite ou en albite, évoquant les pôles calciques et sodiques du feldspath plagioclase, libère en accord avec la représentation proposée en figure 1.12 un ensemble de composés alcalins à haute température. Ces éléments fondants abaissent ainsi les points de fusions et favorisent, au moyen de phases liquides enveloppant les particules argileuses, une recombinaison des oxydes en présence. Les feldspaths contribuent enfin par cette fusion intervenant au-delà de $1000^\circ C$ à l'omniprésence en phases liquides avec une transition du frittage en phase solide au frittage par écoulement de flux visqueux.

1.2. Les produits de terre cuite

1.2.1. Procédé de fabrication

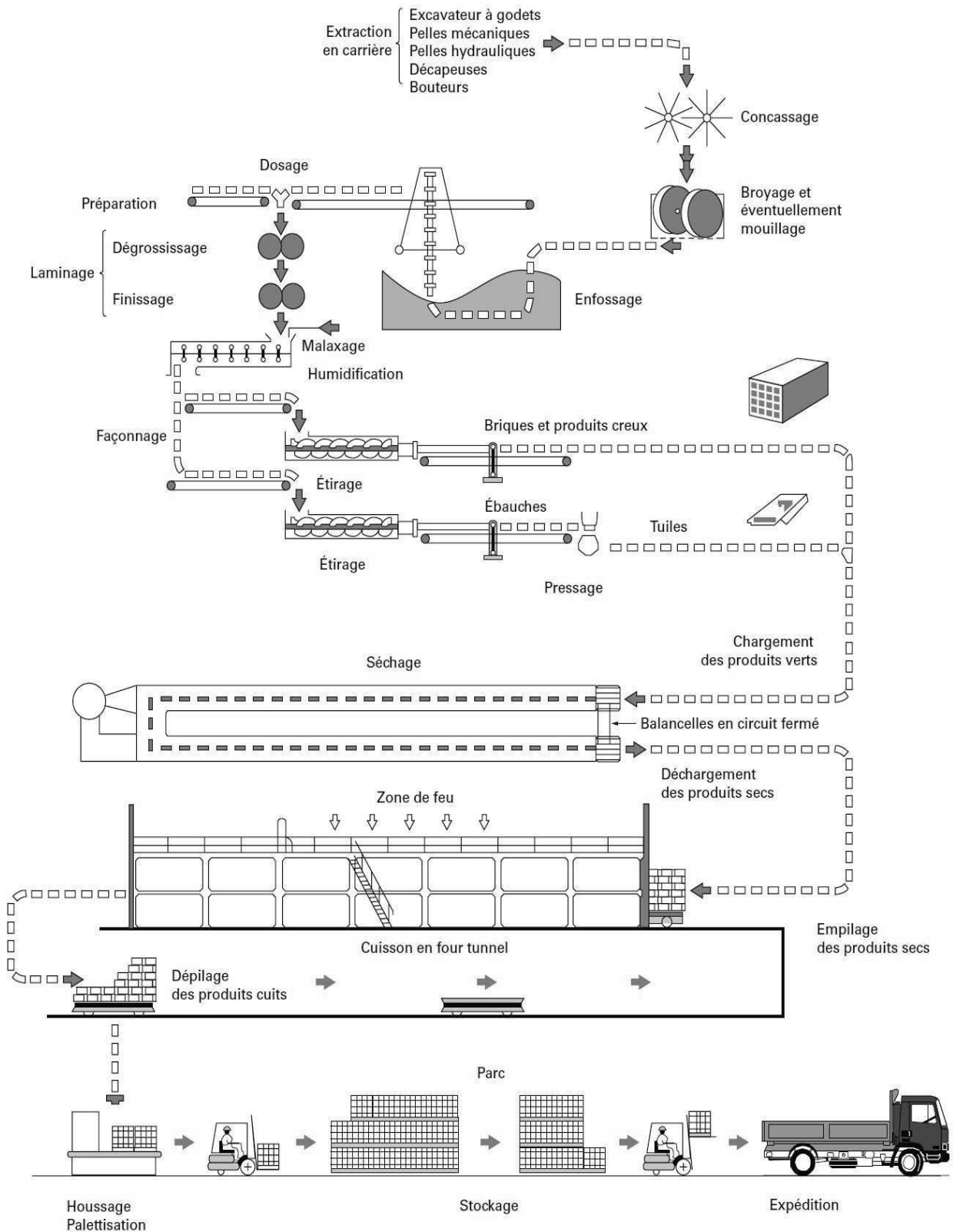
La terre argileuse se présente au travers d'un gisement sous forme de couches superposées aux propriétés bien différentes. Les strates inférieures d'une veine révèlent en effet de grandes proportions en impuretés sous forme de silex, de bancs calcaires, de fossiles ou encore de matière organique. Les proportions en minéraux argileux s'avèrent alors moindres au sein de cette phase et limitent par conséquent la plasticité de la terre. Chaque couche est donc exploitée de manière distincte afin de limiter les pollutions et les écarts de composition qui influeraient sur le procédé de fabrication et les performances des produits.

L'extraction en carrière se déroule également sous la forme de campagnes courtes et intenses sur une période de l'année bien choisie afin de garantir les meilleures conditions météorologiques. La terre argileuse est extraite par pelles mécaniques ou par excavateurs à godets puis stockée en plein air sous forme de grands tas constituant une réserve en matière première à la production annuelle. Les dépôts successifs en fines couches argileuses permettront une première homogénéisation également de la matière au moment de son prélèvement. En cas d'épandage horizontal un enlèvement perpendiculaire au tas assure en effet le mélange des différentes strates et lisse ainsi ses teneurs en minéraux et son humidité naturelle avant d'être enfin acheminé vers les usines à proximité pour une préparation sous forme de pâte argileuse.

Les conditions climatiques de pays méditerranéens comme l'Espagne ou encore le Maroc autorisent parfois une préparation en voie sèche des pâtes. Les argiles présentent effectivement de très faibles humidités en sortie de carrière avec des particules s'effritant naturellement et disposant suite à un simple passage en broyeur pendulaire des distributions granulométriques requises au bon façonnage des produits. Le mélange argileux est alors soumis à une simple humidification avant d'être stocké en attente d'une prochaine mise en forme. Les pâtes se réalisent toutefois en France et dans la majorité des cas en conditions semi-humides avec quelques variantes régionales ou propres à la composition de la terre argileuse en vue d'atteindre une certaine consistance après l'extrusion.

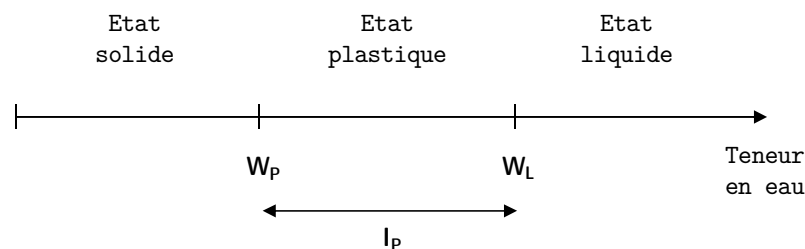
L'argile présente, au sein des tas en plein air, une humidité comprise entre 10 et 20% en masse avec un état plastique imposant de nombreuses étapes à l'obtention des granulométries désirées. Un concassage de la matière s'impose d'abord, comme le révèle la représentation du procédé en figure 1.13, à une fragmentation des mottes. Un dégrossissement intervient encore à la suite avec un passage en broyeur à cylindres. Le mélange argileux subit après ce début de préparation un enfossage en silos, consistant à stocker la matière durant deux à quatre semaines, afin d'homogénéiser son humidité selon l'immobilisation ainsi que sa composition grâce à un enlèvement perpendiculaire des couches au moment de sa reprise.

Figure 1.13 – Procédé de fabrication industrielle des produits de terre cuite [54].



Le mélange de fabrication se réalise ensuite à l'aide de distributeurs linéaires visant à incorporer en continu et en proportions exactes des dégraissants inertes, pour faciliter le séchage, ou encore des carbonates pour atténuer le retrait de cuisson. Un laminage assure une homogénéisation supplémentaire des composés et procure avant tout une distribution granulométrique souhaitée inférieure à 1,5mm. Ces tailles de particules garantissent en somme une bonne répartition des composés et améliorent également la prochaine consistance des produits. Un ajustement du niveau d'humidité de la pâte se pratique encore à l'aide d'un mélangeur ou par un ajout bien souvent de vapeur sous pression permettant, à l'occasion, une mise en température avant même l'extrusion. Le mélange subit enfin une désaération avant son passage à travers la mouleuse pour supprimer les bulles d'air et améliorer la cohésion de la pâte.

Figure 1.14 – Etat physique d'un mélange de fabrication selon la teneur en eau [55].

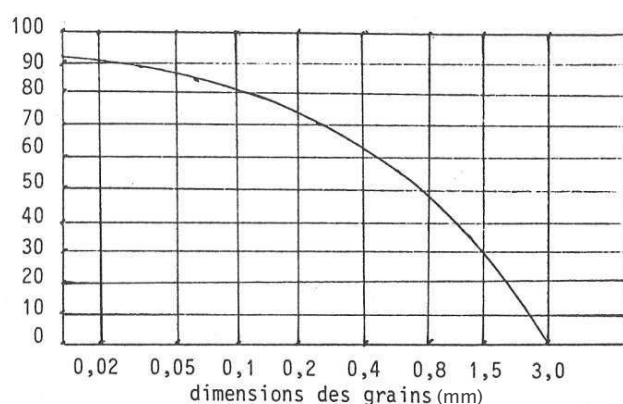


La consistance des pâtes apparaît comme intimement liée aux teneurs en eau du mélange et se révèle essentielle à une mise en forme des produits par voie de filage. La fraction fine d'un sol s'avère en effet pulvérulente à l'état sec et requiert une certaine quantité d'eau pour acquérir un état plastique et se soumettre à un pétrissage sous les formes de boudins ou de fils. Au-delà d'une teneur en eau cette même fraction de sol apparaît, telle que l'illustre la figure 1.14, sous une forme visqueuse ou liquide en ne conservant à nouveau plus les formes lui ayant été imposées. Les minéraux argileux s'apparentent en raison de leurs fines particules à cette même fraction de sol et attestent en somme d'une plasticité naturelle au travers des molécules d'eau adsorbées chimiquement en surface.

Les paragénèses apparaissant au sein de la terre argileuse, ou les dégraissants incorporés à l'établissement du mélange, ne témoignent en revanche d'aucune plasticité et tendent d'ailleurs à affaiblir la consistance. Un ajustement final de la teneur en eau des pâtes s'avère ainsi nécessaire au maintien de la matière entre les limites de plasticité (W_p) et de liquidité (W_l) ou, autrement dit, au sein de l'intervalle (I_p) défini par Atterberg comme un indice de plasticité. L'humidité requise au filage des produits de terre cuite équivaut bien souvent à 20% de la masse même si une importante proportion d'argile ou une présence en minéraux argileux de la famille des smectites imposent, en raison d'une forte plasticité, de moindres teneurs en eau. Une humidité trop élevée faciliterait en effet la mise en forme du matériau en entravant d'autant plus son séchage et ses performances.

Le façonnage procure à la terre argileuse une forme, au moyen de sa plasticité, mais prétend également attribuer une consistance aux produits. Le comblement des vides au sein du matériau assure en effet un frittage de la matière à moins hautes températures et offre de meilleures propriétés mécaniques. La désaération de la pâte vise ainsi à éliminer les bulles d'air qui pourraient être écrasées au cours de l'extrusion et former des disques allongés favorisant l'apparition de défauts. La réduction granulométrique des constituants facilite aussi, comme en témoigne la courbe de Fuller-Thompson en figure 1.15, une mise en consistance des produits. Les dégraissants constituent un squelette granulaire et favorisent les libérations d'eau durant le séchage ou bien les dégagements gazeux au cours de la cuisson mais induisent en contrepartie des vides à combler à travers le façonnage.

Figure 1.15 – Consistance d'un produit selon la dimension des grains [56,57].

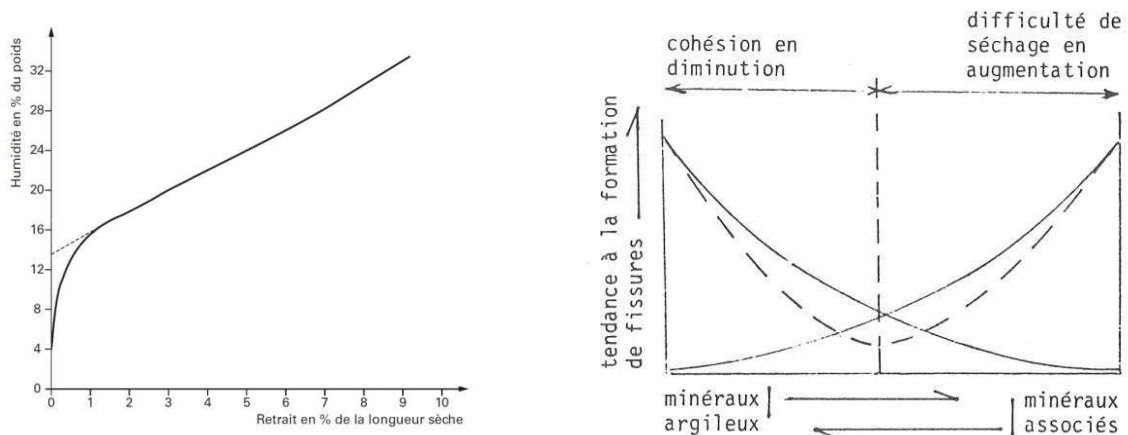


Les deux procédés s'employant dans l'industrie de la terre cuite apparaissent comme l'extrusion pour les briques pleines ou perforées ainsi que le pressage intervenant suite à l'extrusion pour une production de certaines tuiles. La pâte argileuse se voit propulsée dans une chambre à vide où s'opère une désaération puis à travers une filière procurant au produit sa forme définitive. Les tuiles à emboitements s'extrudent quant à elles sous une forme d'ébauche s'acheminant ensuite vers un moule à formes plus complexes. Une presse vient compresser la "galette" d'argile au fond de ce moule en métal ou bien en caoutchouc, selon la consistance des pâtes, pour lui octroyer une forme en chacune de ses faces.

Les produits façonnés avec une humidité d'environ 20% en poids sec requièrent avant d'être soumis à la cuisson une humidité résiduelle ne dépassant pas 1 à 2% de cette eau de façonnage. Le séchage apparaît ainsi comme une phase délicate et importante de la fabrication devant être minutieusement contrôlé pour éviter la fissuration, les retraits différentiels trop importants ou encore la distorsion des produits. Les augmentations de température engendrent en effet une migration de l'eau du cœur vers la surface des produits selon une diffusion capillaire et une évaporation par l'intermédiaire d'un balayage en air sec. Les matériaux épais ou présentant un réseau poreux complexe comprennent une cinétique d'évaporation bien supérieure à la cinétique de diffusion. Un gradient de concentration apparaît puis tend dès lors à se résorber en déformant ou en fissurant les produits d'une manière irrémédiable.

Le séchage se déroule ainsi progressivement en contrôlant la température et l'humidité de l'air. Les cycles industriels tiennent aussi compte de l'affinité des argiles à l'eau et de leur forte rétention capillaire. La libération d'eau colloïdale induit effectivement durant le séchage un retrait se constatant jusqu'à environ 5% d'humidité sur la courbe de Bigot proposée à la figure 1.16. L'eau se déplace en milieu saturé parmi le matériau et les faces extérieures sont recouvertes d'eau liquide. Les vitesses d'évaporation se révèlent ainsi très élevées et engendrent un gradient de concentration ne tendant à se résorber que par un rapprochement des particules.

Figures 1.16 et 1.17 – Courbe de retrait et influence du dégraissant au cours du séchage des produits [54, 58].

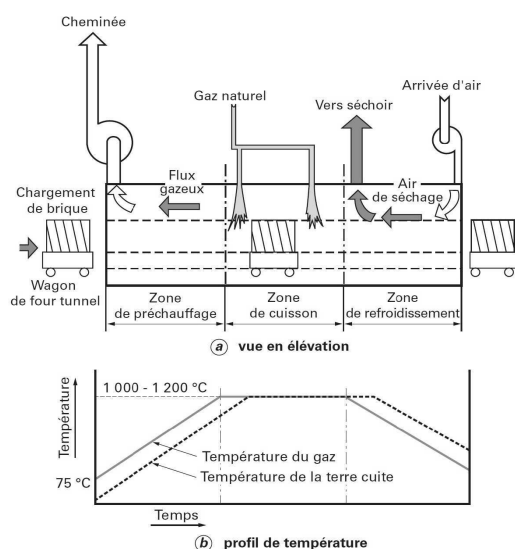


La libération suivante en eau d'interposition logée dans des pores relatifs aux minéraux argileux ne se compense plus par un retrait mais par une entrée d'air au sein du matériau en générant de la porosité [59]. Ce départ en eau résiduelle atteint environ 5% de la masse sèche mais n'entraîne pour autant de variations dimensionnelles. L'élimination des quelques 2% d'eau restante s'achève ainsi sans risques au cours de la cuisson. Le séchage des produits consiste en somme à un contrôle du retrait durant la libération d'eau et se voit en cette tâche épaulé par le dégraissant associé au mélange de fabrication. Les granulats de sable inertes ne présentent aucune affinité à l'eau ou retrait de séchage et constituent surtout un squelette évitant, en accord avec les courbes représentées à la figure 1.17, une cohésion trop importante de la matrice. Le dégraissant favorise la diffusion par rapport à l'évaporation et évite alors les gradients de concentration et le retrait.

Les procédés de séchage industriels s'adaptent à ces mécanismes de transport de l'eau et s'articulent généralement en trois étapes successives [57]. L'opération débute avec un air très humide permettant une augmentation de température tout en conservant des vitesses de séchage lentes et uniformes. La viscosité de l'eau est simplement amoindrie pour accélérer sa diffusion vers la surface et limiter les gradients de concentration ou le retrait. L'étape intervenant suite au départ en eau colloïdale consiste en un séchage sous air de plus en plus sec jusqu'à la fin du retrait. Les risques de fissurations apparaissent à ce moment infimes et autorisent alors une accélération du séchage, en augmentant la température tout en réduisant l'humidité ambiante.

Les produits s'acheminent à la suite vers des fours à haute température en vue d'acquiescer une qualité céramique et pouvoir enfin répondre aux caractéristiques fonctionnelles des matériaux de construction. La cuisson s'effectue de manière dynamique avec des wagonnets chargés de produits traversant un four à feu fixe. Le chargement accède tout d'abord à une zone de préchauffage pour retrouver comme en atteste les profils en figure 1.18 sa température antérieure de séchage. La progression des wagons dans le four et vers les gaz émanant de la zone de cuisson élève alors les produits jusqu'à des températures comprises entre environ 900 et 1200°C. Le chargement traverse ensuite une zone maintenue au moyen de brûleurs à gaz en une même température afin d'appliquer un palier de cuisson.

Figure 1.18 et tableau 1.1 – Représentation schématique et bilan énergétique d'un four tunnel [60,61].



<i>Postes</i>	<i>Briques</i>	<i>Tuiles</i>
Apport combustible	1294 (74%)	2154 (103%)
Apport matériaux	447 (26%)	-64 (-3%)
Apport total	1741 (100%)	2090 (100%)
Perte fumées	413 (24%)	757 (35%)
Perte sortie produits	223 (14%)	251 (12%)
Autres pertes	175 (10%)	333 (15%)
Perte totale	811 (48%)	1341 (62%)
Energie pour séchoir	930 (52%)	749 (38%)

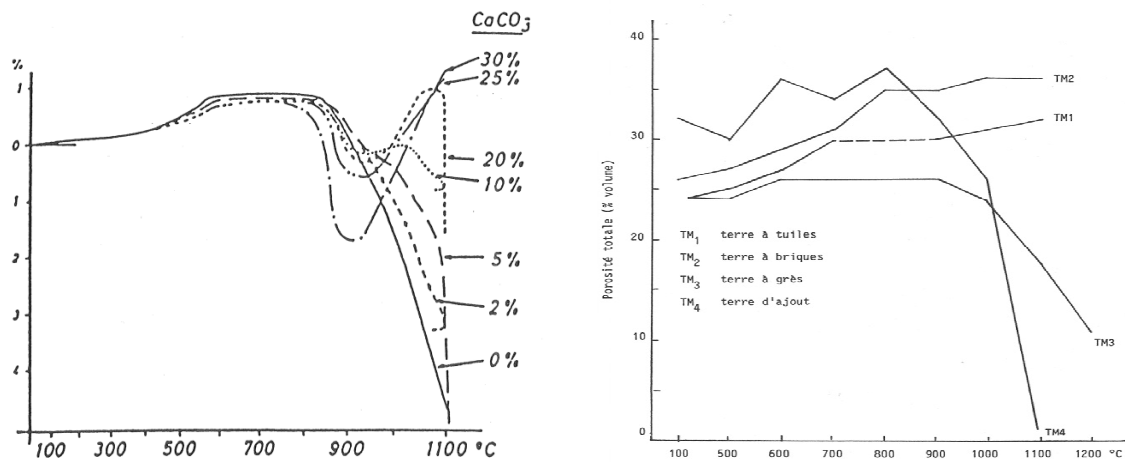
La progression des wagonnets vers l'arrivée d'air se réchauffant progressivement sur le chargement fournit enfin aux produits un lent refroidissement s'avérant nécessaire au passage inverse du point quartz. Les fumées issues de cette zone de refroidissement s'acheminent ensuite vers des échangeurs de chaleur récupérant les calories encore contenues dans les produits de combustion pour alimenter les séchoirs en amont. Le flux gazeux de la zone de cuisson contient quant à lui des fumées pouvant engendrer, aux températures de séchage inférieures à 100°C, une formation d'acides. Ces fumées sont alors rejetées par la cheminée avec une perte d'énergie avoisinant, en accord avec le bilan énergétique détaillé en tableau 1.1, près de 30% de la consommation totale du procédé de cuisson.

La sortie des chargements du four occasionne à nouveau une perte de chaleur pouvant atteindre cette fois 15% des apports en combustibles. L'énergie requise à la cuisson de la terre cuite s'avère importante en raison des pertes mais aussi des besoins correspondant pour environ 75% au maintien du four en température et pour 25% aux réactions endothermiques comme les déshydroxylations ou bien la décarbonatation. La dégradation des carbonates contribue d'ailleurs à augmenter les importantes émissions en dioxyde de carbone. Le gaz naturel alimentant les fours induit une production en CO₂ atteignant 200kg par tonne de produits cuits quand les réglementations en vigueur encouragent une limitation à 150kg.

Les produits subissent ainsi durant la cuisson un ensemble de réactions physico-chimiques occasionnant une évolution de la microstructure et des performances usuelles. Les augmentations de température engendrent d'abord une élimination de l'humidité résiduelle de séchage atteignant environ 2% de la masse des produits. Les dégagements en vapeurs d'eau hygroscopique ou d'interposition se compensent à la manière du séchage avec une entrée d'air au sein du matériau. La perte de masse engendrée n'induit, selon les courbes de retraits proposées à la figure 1.19, aucune variation particulière des dimensions et correspond donc à une réduction de la masse volumique ou bien encore à une formation de porosité.

Les produits de terre cuite montrent alors, en raison d'une cohésion partielle à la mise en forme et d'une formation de pores au cours du séchage ou en tout début de cuisson, un taux de porosité dépassant 20% d'après les évolutions présentées à la figure 1.20. La matière organique se présentant sous une forme de tourbe ou de racines au sein même de la terre argileuse se décompose également au-delà de ces températures à travers la matière argileuse. Sa combustion sous une atmosphère oxydante engendre alors un dégagement gazeux en dioxyde de carbone et en eau dont la diffusion à travers la matrice argileuse aboutit de nouveau à la formation de pores au sein du matériau [62].

Figures 1.19 et 1.20 – Courbes de dilatation-retrait en fonction de la teneur en carbonates de calcium et évolution de la porosité au cours de la cuisson [63,64].



Les transformations minéralogiques énumérées à la partie précédente entraînent à des températures avoisinant 500°C un dégagement en eau de constitution sous la forme de vapeur et augmentent de nouveau le taux de porosité des produits. La dégradation des carbonates de calcium prolonge le phénomène jusqu'à 850°C, avec un dégagement en dioxyde de carbone et entrave à l'occasion le mécanisme de retrait s'instaurant à la suite. Les produits de terre cuite subissent effectivement, après le point quartz et l'accroissement avoisinant 1% du volume, un phénomène relatif aux matériaux céramiques et consistant en un frittage de la matière. Une densification des matériaux s'effectue ainsi au-delà de 800°C avec une réduction de la porosité. Les ajouts en carbonate au travers du mélange argileux admettent une modération toutefois du phénomène en instaurant une forme de compétition entre formations et destructions de porosité, représentant un frittage réactif [65].

1.2.2. Propriétés usuelles

La céramique évoque étymologiquement l'art de façonner une terre argileuse et se rapporte depuis par assimilation à tous les objets pouvant être produits suivant ce même procédé. Un corps cru se constitue effectivement à l'étape de mise en forme puis subit une opération de séchage avant d'être enfin soumis à un traitement thermique à haute température qui assure sa consolidation. Des liaisons solides se forment au cours de la cuisson par une diffusion de matière ou un écoulement de flux visqueux entre les particules et établissent un squelette uniforme et dense. Ce procédé ancestral implique un ensemble de phénomènes physiques et correspond au frittage de la matière. La solidification des produits procurée par le frittage entraîne en accord avec la représentation de la figure 1.21 une densification de la matière et une élimination de porosité. Le contrôle de la microstructure au long du traitement thermique impose alors une connaissance accrue des mécanismes.

Figure 1.21 – Mécanisme simplifié du frittage de la matière [66].

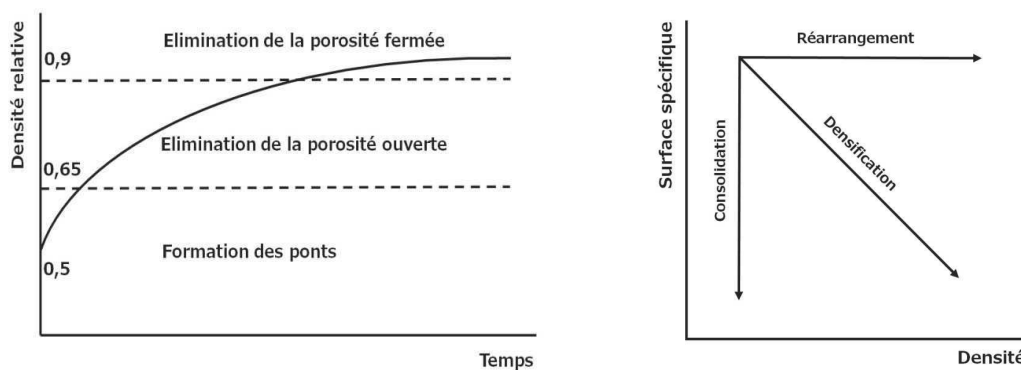


La force motrice à l'origine du frittage consiste en un excès d'énergie en surface d'un corps poreux. Une pièce en terre cuite se constitue de particules individuelles et de pores contribuant tous à une augmentation de la surface spécifique et de la tension superficielle. Le système tend ainsi durant la cuisson à éliminer cet excès d'énergie et à se rapprocher d'un état de stabilité. Le frittage engendre alors une croissance des particules afin de réduire la surface apparente des produits et un accolement des particules individuelles visant à transformer les interfaces en joints de grains et diminuer encore la surface spécifique [66]. Le frittage de la matière apparaît ainsi comme un mécanisme global mais pourrait toutefois se décomposer en étapes successives et propres en un premier temps au frittage en phase solide.

Le stade initial du frittage consiste en accord avec la représentation proposée en figure 1.22 à la formation de ponts entre les particules au moyen d'un transport de matière. Ces soudures se développent et atteignent rapidement, sous l'action de la température, une épaisseur équivalente à 40 ou 50% du rayon des particules [67]. L'établissement de ce squelette engendre une consolidation élémentaire du matériau mais procure avant tout la consistance nécessaire à l'instauration de la prochaine étape de solidification. L'expression de cette transition laisse d'ailleurs entrevoir toute l'importance de la mise en forme des produits de terre cuite. Un mélange argileux présentant de fines particules avec une humidité optimale à sa plasticité puis étant convenablement désaéré avant son extrusion montre en effet une consistance supérieure et se voit accordé un frittage et une solidification à des températures de cuisson bien inférieures.

Le transport de matière au cours de l'établissement des ponts induit également une mise en mouvement des pores. Les pores des minéraux argileux ou générés tout au long du procédé se disposent ainsi progressivement sur le pourtour des particules. Le stade intermédiaire du frittage consiste alors en un rétrécissement de ces pores se retrouvant en l'occurrence isolés au sein de la matière en tant que porosité fermée. Ce stade intermédiaire couvre la majeure partie du processus de frittage qui peut d'ailleurs s'achever en fonction de la morphologie des pores à une densité relative avoisinant 90%. Le stade final du frittage étrangle enfin les pores entre les grains jusqu'à une disparition plus ou moins complète. La pression de la phase gazeuse se révèle, en certains cas, équivalente à celle de la phase solide et annule en somme l'énergie motrice du frittage.

Figures 1.22 et 1.23 – Etapes successives du processus de frittage et influence quant à la microstructure des produits [68].



La consolidation s'effectue tout au long du frittage avec un transfert de matière depuis une source à potentiel chimique élevé vers un puits à faible potentiel. Le développement des ponts engendre en fonction toutefois de la source de matière une influence distincte sur la microstructure des produits. Une diffusion depuis la surface des particules autorise une consolidation du matériau sans variations dimensionnelles. La réduction d'énergie du système s'effectue par l'intermédiaire d'une croissance granulaire engendrant une formation en joints de grains et une coalescence des pores [69]. La mise en mouvement des pores aboutit en effet à des collisions communes et à une association sous la forme dorénavant d'un seul et même pore au volume assurément plus imposant.

Lorsque la matière provient des joints de grains en formation, la cohésion de la pièce impose en revanche un rapprochement progressif des centres de particules [70]. Le phénomène se traduit alors à l'échelle macroscopique avec un retrait du matériau et un éventuel réarrangement des particules admettant en certains cas une conservation de la porosité. La densification n'induirait alors, comme le révèle la représentation proposée en figure 1.23, aucune réduction de surface spécifique. La solidification d'un matériau à haute température peut ainsi se manifester au travers d'une coalescence des pores en cas de consolidation ou bien par un retrait dans le cadre d'une densification. Le frittage engendre en pratique une évolution de microstructure s'établissant entre ces deux cas extrêmes et dépendante avant tout de la composition du matériau ou encore de sa microstructure originelle.

La structure en couches des minéraux argileux consent une forme de proximité entre les particules et favorise une formation de joints de grains. Le transport de matière à partir de ces interfaces engendre alors un rapprochement des centres de particules et une densification éliminant la porosité des produits. Les terres argileuses calcaires se distinguent toutefois durant la cuisson avec une réaction de décarbonatation intervenant au cours du frittage. Le dégagement en dioxyde de carbone augmente la pression de la phase gazeuse et entrave le mécanisme de densification. Une consolidation de la terre cuite s'établit alors en ce cas jusqu'à l'épuisement des carbonates en entraînant une coalescence des pores. Les terres argileuses à fortes teneurs en éléments alcalins, se trouvant parmi les illites ou les feldspaths, subissent également un frittage en phase liquide au-delà de 1000°C. Un flux visqueux s'écoule entre les particules et dans les pores au long de la cuisson puis solidifie au refroidissement en éliminant la majeure partie de la porosité.

Les performances mécaniques de la terre cuite relèvent ainsi des liaisons entre particules assurées par un frittage de la matière mais dépendent également de la microstructure des produits. Les matériaux céramiques répondent tout d'abord aux sollicitations mécaniques par une déformation élastique puis se rompent enfin de manière fragile à l'atteinte du critère de rupture correspondant effectivement au plus gros défaut de la structure [71]. Les produits de terre cuite attestent, en raison des imposants granulats du dégraissant ou des imperfections survenues à l'élaboration, de nombreuses microfissures. La porosité se formant au sein du matériau durant le séchage puis au cours de la cuisson selon des dégagements gazeux apparaît également comme un défaut de matière pouvant être à l'origine de microfissures et de sa rupture.

Le frittage élimine une partie de ces pores en consolidant la matière mais n'est toutefois mené à son terme, en vue d'éviter les importants retraits de cuisson et de préserver encore les propriétés thermiques du matériau, s'avérant intimement liées au taux de porosité. La présence de ces défauts se révèle ainsi variable en fonction des performances exigées et met alors à mal les hypothèses classiques d'homogénéité du comportement mécanique [72]. La dispersion des contraintes à la rupture de matériaux en terre cuite incite en l'occurrence à une modélisation des résultats par des approches probabilistes, telles que la loi de Weibull. Cette démarche permet de reproduire la dispersion en ne modélisant pas les nombreux défauts du matériau mais son état physique avec une variable aléatoire reposant, à l'image de la relation proposée en équation 9, sur la contrainte appliquée.

$$\text{Pr} = 1 - \exp \left[-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (9)$$

La probabilité de rupture (P_r) d'un matériau soumis à une contrainte (σ) tient en une contrainte admissible par un matériau idéal (σ_0) et augmente en fonction de la quantité de défauts. La loi de Weibull proposée en équation 9 prend également en compte les dimensions du matériau (V) en considérant qu'un petit volume comprend de moindres défauts. Le module de Weibull (m) représente quant à lui la dispersion des résultats et pourrait s'apparenter aux caractéristiques du défaut à l'origine de la rupture mécanique du matériau.

Le module de Weibull se développe en certains cas sous la forme proposée en équation 10 et répartit alors la contrainte à la rupture en une composante solide et une composante de structure. La contribution de la phase solide s'apparente en l'occurrence à la résistance mécanique de la matière ou bien encore à la qualité des ponts formés au cours du frittage entre les particules.

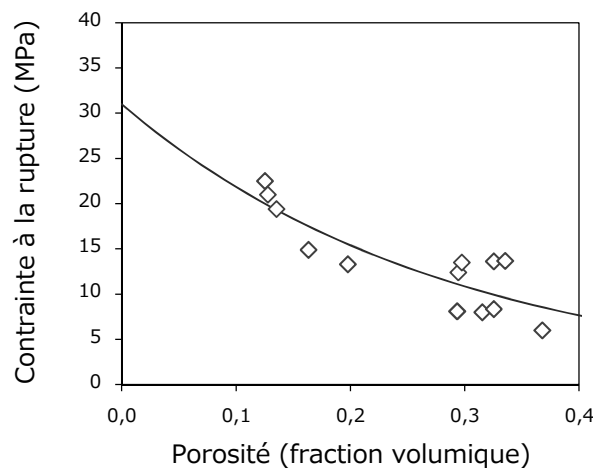
$$m = m_0 \exp(-b_1 \cdot \varepsilon) \quad (10)$$

La composante de structure correspond en revanche à la porosité apparaissant comme un défaut néfaste de matière. Le modèle de contrainte à la rupture décrit en équation 11 prend ainsi en compte la proportion de pores (ε) au sein de la matrice argileuse et leur morphologie sous la forme d'une constante (b_2).

$$\sigma_r = \sigma_0 \exp(-b_2 \cdot \varepsilon) \quad (11)$$

La loi simplifiée de Weibull reflète une atténuation des contraintes à la rupture en fonction du taux de porosité et apparaît en parfait accord avec les résultats de flexion trois points présentés à la figure 1.24. Les performances mécaniques de la terre cuite semblent ainsi rapidement s'affaiblir en présence de défauts et tendent ensuite à se stabiliser, en raison d'une moindre dispersion. Les augmentations de porosité évoquent en effet une présence en différentes classes de pores entraînant une uniformisation de la morphologie et des critères de rupture de ces défauts.

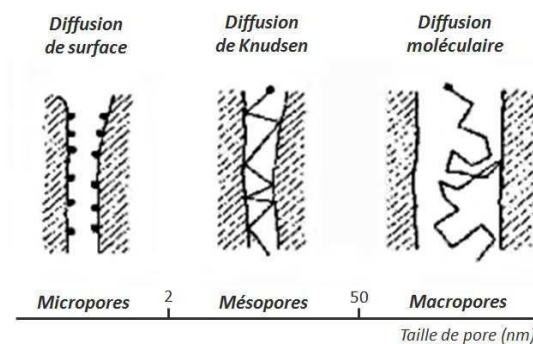
Figure 1.24 – Contrainte à la rupture en fonction du taux de porosité [73].



Les essais de flexion s'effectuant à un stade de développement ou de contrôle se révèlent instructifs selon une sollicitation de la matière en traction, dans la zone inférieure des éprouvettes, et en compression dans la partie supérieure. La prise en compte des modes respectifs de rupture accrédite une élaboration de produits à diverses exigences et présentant en tous les cas une résistance de la matière au moyen du frittage, une cohésion reposant sur la microstructure du matériau, ainsi que des propriétés mécaniques en rapport à la forme attribuée. Les briques en terre cuite comprenant des alvéoles et devant avant tout résister à leurs propres poids se verront ainsi soumises avant mise en circulation à un simple examen des performances mécaniques selon des essais en compression sur le produit final [74].

La porosité évoque un défaut néfaste de matière à la résistance mécanique mais se révèle toutefois bénéfique à son caractère isolant. Les transferts thermiques au sein de cette phase gazeuse s'avèrent en effet d'une intensité bien inférieure à la conduction d'énergie par vibration des atomes en phase solide et contribuent dès lors à réduire la propagation de chaleur à travers le matériau. Le rayonnement thermique apparaît négligeable à température ambiante et ces pores étroits ne consentent aucune convection. Les transferts thermiques s'effectuent dès lors au sein de la porosité selon le seul mode de conduction [75]. La chaleur se propage ainsi sous l'effet d'un gradient de température à travers la porosité d'un solide au moyen d'une diffusion se voyant affectée par la taille et la forme des pores.

Figure 1.25 – Mécanisme de diffusion au sein de la porosité selon le diamètre des pores [76].



Les molécules d'atmosphère transportant la chaleur se présentent en très grand nombre au sein des pores et sont ralenties dans leur progression par des collisions communes. Les molécules adoptent une nouvelle trajectoire et entrent de nouveau en collision après avoir parcouru une distance qualifiée de libre parcours moyen. Lorsque la taille des pores est plusieurs fois supérieure au libre parcours moyen, la diffusion n'est limitée que par ces collisions de molécules et se résume en une diffusion moléculaire (D_m). Ce mécanisme intervient en règle générale au sein de pores à diamètres supérieurs à $50\mu\text{m}$ et constituants selon la classification IUPAC, la macroporosité [77].

$$D_m = \frac{k.T}{3\pi.\eta.\sigma} \quad (12)$$

$$D_{me} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_m \quad (13)$$

La diffusivité moléculaire s'estime à partir de la formule de Stokes-Einstein en équation 12 en tenant compte de la viscosité du fluide (η) et du diamètre de ses molécules (σ). Le transport de chaleur à travers un solide macroporeux s'exprime ainsi sous la forme d'une diffusivité équivalente (D_{me}), décrite en équation 13, et pouvant dépendre du taux de porosité (ε) ainsi que de la tortuosité des canaux (τ). Les vitesses de propagation se limitent alors bien souvent à moins de $1\text{cm}^2/\text{s}$.

Les molécules se propagent en revanche à travers un solide mésoporeux selon une diffusion de Knudsen (D_K). Le diamètre des pores allant de 2 et 50 μ m apparaît, en accord avec la représentation proposée en figure 1.25, comme équivalent au libre parcours moyen des molécules. La progression de la chaleur n'est plus ralentie par les collisions communes entre les molécules mais par des chocs avec la paroi des pores. La diffusivité s'établit à la manière de l'équation 14 en faisant intervenir la masse moléculaire du fluide (M) ainsi que le diamètre de pore moyen (d_p) [78]. Ce mécanisme de diffusion propage la chaleur au sein d'un solide mésoporeux à près de 0,01cm²/s ou, dit autrement, cent fois plus lentement qu'en régime de diffusion moléculaire à travers des canaux macroporeux.

$$D_K = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8 RT}{\pi \cdot M}} \quad (14)$$

Les solides associent parfois les modes de porosité et les mécanismes de diffusion qui se combinent bien souvent en série et se modélisent, à l'aide de l'équation 15, en forme de diffusivité équivalente (D_{Ke}). Un déplacement des molécules adsorbées en surface de micropores pourrait enfin s'opérer par la migration d'un site actif à l'autre, avec une diffusivité équivalente à 0,001cm²/s. L'énergie consentie par une augmentation de la température amplifie cette diffusion superficielle, tout comme la diffusion moléculaire ou de Knudsen, en favorisant la propagation de chaleur parmi la porosité du solide et en affaiblissant son caractère isolant [79].

$$\frac{1}{D_{Ke}} = \frac{1}{D_{me}} + \frac{1}{D_K} \quad (15)$$

La terre cuite se compose de pores au caractère isolant mais également d'une matrice argileuse entretenant la propagation de chaleur à travers le matériau. Un corps solide soumis à un gradient de température propage en effet spontanément la chaleur depuis la région abondante vers les autres régions afin de retrouver son équilibre thermique [80]. La densité de flux de chaleur (φ) au sein de ce corps apparaît, selon la loi de Fourier proposée en équation 16, comme proportionnelle au gradient de température à un paramètre (λ) près et dénommé conductivité thermique.

$$\varphi = -\lambda \text{ grad}(T) \quad (16)$$

$$\lambda = \rho \cdot c_p \cdot D \quad (17)$$

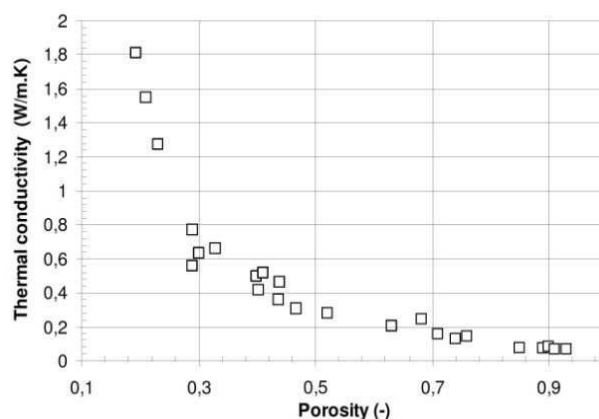
Cette grandeur physique exprime la quantité de chaleur transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température équivalent à 1 Kelvin par mètre. La conductivité thermique d'un corps (λ) dépend ainsi, d'après la formule décrite en équation 17, de sa diffusivité thermique (D) et de sa chaleur volumique ($\rho \cdot c_p$) consistant en ses facultés respectives à transférer un signal de température et à accumuler de l'énergie.

Un transfert de chaleur au travers d'un composé fait intervenir ces mêmes notions physiques avec une pondération toutefois des constituants et de leurs propriétés sous une forme de conductivité thermique apparente. La matrice en terre cuite se constitue comme il a pu l'être démontré au cours de l'examen minéralogique de nombreux constituants. La conductivité thermique apparente de la phase solide dépend ainsi des constituants présents à une certaine température de cuisson et de leurs conductivités intrinsèques apparaissant élevées à la vue des valeurs en tableau 1.2. La conductivité de l'air s'avère assurément plus faible en raison d'une moindre diffusion des molécules d'atmosphère, suivant les collisions communes et envers les parois poreuses. Un matériau biphasé comme la terre cuite présentant une matrice argileuse solide et une phase gazeuse à travers des pores saturés en air relève ainsi des contributions thermiques de chacune.

Tableau 1.2 – Conductivités thermiques intrinsèques des composés de terre cuite [81].

<i>Composé (à 20°C)</i>	<i>Conductivité (W/m.K)</i>
Air	< 0,025
Calcite	3,590
Diopside	5,570
Gehlenite	1,530
Plagioclase	2,310
Wollastonite	4,030

Figure 1.26 – Conductivité thermique en fonction du taux de porosité [82].



Les conductivités thermiques de tessons établies au moyen d'une plaque chaude gardée et représentées à la figure 1.26 en fonction du taux de porosité confirment cette combinaison des comportements. Les propriétés thermiques reflètent, sans la moindre porosité, un comportement conducteur relatif aux composés solides du matériau. La conductivité thermique de produits à fort taux de porosité représente en revanche un caractère isolant propre à la phase gazeuse ou plus précisément à l'air au sein des pores. Les propriétés thermiques de la terre cuite s'améliorent ainsi de manière progressive avec l'augmentation du taux de porosité mais d'une manière toutefois non proportionnelle. La propagation de chaleur à travers un matériau dépend en effet de la conductivité thermique intrinsèque au solide, de la fraction et de la taille des pores, mais également de leur disposition au sein de la microstructure et par rapport à la direction du flux de chaleur.

Un flux de chaleur provenant sur une pièce offrant, à la manière du schéma en figure 1.27, des pores en sa surface se voit ralenti par la phase gazeuse (ε) à faible conductivité thermique (λ_g) et se propage alors préférentiellement par la matrice argileuse solide ($1-\varepsilon$) à plus forte conductivité thermique (λ_s). Le transport de chaleur s'effectue tout simplement de manière différente à travers deux voies en parallèle et peut ainsi se modéliser à l'aide de la relation décrite en équation 18.

$$\lambda_{\text{Parallèle}} = (1 - \varepsilon) \lambda_s + \varepsilon \cdot \lambda_g \quad (18)$$

La conductivité thermique équivaut à la seule contribution solide et relève alors de sa conductivité thermique intrinsèque et de sa présence au sein du matériau. Une augmentation de la porosité consiste effectivement en une réduction de la fraction solide entretenant la propagation de la chaleur et occasionne, en accord avec la représentation proposée à la figure 1.28, une amélioration progressive de la conductivité thermique apparente du matériau.

Figure 1.27 – Modèles de conductivité thermique en parallèle et en série [83,84].



Un flux parcourant un matériau avec une microstructure établie sous la forme de strates ne se voit cette fois proposé aucuns chemins préférentiels et s'avère alors ralenti par les plans successifs de porosité. La chaleur ne pourrait effectivement traverser le matériau que par un franchissement des strates une à une selon une simple loi en série se modélisant ainsi sous la forme de l'équation suivante :

$$\lambda_{\text{Série}} = \frac{1}{\frac{(1 - \varepsilon)}{\lambda_s} + \frac{\varepsilon}{\lambda_g}} \quad (19)$$

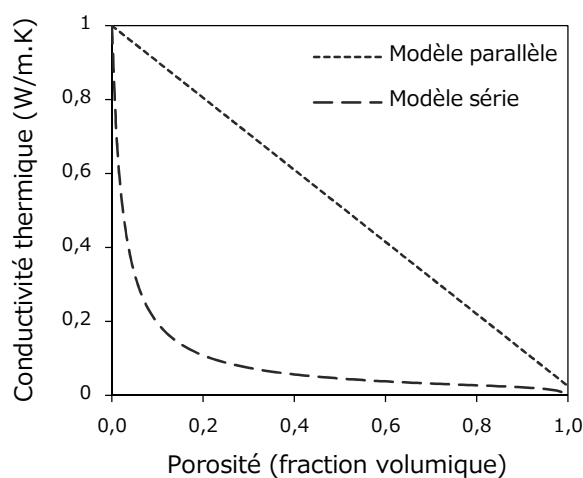
La conductivité thermique apparente du matériau s'avère ainsi gouvernée comme en témoigne la représentation du modèle série de la figure 1.28 par la fraction de porosité au sein du matériau. La conduction de chaleur apparait comme ralenti dès les premières lames d'air et procure en somme un caractère isolant à la pièce à partir de moindres taux de porosité.

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{g0}}{1 + 2.A.K_n} \quad (20)$$

Les performances thermiques du matériau s'avèrent encore améliorées en cas de strates mésoporeuses occasionnant un effet Knudsen ($K_N = l_m/d_p$). La conductivité thermique intrinsèque de l'air en régime de diffusion moléculaire (λ_{g0}) s'avère en effet diminuée par les pores relevant d'un diamètre (d_p) inférieur au libre parcours moyen (l_m) de ses molécules [85].

Les produits de terre cuite comportent, en raison souvent de la mise en forme, un réseau poreux orienté. Les bulles d'air subsistant au sein de la pâte argileuse s'écrasent au cours de l'extrusion entre les couches de matières et forment une porosité sous la forme de disques allongés. Le dégagement gazeux des réactions chimiques à la cuisson génère en revanche des pores sphériques et tend ainsi à réduire la nature orientée du réseau. La conductivité thermique du matériau s'établit dès lors entre les deux extrémités détaillées au cours de cette partie et se prédit au moyen de modèles plus complexes tels que ceux définis par Maxwell ou bien Hamilton [86]. Les produits de terre cuite comme les briques proposent enfin des alvéoles comblées d'air et contribuent encore à réduire la pénétration de chaleur en vue d'augmenter en dernier lieu la résistance thermique [87].

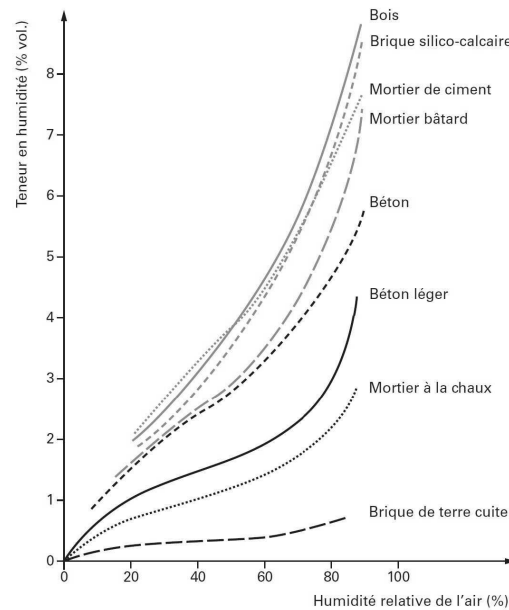
Figure 1.28 – Evolution de la conductivité thermique en fonction du taux de porosité et selon sa disposition au sein de la matrice argileuse solide [88].



Les produits de terre cuite s'organisent autour d'un véritable réseau poreux avec des pores de diverses formes, diverses tailles et même diverses orientations parmi la matrice argileuse. Cette porosité bien souvent connectée offre également aux fluides un tissu de capillarités à traverser en préfigurant de la perméabilité des produits. L'air ambiant chargé en humidité diffuse en effet au sein du matériau où des interactions s'établissent entre ses parois solides et les molécules d'eau. Ces adsorptions initialement localisées satureront rapidement d'eau les micropores puis forment ensuite une pellicule en surface de plus larges pores. Une condensation des vapeurs d'eau, portées par l'air, intervient également au sein des capillarités sous les effets de la pression et d'une humidité relative atteignant 70%.

Les matériaux poreux révèlent, en accord avec les courbes présentées à la figure 1.29, une importante rétention d'eau à ces degrés d'humidité. L'augmentation de cette humidité relative engendre également à la suite une saturation de la porosité se voyant dorénavant comblée d'eau. La teneur en humidité des produits de terre cuite apparaît, malgré une importante perméabilité, des plus faibles au regard des autres matériaux de construction. La cuisson à haute température et le frittage de la matière entraînent en effet des réductions de la surface spécifique et limitent ainsi les adsorptions d'eau en surface des pores. Le frittage implique également une coalescence des pores aboutissant à une présence en larges pores échappant aux fortes pressions et limitant toute condensation d'eau en leurs seins.

Figure 1.29 – Absorption d'eau en fonction de l'humidité relative pour divers matériaux de construction [89].



Des produits de terre cuite tels que les tuiles s'accrochent aisément de ces excellentes propriétés hydriques. Une saturation en eau des pores au-delà de 75% entraînerait effectivement une réduction de la durabilité au fil des intempéries et des cycles de gel/dégel. Le changement de volume au passage de l'eau en glace occasionne en effet un ensemble de contraintes mécaniques sur la matière et des fissurations pouvant à long terme aboutir à une rupture du matériau [90]. Le réseau poreux s'avère essentiel à la durabilité des produits en terre cuite, comme à l'ensemble d'ailleurs des autres performances. La microstructure à l'origine des propriétés conventionnelles apparaît toutefois comme le fruit d'un long procédé, exigeant une maîtrise optimale à chacune des nombreuses étapes.

La mise en forme assure ainsi, selon la granulométrie ou la plasticité du mélange, une consistance autorisant un frittage et une solidification à des températures inférieures. Le séchage implique, suite à la libération de l'eau de façonnage, une formation de pores évoquant aux performances mécaniques un défaut néfaste de matière. La phase ultérieure de cuisson occasionne également au cours de la montée en température un ensemble de transformations minéralogiques induisant une formation de porosité selon un dégagement gazeux. Le frittage s'emploie dès lors à un établissement de ponts entre les particules à plus haute température et à une élimination progressive de la porosité en vue de solidifier les produits. La densification n'est toutefois pas menée à son terme afin de préserver des pores saturés en air assurant un caractère isolant au matériau. Les produits de terre cuite montrent en somme un compromis entre performances mécaniques et thermiques semblant tenir en un simple taux de porosité. Le dépassement de ce compromis pourrait passer par une incorporation de biomasse au sein des produits avec une génération de porosité exogène au cours de sa décomposition, s'avérant bénéfique aux propriétés thermiques et offrant un apport calorifique.

1.3. Valorisation de résidus

1.3.1. Incorporations organiques

La valorisation de résidus agricoles apparaît aujourd'hui pour l'industrie de la terre cuite comme un recours pertinent aux enjeux du développement durable et à l'effort imparti au secteur du bâtiment. L'incorporation de déchets organiques à travers les produits offre un apport énergétique au procédé, avec une réduction des consommations en gaz et des émissions en CO₂, mais permet également une amélioration des performances. Ces porosants abaissent en effet la conductivité thermique et contribuent ainsi au respect des réglementations thermiques en vigueur. Les produits de terre cuite autorisent enfin l'écoulement de déchets ultimes et potentiellement toxiques, au moyen de leur cuisson, assurant une inertisation des composés à haute température [91]. Ces résidus de l'industrie du bois, du textile, du papier, du pétrole ou du charbon présentent une importante part en matière organique et se regroupent sous le terme de biomasse.

La biomasse apparaît comme la masse d'organismes vivants à la surface de la terre et se traduit usuellement par un ensemble de matières végétales, animales ou fongiques pouvant aisément pourvoir une énergie [92]. La biomasse est naturellement produite au sein du monde végétal avec l'activité photosynthétique des plantes et constitue une source d'énergie renouvelable. La biomasse brute comme le bois, les matières aquatiques et les productions agricoles se constitue de polymères complexes en carbone, en hydrogène et en oxygène, sous forme de trois composés majoritaires. Les fibres de cellulose avoisinant 50% de la masse du bois se voient accolées les unes aux autres par des bâtonnets de lignine et figées au moyen d'hémicellulose [93]. Cet assemblage attribue à la biomasse une anisotropie de structure et un comportement à l'eau bien spécifique. L'ensemble des polymères entrant dans sa composition témoignent en effet de nombreux groupements hydroxyles attirant des molécules d'eau puis les retenant au moyen de liaisons hydrogènes [94]. Cette fraction d'eau hygroscopique se loge au cœur des parois cellulaires et induit un écartement progressif des fibres. La biomasse affiche en somme une structure fibreuse avec un caractère hydrophile impliquant un gonflement et une certaine plasticité de ses particules en présence d'eau.

L'incorporation de matière organique s'effectue souvent à travers les produits en terre cuite avec de la biomasse secondaire à faible valeur ajoutée et n'entrant avant tout pas en concurrence avec l'alimentation humaine ou animale. Cette biomasse des déchets et des sous-produits désigne tous les résidus de la biomasse brute et de matière première issue du monde animal avec des composés minéraux se trouvant en partie dans sa composition. Ces déchets s'apparentent à de la biomasse en raison d'une fraction biodégradable et d'un caractère fermentescible. Les boues de stations d'épuration urbaines relèvent de la biomasse secondaire avec une fraction organique atteignant 60% de la masse sèche. Un conditionnement de ces résidus s'avère toutefois nécessaire avant une incorporation au mélange argileux. La mise en forme des matériaux requiert en effet de la pâte une certaine consistance appelant à une granulométrie de constituants et une teneur en eau. Les boues sont séchées, broyées et bien souvent tamisées à une maille de 1mm avant d'être ajoutées au mélange conventionnel de fabrication à hauteur de 10 à

20% en masse [95]. La biomasse brute affiche en revanche à travers les sciures ou les écorces de bois des tailles de particules avoisinant 2mm avec de moindres teneurs en eau permettant une incorporation spontanée se limitant toutefois à 5% de la masse totale du mélange [96].

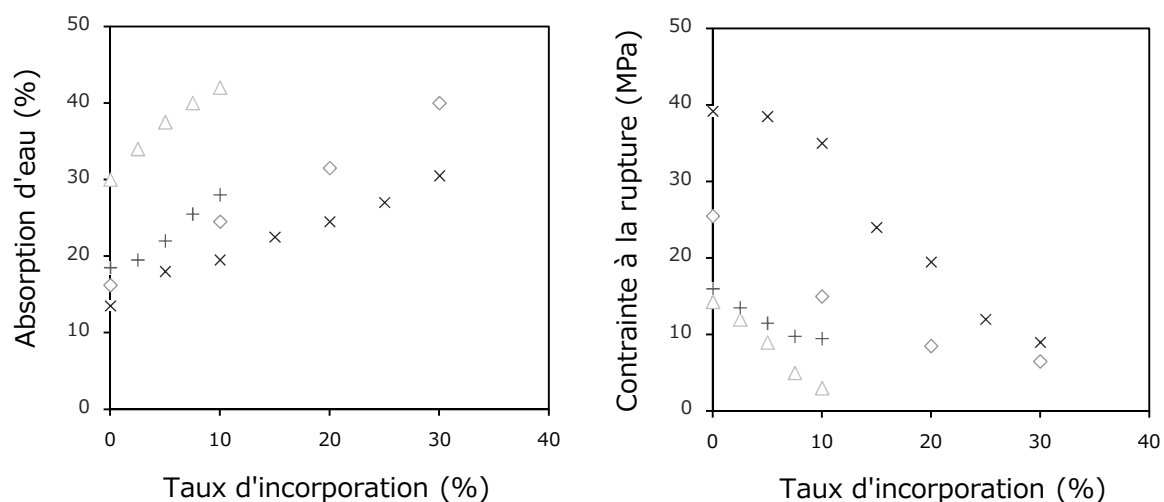
Les pâtes argileuses montrent une consistance acceptable à la mise en forme des produits mais révèlent à forte teneur en matière organique un défaut de plasticité. L'incorporation de biomasse à faible plasticité réduit en effet la proportion de minéraux argileux au sein du mélange et altère en dernier lieu son état physique. Les résidus de l'industrie textile ne peuvent en raison d'une importante fraction organique être incorporés à plus de 2% sans induire la moindre imperfection au matériau [97]. Un feuilletage intervient au cours de l'extrusion avec un décollement entre les couches argileuses et une déformation des produits sous les effets du cisaillement. Le défaut de plasticité occasionné par un ajout de biomasse pourrait à l'évocation des enseignements de la partie préalable être contrebalancé par une réduction des teneurs en dégraissant. Des proportions moindres en granulats de quartz inerte augmenteraient en effet les teneurs en minéraux argileux au sein du mélange et garantirait, de nouveau, un état physique optimal à sa mise en forme. L'incorporation de matière organique s'apparenterait alors à une substitution partielle du dégraissant ayant d'ailleurs été expérimentée avec succès auprès d'autres matériaux de construction [98].

La substitution n'apparaît toutefois que partielle en vue de conserver une part en granulats de quartz assurant une fonction de squelette granulaire et facilitant l'étape ultérieure de séchage. La biomasse incorporée au sein des produits atteste d'un caractère hydrophyle et implique une importante rétention d'eau. La matière organique de boues broyées entrave ainsi la migration d'eau hygroscopique en surface des produits et implique un gradient de concentration pouvant aboutir à la formation de fissures [99]. Les incorporations spontanées en écorces de bois semblent en revanche accélérer, selon certains auteurs, une diffusion de l'eau à travers la matrice et favoriser le séchage des produits [100]. Les divergences à ce sujet relèvent en toutes évidences de la granulométrie des particules incorporées. Les écorces se présentant sous une forme de larges fragments aux dimensions avoisinant 2mm affaiblissent en effet grandement la consistance de la matière. Le séchage des produits paraît ainsi facilité au détriment de la cohésion ou plus tard du frittage et de leurs performances mécaniques.

La biomasse se décompose ensuite à travers la matrice argileuse au cours de la cuisson des produits. La fraction organique des résidus s'oxyde sous l'action de la température en présence d'oxygène avec un dégagement en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone. La réaction de combustion dégrade également la matière organique en libérant son énergie sous la forme de chaleur [101]. La biomasse incorporée aux produits assure un apport calorifique au procédé et contribue à une réduction des besoins énergétiques [102]. La quantité d'énergie libérée relève toutefois des teneurs en matière organique au sein de la biomasse et de son taux d'incorporation. Les résidus organiques issus de l'industrie textile assurent des apports énergétiques équivalents à 20% des besoins, en une incorporation de 2%, quand un ajout en boues résiduelles à hauteur de 20% ne procure, selon une moindre fraction combustible, que 10% de l'énergie requise à la cuisson [103].

La dégradation de la biomasse brute engendre un important dégagement de chaleur et pourrait occasionner un emballement général de la réaction au sein des fours tunnels. Une injection d'azote en zone de préchauffage entrainerait en tous les cas une mise en défaut de l'oxydant et un arrêt immédiat du phénomène. Les cinétiques de combustion de la biomasse brute impliquent également, à forts taux d'incorporation, un défaut ponctuel en oxygène au sein même du matériau. La consistance de la matière endigue en effet les diffusions gazeuses à travers la matrice argileuse et conduit à une dégradation thermique en voie de pyrolyse. La fraction organique se scinde alors en petites molécules liquides (huiles) ou bien gazeuses (méthane) avec une part, à l'encontre de la réaction de combustion, en résidus solides carbonés. La présence en charbon et autres goudrons imprègne la surface interne du matériau d'une coloration sombre sans aucunes conséquences sur les propriétés. L'apparition de cœur noir pourrait cependant intervenir aux points de contact des produits empilés sur les wagonnets et deviendrait alors plus dommageable, en raison d'un aspect de défaut à la surface des produits [104].

Figures 1.30 et 1.31 – Evolution de l'absorption en eau et de la contrainte à la rupture des produits en fonction de la teneur en résidus organiques [105].



La décomposition de matière organique au sein de la matrice argileuse induit une réduction évidente de la masse des produits. Les incorporations de biomasse occasionnent ainsi des matériaux allégés s'avérant très appréciés dans le domaine de la construction [106]. La dégradation des résidus n'engendre d'ailleurs aucune évolution significative du retrait ou du volume des produits. Les incorporations en écorces de bois sous une forme de fragments atténueraient, selon certains auteurs, au contraire ces retraits en raison certainement d'une moindre consistance à la mise en forme. La conservation des dimensions et du volume au cours de la cuisson exprime en tous cas une réduction de la densité apparente du matériau. La décomposition de la biomasse engendre encore en accord avec les absorptions en eau proposées en figure 1.30 une augmentation de la perméabilité des produits. L'aptitude accrue des matériaux à se laisser traverser par un fluide évoque une fraction supérieure de porosité. La biomasse semble ainsi libérer au cours de sa décomposition les espaces occupés par ses particules en formant des pores au sein du matériau.

L'augmentation de la perméabilité ou du taux de porosité se révèle strictement proportionnelle aux taux d'incorporations respectifs. La biomasse engendre des augmentations toutefois plus ou moins intenses en fonction vraisemblablement de sa fraction en matière organique. Une incorporation de 6% en sciures de bois induit en effet une augmentation du taux de porosité avoisinant 15% quand une incorporation à hauteur de 20% en cendres issues d'un incinérateur à biomasse ne procure, en raison d'une moindre fraction organique, uniquement 4% de porosité [107,108]. La décomposition de biomasse au cours de la cuisson génère ainsi des pores saturés en air au sein du matériau et améliore à l'occasion ses propriétés thermiques. L'augmentation de la contribution gazeuse entrave la propagation de chaleur en raison d'une faible diffusivité thermique et réduit la conductivité thermique apparente. Une incorporation de 10% en mégots de cigarettes à travers un mélange argileux entraîne une formation de porosité avoisinant 30% et induit une amélioration de la conductivité thermique atteignant 60% [109].

La porosité exogène, ou propre à la décomposition de biomasse, occasionne une amélioration du caractère isolant des produits au détriment comme en attestent les contraintes à la rupture en figure 1.31 de la résistance mécanique [106]. Les pores s'apparentent en effet à des défauts de matière et constituent autant de sources potentielles en amorces de microfissures. L'augmentation de la teneur en biomasse implique un affaiblissement plus ou moins brusque de la contrainte à la rupture en fonction certainement des tailles de pores. La littérature évoque en outre une amélioration des contraintes à la rupture pouvant atteindre 2% suivant une incorporation en résidus huileux issus de l'industrie du pétrole [110]. Une microporosité se formant au moyen d'un dégagement gazeux à la manière des déshydroxylations ou autres décarbonatations pourrait être à l'origine de cette singularité avec une réduction du diamètre de pore moyen et une amélioration des performances mécaniques des produits en parfait accord avec la loi de Weibull.

1.3.2. Incorporations inorganiques

Les minéraux argileux possèdent une plasticité naturelle indispensable à la mise en forme des produits. Des dégraissants inertes agrémentent tout de même le mélange de fabrication en vue d'atténuer sa consistance et de faciliter ensuite le séchage des produits. Les agrégats assurent une fonction de squelette granulaire et favorisent la diffusion en eau de façonnage à travers la matrice argileuse. Les dégraissants s'apparentent toutefois bien souvent à un sable riche en quartz et aux influences néfastes sur la résistance mécanique. Les cristaux subissent en effet un accroissement volumique au cours de la cuisson et retrouvent leurs dimensions initiales au refroidissement avec une décohésion aux interfaces entre ces grains et la matrice argileuse. Les dégraissants conventionnels comportent également un coût d'achat et se voient ainsi progressivement substitués par des résidus issus des industries minières, sidérurgiques ou bien verrières [111]. Ces résidus inorganiques n'occasionnent, à l'encontre de la biomasse, aucune perte de masse ou formations de porosité durant la cuisson. La substitution au sable autorise également une conservation de la plasticité et une extrusion dans les meilleures conditions. Les résidus inorganiques s'incorporent en somme aux produits de terre cuite en grande

quantité dans le but d'écouler des déchets ultimes à bas coût tout en préservant de la ressource argileuse. Ces composés inorganiques se répartissent en fonction néanmoins de leurs teneurs en éléments alcalins ou de leur stabilité thermique en deux grandes familles.

Tableau 1.3 – Compositions élémentaires en pourcentages massiques de résidus inorganiques fondants (*Bauxite*) et inertes (*Chamotte*) [112].

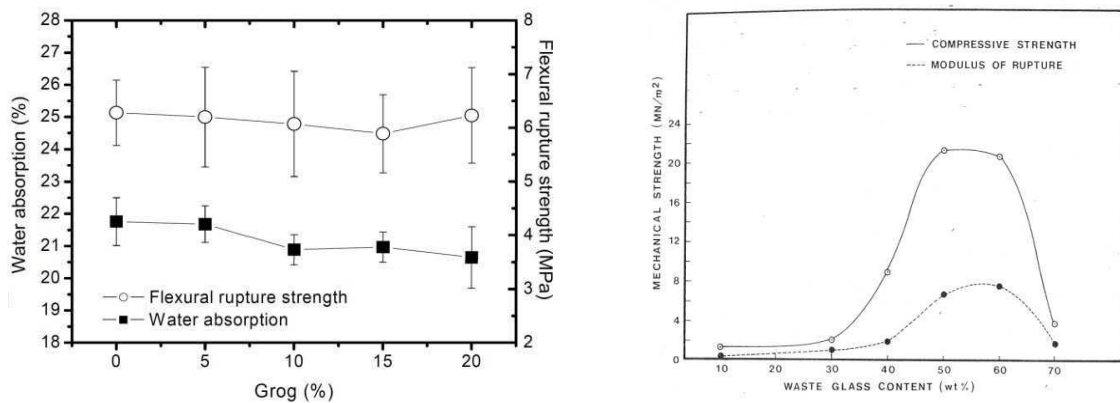
Eléments	Bauxite	Chamotte
SiO ₂	13,5	66,3
Al ₂ O ₃	20,2	8,7
Fe ₂ O ₃	35,0	12,3
Na ₂ O	9,4	1,5
K ₂ O	0,4	0,0
CaO	5,3	6,0

Les résidus de Bauxite comprennent, en accord avec les valeurs en tableau 1.3, de fortes teneurs en sodium ou en potassium à moindre mesure et assument au sein des produits de terre cuite une fonction de fondant [112]. Les éléments chimiques associés aux résidus de l'industrie aluminifère abaissent en effet les points de fusion et occasionnent un frittage en phase liquide à de moins haute température. Les chutes et les éléments de terre cuite endommagés s'incorporent en revanche aux mélanges de fabrication en vue de procurer une stabilité thermique [113]. La chamotte au sein souvent du sable atténue les dilatations thermiques au cours de la cuisson, ou les retrait au refroidissement, et modère l'effet néfaste du quartz à l'égard de la structure et des propriétés mécaniques des produits. La texture grossière de ces aluminosilicates et leur affinité nulle à l'eau résultant d'un frittage antérieur atténuent le grésage et facilitent l'extrusion puis le séchage des produits.

Les incorporations en chamotte atteignent au travers parfois de la littérature 30% de la masse des produits mais s'établissent en pratique aux alentours de 10%, en raison simplement d'un manque en matériaux endommagés [114]. Les cendres volantes issues de centrales thermiques attirent également les attentions pour leur disponibilité ainsi que leurs propriétés. La finesse et la sphéricité des particules occasionnent une excellente plasticité et autorisent des incorporations pouvant atteindre 50% de la masse des produits [115]. Des résidus en oxyde de manganèse s'incorporent enfin à la terre cuite en des proportions ne dépassant toutefois 10%. Ces déchets ultimes de la production d'engrais présentent effectivement de fortes teneurs en fer et impliquent alors au cours de la cuisson un assombrissement de la coloration orangée des produits [116].

Les incorporations en chamotte et autres résidus inertes à travers un mélange de fabrication ne consentent, en accord avec les absorptions en eau présentées à la figure 1.32, aucunes évolutions notoires de la perméabilité des produits. Un ajout de cendres volantes à fines particules induirait une augmentation tout au plus de la consistance au cours du façonnage et un comblement des vides à peine amplifié. La conservation des performances mécaniques passe évidemment par ce maintien du taux de porosité mais relève aussi et surtout des influences de la chamotte quant à la microstructure des produits.

Figures 1.32 et 1.33 – Absorption en eau et contrainte à la rupture de produits de terre cuite en fonction de la teneur en chamotte et en verre [117,118].



L'incorporation de résidus à travers un mélange argileux de fabrication évoque une présence inférieure en matière argileuse et une quantité moindre de ponts ou joints de grains assurant en l'occurrence une consolidation du matériau au cours du frittage. L'affaiblissement des propriétés mécaniques des produits associé à un ajout se voit ainsi compensée par la stabilité thermique de la chamotte atténuant le retrait au long du refroidissement et les décohésions, comme celles générées par le quartz, aux interfaces avec la matrice argileuse. Ces éléments inertes en terre cuite épargnent les pores et présentent une constitution identique aux produits en cours de fabrication. Le matériau comprend ainsi des contributions thermiques solides ou gazeuses analogues et une conductivité thermique apparente identique. L'incorporation de résidus inorganiques inertes autorise en somme un écoulement de déchets ultimes à bas coût, sans altérations des propriétés usuelles.

Les résidus fondants impliquent en revanche une interaction avec les minéraux argileux et se retrouvent ainsi parmi les mélanges de fabrication en proportions plus variables. La teneur en éléments alcalins des résidus de l'industrie aluminifère ou sidérurgique induit en effet la fusion partielle à basse température des aluminosilicates. Des phases liquides encerclent les particules argileuses et précipitent, en raison d'une grande énergie superficielle, l'instauration du frittage. Les éléments fondants contribuent ainsi au rapprochement des particules et à la densification du matériau avec une amélioration des propriétés mécaniques pouvant parfois dépasser 20%. La solidification des eutectiques au cours du refroidissement engendre néanmoins une omniprésence en phases vitreuses au sein du matériau. Les incorporations en résidus fondants se limitent ainsi bien souvent à 20% en masse, en vue d'éviter une trop grande fragilité des produits et un éventuel rebut.

Des résidus vitreux s'incorporent à la terre cuite en plus grande quantité avec une action toutefois bien spécifique. Le verre pilé de bouteilles ou autres miroirs n'engendre aucune interaction avec le minéral argileux mais s'écoule en revanche et comble les pores au cours de la cuisson des produits. Sa solidification durant le refroidissement entraîne alors, en accord avec les valeurs expérimentales de la figure 1.33, une amélioration notable des propriétés mécaniques des produits [119]. La conductivité thermique intrinsèque du verre se révèle toutefois bien supérieure à celle de l'air au sein précédemment des pores. L'augmentation de la contrainte à la rupture engendrée par une incorporation de résidus inorganiques s'effectue alors au détriment du caractère isolant des produits de terre cuite. Les enseignements acquis au long de cet état de l'art appelleraient à une association de résidus au sein des mélanges de fabrication. Une incorporation de matière organique, augmentant la porosité du matériau et son caractère isolant, combinée à une incorporation de résidus inorganiques, évitant une formation de défauts, permettrait en somme une amélioration des performances à la fois mécaniques et thermiques des produits de terre cuite.

1.4. Conclusion partielle

La classification minéralogique et l'étude des argiles en fonction de la température a permis, en première partie de ce chapitre, de discerner la composition de la terre cuite. Les minéraux d'une terre argileuse se composent en majeure partie de silicium et d'aluminium, mais subissent également des substitutions imposant une répartition des argiles en familles. Les minéraux du groupe argileux des kaolinites subissent en l'occurrence une amorphisation, à quelques 500°C, et cristallisent à la température de 950°C, ou à la libération des derniers groupements hydroxyles, en structure spinelle. Les minéraux de la famille argileuse des illites se soumettent à des réactions analogues à la température en atteignant, en raison de la présence en potassium, une fusion à seulement 1000°C. Les espèces argileuses de la famille des smectites, soumises à des insertions en cations ou en eau, montrent un fort caractère plastique et forment, à l'image des chlorites, des silicates de calcium ou de magnésium. Ces minéraux résultent d'une altération toutefois des roches et s'accompagnent à travers un gisement de paragenèses. Des composés se présentent en forme de minéraux associés suscitant, à la manière du fer ou des carbonates de calcium, une coloration et des dégagements gazeux, ou en éléments inertes de sols atténuant tel le mica, le quartz ou les feldspaths, la plasticité des pâtes argileuses.

Les particules argileuses en feuillets de tailles inférieures à 2µm offrent, en présence d'eau, un caractère plastique à la pâte argileuse essentiel à un bon façonnage des produits. Des dégraissants, sous la forme de granulats, s'ajoutent au sein même des pâtes en vue de modérer la consistance acquise à l'extrusion et favoriser une élimination des 20% d'eau de façonnage. Les granulats de quartz assurent, au long du séchage, une diffusion de l'eau logée entre les particules argileuses équivalente à l'évaporation en surface des produits et évite une apparition de gradients suivis de déformations. L'élimination en eau d'interposition dans des pores relatifs aux minéraux argileux se compense au moyen, non plus d'un retrait, mais suivant une

entrée d'air, en tout début de cuisson, impliquant une formation de porosité. Les produits empilés sur des wagonnets avancent au sein de fours tunnels et subissent une formation de porosité à l'altération de minéraux argileux ou associés, selon un dégagement en gaz, avant d'être soumis à un mécanisme de frittage essentiel à la consolidation. Les particules argileuses encore individuelles et les pores survenant tout au long du procédé évoquent un excès d'énergie visant à être réduit. Le frittage entraîne en l'occurrence un accolement des particules argileuses, selon une formation de ponts et une élimination de pores saturées en air, entraînant une amélioration des propriétés mécaniques au détriment des propriétés thermiques.

La valorisation de résidus organiques au sein des produits conventionnels en terre cuite a laissé envisager, en dernière partie de cet état de l'art, une amélioration notable des propriétés thermiques. Des matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication montrent une dégradation au long de la cuisson, entraînant une formation de pores saturées en air à faible diffusivité. L'augmentation de la porosité des produits suscite aussi une diminution de la part en matière argileuse, entretenant la propagation de chaleur, et conduit à une amélioration du caractère isolant. Les pores se formant à la dégradation des résidus représentent un défaut toutefois de matière et consentent une amélioration des propriétés thermiques au détriment des propriétés mécaniques. L'incorporation de matières végétales à fines particules semblerait entraîner une augmentation néanmoins de la consistance à la mise en forme et un frittage de la matière à des températures inférieures. L'ajout de résidus organiques ayant pu subir une réduction granulométrique au préalable entraînerait en somme une amélioration des propriétés thermiques des produits en préservant, au moins, les propriétés mécaniques. La dégradation exothermique des résidus organiques offre encore une contribution calorifique au procédé de cuisson nécessitant, en raison des pertes et de la mise en température à quelques 1000°C, une importante quantité d'énergie. L'incorporation de résidus inorganiques au sein des mélanges argileux de fabrication pourrait en revanche assurer une fonction de squelette granulaire et faciliter le séchage des produits sans entraîner, à la manière des granulats de quartz, aucun retrait différentiel au long du refroidissement. Une combinaison de résidus organiques et inorganiques laisserait, en conclusion de cet état de l'art, imaginer un dépassement du compromis entre propriétés mécaniques et thermiques avec une amélioration des deux à la fois.

CHAPITRE 2

Ressources argileuses et végétales

Sommaire

2.1. La matière argileuse	53
2.1.1. Composition chimique	53
2.1.2. Propriétés physiques.....	59
2.2. La matière végétale	64
2.2.1. Composition chimique	64
2.2.2. Propriétés physiques.....	71
2.3. Conclusion partielle	77

La matière argileuse et le dégraissant entrant dans la fabrication de la terre cuite consistent en des minéraux argileux et inertes de sols. Les particules argileuses constituent la fraction fine et procurent, au moyen de leurs morphologies, une plasticité et une consistance à la matière. Le dégraissant sous forme de granulats s'ajoute en vue de modérer la consistance et de favoriser une libération en eau ou en gaz à la dégradation des paragenèses. Ces minéraux associés entraînent à la manière des carbonates un dégagement en dioxyde de carbone et une libération d'oxydes se recombinaut aux minéraux argileux pour donner naissance à la terre cuite. La première partie de chapitre prétendra caractériser une terre argileuse et un dégraissant, en vue d'appréhender l'action des constituants sur la composition, sur la microstructure et enfin sur les performances usuelles de la terre cuite.

La matière végétale se destinant à une incorporation au mélange argileux influe également sur le procédé et les performances usuelles de la terre cuite. Les résidus organiques à larges particules atténuent la consistance au façonnage et entraînent une augmentation de la porosité ou du caractère isolant au long de la cuisson. Les résidus à fines particules impliquent une cohésion accrue de la matière argileuse et un frittage à basse température occasionnant, en cas de dégradation intégrale, une amélioration des performances à la fois mécaniques et thermiques. Le chapitre se focalisera dès lors en une seconde partie sur la composition et la morphologie des résidus agricoles. Le choix fut porté sur de la biomasse brute en vue d'optimiser la microstructure des produits, tout en offrant un apport énergétique au procédé. Les matières végétales employées s'avèrent des farines de noyaux d'olives ou de blé et une paille à diverses granulométries. Les natures végétales et tailles de particules distinctes offriront alors un examen des actions singulières à ces deux paramètres.

2.1. La matière argileuse

2.1.1. Composition chimique

La matière argileuse employée tout au long de cette étude est issue d'une carrière appartenant à l'entreprise TERREAL et fait partie d'un unique lot de 1t extrait horizontalement à la veine afin d'assurer une homogénéité. La terre argileuse et le dégraissant ont aussi été caractérisés séparément pour étudier les comportements respectifs et anticiper un ajustement des teneurs au sein du mélange argileux. La première étape a consisté en une analyse élémentaire effectuée au moyen d'un spectromètre à émission atomique (*ICP-AES*) de la marque *JOBIN YVON*. Cette méthode repose sur une ionisation des composés en plasma d'argon pour analyser les photons caractéristiques, émis au retour à l'état fondamental. L'intensité des longueurs d'ondes associées aux éléments est mesurée avec un monochromateur et comparée à celle des étalons respectifs en vue d'établir les diverses concentrations.

Les ressources argileuses ont été soumises avant cette analyse élémentaire à une minéralisation en vue de pénétrer au sein du plasma d'argon en voie liquide. Une élimination des substances organiques a d'abord été effectuée avec une solution à proportions égales en eau oxygénée (30%_m) et en acide nitrique (69%_m) ayant été portée à 80°C durant 30 minutes, puis à 120°C pendant à nouveau 30 minutes. Les substances minérales purent ensuite être dissoutes au sein d'une solution d'acides fluorhydrique (48%_m) et perchlorique (64%_m) en proportions de 75 et 25%_{vol} avant d'être portées à 80°C durant 30 minutes. Une dilution des solutions par 10 a enfin été pratiquée en vue d'éviter tous risques de précipitation.

Tableau 2.1 – Composition élémentaire des matières argileuses.

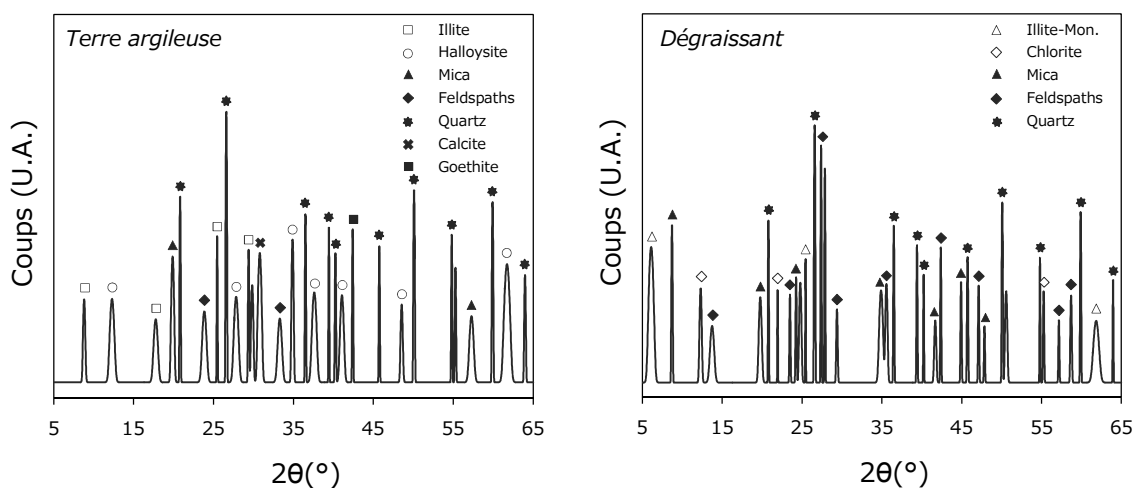
Echantillon	Composition élémentaire (% _m)						
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO
Dégraissant	16,8 ± 0,6	62,4 ± 1,2	0,3 ± 0,2	4,3 ± 0,3	2,3 ± 0,5	9,2 ± 0,6	2,0 ± 0,1
Terre Argileuse	16,8 ± 0,2	44,8 ± 0,9	0,1 ± 0,1	3,8 ± 0,1	9,4 ± 0,4	9,9 ± 0,2	1,9 ± 0,1

La terre argileuse comporte, au regard des valeurs exprimées sous forme d'oxydes équivalents à l'aide des masses molaires en tableau 2.1, une importante part en aluminium et en silicium. Ces éléments des couches octaédriques et tétraédriques des minéraux argileux laissent imaginer une grande présence en argiles au sein de la terre. La forte teneur en silicium évoque également une présence de ce composé sous d'autres formes cristallographiques, comme quartz ou les paragenèses. Des carbonates de calcium et de potassium pourraient enfin se retrouver sous forme de calcite ou de dolomite au sein de la terre argileuse en raison d'une importante concentration en éléments alcalins. Le dégraissant comprend de fortes teneurs en calcium, en potassium ou bien encore en sodium, supposant une omniprésence en feldspaths. L'élément majeur au sein du dégraissant se révèle toutefois le silicium et laisse imaginer une importante part en quartz. Le dégraissant présente enfin de fortes teneurs en aluminium et pourrait ainsi comporter des minéraux argileux.

L'analyse élémentaire a permis d'introduire et avant tout de faciliter l'examen des composés se présentant parmi les matières argileuses. La détermination des phases cristallines a ainsi pu être effectuée au moyen de la diffractométrie de rayons X (DRX). Cette méthode repose sur la faculté d'un agencement à diffracter un faisceau de manière singulière. Les interférences émises par un corps soumis à des rayons X établissent en effet un diffractogramme avec des pics spécifiques à la phase cristalline. Les pics de diffraction de nombreux cristaux ont été indexés et permettent dorénavant la reconnaissance d'un composé à la seule présence de ses pics de diffraction à travers le diffractogramme d'une association plus complexe.

L'instrument utilisé à la détermination des phases consiste en un diffractomètre *PanAlytical X'Pert* de la marque *PHILIPS* (45mA, 40kV). Les analyses ont été menées avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu}=1,54\text{\AA}$) pour un angle allant de 5 à 65° et un pas de 0,017°. Le traitement et l'exploitation des diffractogrammes a été réalisée à l'aide du logiciel *X'Pert HighScore* et des fiches *ICDD* requises à la détermination des pics de diffraction (annexe 7.1.). Ce logiciel a aussi permis de quantifier les composés avec la méthode *RIR* évaluée et décrite en annexe 7.2.

Figures 2.1 et 2.2 – Diffractogrammes de la terre argileuse et du dégraissant.

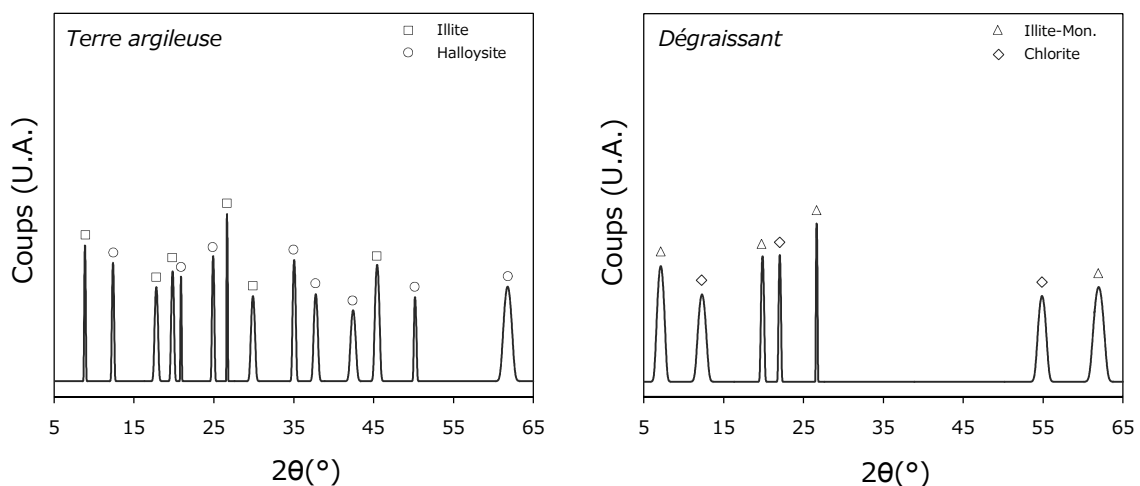


La terre argileuse se compose au regard de son diffractogramme et de l'indexation illustrative des pics de diffraction en figure 2.1 de minéraux argileux. Le premier minéral argileux au sein de la terre consiste en une illite pouvant à la fois désigner un minéral et sa famille argileuse. L'autre argile en présence s'apparente au groupe des kaolinites et présente, en raison d'une interstratification du réseau, le nom d'halloysite. Des couches en calcite et en quartz s'insèrent à travers les feuillets conventionnels et confèrent en somme une composition et des pics de diffractions propres à ce minéral. Les teneurs importantes en silicium ou en éléments alcalins relevées par l'analyse élémentaire se comprennent dorénavant par une présence en paragenèses. La terre argileuse contient, hormis des minéraux argileux, du mica, des feldspaths et du quartz (SiO_2) à plus larges granulométries et impliquant un affaiblissement de l'affinité à l'eau ou bien encore de la plasticité du mélange. Des carbonates de calcium altérant le retrait de cuisson de la terre cuite se retrouvent en dernier lieu sous une forme de calcite ($CaCO_3$), avec des porteurs de fer comme la goethite (FeO) occasionnant une coloration de la terre au cours de sa cuisson.

Le dégraissant se compose, au regard de son diffractogramme à la figure 2.2, de mica, de quartz et de feldspaths en forme d'anorthite et d'albite. Ces éléments se rencontrent communément au sein d'un sol et plus encore à travers un sable. Le dégraissant comporte en revanche, d'une manière plus atypique, un ensemble de minéraux argileux apparaissant comme une illite interstratifiée par des feuillets en Montmorillonite ainsi qu'une espèce appartenant à la famille des chlorites. La fonction première d'un dégraissant consiste effectivement en une modulation des affinités à l'eau et de la consistance des pâtes en vue de faciliter le séchage des produits. La présence d'argiles à fines particules et enclines à l'absorption d'eau remettent ainsi partiellement en cause son caractère inerte et non plastique.

Une extraction de la fraction argileuse ou bien inférieure à $2\mu\text{m}$ fut ainsi pratiquée quant au dégraissant et à la terre argileuse afin d'alléger les diffractogrammes et confirmer tous les précédents enseignements sans interférences à la diffraction. Les matières argileuses ont été dispersées dans de l'eau puis décarbonatées avec une attaque à l'acide chlorhydrique pendant environ deux heures. Les produits ont ensuite été ramenés à pH neutre, avec une addition en eau distillée, puis lavés à l'aide de cycles de centrifugation à $2500\text{tr}/\text{min}$ jusqu'à dispersion complète des particules argileuses dans l'eau. Les solutions ont enfin été agitées en béchers et soumis à la sédimentation. Les fractions argileuses furent recueillies à la seringue en prélevant les deux premiers centimètres des solutions après $1\text{h}40$ où résidaient, d'après la loi de Stokes, les seules particules de tailles inférieures à $2\mu\text{m}$.

Figures 2.3 et 2.4 – Diffractogrammes des fractions argileuses de la terre et du dégraissant.

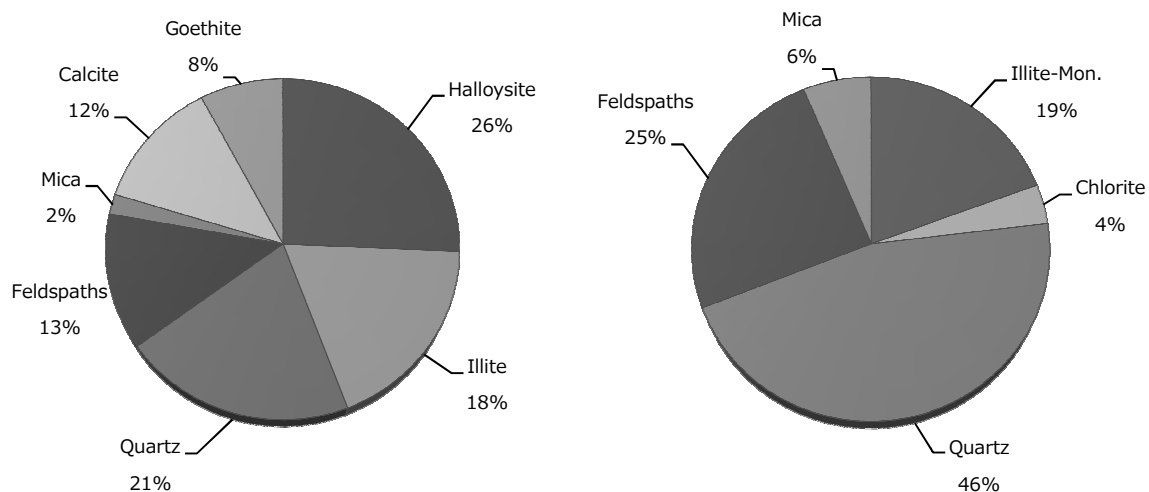


La terre argileuse se constitue, d'après l'indexation de ses pics à la figure 2.3, de minéraux argileux appartenant à deux familles distinctes. L'halloysite appartient, en raison d'une structure à deux couches, à la familles des kaolinites avec une formule chimique s'établissant sans considération quant à l'interstratification sous la forme $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. La seconde famille argileuse en présence au sein de la terre apparaît comme une illite comprenant, à l'encontre du précédent groupe, une structure à trois couches avec des cations adsorbés en espace interfoliaire. Ces éléments alcalins confèrent aux minéraux argileux une formule chimique de type $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ et lui procurent avant tout un caractère fondant.

Le dégraissant comporte également parmi sa composition des minéraux argileux de la famille des illites avec une interstratification toutefois des feuillets par des strates de Montmorillonite. Ce minéral issu de la famille argileuse des smectites influe sur la composition des particules, avec une formule atypique de la forme $KAl_4(SiAl)_8O_{20}(OH)_4.(H_2O)_x$, et sur leur affinité à l'eau. Les minéraux argileux de la famille des smectites comprennent une importante surface spécifique entraînant une adsorption d'eau sur le pourtour des particules. L'agencement cristallin des feuillets de smectites accorde également aux molécules d'eau la possibilité de s'insérer au sein de l'espace interfoliaire avec un gonflement des particules.

Le dégraissant révèle au regard enfin de l'indexation de ses pics à la figure 2.4 un minéral issu du groupe argileux des chlorites. Ces argiles présentent, à la manière des smectites, une structure à trois couches avec un comblement néanmoins de l'espace interfoliaire, au moyen d'une couche en magnésium. L'adsorption de ce composé confère au minéral une formule chimique de la forme $Mg_5(Si_3Al_2)O_{10}(OH)_8$ et n'impact pas significativement sur le procédé de fabrication de la terre cuite, en raison de sa faible affinité à l'eau et de son caractère plastique.

Figures 2.5 et 2.6 – Répartition des composés cristallins au sein de la terre argileuse et du dégraissant.

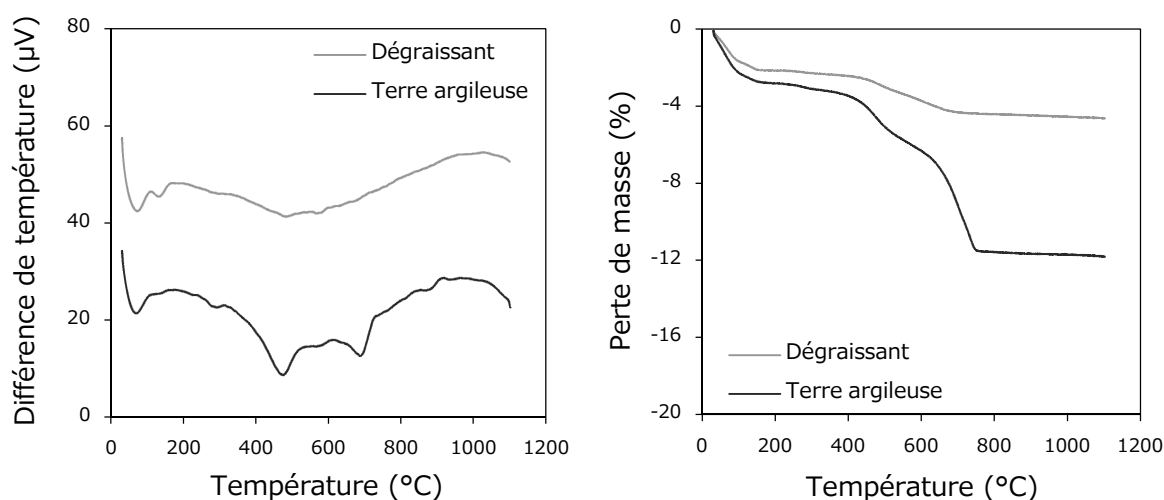


La terre argileuse se constitue, au regard de sa répartition des phases chimiques à la figure 2.5, en grande partie de minéraux argileux. Ces espèces appartenant aux familles argileuses des illites et des kaolinites lui confèrent une plasticité et une affinité limitée à l'eau. Les fortes teneurs en paragenèses pourraient tout de même avoir un impact sur la mise en forme des produits, en raison d'une faible plasticité du quartz, ou bien durant la cuisson avec une décarbonatation de la calcite. Le dégraissant comporte, à la vue de sa répartition des composés proposée à la figure 2.6, des éléments inertes de sol sous la forme de quartz ou de feldspaths s'avérant optimum à sa fonction première au sein des produits. La présence en minéraux argileux avec une insertion de feuillets en smectites aurait cependant tendance à atténuer son caractère inerte et entraver en dernier lieu son rôle de dégraissant au façonnage ou bien encore à la phase ultérieure de séchage des produits.

Les matières argileuses ont ensuite été soumises à des analyses thermiques en vue de valider les compositions précédemment établies et d'appréhender avant tout les comportements respectifs à la température. Le flux de chaleur représenté par une différence de température et les pertes de masse au cours du cycle de cuisson ont ainsi été déterminés au moyen de l'analyse thermique différentielle (ATD). La méthode consiste à suivre l'évolution du comportement d'un milieu soumis à un changement de température. Un creuset vide et un second contenant la matière à examiner sont insérés au sein d'un four et déposés sur des supports indépendants, comportant chacun des thermocouples ainsi qu'une microbalance. Un logiciel enregistre enfin les signaux respectifs en fonction de la température appliquée à l'enceinte et transcrit, après retranchement des valeurs du corps inerte, une perte de masse et une différence de température s'apparentant à un flux de chaleur.

Les analyses thermiques ont été effectuées en creusets de platine et au moyen d'une *TG-ATD 92* de la marque *SETARAM*. Les analyses ont été pratiquées de l'ambiante à 1100°C, avec une montée en température se limitant à 5°C/min afin d'entrevoir les phénomènes aux domaines les plus exacts. Les quelques 30mg de terre et de dégraissant ont au préalable été broyés au point d'apparaître sous une forme pulvérulente. Les matières argileuses furent enfin balayées par un flux d'air au cours de l'analyse afin d'éviter un défaut ponctuel en oxygène et une réaction de pyrolyse en cas de dégradation organique. Ces paramètres opératoires ont ainsi permis une reproduction des conditions industrielles de cuisson au plus juste.

Figures 2.7 et 2.8 – Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie de la terre argileuse et du dégraissant.



Le dégraissant subit, à la vue de l'analyse thermique en figure 2.7, une première réaction endothermique avant même d'avoir atteint 100°C. Le phénomène absorbe de la chaleur et représente une élimination d'eau colloïdale pouvant combler des espaces entre les particules ou d'eau d'interposition se logeant au sein des pores relatifs aux minéraux argileux. Des feuillettes de smectites entrent en effet parmi la composition du dégraissant et engendrent un dégagement encore à 150°C en eau hygroscopique adsorbée à la surface des particules ou au sein même des feuillettes argileux. La perte de masse associée à ces déshydratations successives apparaît, au

regard toutefois de la figure 2.8, comme inférieure à 2% et n'altère ainsi que partiellement le caractère inerte du dégraissant à l'eau. Une perte de masse équivalente intervient encore, entre les températures de 450 et 650°C, en raison d'une réaction à nouveau endothermique. Le phénomène se traduit par trois pics endothermiques à successivement 450, 550 ou 650°C et correspond à une réaction de déshydroxylation des feuillets argileux d'illite, puis de la couche en brucite et de son réseau primaire associé à la famille argileuse des chlorites. Le dégraissant subit encore une réaction à la température au voisinage inférieur de 1000°C sans impliquer pour autant cette fois de perte de masse. La réaction absorbe à nouveau de la chaleur et s'apparente en l'occurrence à une fusion de composés comportant, tels les feldspaths ou le mica, de fortes teneurs en éléments alcalins.

La terre argileuse subit, à la manière du dégraissant, une première réaction de déshydratation avant même d'avoir atteint 100°C, et une seconde se prolongeant jusqu'à 200°C. Le phénomène se comprend par une affinité naturelle à l'eau des minéraux argileux et s'avère en l'occurrence atténué par une importante part en paragenèses à travers la terre argileuse. Les éléments inertes et présents comme le quartz, à hauteur de 20%, affaiblissent en effet les proportions d'eau logée au sein des pores relatifs aux minéraux argileux, ou adsorbée en surface, et limitent ainsi l'humidité naturelle de la terre à quelques 3%. La terre argileuse comporte aux côtés de ces paragenèses une fraction organique et présente en l'occurrence, à des températures avoisinant 300°C, un pic exothermique associé à sa dégradation. La faible intensité de ce pic indique un dégagement toutefois de chaleur infime et révèle en somme une moindre fraction organique au sein de la terre argileuse.

Des réactions endothermiques s'établissent ensuite à des températures de 450 et 600°C en entraînant une perte de masse équivalente à près de 4%. La dépense en énergie consiste, en accord avec la littérature et le précédent état de l'art, à un dégagement en eau de constitution résultant de la déshydroxylation des feuillets argileux d'halloysite et d'illite [21,37]. Ces minéraux se montrent encore à travers l'analyse thermique à des températures avoisinant 950°C selon une transition de type endotherme/exotherme s'instaurant à l'expulsion des derniers groupements hydroxyles. La conservation de la masse évoque une réaction topotactique avec une cristallisation de structure spinelle au dépend de la métakaolinite. Le minéral amorphe, après la déshydroxylation de ses feuillets argileux, a en somme accumulé suffisamment d'énergie pour prétendre à un certain arrangement cristallin.

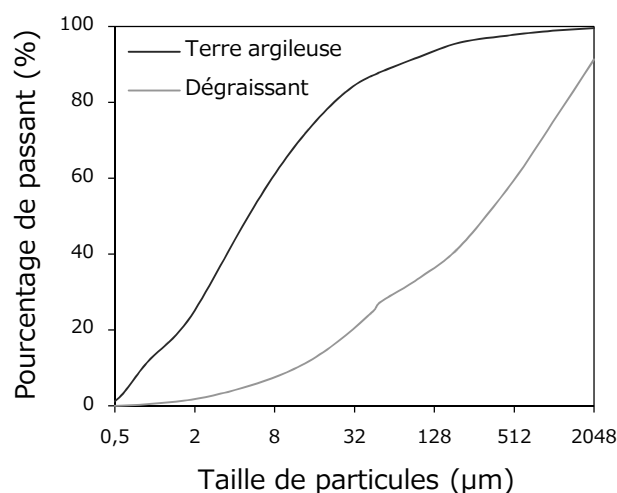
Les transformations minéralogiques à ces températures restent toutefois sujettes aux oxydes en présence et s'avèrent ainsi multiples. Les carbonates de calcium se retrouvant comme la calcite au sein de la terre argileuse se dégradent en effet aux environs de 700°C en dégageant du dioxyde de carbone et en libérant avant tout de la chaux. Ces oxydes altèrent en dernier lieu l'équilibre chimique de la terre et pourraient alors entraîner une formation en silicates de calcium. L'illite anhydre, après la déshydroxylation de ses feuillets, pourrait également se recombinaer à ces oxydes et induire une formation plutôt en gehlenite. La terre argileuse subit encore un ensemble de réactions exothermiques s'établissant à des températures au-delà de 1000°C et pouvant s'apparenter à des transformations allotropiques du quartz en cristobalite ou bien sous une forme encore de trydimite.

2.1.2. Propriétés physiques

La terre argileuse comporte, sur la base des précédentes analyses, un ensemble de minéraux argileux se voulant à fines particules en vue de garantir une plasticité des mélanges ultérieurs de fabrication. Des paragenèses avec une action néfaste sur l'affinité à l'eau de la terre ou la consistance acquise à la mise en forme ont aussi été décelées en proportions significatives. Le dégraissant se compose en revanche d'éléments inertes de sol tels que le mica, les feldspaths ou le quartz avec des comportements inertes à l'eau tout comme à la température. Ces constituants s'avèrent optimum aux fonctions du dégraissant consistant en une modération de la plasticité et en l'établissement d'un squelette granulaire. Des minéraux argileux entravant en partie ses fonctions premières ont été toutefois révélés au cours des précédentes analyses chimiques avec une incertitude sur leur aspect général.

Un examen des critères morphologiques fut ainsi pratiqué quant à la terre et au dégraissant en vue d'évaluer leurs aspects physiques et appréhender avant tout leurs influences respectives sur le procédé industriel. Les distributions en taille de particules ont donc été déterminées à l'aide d'un tamisage en voie humide et de la granulométrie laser, pour la fraction inférieure à 500 μm . Cette méthode repose sur la diffraction lumineuse d'une particule selon un angle fonction de sa taille. Les franges de diffraction d'un ensemble de particules sont collectées sur des capteurs et transcrites, à l'aide de modèles mathématiques, en volume ou en nombre de sphères équivalentes. Les distributions granulométriques ont été déterminées en voie humide après la dispersion de ces matières argileuses à travers une solution d'hexamétaphosphate de sodium à 0,5%, puis représentées enfin en volume.

Figure 2.9 – Distribution granulométrique des matières argileuses.



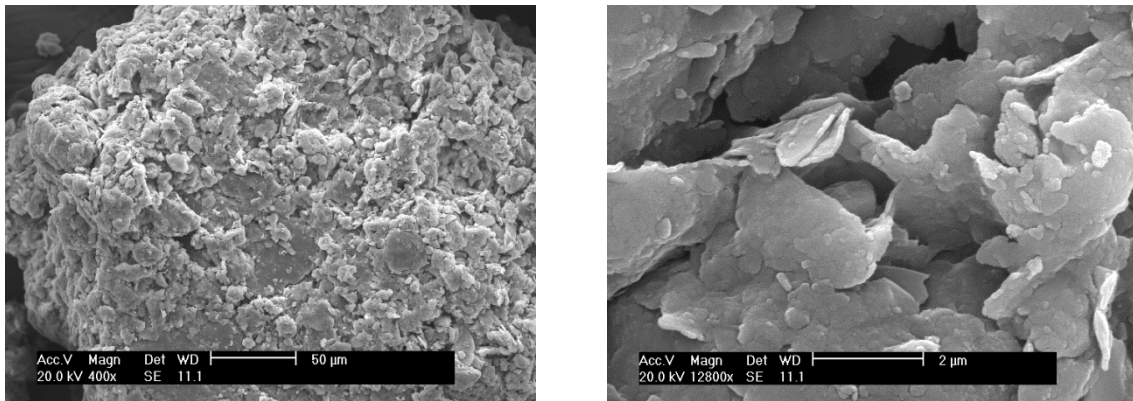
Le dégraissant se constitue, à la vue de sa distribution granulométrique en figure 2.9, de différentes fractions de sol avec des particules aux tailles et propriétés bien distinctes. Des minéraux argileux, comprenant une forte plasticité et pouvant se distinguer avec des particules inférieures à 2 μm , se rencontrent en effet parmi le dégraissant, en proportions cependant infimes. Les limons, à particules de tailles comprises entre 2 et 50 μm , apparaissent également à hauteur de 20% et pourraient s'apparenter, en accord avec les précédentes analyses chimiques, au mica ou à des

feldspaths. Le dégraissant se constitue cependant en grande partie de particules à tailles supérieures à 50 μ m et correspondant, d'après les guides pédologiques, à des grains de sable. Cette fraction comptant pour approximativement 50% de la composition tendrait, par analogie avec les quantifications effectuées au cours de la partie précédente, à se présenter en une forme de quartz. Le dégraissant justifie ainsi sa fonction de squelette granulaire au sein des produits en terre cuite avec des granulats de quartz assurant une modération de la consistance et favorisant les éliminations d'eau au cours du séchage. Ce sable comporte une part toutefois de minéraux argileux lui conférant une légère plasticité et atténuant, au moins en partie, son caractère inerte à l'eau ou à la température.

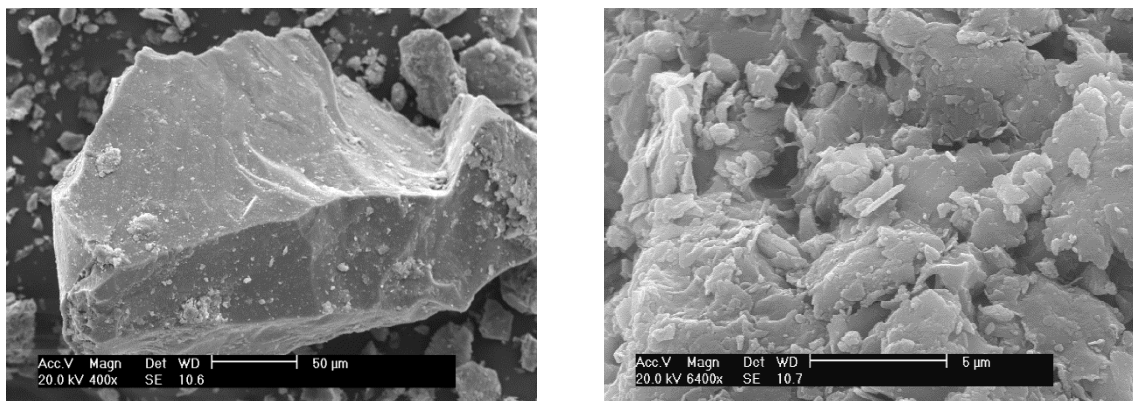
La terre argileuse comporte au travers de sa composition une importante part en paragenèses. Ces minéraux associés se présentant sous la forme de feldspath, de mica ou bien encore de quartz expliquent sa large distribution granulométrique et induisent avant tout un affaiblissement de sa plasticité. Le sable et les limons pouvant regrouper toutes les particules de la terre aux tailles supérieures à 2 μ m ne montrent en effet aucune affinité à l'eau et ne permettent aucune obtention d'un état plastique. La consistance des pâtes à la mise en forme des produits en terre cuite est en somme assurée par les seuls minéraux argileux comptant, selon les précédentes analyses chimiques, pour approximativement 40% de la terre. La fraction argileuse se révèle un brin plus faible au travers de ces distributions en volume et met en évidence une des limites à la granulométrie laser. Les tailles de particules s'estiment en effet par le biais de cette méthode à l'aide d'algorithmes retranscrivant un diamètre de sphère équivalente alors que les minéraux argileux tendraient, selon la littérature, à se présenter plutôt en forme de lamelles [11].

Des analyses complémentaires ont ainsi été conduites, à l'aide de la microscopie électronique à balayage (*MEB*), en vue d'apprécier notamment l'aspect physique des nombreux constituants de la terre argileuse et du dégraissant. La technique consiste à balayer une surface au moyen d'un faisceau électronique et de capter les électrons émis par la matière pour les convertir en un signal électrique. Les électrons projetés sur l'échantillon rebondissent en effet au contact de la matière (*électrons rétrodiffusés*), ou excitent encore les atomes émettant un électron au retour à l'état fondamental (*électrons secondaires*). Les détecteurs *BSE* captent ainsi les électrons rétrodiffusés et procurent, en raison d'une absorption liée à la masse atomique, un cliché à haut contraste chimique. Les sondes *SE* collectent en revanche les électrons secondaires et fournissent, selon leur angle d'incidence, un ensemble d'informations quant à la topographie de l'échantillon.

La morphologie de la terre argileuse et du dégraissant a dès lors été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage *XL 30* de la marque *PHILIPS* avec une sonde à électrons secondaires (*SE*). Les matières argileuses ont été soumises avant les diverses observations à un séchage à 105°C durant 24 heures afin de faciliter une mise sous vide de la colonne. La terre argileuse et le dégraissant ont également subi une métallisation pendant deux minutes au platine avec un dépôt sur la surface à examiner. La préparation permet d'amplifier la conduction des électrons à travers la matière et évite ainsi les phénomènes de charge en surface des échantillons.

Figure 2.10 – Clichés *MEB* de constituants de la terre argileuse.

La terre argileuse s'établit naturellement, à la vue des clichés présentés à la figure 2.10, sous forme d'agglomérats à tailles atteignant près de 500µm. Les minéraux argileux entrant dans la composition de la terre comprennent effectivement une humidité naturelle et de fortes surfaces spécifiques impliquant une association de particules afin de minimiser les surfaces d'échanges. Les particules apparaissent à l'état libre sous une forme de lamelles dont la plus grande dimension se limite à quelques 2µm. La morphologie des particules confère aux minéraux argileux et à la terre une faculté de façonnage, en s'accolant en présence d'eau sous la forme de couches, ou bien en procurant autrement dit une plasticité à la matière.

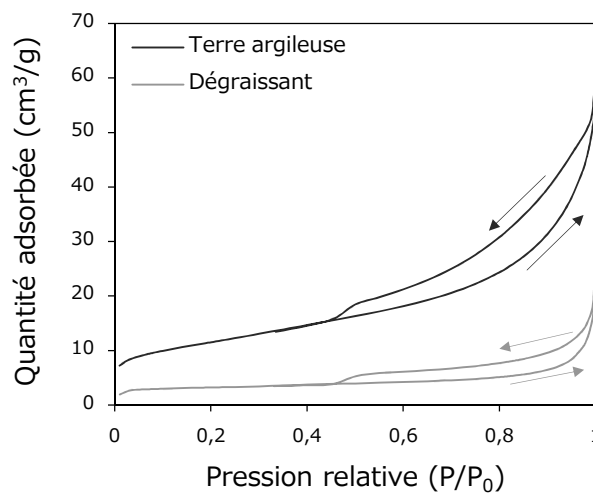
Figure 2.11 – Clichés *MEB* de constituants du dégraissant.

Le dégraissant correspond, d'après sa répartition granulométrique, à un sable aux particules de tailles supérieures à 50µm. Les constituants se présentent ainsi sous la forme de granulats de quartz et reflètent, à la vue du premier cliché présenté à la figure 2.11, des lignes franches et un aspect lisse. Les grains de sable assurent au moyen de cette morphologie une fonction de squelette granulaire au sein des produits en modérant la consistance des pâtes. Les grains de quartz atténuent aussi l'affinité à l'eau des produits selon un facies impénétrable et favorisant le séchage. Les minéraux argileux se présentant à travers le dégraissant et pouvant être observés à travers le second cliché, sous la forme de fines lamelles, tendraient en revanche à limiter le caractère inerte des larges granulats de quartz à l'eau.

L'état de l'art et les analyses thermiques ont montré une présence en eau variable mais aussi sous diverses formes au sein de la terre argileuse et du dégraissant. Ces matières comprenaient en effet de l'eau colloïdale entre leurs particules, de l'eau d'interposition logée au sein des pores relatifs aux minéraux argileux et de l'eau hygroscopique adsorbée en surface de minéraux. Des mesures de surface spécifique ont ainsi été pratiquées sur ces matières argileuses en vue d'évaluer l'étendue de surface offerte à l'eau et la faculté de rétention au sein des pores ou entre les particules. Les isothermes de sorption/désorption ont donc été déterminées, avec l'aide d'un analyseur *ASAP 2010* de la marque *MICROMERITICS*, et ont permis d'estimer les valeurs respectives de surface spécifique au moyen de la théorie de *Brunauer, Emmett et Teller (BET)*.

La méthode repose sur un phénomène d'adsorption physique de gaz en surface d'un solide. Les molécules pénètrent au cœur de la matière puis se fixent en effet de manière spontanée sur les sites à forte énergie d'interaction des pores les plus étroits. La pression de gaz est ensuite augmentée en permettant une adsorption des molécules à la surface de plus larges pores et en recouvrant progressivement la totalité de la matière d'une couche de molécules. La connaissance des quantités et de la taille des molécules adsorbés permet alors d'estimer la surface, ou autrement dit, la morphologie des pores du solide. Ces analyses ont pu être effectuées avec une introduction séquentielle en azote au sein même de la terre argileuse et du dégraissant maintenus, à une température de 77K au moyen d'azote liquide. Les matières argileuses ont encore été soumises avant l'analyse à un dégazage à 210°C durant 12 heures en vue d'éliminer les impuretés en surface et dans les pores.

Figure 2.12 – Isothermes de sorption/désorption des matières argileuses.



La terre argileuse adsorbe, au regard de son isotherme de sorption/désorption à la figure 2.12, une importante quantité de gaz en surface de ses constituants. Les molécules d'azote interagissent en effet tout au long de la montée en pression avec le solide et traduisent en somme une présence en tous types de pores au sein de la matière. La désorption de ces molécules au retour à l'état premier forme une hystérèse à des pressions relatives comprises entre 0,5 et 1 et évoque une rétention d'azote au travers de pores lamellaires et de nature macroporeuse. L'isotherme de sorption/désorption s'apparente, d'après la classification *IUPAC*, à un profil de

type II et représente avant tout la contribution des minéraux argileux en raison de la morphologie des pores. Les minéraux argileux sont effectivement apparus, au cours des observations en microscopie électronique à balayage, sous forme de fines lamelles agglomérées. Ces particules offrent dès lors une importante surface à l'adsorption de molécules d'azote et en dernier lieu à l'eau. La terre argileuse comprend ainsi une humidité naturelle en raison de la morphologie des minéraux argileux ainsi que de leurs agencements, concédant un espace entre les particules ou bien une porosité autrement dit interparticulaire, où se confinent et demeurent avant tout des molécules d'eau colloïdale.

Le dégraissant présente une isotherme de sorption/désorption semblable à celle de la terre argileuse avec une quantité toutefois moindre de molécules adsorbées sur la surface de ses constituants. Le dégraissant comporte effectivement, d'après les analyses antérieures, une importante part en quartz se présentant sous forme de grains atteignant parfois plus de 500 μ m. La seule taille de ces granulats implique une surface inférieure, à même quantité de matière, et entraîne une adsorption moindre en molécules de gaz. La morphologie des granulats, pouvant exposer des lignes franches et un aspect lisse, entrave également la formation de pores par une agglomération de particules et modère encore la surface spécifique globale du dégraissant. Les minéraux argileux de la famille des chlorites, ou bien encore des illites apparaissant au travers de la composition, s'avèrent ainsi la seule et unique source d'adsorption de molécules d'azote en surface de particules et de la légère affinité du dégraissant en somme à l'eau hygroscopique et d'interposition .

Tableau 2.2 – Surfaces spécifiques de la terre argileuse et du dégraissant.

Echantillon	Surface spécifique (m ² /g)
Terre argileuse	39,71 \pm 0,11
Dégraissant	11,92 \pm 0,06

L'estimation des surfaces spécifiques, au moyen de la théorie *BET* appliquée à la branche de désorption, révèle en tableau 2.2 des valeurs élevées et s'accordant en l'occurrence à la littérature [54]. Les minéraux argileux entrant, à la manière de l'illite et l'halloysite, dans la composition de la terre comportent effectivement des surfaces usuelles de 20 et 200m²/g. Ces minéraux se présentant au sein de la terre argileuse à hauteur de 28 et 18% lui confèrent ainsi de manière théorique une surface spécifique équivalente à 41m²/g et correspondant parfaitement à la valeur obtenue. Les matières argileuses s'employant à la fabrication des produits de terre cuite comprennent alors une surface spécifique et une affinité à l'eau en raison de leurs compositions. La terre se constituant de minéraux argileux et de paragenèses assure une plasticité des pâtes, essentielle au bon façonnage des produits, selon la morphologie de ses particules argileuses. Le dégraissant se constituant d'éléments inertes de sol occasionne en revanche, au moyen de ses granulats de quartz, une modération de la cohésion et une assistance au séchage, sans pour autant anéantir l'affinité des produits à l'eau avec une présence en minéraux argileux de la famille argileuse des smectites.

2.2. La matière végétale

2.2.1. Composition chimique

Les matières végétales se destinant à une incorporation aux mélanges argileux de fabrication ont au préalable de l'étude été confectionnées en lots de 50kg afin de garantir une homogénéité et d'éviter une dispersion des performances usuelles des produits de terre cuite. Les résidus agricoles se dégraderont effectivement au cours de la cuisson du matériau, entraînant une formation de porosité, et en libérant leur énergie sous la forme de chaleur. La contribution calorifique et la porosité générée s'avèrent intimement liées à la teneur en matière végétale au sein du mélange argileux mais relèvent également de la part en matière organique de ces résidus agricoles. La composition chimique des matières végétales à disposition a donc été déterminée à l'aide d'un analyseur en carbone, en hydrogène, en azote ou encore en soufre de la marque *CE INSTRUMENTS (THERMO NA 2100)*.

Le principe de l'analyse élémentaire *CHNS* s'appuie sur une combustion globale de la matière à une température de 1050°C sous air. Les éléments apparaissent sous les formes dorénavant de dioxyde de carbone, d'eau, de dioxyde d'azote et de dioxyde de soufre et peuvent ainsi être mesurés sur un détecteur à conductibilité thermique, après une simple séparation en colonne à chromatographie des gaz. La nature chimique des différentes matières végétales a ainsi été déterminée, après un séchage à 105°C durant 24 heures, et avec un conditionnement en capsules d'étain en vue d'éviter toute présence d'air.

Tableau 2.3 – Composition élémentaire au *CHNS* des matières végétales.

Echantillon	Composition élémentaire (% _m)			
	Carbone	Hydrogène	Azote	Soufre
FNO	49,81 ± 0,09	6,02 ± 0,13	0,39 ± 0,01	0,00 ± 0,01
FBL	45,26 ± 0,14	6,66 ± 0,04	1,54 ± 0,02	0,00 ± 0,01
PB _{MIC}	45,33 ± 0,11	5,74 ± 0,10	0,32 ± 0,05	0,00 ± 0,01
PB _{0,5}	44,89 ± 0,16	5,72 ± 0,07	0,34 ± 0,01	0,00 ± 0,01
PB _{0,5/1}	44,04 ± 0,19	5,59 ± 0,04	0,46 ± 0,02	0,00 ± 0,01
PB ₁	43,12 ± 0,30	5,47 ± 0,15	0,67 ± 0,04	0,00 ± 0,01

Les farines de noyaux d'olives (*FNO*) et de blé (*FBL*) comportent, au regard des compositions élémentaires du tableau 2.3, une importante part en carbone et en hydrogène. Ces éléments chimiques se rapportent avec l'oxygène aux constituants de la matière végétale et à ses fibres en cellulose ($C_6H_{10}O_5$), sa matrice en lignine ($C_9H_{10}O_2$) ou aux pontages en hémicellulose ($C_5H_8O_5$). La composition élémentaire des farines exprime en somme une importante part en matière végétale pouvant se composer, en accord avec la littérature, à 50% en carbone, 44% en oxygène et 6% en hydrogène [93]. La farine de blé tendrait, en raison néanmoins de sa teneur en azote, à présenter une quantité moindre de carbone. Les composés azotés relèvent de la matière organique et se décomposeraient tout de même au sein des produits

en terre cuite avec un apport énergétique au procédé. La farine de blé présente cependant une teneur en hydrogène un tant soit peu supérieure à la farine de noyaux d'olives. Cet élément se transforme avec une partie de l'oxygène en eau durant la combustion et atténue, en raison de son énergie de vaporisation, le pouvoir calorifique de la part combustible. Les farines n'ont enfin révélées aucune présence en soufre, au cours de l'analyse élémentaire, et ne devraient ainsi pas libérer de composés toxiques au cours de leur décomposition thermique.

La paille de blé (*PB*) broyée et répartie pour les besoins de l'étude en une classe micronisée (*PB_{MIC}*), inférieure à 0,5mm (*PB_{0.5}*), comprise entre 0,5 et 1mm (*PB_{0.5/1}*) ou bien enfin supérieure à 1mm (*PB₁*), comprend diverses compositions selon sa granulométrie. Le broyage induit une attrition de la matière et forme un produit d'opération et un résidu de particules. Les classes micrométriques de la paille semblent ainsi bénéficier au regard de leurs teneurs en carbone ou en hydrogène de particules intégralement végétales et analogues à celles des farines. La paille des classes millimétriques comprend de moindres teneurs en éléments végétaux sans révéler plus d'azote ou de soufre. Ces classes granulométriques comportant une part inférieure en matière organique, à pourtant même nature, évoquent une présence en dernier lieu de minéraux au sein de leur composition. Ces éléments consistant d'après la littérature à de la silice atténuent les proportions de matière organique et combustible de ces classes millimétriques et occasionnent, à même quantité de résidus, une moindre libération d'énergie à la dégradation thermique.

Les résidus agricoles montrent, en fonction de la nature ou de la granulométrie, des divergences en fractions organiques ou végétales, avec une influence évidente quant à la quantité de chaleur émise au cours de la dégradation et aux apports énergétique au procédé industriel. Un examen des pouvoirs calorifiques supérieurs a donc été pratiqué au moyen d'un système calorimétrique *C500 Control* de la marque *IKA*. Le principe consiste à introduire une matière combustible au sein d'une bombe calorimétrique, remplie d'oxygène, puis immergée dans une enceinte comblée d'eau. Une inflammation de la matière déclenche ensuite sa combustion et augmente alors la température de la bombe et enfin de l'eau. La connaissance de la masse, de la capacité calorifique et de l'augmentation de température subie par ce fluide permet une évaluation de la quantité de chaleur émise et procure, après transposition à la masse de matière introduite, une estimation de son *PCS*.

Le pouvoir calorifique supérieur (*PCS*) des différentes matières végétales a été déterminé en mode adiabatique, sans titrage, à une température de 25°C et sous une pression en oxygène de 30bars. Les ressources végétales ont également été conditionnées sous la forme de pastilles afin d'éviter une dispersion de la matière au cours de la montée en pression. La détermination des pouvoirs calorifiques supérieurs de la biomasse a finalement permis d'estimer les pouvoirs calorifiques inférieurs (*PCI*) et l'énergie réellement générée par sa dégradation thermique. La biomasse libère au cours de sa décomposition une énergie sous forme de chaleur ainsi que du dioxyde de carbone et de l'eau. Une partie de l'énergie délivrée se voit ainsi consommée de manière instantanée à la vaporisation de cette eau sous une forme liquide. La dissipation d'énergie associée s'apparente, en accord avec la relation proposée en équation 21, à la masse d'eau produite (m_{H_2O}) au cours de la combustion et à sa chaleur latente de vaporisation (L_V). Les atomes d'hydrogène

contenus au sein des matières végétales s'emploient au travers de cette réaction à la seule formation en molécules d'eau. La connaissance des teneurs en hydrogène établies au moyen de la précédente analyse élémentaire permet ainsi l'estimation de la masse en eau vaporisée, par le biais de l'équation de 22, et la détermination en dernier lieu du pouvoir calorifique inférieur des différentes matières végétales.

$$PCI = PCS - m_{H_2O} \cdot L_V \quad (21)$$

$$m_{H_2O} = \frac{\%_H}{2} \times M_{H_2O} \quad (22)$$

La farine de noyaux d'olive (*FNO*) montre, à la vue des valeurs en tableau 2.4, un pouvoir calorifique supérieur (*PCS*) de l'ordre de 20kJ/g et équivalent à celui du bois. La farine de blé (*FBL*) se constitue de matière encore organique et végétale mais présente en revanche une moindre teneur en carbone. Les composés azotés se retrouvant au sein de la biomasse se dégradent en occasionnant un dégagement de chaleur inférieur et atténuent ainsi le pouvoir calorifique. La paille de blé (*PB*) comprend une moindre fraction organique et délivre dès lors une quantité moindre d'énergie. Les classes millimétriques comportent également des minéraux tendant à diminuer encore un peu plus la fraction combustible de ces résidus agricoles et à réduire en dernier lieu le pouvoir calorifique supérieur de la matière.

Tableau 2.4 – Pouvoir calorifique supérieur et inférieur des matières végétales.

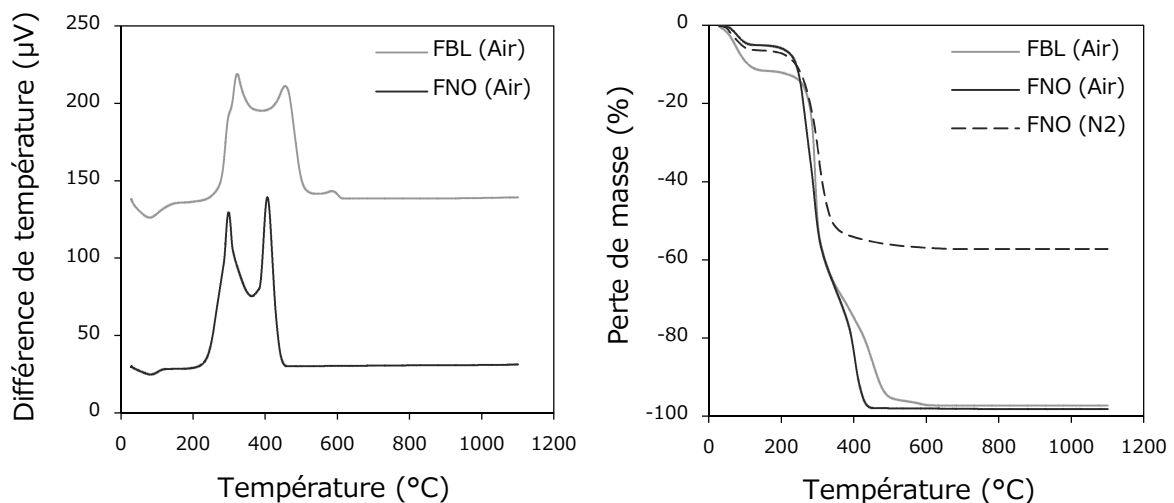
Echantillon	Composition élémentaire (% _m)			
	PCS (J/g)	Hydrogène (%)	Eau (g)	PCI (J/g)
FNO	20102 ± 93	6,02 ± 0,13	0,54 ± 0,01	18887 ± 93
FBL	18210 ± 23	6,66 ± 0,04	0,60 ± 0,01	16860 ± 23
PB _{MIC}	18063 ± 79	5,74 ± 0,10	0,52 ± 0,01	16893 ± 79
PB _{0,5}	17970 ± 54	5,72 ± 0,07	0,51 ± 0,01	16822 ± 54
PB _{0,5/1}	17956 ± 81	5,59 ± 0,04	0,50 ± 0,01	16831 ± 81
PB ₁	17425 ± 107	5,47 ± 0,15	0,49 ± 0,01	16322 ± 107

La combustion de la matière organique produit une quantité d'eau représentant 54% de la masse en farine de noyaux d'olives (*FNO*). La vaporisation de cette eau sous forme liquide absorbe ainsi quelques 6% de l'énergie délivrée au long de la dégradation thermique et réduit en dernier lieu la quantité de chaleur émise à un pouvoir calorifique inférieur (*PCI*), se maintenant à toutefois 19kJ/g. La farine de blé (*FBL*) et ses composés azotés comportent une teneur en hydrogène supérieure occasionnant une production en eau et un affaiblissement d'autant plus grand de son pouvoir calorifique. La paille de blé (*PB*) présente à l'encontre des farines une moindre quantité de matière organique au sein de sa composition. Les différentes classes granulométriques entraînent une libération de chaleur inférieure au long de la réaction de combustion mais génèrent également moins d'eau à vaporiser. La paille de blé micronisée (*PB_{MIC}*) délivre alors, en dépit d'une moindre quantité de matière organique, une quantité d'énergie supérieure à la farine de blé. Les pailles

de classes millimétriques ($PB_1, PB_{0.5/1}$) entraîne une formation encore inférieure en eau sans compenser pour autant leurs faibles pouvoirs calorifiques supérieurs. La paille de blé de classe granulométrique supérieure à 1mm pourrait ainsi fournir un apport calorifique au procédé industriel de cuisson apparaissant comme inférieur à celui de la farine de noyaux d'olives à près de 15%.

La paille de blé des classes millimétriques comprend, en raison d'une présence en minéraux, de moindres fractions organiques. Ces résidus agricoles fournissent ainsi des apports énergétiques inférieurs aux autres matières végétales en se dégradant de manière uniquement partielle. Une incorporation de paille de blé au sein d'un mélange argileux de fabrication pourrait alors impliquer une formation de porosité en de moindres proportions. Des analyses thermiques ont donc été pratiquées au moyen de la *TG-ATD 92*, ayant déjà fait l'objet d'une description au cours de la partie précédente, en vue d'apprécier la décomposition des matières végétales à la température et estimer les fractions respectives en matière organique. Les pertes de masse et différences en température ont d'abord été mesurées de l'ambiante à 1100°C, avec une rampe de montée en température de 5°C/min et un balayage à l'air. Les analyses thermogravimétriques ont ensuite été répétées sous atmosphère inerte en azote afin de distinguer les mécanismes de pyrolyse et d'oxydation.

Figures 2.13 et 2.14 – Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique de la farine de blé (*FBL*) et de la farine de noyaux d'olives (*FNO*).

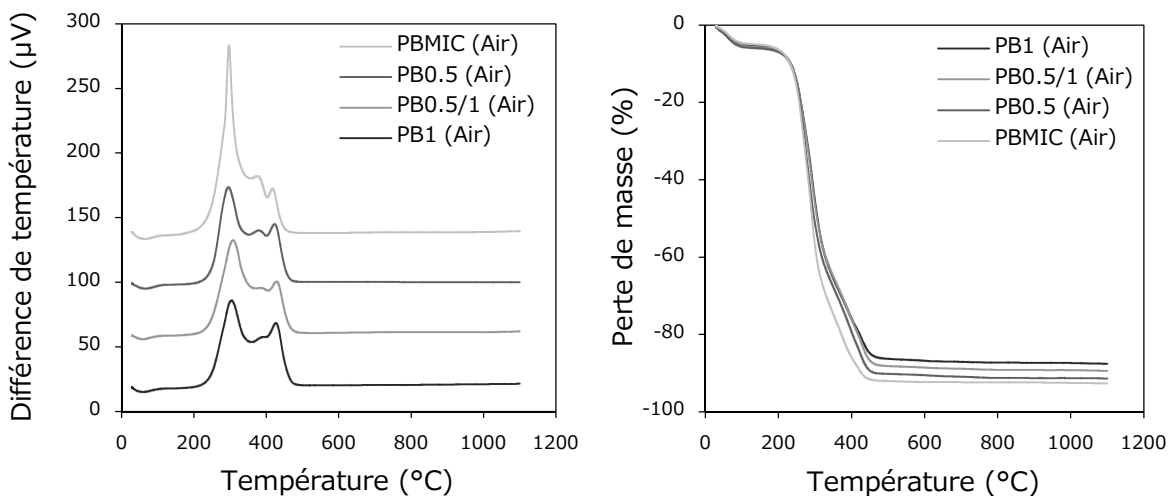


Les farines de noyaux d'olives (*FNO*) et de blé (*FBL*) montrent, sur les analyses thermiques différentielles de la figure 2.13, une première réaction endothermique avant d'avoir atteint 100°C. Le phénomène absorbe de la chaleur et représente une élimination en eau capillaire, logée au sein de cavités cellulaires, ou encore en eau hygroscopique, adsorbée et maintenue en surface des parois végétales au moyen de liaisons hydrogène. Les pertes de masse associées à la réaction de déshydratation restent toutefois modestes à la vue des analyses thermogravimétriques offertes en figure 2.14. Les farines de noyaux d'olives ou de blé se constituent intégralement de matière organique et montrent pourtant des humidités inférieures à 10%. Ces matières végétales se présentent ainsi sous le point de saturation de leurs fibres et ne comportent en somme, avec une telle humidité, aucune eau libre.

Les farines de noyaux d'olives et de blé subissent encore, en atmosphère oxydante, une réaction exothermique éliminant l'intégralité de la matière à des températures allant de 250 à 500°C. La dégradation thermique et la libération d'énergie, sous forme de chaleur, se déroulent au cours toutefois de cette réaction de combustion en deux phases successives. La matière végétale et l'ensemble de ses constituants, tels les fibres de cellulose, la matrice en lignine ou les pontages en hémicellulose subissent tout d'abord une perte de masse en atmosphère oxydante ou bien inerte représentant une réaction de pyrolyse. Ces polymères sont ainsi transformés, entre les températures de 250 et 350°C, en charbons ou autres résidus carbonés, avec un dégagement de gaz équivalent à environ 50% de la masse initiale des farines.

Les composés volatils s'oxydent instantanément à l'air, sous forme de dioxyde de carbone et d'eau, tout en libérant une quantité de chaleur associée au premier pic exothermique du signal. Le carbone solide issu de la décomposition des matières végétales en voie de pyrolyse se dégrade ensuite à la seule présence en air. Cette oxydation des produits de pyrolyse entraîne à des températures allant de 350 à 500°C un nouveau dégagement de chaleur associé au second pic exothermique des analyses thermiques différentielles. Les composés azotés se retrouvant parmi la farine de blé se décomposent au voisinage enfin de 600°C avec un taux de cendres résiduelles ou des minéraux inertes à la température équivalent à quelques 1%.

Figures 2.15 et 2.16 – Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie des différentes classes granulométriques de la paille de blé (*PB*).



Les différentes classes granulométriques de la paille subissent (*PB*), à la manière des matières végétales en forme de farine, une réaction de déshydratation avant même d'avoir atteint 100°C. Les pertes de masse associées à ces éliminations d'eau capillaire et hygroscopique apparaissent encore inférieures à celles des farines en raison notamment de la présence en minéraux avec une affinité nulle à l'eau. Les classes à fines granulométries comprennent, selon la seule taille des particules, de plus importantes surfaces spécifiques et présentent également des teneurs en eau analogues. La fraction d'eau hygroscopique, adsorbée et maintenue en surface de particules au moyen de liaisons hydrogène, se révèle au demeurant assez faible. L'humidité naturelle de ces résidus agricoles correspond en somme à de l'eau liée pouvant se loger au sein des cavités cellulaires propres à la matière végétale.

La paille de blé sous ses diverses classes granulométriques se dégrade ensuite à des températures allant de 250 à 500°C. Les constituants de la paille sont soumis tout d'abord à une réaction de pyrolyse et se décomposent, à la manière des farines de noyaux d'olives ou de blé, en résidus carbonés et en gaz. Les composés volatils s'oxydent à l'air et se transforment en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone tout en libérant une énergie de 10kJ/g correspondant au premier pic exothermique de la figure 2.15. Le charbon formé au cours de la pyrolyse se décompose ensuite à plus haute température avec un dégagement de chaleur de 5kJ/g, représenté par le second pic exothermique des signaux, et un taux de cendres résiduelles associé à des minéraux inertes à la température équivalent à près de 10%.

La combustion de ces résidus agricoles se déroule effectivement à l'encontre des farines de noyaux d'olives ou de blé d'une manière incomplète. Les minéraux se retrouvant, comme la silice, au travers de la matière végétale s'avèrent inertes à la température et occasionnent également une proportion inférieure en matière organique et combustible, pouvant expliquer le moindre pouvoir calorifique de la paille de blé. Les classes à fines granulométries montrent une proportion moindre de minéraux et se décompose ainsi d'une manière plus complète, avec une perte de masse atteignant 95% et un pic exothermique plus massif. L'aire de ce pic correspond à l'enthalpie, ou bien encore à la chaleur de combustion, et confirme à son étendue un plus grand pouvoir calorifique de quelques 18kJ/g pour la paille de blé micronisée (PB_{MIC}).

Ces résidus agricoles à fines particules révèlent également une décomposition plus rapide en fonction de la température. Le premier pic exothermique se rapporte en effet à la libération de chaleur au cours de l'oxydation des composés volatils et traduit, au moyen de sa pente, une cinétique réactionnelle. Les augmentations de la pente en fonction des réductions granulométriques de la paille de blé expriment ainsi une accélération des libérations de chaleur et des dégagements associés en dioxyde de carbone et en eau. Les classes à fines granulométries proposent une grande surface d'échange à l'air et favorisent une oxydation des gaz à l'instant même de leur formation. Les classes millimétriques imposent en revanche une diffusion de l'oxygène au sein de la matière entraînant un échelonnement des pics exothermiques ou bien encore de leur dégradation.

Les brusques dégagements gazeux associés à la dégradation des classes à fines particules tendraient, au sein des produits en terre cuite, à générer des pressions pouvant déformer les parois de pores en cours de formation. L'important flux de composés volatils, appelant à une oxydation, pourrait encore conduire à un défaut ponctuel en oxygène au sein de la matrice argileuse et aboutir à une absence de combustion de la matière organique. La vitesse de dégradation des matières végétales a donc été déterminée en vue notamment d'appréhender les voies de décomposition au sein de la terre cuite et les désagréments pouvant, telle qu'une présence de charbon, en résulter. L'estimation des vitesses de dégradation a donc été effectuée au moyen d'une dérivation des pertes de masse en fonction de la température acquises à l'aide des analyses thermogravimétriques.

Les vitesses de dégradation à la température se révèlent, à la vue des estimations proposées en tableau 2.5, étroitement liées à la taille des particules de la matière végétale. La farine de blé (*FBL*) montrant effectivement des particules inférieures à 50 μ m se dégrade à près de 10%/min tandis que la paille de classe millimétrique (*PB_I*) subit une dégradation à 4%/min. La paille de blé de classe micrométrique (*PB_{MIC}*) présente, à pourtant même nature chimique, une vitesse de dégradation plus semblable à celles des farines de noyaux d'olives (*FNO*) ou de blé (*FBL*). Les cinétiques réactionnelles de combustion de la matière organique se résumeraient ainsi à la seule distribution granulométrique des matières végétales. La finesse de particules occasionne une grande surface d'échange et favorise une oxydation des composés dès leur expulsion mais facilite aussi la diffusion des gaz au travers de la matière. Les molécules d'oxygène parviennent en effet plus aisément au cœur des fines particules et entraînent une formation en dioxyde de carbone ou en vapeur d'eau s'évacuant d'autant mieux.

Tableau 2.5 – Vitesse de dégradation à la température des matières végétales.

Echantillon	Vitesse de dégradation (% _m .min ⁻¹)
FBL	9,59 ± 0,01
FNO	7,36 ± 0,04
PB _{MIC}	5,78 ± 0,03
PB _{0,5}	4,67 ± 0,04
PB _{0,5/1}	4,22 ± 0,08
PB ₁	4,20 ± 0,01

Ces matières végétales se destinent à une incorporation toutefois au travers des mélanges argileux de fabrication et à une décomposition au sein des produits en terre cuite. L'oxygène nécessaire à la combustion de la matière organique et les dégagements gazeux engendrés durant cette réaction devront diffuser en somme à travers une matrice argileuse. La cohésion de la matière requise aux performances mécaniques des produits aurait de surcroît tendance à entraver la diffusion des gaz à travers le solide en rendant l'oxygène limitant à la combustion des matières végétales. Les farines de noyaux d'olives ou de blé se dégradant à une vitesse importante, et éventuellement supérieure à la vitesse de diffusion de l'air au sein de la matrice, se verraient ainsi soumises à un défaut ponctuel en oxygène avec une dégradation en unique voie de pyrolyse et une persistance de charbon.

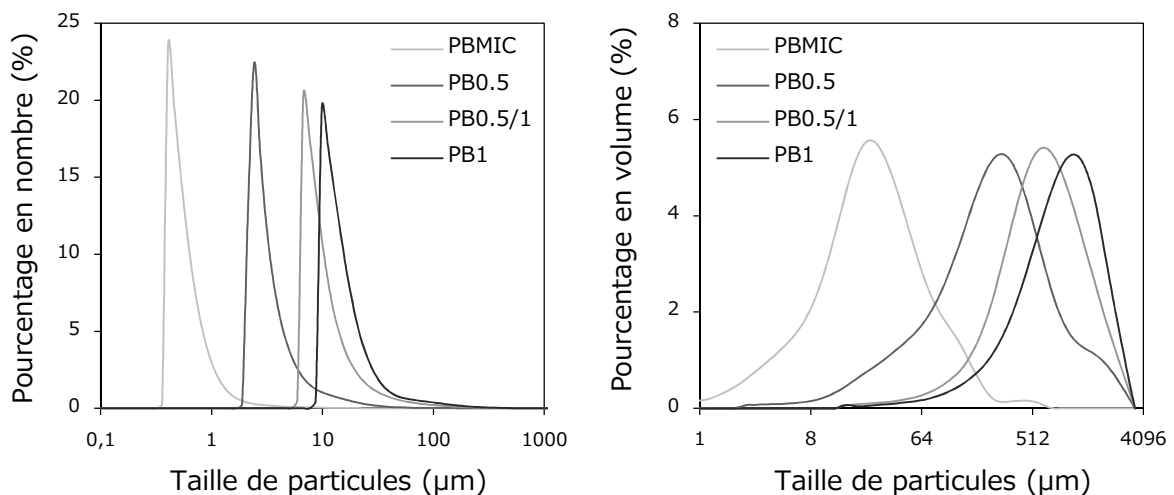
La vitesse de dégradation dépend également de la masse de matière combustible soumise à ces températures. La combustion de la matière organique implique en effet un dégagement de chaleur et une augmentation de la température avec une anticipation de la dégradation de matière à proximité. Une forte teneur en farine au travers des produits en terre cuite, avec une brusque dégradation combinée à ce phénomène d'emballlement, entrainerait alors de forts dégagements gazeux. La diffusion des gaz, endiguée par la consistance de la matrice argileuse, aurait pour conséquence une augmentation de la pression au sein de la matière et un éventuel effondrement des pores en cours de formation.

2.2.2. Propriétés physiques

Les matières végétales se constituent en grande partie de matière organique et se dégradent intégralement ou presque à des températures allant de 250 à 500°C. La décomposition de ces résidus agricoles au sein des produits de terre cuite tendrait dès lors à libérer les espaces occupés par les particules en laissant place à des pores. La dégradation des matières végétales au cours de la cuisson susciterait également une porosité exogène aux produits, en cédant les formes et les tailles de particules constitutives aux pores en voie de formation. Cette altération du réseau poreux entrainerait, en accord avec la littérature et l'état de l'art, une influence évidente sur les performances usuelles des produits [73].

Un examen de la morphologie des matières végétales a donc été conduit en vue d'appréhender les formes et les tailles de particules, ou bien encore des pores au travers des produits de terre cuite. La détermination des critères morphologiques a fait tout d'abord appel à une analyse granulométrique des différentes matières végétales. Les distributions en tailles de particules ont ainsi été établies au moyen d'un granulomètre laser *Mastersizer 2000*, ayant déjà fait l'objet d'une description au cours de l'examen morphologique de la matière argileuse. Les analyses ont été conduites en voie sèche et sous un flux d'air à une pression de 3,5bars en vue d'assurer une dispersion convenable des particules de matière végétale.

Figures 2.17 et 2.18 – Distributions granulométriques en nombre et en volume des différentes classes granulométriques de la paille de blé (*PB*).

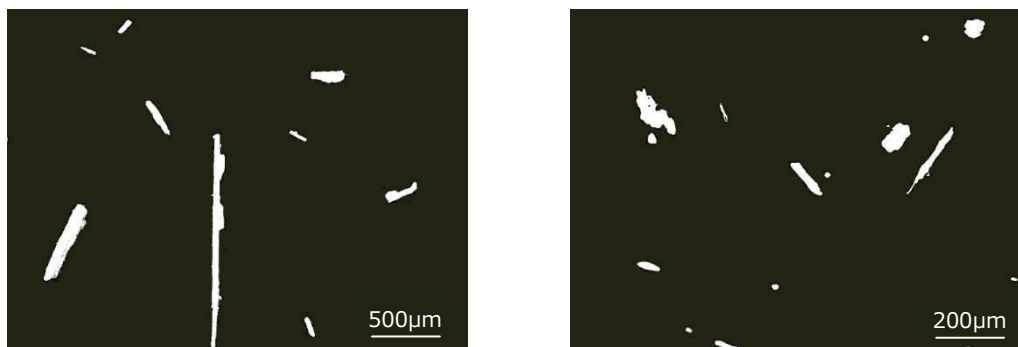


Les distributions en taille de particules indiquent un établissement approprié des diverses classes granulométriques de la paille de blé mais révèlent aussi quelques désagréments, associés au procédé de broyage. La réduction granulométrique des longues tiges de paille (*PB*), au moyen d'un broyeur à couteaux, se sera déroulée par une attrition de la matière. L'opération a procurée dès lors un fin produit de broyage, apparaissant à travers les distributions granulométriques en nombre de la figure 2.17, et de larges résidus de particules se rapportant aux classes désirées des distributions granulométriques en volume de la figure 2.18. Le tamisage a pu permettre en somme une correction de ces désagréments de manière uniquement

partielle. Les particules de paille conservent après la phase de broyage une nature fibreuse et se voient en dernier lieu sélectionnées en fonction de leurs orientations au passage à travers la maille des tamis. Des particules allongées de paille au diamètre de quelques $10\mu\text{m}$ se retrouvent ainsi parmi la classe supérieure à 1mm (PB_1) ou bien comprise entre $0,5$ et 1mm ($PB_{0,5/1}$), ainsi qu'au travers de leurs répartitions granulométriques en nombre. Des particules comprenant un diamètre avoisinant cette fois 4mm et passant la maille des tamis en leurs longueurs apparaissent au sein de la classe inférieure à $0,5\text{mm}$ ($PB_{0,5}$) et se manifestent encore au travers de sa répartition granulométrique en volume. La paille de blé micronisée (PB_{MIC}) expose enfin une distribution granulométrique en volume ajustée sur $50\mu\text{m}$ et correspondant à une forme pulvérulente. La répartition pouvant s'étendre de 1 à plus de $500\mu\text{m}$ laisse toutefois imaginer une nature fibreuse et un faible facteur de forme.

La paille de blé s'établirait sur la base de ces enseignements en forme de classes granulométriques se rapportant aux tamisages effectués avec un complément de fines particules en grand nombre. Le principe de la granulométrie laser repose cependant sur une reconstruction de sphères équivalentes avec des particules à structure ici fibreuse. Les distributions, en volume ou en nombre, des tailles de particules s'avèrent ainsi approximatives, quant à ces classes granulométriques de paille de blé, mais devraient toutefois procurer une large gamme en tailles de pores au sein des produits en terre cuite et permettre un examen des influences respectives sur les propriétés usuelles.

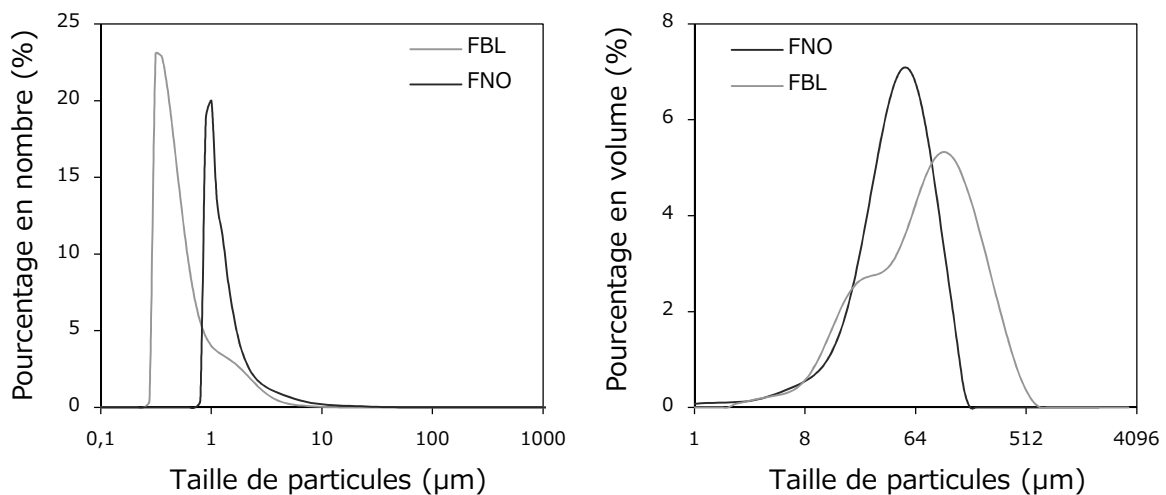
Figures 2.19 et 2.20 – Clichés en microscopie optique des particules de paille de classes granulométriques supérieures à 1mm (PB_1) et inférieures à $0,5\text{mm}$ ($PB_{0,5}$).



La paille de blé des classes granulométriques supérieures à 1mm (PB_1), ou bien inférieures à $0,5\text{mm}$ ($PB_{0,5}$), subit à la vue des clichés présentés en figures 2.19 et 2.20 une conservation de la nature fibreuse des brins de paille brute. L'attrition de la matière au cours du broyage entraîne un détachement de fines particules effilés et restitue avant tout un résidu des tiges originelles. La classe granulométrique supérieure à 1mm se constitue ainsi de particules dont la plus grande dimension atteint 3mm , avec un diamètre équivalent à seulement quelques $10\mu\text{m}$. Le facteur de forme des résidus se rapproche de zéro et entrave la phase ultime de sélection avec un comblement des mailles du tamis et une conservation de fines particules effilés. La paille de blé se présentant parmi la classe inférieure à $0,5\text{mm}$ comporte des particules à diamètres inférieurs de quelques $1\mu\text{m}$ mais de grandes longueurs

toutes aussi importantes. Le broyage de la paille de blé a donc occasionné une réduction granulométrique des particules sans altérer pour autant la forme ou la nature fibreuse des brins originels. L'incorporation de cette matière végétale au sein de mélanges argileux de fabrication et sa dégradation au cours de la cuisson des produits tendrait alors à générer des pores allongées et orientées. Ces brins de paille devraient effectivement s'orienter, à la mise en forme des produits, dans la direction de l'extrusion et augmenter l'anisotropie originelle de la microstructure avec un impact éventuel sur les performances thermiques ou même mécaniques.

Figures 2.21 et 2.22 – Distributions granulométriques en nombre et en volume de la farine de noyaux d'olives (*FNO*) et de la farine de blé (*FBL*).

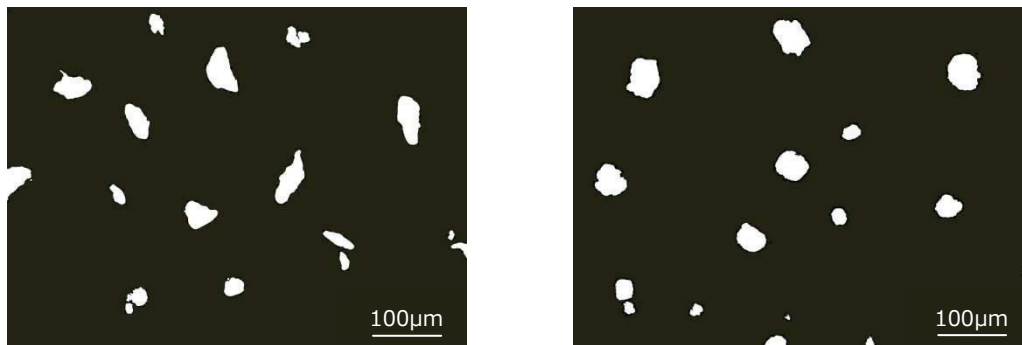


Les farines de noyaux d'olives (*FNO*) et de blé (*FBL*) ont été utilisées brutes au cours de cette étude. Le procédé industriel de broyage a pu consentir encore une réduction granulométrique des résidus originels par le biais d'une attrition de la matière. Les farines se composent ainsi d'un produit de broyage de $1\mu\text{m}$, d'après les distributions en nombre de la figure 2.21, et de résidus de particules équivalent à $50\mu\text{m}$, en accord avec les distributions en volume de la figure 2.22. Les grilles de broyeurs industriels évitent toutefois le franchissement de particules avant d'avoir atteint la granulométrie désirée et procurent alors une distribution plus fine et plus homogène. Ces matières végétales montrent en dernier lieu des distributions granulométriques analogues, à composition chimique distincte, et devraient ainsi permettre d'évaluer, au moyen d'une incorporation au sein des produits de terre cuite, toutes les influences de la nature végétale.

Les particules constitutives de la farine de noyaux d'olives (*FNO*) et de blé (*FBL*) apparaissent également, à la vue des clichés de microscopie optique en figures 2.23 et 2.24, comme hautement sphériques. Ces matières végétales se présentent ainsi sous une forme pulvérulente avec des granulométries fines et homogènes. Les farines comprennent en effet, à l'encontre des diverses classes granulométriques de la paille de blé, des particules à tailles avoisinant toutes quelques $50\mu\text{m}$. La farine de blé tendrait à présenter des particules de tailles supérieures tandis que la farine de noyaux d'olives, en raison d'une nature moins tendre et d'un mode autre de broyage, comprend des particules à moindre facteur de forme. L'incorporation de ces matières végétales à fines particules au sein du mélange argileux de fabrication

conduirait d'ailleurs, selon la littérature, à une augmentation de la consistance au long du façonnage [99]. La proximité des minéraux argileux entrainerait alors une anticipation du frittage et une amélioration notable des propriétés mécaniques des produits de terre cuite. Ces farines de noyaux d'olives et de blé tendraient encore, en raison de leurs morphologies, à se décomposer au sein des produits en laissant place à des pores sphériques. L'emploi de ces matières végétales devrait contribuer dès lors à une optimisation du réseau poreux et des performances, encore une fois, mécaniques des produits de terre cuite.

Figures 2.23 et 2.24 – Clichés en microscopie optique des particules de la farine de noyaux d'olives (*FNO*) et de la farine de blé (*FBL*).



Les matières végétales entraineraient en somme une formation de pores au sein des produits selon la libération au cours de leurs décompositions d'espaces occupés par les particules. Les pores adopteraient en l'occurrence les formes et les tailles des particules constitutives incorporées, en occasionnant diverses influences sur le réseau poreux et les performances usuelles. L'action des résidus agricoles devrait ainsi dépendre de la teneur incorporée et des volumes occupés par les particules au sein des produits. Ces matières végétales s'incorporent toutefois aux mélanges argileux de fabrication, dans un souci pratique, en masse et occupent en raison de diverses densités des volumes distincts. Les farines de noyaux d'olives ou de blé comme les nombreuses classes granulométriques de paille de blé pourraient ainsi générer des quantités variables de porosité exogène au sein des produits en terre cuite à pourtant même incorporations massiques.

La densité vraie de ces matières végétales a donc été déterminée, au moyen d'un pycnomètre à hélium *Accupyc 1330* de la marque *MICROMERITICS*, dans le but d'appréhender les divergences en volumes occupés au sein de la matrice argileuse et en porosité générée au cours de la cuisson des produits de terre cuite. Le principe du pycnomètre se résume au volume de gaz pouvant être injecté au cœur d'un solide. La matière se pèse et s'introduit dans une enceinte à la température de 20°C. L'ensemble est porté sous vide au moyen d'une purge de quelques 5 minutes et soumis ensuite à une pression en hélium de 1,4bars. Le gaz ayant pu être introduit au sein de l'enceinte et de la matière est transféré dans une seconde enceinte, initialement vide, permettant d'évaluer son volume. La connaissance du volume échangé d'hélium à la température de 20°C permet alors à l'aide de la loi de Mariotte, et après retranchement du volume originel de l'enceinte, d'estimer un volume authentique de matière. Le rapport entre la masse de matière introduite

et son volume évalué précédemment octroie dès lors une densité vraie de solide ou la densité des particules constitutives. Les matières végétales ont dut au préalable de l'analyse être séchées à 105°C durant 24 heures en vue d'évacuer les composés volatils et d'éliminer avant tout l'humidité naturelle.

Tableau 2.6 – Densité vraie au pycnomètre à hélium des matières végétales.

Echantillon	Densité vraie (g.cm ⁻³)
FBL	1,48 ± 0,01
PB _{MIC}	1,47 ± 0,02
FNO	1,45 ± 0,01
PB _{0,5}	1,42 ± 0,02
PB _{0,5/1}	1,40 ± 0,01
PB ₁	1,39 ± 0,01

Les farines de noyaux d'olives (*FNO*) ou plus encore de blé (*FBL*) comprennent, au regard des valeurs du tableau 2.7, une densité de particules analogue à celle du bois (1,50g.cm⁻³). Ces résidus agricoles se composent en l'occurrence des mêmes constituants de la matière végétale tels que la cellulose, l'hémicellulose ou bien encore la lignine et présentent ainsi des densités analogues. La paille de blé des classes millimétriques, ayant pourtant révélée au cours des précédentes analyses chimiques une teneur en matière organique et végétale égale à 90%, comprend une densité inférieure aux farines à près de 10%. La paille de blé aux particules de tailles supérieures à 1mm (*PB₁*) occuperait alors en cas d'incorporation à hauteur de 4% en masse à travers un mélange argileux de fabrication un volume 40% plus élevé et tendrait à générer d'autant plus de porosité au sein des produits.

La paille de blé micronisée (*PB_{MIC}*) montre à toutefois même nature chimique une densité de particules bien supérieure à celle de classe millimétrique. La réduction granulométrique de la paille de blé tendrait à éliminer des espaces inoccupés à travers les longues tiges originelles en procurant aux classes micrométriques une forme pulvérulente et en augmentant la densité vraie de ces résidus agricoles. Les divergences en volumes occupés parmi un mélange argileux de fabrication et en taux de porosité formée au sein des produits s'avèrent importantes et relèvent avant tout de la granulométrie des matières végétales. Le volume des particules aurait cependant tendance à augmenter encore au moment de l'élaboration des pâtes argileuses avec un gonflement à l'ajustement des teneurs en eau du mélange.

Le gonflement à l'eau des différentes matières végétales a donc été déterminé au moyen d'une méthode empirique en vue d'appréhender à nouveau les divergences en volumes occupés au sein de la matrice argileuse humide et en porosité générée au cours de la cuisson des produits. Cette technique s'appuie sur la simple masse de solvant pouvant être absorbée au cœur de la matière et a été employée, sans plus de précisions quant à la durée de contact entre les résidus agricoles et l'eau de façonnage, à l'estimation d'un taux de gonflement maximal. La méthode a d'abord exigée un séchage de la matière végétale à 105°C durant 24 heures ainsi qu'une mesure en l'état de sa masse (m_i) et de son volume (V_i). Les farines de noyaux d'olives ou de blé, tout comme les diverses classes granulométriques de la

paille de blé, ont ensuite été introduites en béciers comblés d'eau et soumises à une imprégnation de 48 heures. Les différentes matières végétales ont enfin été prélevées puis soumises à une ultime mesure des masses respectives (m_f) en vue d'accéder au volume absorbé d'eau et au gonflement induit, à l'aide de la densité du solvant ($\rho_s=0,99g.cm^{-3}$) ainsi que de la relation proposée en équation 23.

$$G = \frac{\frac{m_f - m_i}{\rho_s}}{V_i} \times 100 \quad (23)$$

Les farines de noyaux d'olives (*FNO*) ou de blé (*FBL*) montrent, selon les valeurs en tableau 2.7, un taux de gonflement équivalent à 100% des volumes originels de particules. Ces matières végétales étant à l'état naturel apparues sous le point de saturation des fibres subissent une insertion, à forte teneur en eau, de molécules au sein des parois cellulaires entraînant un écartement progressif des fibres et une augmentation de volume. Les farines de noyaux d'olives ou de blé pourraient en l'occurrence occuper dans un mélange argileux de fabrication, avec une humidité de façonnage équivalente à 20%, un volume deux fois supérieur aux prédictions antérieures. La paille de blé des classes millimétriques (PB_i) ayant présenté une humidité naturelle analogue à celle des farines montre un gonflement approchant 300% et tendrait, à même incorporation en masse au sein du mélange argileux, à générer près de trois fois plus de porosité au cœur des produits de terre cuite.

Tableau 2.7 – Gonflement du volume à l'eau des matières végétales.

Echantillon	Taux de gonflement (%)
FBL	86 ± 5
PB_{MIC}	110 ± 6
FNO	122 ± 5
$PB_{0,5}$	205 ± 9
$PB_{0,5/1}$	265 ± 12
PB_1	268 ± 10

La paille de blé micronisée (PB_{MIC}) révèle, à pourtant même nature chimique, un taux de gonflement à l'eau inférieur et équivalent à celui des farines. La réduction granulométrique de la paille de blé entraîne une élimination des espaces vides à travers les larges particules, en atténuant les fractions d'eau libre assimilables et le gonflement en dernier lieu à l'eau. Les divergences en volumes occupés parmi un mélange argileux de fabrication, ou en porosité générée au sein des produits de terre cuite, se résumeraient alors à la densité de particules et aux distributions granulométriques des matières végétales. Les résidus agricoles employés au long de l'étude tendraient à se répartir, en conclusion de cet examen morphologique, en deux grandes familles associées à la taille des particules constitutives. La paille de blé des classes millimétriques à nature fibreuse aurait ainsi tendance à générer des larges pores orientées et bénéfiques au caractère isolant des produits de terre cuite tandis que des farines à fines particules sphériques pourraient au contraire offrir une optimisation de la microstructure et des propriétés mécaniques des produits.

2.3. Conclusion partielle

La matière argileuse et le dégraissant entrant dans la fabrication de la terre cuite ont révélé, en première partie de ce chapitre, des compositions et comportements distincts en fonction de la température. La terre argileuse se compose en majeure partie de minéraux des familles argileuses de la kaolinite ou de l'illite et subit une succession de réactions endothermiques au gré de déshydratations survenant à des températures inférieures à 200°C ou de déshydroxylations intervenant entre 500 et 600°C. Des paragenèses se retrouvent également en proportions notables sous une forme de fer, entraînant une coloration orangée des produits suite à la dégradation des hydroxydes à 350°C, ou de carbonates de calcium impliquant, à la manière de la calcite, une réaction endothermique à plus de 700°C. Le dégraissant se compose en grande partie d'éléments inertes de sols suscitant tels le mica, le quartz ou les feldspaths un caractère discret à la température et une faible affinité à l'eau. Ces composés, se trouvant à près de 80%_m parmi le dégraissant, atténuent la plasticité des pâtes argileuses et modèrent, à l'aide également de leurs tailles, la consistance des produits. Ces éléments inertes se montrent, à la manière du quartz, en forme de granulats de tailles supérieures à 50µm et constituent un sable assurant le rôle de squelette granulaire au sein des produits. L'ajout de dégraissant, à hauteur de 30%_m, représente en l'occurrence un optimum entre les granulats, favorisant des éliminations en eau ou en gaz, et les minéraux argileux procurant, au moyen de particules en feuillets inférieures à 2µm, la plasticité requise au bon façonnage.

Les résidus agricoles ont révélé, en seconde partie de ce chapitre, une composition similaire et une dégradation analogue à la température. La matière organique des farines de noyaux d'olives ou de blé et de la paille des différentes classes subit une réaction de pyrolyse, à des températures allant de 250 à 350°C, puis se dégrade en résidus carbonés ou en gaz. Les composés volatils s'oxydent en eau ou en dioxyde de carbone à l'air et libèrent une énergie sous forme de chaleur. Le carbone solide issu de la dégradation des matières végétales s'oxyde ensuite, à des températures allant de 350 à 500°C, en libérant à nouveau de la chaleur et en portant le pouvoir calorifique des résidus agricoles à près de 18kJ/g. Les réductions granulométriques de la matière végétale entraînent une augmentation de la surface d'échange et une élimination d'espaces interstitiels au travers des particules. Les différents résidus soumis à un broyage ont ainsi montré une vitesse importante de dégradation à la température et un faible gonflement des particules selon une haute densité. Les matières végétales se destinant à une incorporation au sein des mélanges argileux tendraient en somme à se diviser en deux familles relatives à la granulométrie. Les résidus agricoles de classes micrométriques, à fines particules sphériques, montrent une importante densité et pourraient, à même incorporation en masse, occuper un volume inférieur au sein des produits et libérer au long de la cuisson une moindre quantité de pores à la fois étroits et sphériques. Les matières végétales de classes millimétriques, à larges particules fibreuses, présentent en revanche un gonflement notable à l'eau, pouvant entraîner une augmentation de volume à l'élaboration des produits et une formation importante en pores allongés, dès la phase de séchage.

CHAPITRE 3

Les produits de terre cuite

Sommaire

3.1. Rôle de la cuisson	79
3.1.1. Réactions chimiques	79
3.1.2. Transformations physiques	86
3.2. Rôle de la structure	91
3.2.1. Frittage de la matière.....	91
3.2.2. Propriétés mécaniques et thermiques.....	97
3.3. Conclusion partielle	104

Les produits de terre cuite arrivant au terme d'un long procédé de fabrication consistent en un mélange de terre argileuse, de dégraissant et d'eau. Les minéraux argileux de la terre amènent une plasticité requise au façonnage des produits et se complètent, au sein du mélange argileux, de granulats inertes en vue de modérer la consistance et de favoriser l'élimination de l'eau. Le procédé d'extrusion implique un écrasement des granulats ou d'air et impose une microstructure évoluant tout au long du procédé. Des pores se libèrent au séchage ou en début de cuisson puis se forment au long des transformations minéralogiques à travers une succession de dégagements gazeux. Les augmentations de température entraînent une altération des minéraux argileux et associés selon une libération en eau de constitution ou en dioxyde de carbone aboutissant à une formation de porosité. Ce chapitre exposera dès lors au cours d'une première partie les réactions minéralogiques subies par la matière en détaillant toutes leurs influences sur la microstructure des produits.

Les pores survenant tout au long du procédé de fabrication représentent un défaut toutefois néfaste de matière. Le procédé de frittage entraîne une consolidation des produits selon la formation de ponts entre les particules argileuses et élimine une partie de la porosité mais n'est toutefois poussé à son terme en vue de conserver des pores accordant un caractère isolant. Les produits de terre cuite montrent en somme un compromis entre performances mécaniques et thermiques, se résumant en un taux de porosité ou en une température de cuisson. La seconde partie de ce chapitre sera ainsi consacrée au frittage de la matière et à ses influences sur le réseau poreux, en vue de relier les évolutions de la microstructure aux propriétés mécaniques et thermiques des produits. Ce chapitre se propose à retracer l'histoire des produits de terre cuite au cours d'un long procédé de fabrication.

3.1. Rôle de la cuisson

3.1.1. Réactions chimiques

Le mélange argileux de fabrication consacré à des incorporations ultérieures en matières végétales se constitue de la terre argileuse et du dégraissant, ayant pu faire l'objet du précédent chapitre, dans des proportions respectives de 70 et 30% en masse. Ces ressources argileuses ont été broyées puis laminées de manière indépendante à 3mm et dosées ensuite en malaxeur avec un ajustement à 17% de la teneur en eau. La pâte argileuse a encore été laminée à 0,8mm et extrudée sous forme de plaquettes pleines aux dimensions de 180x80x18mm³. La reconstitution du procédé industriel à une échelle de laboratoire a été clôturée avec un séchage des produits à une température atteignant lentement 105°C.

Les produits ont été soumis, en sortie de séchage, à une phase ultime de cuisson dans un four électrique *Controller P320* de la marque *NABERTHERM* avec une montée en température programmée à 5°C/min. Les cuissons ont été accomplies à diverses températures en vue d'apprécier les évolutions de phases chimiques et d'appréhender avant tout la composition de ces produits conventionnels en terre cuite, après un cycle industriel atteignant 940°C. Les composés se développant à la température, au moyen d'une altération des minéraux et de recombinaisons en oxydes, relèvent de la composition toutefois des constituants du mélange argileux de fabrication. L'identification des phases chimiques au sein des produits de terre cuite a ainsi débutée par une répartition des oxydes du dégraissant et de la terre argileuse à partir des compositions élémentaires issues du précédent chapitre.

Tableau 3.1 – Répartition en oxydes du mélange argileux de fabrication.

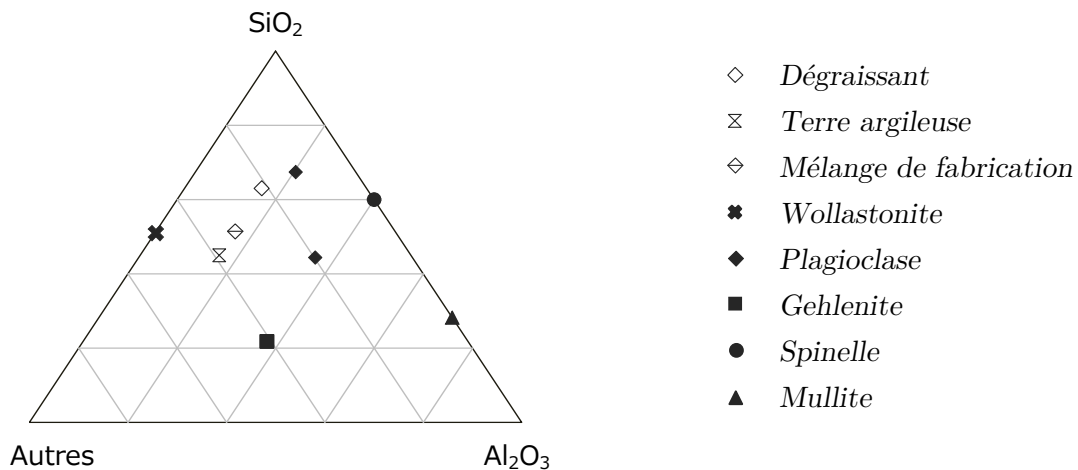
Echantillon	Composition élémentaire (% _m)		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Autres oxydes
Dégraissant	16,8 ± 0,6	62,4 ± 1,2	20,8 ± 1,6
Terre Argileuse	16,8 ± 0,2	44,8 ± 0,9	38,4 ± 1,0
Mélange de Fabrication	16,8 ± 0,6	50,1 ± 1,2	33,1 ± 1,6

Le mélange argileux de fabrication comporte, à la vue des valeurs en tableau 3.1, de fortes teneurs en silicium au travers de sa composition. Ces oxydes proviennent évidemment de l'importante part en quartz au sein du dégraissant ainsi que des minéraux argileux se présentant en grande quantité parmi la terre. Les fractions argileuses de la terre ou bien encore du dégraissant confèrent également, avec les feldspaths et autres micas, une concentration notable en oxydes d'aluminium au mélange de fabrication. Ces éléments inertes de sols, à fortes teneurs en éléments alcalins, impliquent une présence avant tout en oxydes autres que d'aluminium ou de silicium à travers le dégraissant. Les paragenèses associées à la terre argileuse, comme la goethite ou les carbonates, impliquent également une importante part en oxydes de fer et de calcium au sein du mélange de fabrication et contribuent encore à la diminution des proportions en oxydes d'aluminium et de silicium.

Ces répartitions en aluminium, en silicium ou en tout autre oxyde au sein du mélange argileux de fabrication et de ses constituants préfigurent une succession de réactions chimiques à la température. Le dégraissant tendrait effectivement, à la vue du diagramme en figure 3.1 et de la répartition des composés usuels de la terre cuite, à former au cours de la cuisson de l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) ou plus encore de l'albite ($NaAlSi_3O_8$). Les feldspaths se retrouvant au sein du sable à quelques 25% pourraient dès lors évoluer vers les pôles calciques et sodiques du feldspath plagioclase en libérant à l'occasion du potassium. Cet élément fondant tendrait à former en dernier lieu des phases liquides en occasionnant une fusion partielle de minéraux et une vitrification des produits au cours du refroidissement.

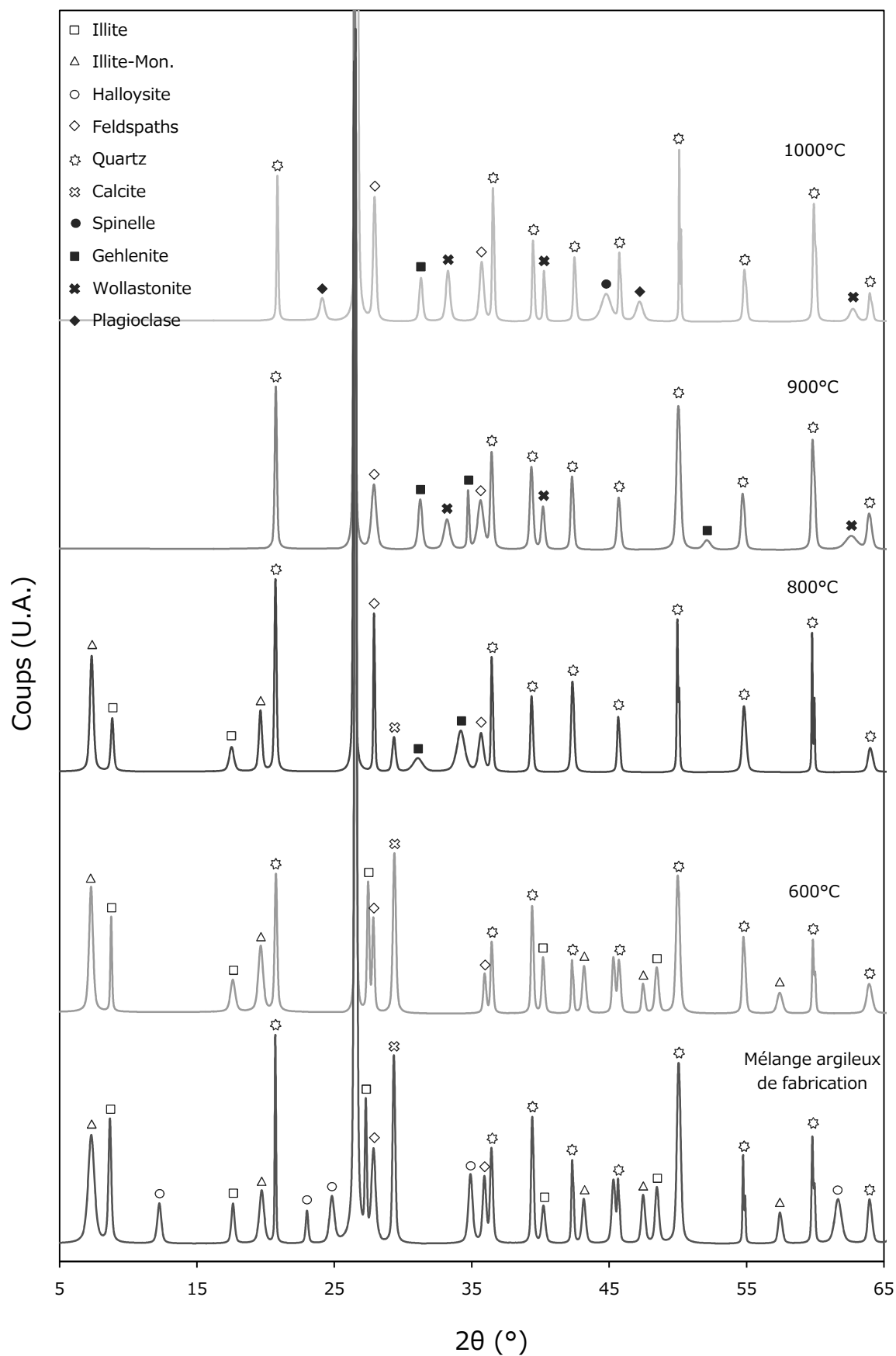
La terre argileuse tendrait, d'après la littérature et l'état de l'art, à évoluer vers une structure spinelle ($Si_3Al_4O_{12}$) de type Al/Si pour ensuite être consommée et produire une phase plus dense de mullite ($Si_2Al_6O_{13}$). Ces composés se forment au moyen d'une ségrégation chimique à travers les minéraux de la famille argileuse des kaolinites ou bien encore des illites mais paraissent toutefois bien loin de la répartition en oxydes de la terre. La présence en paragenèses affaiblit en effet les proportions en silicium ou en aluminium et déplace en dernier lieu l'équilibre de la terre [50]. Les minéraux argileux tels que l'illite auraient tendance, aux interfaces avec les carbonates, à se recombinaient aux oxydes de calcium et produire ainsi de la gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$). La chaux libérée au cours de la dégradation thermique des carbonates pourrait être enfin consommée par le quartz ou la silice amorphe et donner naissance à des silicates de calcium tels que la wollastonite ($CaSiO_3$).

Figure 3.1 – Diagramme de composition de la terre cuite en fonction des oxydes.

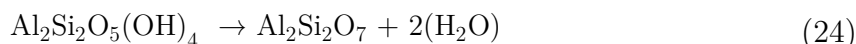


Le mélange argileux de fabrication tendrait sur la base des répartitions en oxyde de ses constituants à évoluer au cours de la cuisson des produits vers différentes phases chimiques. Ces composés conventionnels à la terre cuite, et ayant pu être énumérés au précédent paragraphe, se recombinaient toutefois en occasionnant une composition relative à la température de cuisson. Les produits élaborés à partir de ce mélange argileux de fabrication ont ainsi été portés à diverses températures et réduits sous une forme pulvérulente en vue de révéler, au moyen de la diffraction aux rayons X, leurs compositions en fonction de la température de cuisson.

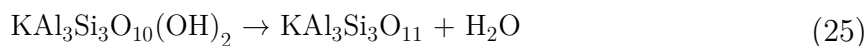
Figure 3.2 – Diffractogrammes du mélange argileux de fabrication et de produits portés à diverses températures de cuisson.



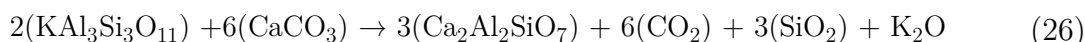
Le mélange argileux de fabrication montre, à travers son diffractogramme ayant été traité à la figure 3.2, les pics de diffractions des constituants de la terre et du dégraissant (*annexe 7.1.*). Les minéraux argileux provenant de la terre, tels l'illite ou l'halloysite, se retrouvent en effet avec des paragenèses sous forme de calcite à travers la composition. Le dégraissant, équivalent à seulement 30% du mélange argileux de fabrication, transmet aussi les pics de diffraction de ses constituants tels que le quartz à 28° ou encore de son minéral interstratifié sous forme d'illite-montmorillonite aux bas angles. Les produits se constituent en d'autres termes de tous les composés de la terre argileuse ou du dégraissant et subissent une première réaction à la température avant d'avoir atteint 600°C. La disparition des pics de diffraction de l'halloysite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) exprime une atteinte à ses groupements hydroxyles assurant la cohésion entre les couches octaédriques et tétraédriques du feuillet. Leur expulsion sous forme de vapeur d'eau implique une disparition de la structure cristalline, à quelques 500°C, se représentant de la manière suivante :



Les minéraux du groupe argileux de l'illite ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) également présents à travers les produits, subissent une même réaction de déshydroxylation au voisinage inférieur de 600°C mais conservent tout de même une structure cristalline et leurs pics de diffraction. La libération des hydroxyles intervient quant à ce groupe au moyen d'une condensation pouvant permettre une substitution des groupements à la faveur d'atomes oxygène et une conservation de la coordination atomique. Le phénomène implique un dégagement gazeux en vapeur d'eau tout en préservant la structure cristalline des illites, à présent anhydres, selon la réaction suivante :



Les paragenèses se retrouvant, comme la calcite ($CaCO_3$) au sein de la terre et des produits subissent à la suite un ensemble d'altérations se traduisant par une atténuation des pics de diffractions, à des températures allant de 600 à 800°C. La décarbonatation du minéral implique une formation de chaux n'apparaissant au travers toutefois des diffractogrammes. Les oxydes à disposition se recombinent en effet aux interfaces avec les illites anhydres ($KAl_3Si_3O_{11}$) de manière instantanée et laissent place à de nouvelles phases chimiques. La formation de chaux déplace la répartition en oxydes du mélange argileux de fabrication et induit une formation de gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$) à défaut d'une structure spinelle. La recombinaison est accompagnée de dégagements en dioxyde de carbone et de libérations en potassium associées, selon la relation 26, à l'épuisement des illites et des pics de diffraction.

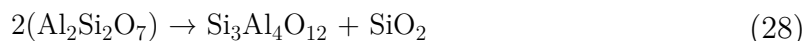


La libération de silice amorphe et très réactive induit au cours de cette réaction chimique un nouveau déplacement de la répartition en oxydes des produits et aboutit à une recombinaison des carbonates sous une forme cette fois de silicates de calcium. La dégradation thermique de la calcite entraîne encore un dégagement

en dioxyde de carbone et permet, en mettant avant tout à disposition ses oxydes, une apparition de wollastonite (CaSiO_3) et de ses pics de diffraction à des cuissons pouvant atteindre une température de 900°C . Le développement de ces silicates de calcium aurait également tendance à intervenir aux interfaces entre la calcite et les granulats de quartz apparaissant en grande quantité parmi le dégraissant.



Les minéraux encore amorphes du groupe argileux de la kaolinite accumulent à ces températures une énergie suffisante à l'obtention d'un agencement cristallin. L'expulsion des derniers groupements hydroxyles entraîne alors une transition des résidus d'halloysite, à la température de 950°C , en une structure spinelle de type Al/Si tout en libérant, selon la relation 28, de la silice amorphe. La cristallisation de ce composé s'avère ordinaire aux kaolinites mais intervient à l'encontre de la répartition toutefois en oxydes des produits et des constituants. La singularité s'apparente en toute évidence au retard à la déshydroxylation du minéral ayant pu occasionner une ségrégation en régions riches en aluminium et en silicium. .



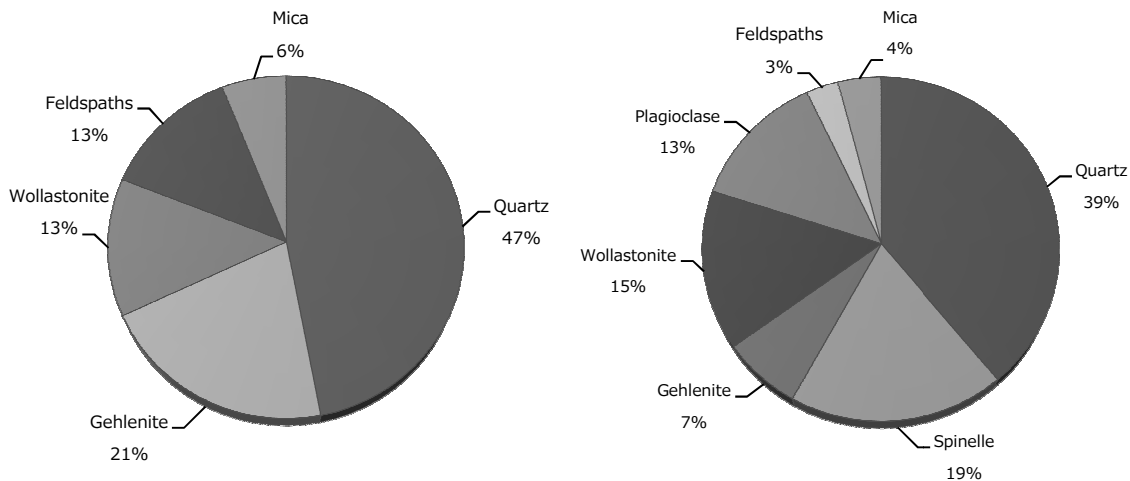
La réaction complémentaire entraînant une formation de mullite aux dépends de la structure spinelle ne semble d'ailleurs intervenir, à la vue des diffractogrammes, en raison de la présence en paragenèses et en éléments inertes de sol impliquant un déplacement de l'équilibre en oxydes. Les transformations minéralogiques se déroulant au-delà de ces températures relèvent en l'occurrence du dégraissant et de ses constituants. Les feldspaths initialement présents sous forme de minéraux potassiques (KAlSi_3O_8) évoluent aux environs de 1000°C vers les pôles sodiques et calciques ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) du feldspath plagioclase, suivant une recombinaison à de la gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), comme illustré en relation 29. L'apparition d'anorthite et d'albite implique une libération toutefois de silice amorphe et d'éléments alcalins au sein de la matrice argileuse. Ces composés fondants entraînent alors une fusion partielle des minéraux au-delà de 1000°C et une formation de phases liquides.



Les produits de terre cuite se constituent, au regard toutefois des répartitions de phases chimiques présentées à la figure 3.3, en grande partie de quartz ou bien de silicates de calcium aux températures usuelles de cuisson. Les éléments inertes de sol associés, tels que le mica ou bien les feldspaths au dégraissant, comprennent à 900°C des formes cristallographiques analogues et en proportions très similaires à celles du mélange argileux de fabrication. Les minéraux de la terre se retrouvent aussi parmi la composition mais sous une forme recombinaison. La libération de chaux durant la dégradation des carbonates altère en effet l'équilibre en oxyde et conduit à une formation de gehlenite ou de wollastonite en lieu et place de l'illite anhydre. Ces silicates s'avèrent aussi plus stables avec des températures de fusion dépassant 1500°C et évitant toute formation de phase liquide inhérente aux illites.

Les minéraux encore amorphes de la famille argileuse des kaolinites apparaissent ensuite à la température de 1000°C sous une forme de spinelle. La cristallisation de ce composé sur les reliquats d'halloysite intervient cependant à l'encontre de la répartition en oxydes et endigue en dernier lieu la formation complémentaire en mullite. Cette transformation minéralogique associée à la terre argileuse et à ses constituants tend également à augmenter la part en matière cristalline au sein des produits, en affinant ainsi la répartition des phases chimiques. Le quartz apparaît dès lors à la température de 1000°C en une proportion de quelques 40% pouvant correspondre, en raison de son caractère inerte, à sa proportion parmi le mélange argileux de fabrication. Les autres éléments de sols et supposés tels les feldspaths inertes montrent en revanche une recombinaison à la gehlenite avec une libération de plagioclase et d'éléments fondants, se révélant l'unique source de frittage en phase liquide au-delà de 1000°C ou de la température usuelle de cuisson de 940°C.

Figures 3.3 et 3.4 – Répartition des composés cristallins au sein des produits à des températures de cuisson équivalentes à 900 et 1000°C selon la méthode *RIR*.

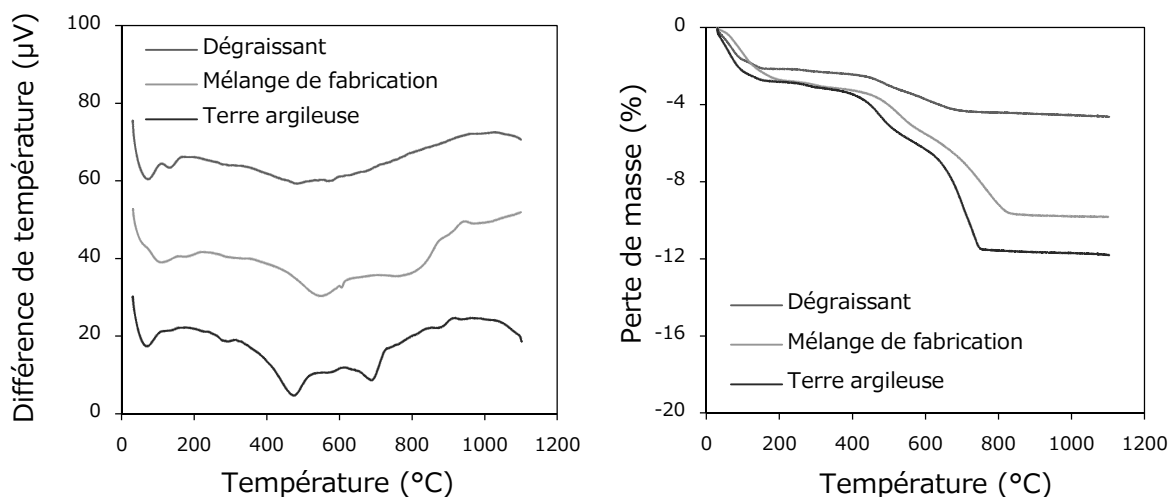


Le mélange argileux de fabrication et ses constituants subissent, au cours de la cuisson des produits, une succession de transformations minéralogiques ou autres recombinaisons en oxydes. Ces réactions chimiques altèrent ainsi la composition de la terre cuite en fonction de la température avec un ensemble de dégagements gazeux tendant à modifier la microstructure. Les produits ont donc été soumis à des analyses thermiques différentielles afin de valider les transformations révélées précédemment et d'appréhender aussi la diffusion des gaz à travers la matrice argileuse solide. Le flux de chaleur représenté par la différence de température et les pertes de masse au cours de la cuisson ont ainsi été déterminés au moyen d'une *TG-ATD 92* de la marque *SETARAM*. Les analyses thermiques ont été menées de l'ambiante à 1100°C, en creusets de platine et avec une faible rampe de 5°C/min, en vue d'entrevoir les phénomènes aux domaines les plus exactes.

Les produits subissent, à la vue de l'analyse thermique différentielle en figure 3.5, une première réaction endothermique avant même d'avoir atteint la température de 100°C. Le phénomène absorbe de la chaleur et consiste en une élimination des quelques 2% d'eau résiduelle de séchage. La libération de ces molécules se logeant au sein des pores relatifs aux minéraux argileux n'entraîne en principe aucune variation dimensionnelle et s'opère ainsi sans risques en tout début de cuisson. La

déshydratation des produits se prolonge ensuite avec une élimination de l'eau hygroscopique adsorbée en surface des minéraux, à des températures atteignant près de 200°C. Les dégagements de vapeur d'eau s'avèrent, en comparaison à la terre argileuse, échelonnés dans le temps en raison évidemment de la compaction des produits acquise au cours du façonnage. Le dégraissant et ses granulats de quartz expriment ici leur importance en modérant la consistance à la mise en forme et en favorisant la diffusion de l'eau à travers la matrice argileuse solide.

Figures 3.5 et 3.6 – Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie des produits usuels en terre cuite et de leurs constituants.



Les constituants du mélange argileux de fabrication et de la terre subissent une réaction de nouveau endothermique entre les températures de 500 et 600°C. Le phénomène entraîne au regard de la figure 3.6 une perte de masse équivalente à quelques 4% et consiste en une libération de l'eau cette fois de constitution. Les minéraux de la famille argileuse des kaolinites, des illites et enfin des smectites subissent en effet une réaction de déshydroxylation au sein des produits avec des dégagements en vapeur d'eau se recouvrant de manière au moins partielle. La cohésion des produits échelonne à nouveau la diffusion des gaz hors de la matrice argileuse et diffère l'amorçage des phénomènes en endiguant également la diffusion de la chaleur au sein même de la matière. La solidification des produits occasionne ensuite un prolongement de la décarbonatation de la calcite et de ses dégagements en dioxyde de carbone (CO_2) à des températures atteignant près de 850°C.

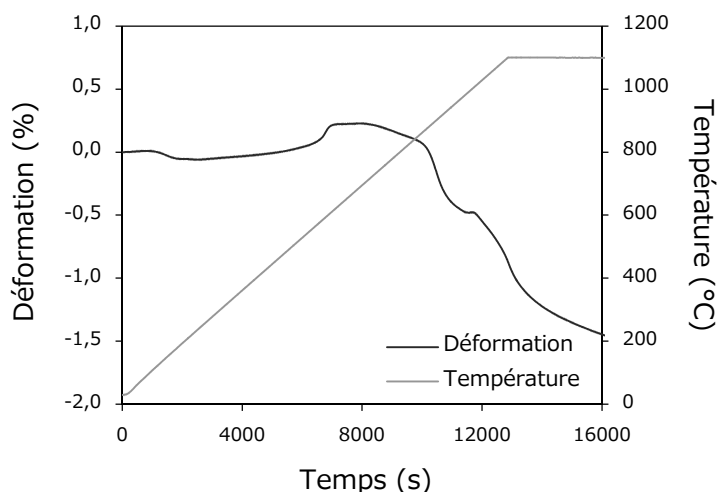
Les produits ne subissent, au-delà de ces températures, aucunes autres pertes de masse et ne supportent à la manière de leurs constituants que des changements de formes cristallographiques. Les minéraux appartenant tels l'halloysite au groupe argileux des kaolinites expulsent ainsi de la chaleur au cours de la cristallisation en spinelle, se traduisant au regard de l'analyse thermique différentielle par un pic exothermique au voisinage de 950°C. Les réactions endothermiques associées à une fusion cette fois des feldspaths au sein des produits apparaissent en revanche infimes et ne pourraient en somme être que partielles. Les formations de phases liquides associées à ce passage en plagioclase interviendraient de toutes manières au-delà de la température usuelle de cuisson des produits équivalente à 940°C.

3.1.2. Transformations physiques

Les produits de terre cuite comportent en vertu de la mise en forme ou bien de la phase ultérieure de séchage une microstructure et un réseau poreux avant même d'avoir entamé l'étape ultime de cuisson. Les transformations minéralogiques ayant pu être exposées au cours de la partie précédente occasionnent une succession toutefois de dégagements gazeux pouvant aboutir à des altérations physiques et à l'évolution en dernier lieu de la microstructure. Les produits ont ainsi été soumis à des analyses dilatométriques au long de la cuisson en vue d'évaluer les variations dimensionnelles et d'appréhender aussi les formations de porosité. Les dilatations et retraits en fonction de la température ont ainsi été déterminés au moyen d'un TMA (*Thermo Mechanical Analysis*) Setsys 16/18 de la marque SETARAM.

Le principe de l'analyse thermomécanique consiste à soumettre un solide au sein d'un four à des cycles de température en évaluant la déformation d'un des axes. Un palpeur au contact de l'échantillon transmet les variations dimensionnelles à un noyau et permet d'acquérir à l'aide d'un transformateur différentiel le signal de déplacement du noyau et en dernier lieu de l'échantillon. La connaissance des dimensions initiales du matériau, confectionné en forme de cylindre, permet enfin une représentation des déformations en fonction de la température. Les analyses ont dès lors été menées de l'ambiante à 1100°C avec un palier d'une heure et une montée en température équivalente à 5°C/min. Une charge de 10g dut enfin être appliquée au palpeur afin d'assurer un contact adéquat avec le solide.

Figure 3.7 – Analyse dilatométrique des produits usuels au cours de la cuisson.



Les produits subissent au regard de l'analyse dilatométrique de la figure 3.7 un premier retrait, avant même d'avoir atteint la température de 200°C, associé à un départ en eau hygroscopique. L'élimination de ces molécules adsorbées à la surface des particules ou logées au sein des feuilletts argileux de smectites se compense en effet par un rapprochement des particules et conduit alors à un retrait de faible amplitude. La libération des quelques 2% en eau résiduelle de séchage, observée au cours des précédentes analyses thermiques en deçà de 100°C, n'occasionne en revanche aucune variation dimensionnelle et peut ainsi se dérouler sans risques au tout début de la cuisson. Le départ en eau d'interposition logée au sein des pores

relatifs aux minéraux argileux ne se voit en effet compensé par un rapprochement des particules mais par une entrée d'air au sein du matériau. Les produits de terre cuite subissent à la suite une expansion progressive attribuable à la dilatation des minéraux argileux à la température et une vive augmentation de volume associée au dégraissant. Le quartz évolue à la température effectivement de 573°C en un polymorphe selon une transformation allotropique entraînant un déplacement des atomes au sein du cristal et un accroissement volumique des particules équivalent à exactement 0,83%. Les granulats de quartz se présentent à quelques 30% parmi la composition des produits et entraînent en l'occurrence une dilatation de 0,3%.

Les produits de terre cuite accusent ensuite à des températures excédant 700°C un retrait progressif attribuable au frittage de la matière argileuse. La structure en couches de ces minéraux consent effectivement une forme de proximité entre les particules et favorise ainsi l'apparition de joints de grains. L'établissement de ponts entre les particules s'effectue dès lors au moyen d'un transport de matière à partir de ces joints, impliquant un rapprochement des centres de particules et un retrait des produits. Les augmentations de température apportent ensuite une énergie supplémentaire au système et amplifient ainsi le frittage et le retrait ne dépassant, en raison toutefois de la présence en carbonates, une déformation de 2%. Les produits comprennent au cours enfin du frittage une mince inflexion se rapportant à la formation de spinelle. Ce composé présent au voisinage de 950°C comporte, à la manière du quartz, un coefficient de dilatation à la température important et entrave alors un tant soit peu le retrait des produits.

Les variations dimensionnelles des produits se déroulent à ces températures sans entraîner d'évolution pour autant de la masse. Le retrait longitudinal au cours du frittage et les diminutions de volume occasionnées représentent en somme une densification du matériau. Les pertes de masse au cours de la déshydratation ou de la déshydroxylation des minéraux argileux n'engendrent pas plus d'évolutions du volume et consentent alors une réduction de la masse volumique des produits.

$$\rho_{(T)} = \frac{m_{(T)}}{V_{(T)}} = \frac{m_0 - \Delta m}{V_0 - \Delta V} = \frac{m_0(1 - \Delta m/m_0)}{V_0(1 - \Delta V/V_0)} \quad (30)$$

$$\rho_{(T)} = \frac{m_0(1 - \text{Perte de masse})}{\pi R_0^2 h_0(1 - \text{Déformation})^3} \quad (31)$$

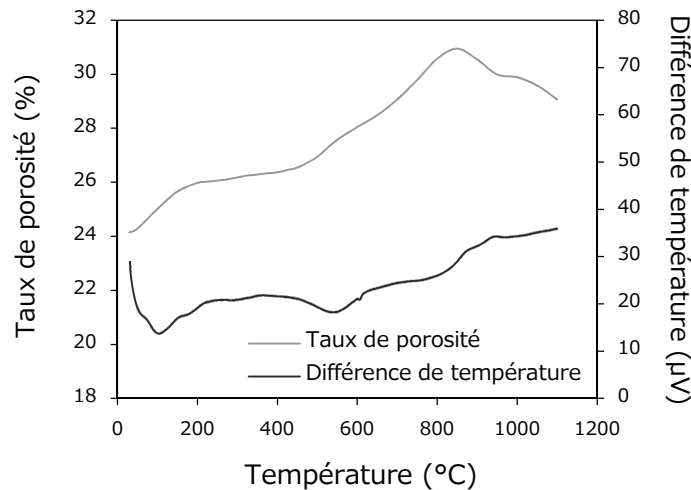
Une estimation de la densité des produits tout au long de la cuisson a donc été pratiquée au moyen d'un couplage entre les analyses thermogravimétriques et les analyses dilatométriques, offrant une évolution respective de la perte de masse et de la déformation en fonction de la température [120]. L'emploi de la relation en équation 31, supposant une déformation isotrope, ne fut permis qu'en appliquant des conditions opératoires analogues aux méthodes d'analyse avec des échantillons en forme de cylindres et présentant de même masses (m_0), de même rayons (R_0) et de même hauteurs (h_0). La détermination de la densité apparente des produits en fonction de la température ($\rho_{(T)}$) permet également une estimation du taux de

porosité au long de la cuisson ($\varepsilon_{(T)}$) à l'aide de la relation présentée en équation 32 et éprouvée en annexe 7.3. Les pores se rapportent effectivement à des espaces inoccupés au sein du matériau et représentent ainsi la différence avec la fraction solide. Cette part en matière argileuse équivaut par ailleurs au rapport entre la densité apparente et la densité de l'unique matière. Cette densité théorique (ρ_{th}) a été évaluée au moyen de la pycnométrie à hélium, avec un produit porté à 1100°C puis sous forme pulvérulente avant d'être analysé ($2.72g.cm^{-3}$).

$$\varepsilon_{(T)} = 1 - \frac{\rho_{(T)}}{\rho_{th}} \quad (32)$$

Les produits comprennent à la vue de la figure 3.8 un taux de porosité atteignant près de 25% avant même d'avoir entamé la phase de cuisson. Les bulles d'air au sein de la pâte argileuse s'écrasent effectivement entre les couches de matière au cours de la mise en forme du matériau et se conservent ainsi tout au long du procédé de fabrication. Les granulats de quartz associés au dégraissant modèrent également la consistance en vue de favoriser le séchage et occasionnent avant tout des espaces interstitiels s'apparentant au travers des produits à de la porosité. Le départ en eau d'interposition se logeant au sein de pores relatifs aux minéraux argileux se compense enfin durant le séchage avec une entrée d'air au sein de la matière, augmentant de nouveau le taux de porosité des produits.

Figure 3.8 – Evolution du taux de porosité au cours de la cuisson des produits.

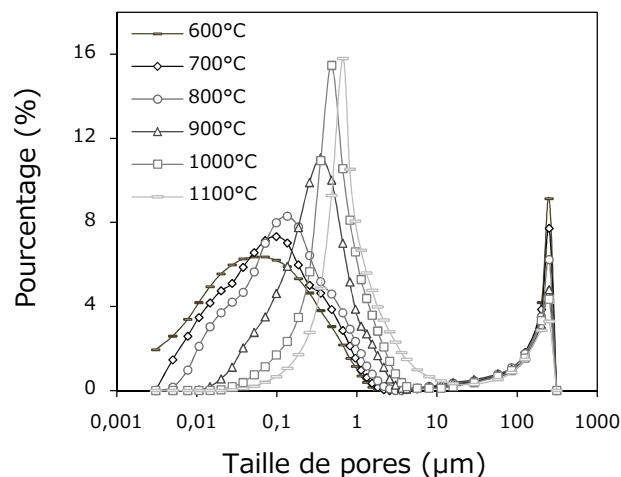


L'élimination de quelques 2% d'eau résiduelle de séchage entraîne à nouveau, en tout début de cuisson, une augmentation de la porosité des produits. Les départs en eau d'interposition et en eau hygroscopique engendrent en effet une perte de masse, sans impliquer pour autant de variations dimensionnelles, et entraînent en somme une formation de porosité en libérant les pores et les espaces occupés au sein des produits. La libération d'eau pendant la déshydroxylation des feuillets argileux entraîne encore une augmentation de la porosité des produits entre les températures de 500 et 600°C. Les pores tendraient en revanche à se former au moyen d'un dégagement de vapeur à travers la matrice argileuse, selon une eau de constitution n'occupant avant sa formation aucun espace au sein du matériau.

Les dégagements en dioxyde de carbone intervenant à la dégradation thermique des carbonates de calcium impliquent, en accord avec le signal associé au flux de chaleur, une nouvelle augmentation du taux de porosité entre les températures de 700 et 850°C. La formation de pores s'effectue ainsi de manière simultanée avec le frittage de la matière, aspirant pourtant d'après les analyses dilatométriques à éliminer de la porosité dès la température de 700°C. La pression générée au sein de la matrice argileuse instaure au cours des dégagements gazeux une forme de compétition entre formation et élimination de porosité donnant lieu à un frittage réactif et à un report en dernier lieu de ses effets. Le frittage engendre, après l'épuisement toutefois en calcite, une réduction de la porosité équivalente à quelques 5% avec une inflexion à l'apparition de spinelle. Les produits exposent enfin de manière plus générale une forme d'additivité en porosité convenant à la formation de porosité exogène au moyen d'une dégradation de matière végétale.

La formation de porosité intervient de manières diverses au cours de la cuisson des produits avec un éventuel impact sur la morphologie des pores. Un examen de la porosité a dès lors été pratiqué au moyen de produits soumis à différentes températures et analysés ensuite à l'aide d'un porosimètre à mercure *Autopore IV* de la marque *MICROMERITICS*. Le principe de cette technique consiste à injecter un liquide non mouillant, tel que le mercure, à travers le réseau poreux d'un échantillon sous vide. Le mercure pénètre tout d'abord au sein des larges pores et comble à la suite, en augmentant la pression, des pores plus étroits. La taille des pores correspond en somme à la pression de mercure au sein même des produits et permet donc, à partir des intrusions en fonction de la pression, une estimation du pourcentage de pores en fonction de leurs diamètres.

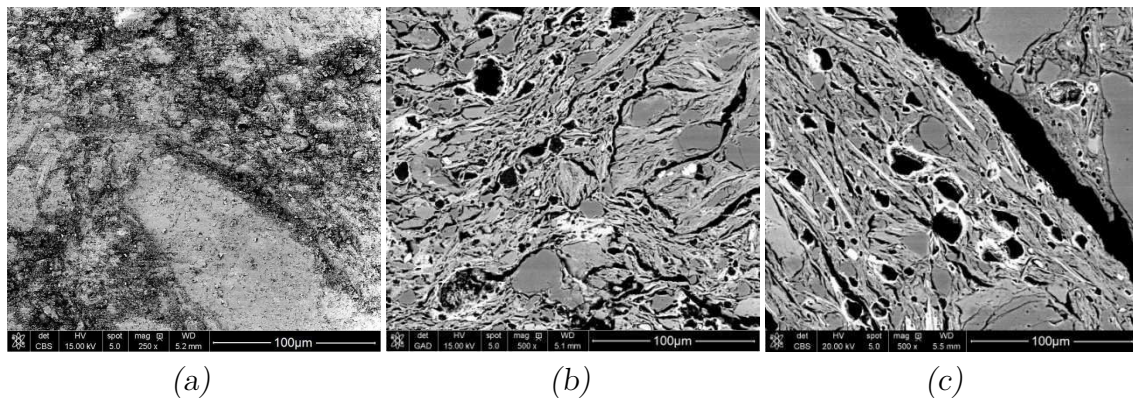
Figure 3.9 – Evolution des tailles de pores au cours de la cuisson des produits.



Les produits comportent, au regard des distributions porosimétriques de la figure 3.9, deux grandes classes de porosité. La première, aux pores de tailles supérieures à 200µm, représente une porosité inter-particulaire ou des espaces interstitiels au sein même des produits. La proportion de ces macropores semble diminuer en fonction de la température de cuisson ou des formations en modes autres de porosité et traduit une existence antérieure. Ces larges pores évoquent en somme une persistance en bulles d'air au sein des pâtes argileuses et un écrasement entre les couches, au cours du façonnage, occasionnant un ensemble de disques allongés.

La seconde classe aux pores de tailles inférieures à $10\mu\text{m}$ consiste en une porosité intra-particulaire ou bien formée durant la cuisson des produits. Les distributions porosimétriques reflètent en effet un mode à large dispersion et dépendant avant tout de la température de cuisson. Les produits comportent après une cuisson à la température de 600°C , ou suite à la déshydroxylation des minéraux argileux, une importante part en mésopores de tailles inférieures à 50nm . Ces pores étroits se rapportent à la porosité formée au moyen des dégagements en eau de constitution mais tendent à disparaître au cours toutefois du frittage. La matrice argileuse se consolide en effet à des températures excédant 700°C et semble ainsi s'opposer à la formation de porosité. Les dégagements en dioxyde de carbone au cours de la décarbonatation augmentent en toutes évidences la pression à travers les produits et génèrent ainsi des pores de taille avoisinant $0,1\mu\text{m}$. Le frittage entraîne encore un transport de matière et une mise en mouvement des pores aboutissant à des collisions communes et à la coalescence de pores. Les pores étroits se regroupent sous la forme d'un seul et unique macropore avec un diamètre atteignant environ $0,5\mu\text{m}$ à des températures usuelles de cuisson.

Figure 3.10 – Clichés au microscope électronique à balayage (MEB) des produits après une cuisson à la température de 200 (a), 600 (b) et 900°C (c).



Les produits de terre cuite acquièrent, à la vue des clichés proposés en figure 3.10, une large porosité sous forme de microfissures au cours du façonnage et tendant à persister tout au long du procédé de fabrication. Ces pores allongées et présentant des longueurs atteignant près de $200\mu\text{m}$ se retrouvent effectivement en début de cuisson, comme au long du frittage à la température de 900°C . Ces observations confirment ainsi les enseignements des distributions porosimétriques mais valident aussi les évolutions de porosité et le phénomène d'additivité. Les pores étroits se formant au moyen de dégagements gazeux en eau durant la déshydroxylation des argiles s'agencent effectivement, au sein de la matrice argileuse et au travers de ces fissures, en augmentant ainsi la porosité des produits. La consolidation de la matrice argileuse au cours du frittage permet une conservation de la porosité mais entraîne une altération néanmoins des pores. La pression des gaz au sein de la matrice argileuse conduit en effet à une formation de pores plus larges au cours de la décarbonatation et s'associe encore à un phénomène de coalescence. Le frittage uniformise à la température usuelle de cuisson équivalente à 940°C les formes et les tailles de pores, sans impliquer pour autant d'élimination considérable de la porosité des produits en terre cuite.

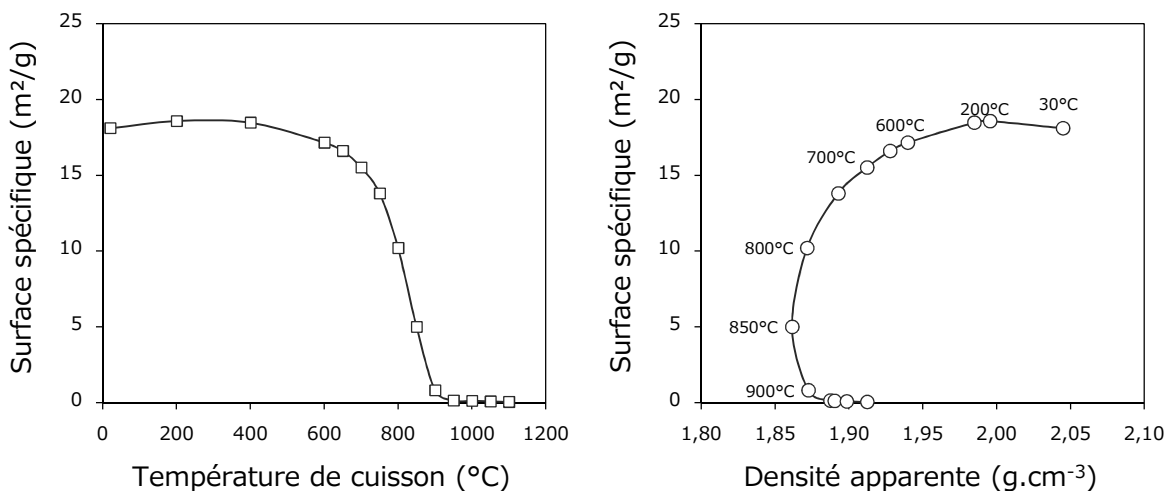
3.2. Rôle de la structure

3.2.1. Frittage de la matière

Les produits de terre cuite comprennent avant le frittage une importante surface d'échange avec des particules argileuses individuelles et des pores se formant au long de la cuisson [66]. La tension superficielle associée à la porosité représente un excès d'énergie et tend à être diminué par le système au gré des augmentations de température. Le frittage entame avant l'apparition des phases liquides observées à l'étude minéralogique au-delà de 1000°C une croissance et un accolement par voie solide des particules argileuses en joints atténuant la surface spécifique et l'énergie superficielle du matériau. Le frittage entraîne ensuite, au moyen d'un transport de matière, une formation de ponts entre les particules argileuses en vue d'établir un squelette uniforme à faible énergie de surface et consolider enfin les produits.

La structure en couches des minéraux argileux consent une forme de proximité entre les particules et favorise ainsi les formations en joints de grains. La matière provient alors, de manière préférentielle, à partir de ces interfaces au cours de la formation des ponts en entraînant un rapprochement des particules et un retrait du matériau. Les dégagements en dioxyde de carbone au cours de la dégradation des carbonates engendrent cependant un frittage réactif avec un retardement de ses effets et une éventuelle influence sur la consolidation du matériau ou bien ses propriétés mécaniques [65]. Un examen des surfaces spécifiques de produits portés à diverses températures a dès lors été pratiqué, au moyen de l'analyseur *ASAP 2000* ayant été décrit au précédent chapitre, et avec l'aide de la théorie *BET*.

Figures 3.11 et 3.12 – Evolutions de la surface spécifique des produits de terre cuite en fonction de la température de cuisson et de la densité apparente.



Les précédentes analyses ont pu révéler une augmentation du taux de porosité des produits au cours de la déshydratation intervenant en tout début de cuisson. Les départs en eau hygroscopique et d'interposition se compensent en effet au moyen d'une entrée d'air au sein de la matière et entraînent au regard des évolutions de la figure 3.11 une formation de pores entraînant une augmentation de la surface spécifique. Les dégagements en vapeur d'eau au cours de la déshydroxylation des

minéraux argileux entraînent encore une formation de porosité sans augmenter pour autant la surface d'échange de la matrice argileuse. La matière acquiert en effet à ces températures une consistance entravant progressivement la diffusion des gaz et impliquant, en raison de la pression au sein du matériau, une formation de pores moins étroits en fin de la réaction. Le phénomène implique alors une réduction de la fraction mésoporeuse et une augmentation du diamètre de pore moyen. Ces larges pores ont, à même volume, une aire inférieure et tendent en somme à diminuer la surface spécifique des produits en dépit de la formation de porosité. Le frittage augmente à nouveau la consistance de la matière et entraîne, à des températures environnant 700°C, une formation de pores bien plus larges au moyen des dégagements en dioxyde de carbone. La dégradation thermique de la calcite aboutit à une augmentation du diamètre de pore moyen en raison de la pression au sein du matériau et de la coalescence également des pores. Les pores étroits se regroupent en ce cas sous forme d'une seule et même unité, comprenant une aire inférieure, et réduisant à nouveau la surface d'échange. Le frittage de la matière implique ensuite à la température de 850°C et à l'épuisement de la calcite une élimination de porosité et réduit à néant la surface spécifique des produits.

Les produits subissent, au regard des évolutions de surface spécifique en fonction de la densité présentées à la figure 3.12 et en accord avec l'état de l'art [68], une unique consolidation de 600 à 850°C. Les dégagements en vapeur d'eau ou bien en dioxyde de carbone impliquent en effet un frittage réactif et un retardement de ses effets. Le transport de matière requis à l'établissement des ponts entre les particules argileuses s'effectue au moyen d'une diffusion depuis leurs surfaces sans entraîner, en accord avec les précédentes analyses dilatométriques, un quelconque retrait. La réduction d'énergie du système et de la surface spécifique du matériau fait appel à une croissance des particules et à la coalescence des pores entrevue à l'aide de la porosimétrie à mercure. La diffusion de matière à partir des surfaces de particules entraîne en effet une mise en mouvement des pores aboutissant à des collisions et au groupement en forme d'une seule unité, d'aire inférieure à pourtant même volume. La taille des pores se voit dès lors augmentée de quelques cinq fois en réduisant d'autant plus la surface spécifique des produits. Le frittage réactif et la consolidation associée de la matière n'induisent aucune élimination de porosité et demeurent à ce stade assez flou quant à l'action sur la résistance mécanique.

Les produits subissent ensuite, à des températures allant au-delà de 850°C et des dégagements en dioxyde de carbone associés à la dégradation des carbonates de calcium, une densification. Le frittage s'emploie à la formation de joints entre les particules et de ponts au moyen d'une diffusion de matière depuis ces interfaces. La cohésion des produits implique alors un rapprochement progressif des centres de particules et un retrait du matériau sans engendrer pour autant de pertes de masse. La réduction d'énergie du système et de la surface spécifique du matériau s'effectue alors au moyen d'une élimination de porosité. Les pores se disposent effectivement à la faveur d'une diffusion de matière à partir des joints de grains sur le pourtour des particules au cours de la formation des ponts. Ces pores se rétrécissent ensuite au long du stade intermédiaire du frittage et se retrouvent isolés à travers la matrice argileuse en tant que porosité fermée. Le stade ultime du frittage étrangle enfin les pores entre les particules jusqu'à une disparition plus ou moins complète en fonction des propriétés recherchées.

Le frittage de la matière intervient ainsi selon la littérature et l'état de l'art en trois étapes successives et se recouvrant de manière au moins partielle. Des ponts se forment tout d'abord entre les particules, en isolant progressivement les pores à travers la matrice argileuse, puis en éliminant enfin ces pores occlus [67]. Les différentes phases du frittage ont pu en partie être constatées au moyen du couplage entre les analyses dilatométriques et thermogravimétriques révélant une élimination de pores sans entrevoir une obturation néanmoins de la porosité ouverte. Ces étapes intermédiaires et ultimes auraient de surcroît tendance à se dérouler uniquement après 850°C et l'épuisement des carbonates de calcium. Une quantification des porosités connectées et occluses a donc été conduite, au moyen de la triple pesée et avec l'aide de produits portés à diverses températures, afin de discerner les phases successives du frittage tout au long de la cuisson.

La triple pesée s'appuie sur la perméabilité d'un solide à l'eau et consiste en une évaluation de la masse en trois conditions [121]. Les éprouvettes se portent en un premier temps sous vide au sein d'une enceinte et se voient ensuite après 4 heures imbibées d'eau puis de nouveau portées sous vide durant 24 heures. L'imbibition se prolonge encore 24 heures après le rétablissement de la pression atmosphérique au sein de l'enceinte et laisse enfin place aux pesées. La masse des éprouvettes est ainsi déterminée sous eau ($m_{Hydrostatique}$), sous air après un léger ressuyage ($m_{Saturé}$) puis à nouveau sous air après un passage en étuve à 105°C pendant 24 heures (m_{Sec}). Les pesées successives révèlent alors le taux de porosité accessible à l'eau, ou bien ouverte et interconnectée, à partir de la relation proposée en équation 33.

$$\varepsilon_{ouverte} = \frac{m_{Saturé} - m_{Hydrostatique}}{m_{Saturé} - m_{Sec}} \quad (33)$$

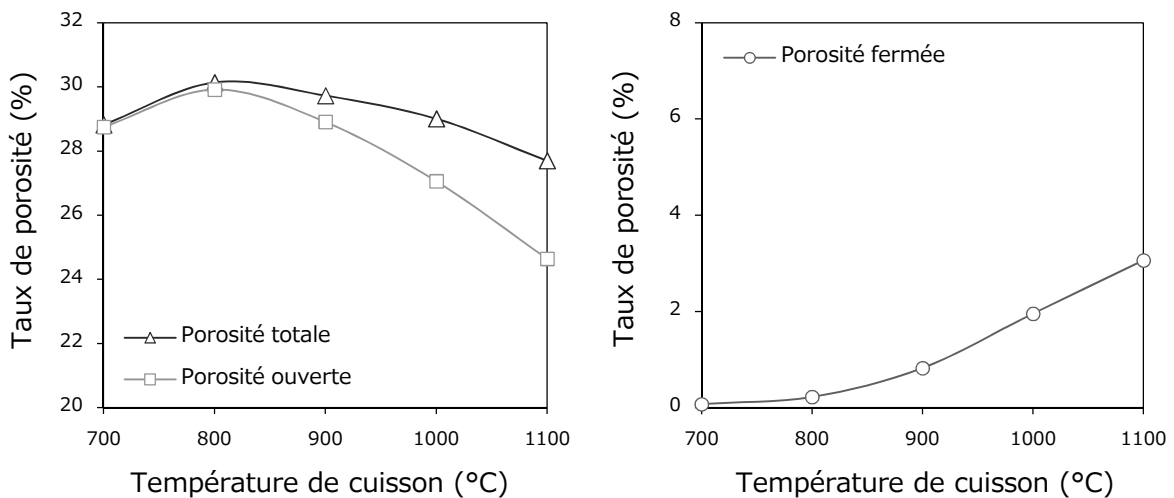
Le volume des éprouvettes ayant été confectionnées sous forme de parallélépipèdes aux dimensions de quelques 30x30x5mm³ a ensuite été déterminé avec un pied à coulisse. La connaissance du volume et de la masse sèche estimée précédemment a donc permis une évaluation de la densité apparente (ρ_{Sec}) et du taux de porosité totale (ε_{Totale}) des produits avec l'aide de la relation proposée en équation 34. La densité théorique des particules (ρ_{Th}), ayant déjà pu être estimée au cours du couplage entre les analyses dilatométriques et thermogravimétriques à l'aide de la pycnométrie à hélium, équivaut encore à 2.72g.cm⁻³. La simple différence entre le taux de porosité totale et ouverte assure en somme une évaluation du taux de porosité fermée ou bien isolée au sein de la matrice argileuse au long du frittage.

$$\varepsilon_{Totale} = 1 - \frac{\rho_{Sec}}{\rho_{th}} \quad (34)$$

La porosité totale des produits apparaît à la vue des évolutions représentées à la figure 3.13 comme absolument identique au taux de porosité déterminé avec l'aide du couplage entre les analyses dilatométriques et thermogravimétriques au cours de la partie précédente. La dégradation thermique des carbonates de calcium et les dégagements en dioxyde de carbone entraînent en effet, entre les températures de 700 et 850°C, une augmentation de la porosité des produits avec une formation

de pores ouverts en dépit d'un frittage entamé dès la température de 600°C. La pression générée au sein de la matrice argileuse instaure au cours des dégagements gazeux une forme de compétition entre les formations et les éliminations de pores occasionnant un frittage réactif et une interruption momentanée de ses effets. La consolidation de la matière ne conduit ainsi d'après l'évolution de la porosité fermée présentée à la figure 3.14 à aucune obturation de pores au cours de la décarbonatation. Le frittage réactif octroie en somme une réduction d'énergie du système et de la surface spécifique des produits, à des températures comprises entre 600 et 850°C, au seul moyen de la coalescence de pores ou de la croissance granulaire en négligeant les phases intermédiaires et ultimes de solidification.

Figures 3.13 et 3.14 – Evolutions de la porosité totale, ouverte et fermée des produits de terre cuite au cours de la cuisson et du frittage de la matière.

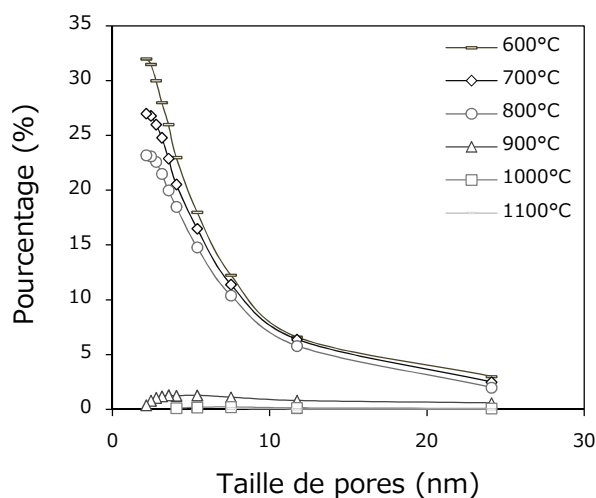


Les produits comportent à la température de 850°C une porosité totale et ouverte équivalente à 30% et ne connaissent à la suite aucune autre formation de pores. L'augmentation du taux de porosité fermée, observable à la figure 3.14, traduit de fait une obturation des pores encore ouverts et connectés entre eux. Le frittage de la matière entame, à l'épuisement des carbonates et en début de densification, une phase intermédiaire isolant des pores au sein de la matière et transformant une partie de ces pores ouverts en porosité fermée. La phase intermédiaire du frittage se prolonge tout au long de la densification avec une intensification progressive des effets, obturant à peine 2% toutefois de pores à la température usuelle de cuisson équivalente à 940°C.

Le frittage de la matière entraîne également à des températures excédant 850°C une réduction du taux de porosité totale équivalente, à quelques 100°C près, à la diminution du taux de porosité ouverte. La densification des produits permet dès lors un passage en stade ultime de frittage avec une élimination de pores ayant été obturés au cours toutefois de la précédente étape. L'étranglement des pores et la disparition plus ou moins complète impose en effet un isolement au sein de la matrice argileuse et un début de rétrécissement intervenant en l'occurrence au stade intermédiaire. Le frittage élimine ainsi simplement à la température usuelle de cuisson les quelques 1% de pores ayant pu être obturées à 940°C.

Les produits subissent à l'épuisement en carbonates de calcium une densification conduisant à une obturation de pores et plus tard à une élimination de la porosité fermée. L'étranglement et la disparition des pores au stade ultime du frittage impose un enserrement au sein toutefois de la matrice argileuse et un début au préalable de rétrécissement. Les pores éliminés au cours de la cuisson des produits s'apparenteraient en toutes évidences à une fine porosité déjà perçue à l'aide de la porosimétrie à mercure. La distribution des produits en tailles de mésopores a donc été déterminée au moyen de l'analyseur *ASAP 2000*, ayant déjà fait l'objet d'une description au cours du précédent chapitre, et avec l'aide de la méthode *BJH* en vue d'appréhender les éliminations de porosité au cours de la cuisson.

Figure 3.15 – Evolution de la taille des mésopores au cours de la cuisson des produits.

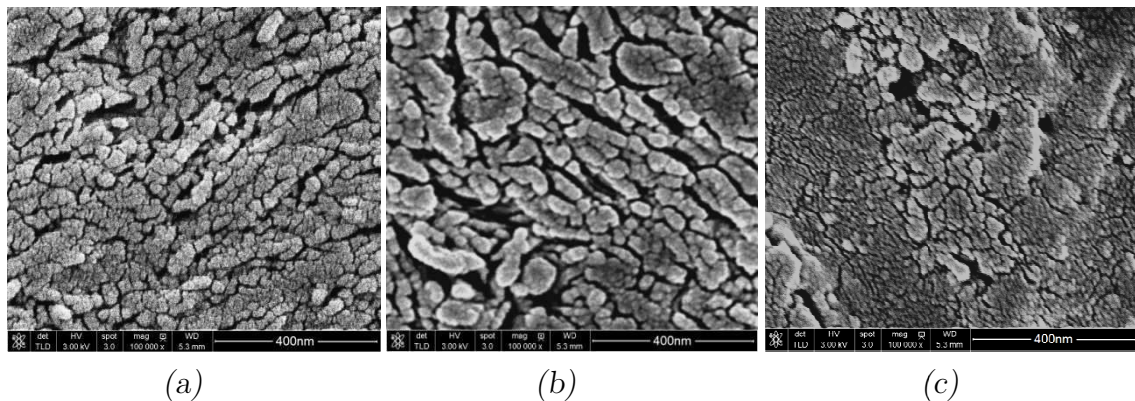


Les produits comportent, au vu des distributions poreuses de la figure 3.15 une importante part en mésopores à la température de 600°C. Les dégagements en eau de constitution consentent effectivement une formation de pores étroits en début de déshydroxylation des minéraux argileux. Le frittage de la matière entraîne en revanche à plus haute température une augmentation de la consistance et de la pression des gaz au sein des produits. Les dégagements en dioxyde de carbone au long de la dégradation thermique des carbonates de calcium impliquent alors une formation en larges pores tendant à diminuer les proportions de mésopores à des températures équivalentes à quelques 850°C.

La densification des produits, intervenant au-delà de ces températures, induit une réduction à néant de la fraction mésoporeuse en dépit de réductions en porosité ne dépassant à 940°C plus de 1%. Les éliminations de pores au cours de la cuisson des produits se résumeraient alors à la température usuelle de cuisson à la seule élimination des mésopores. Les étranglements de pores et la disparition durant la phase ultime du frittage impose un enserrement au sein toutefois de la matrice argileuse et un rétrécissement au long de la phase intermédiaire. La densification des produits s'emploie dès lors, après l'épuisement des carbonates de calcium, à l'application de l'ensemble des phases du frittage sur la porosité en débutant par les pores les plus étroites et en réduisant les produits à un solide macroporeux.

Les produits se composent, au regard des clichés présentés à la figure 3.16, de nombreux pores aux diamètres inférieurs à quelques 10nm et constituant, à la température de 600°C, un véritable tissu mésoporeux. Les dégagements à travers la matrice argileuse en vapeur d'eau durant la déshydroxylation des minéraux argileux procurent effectivement un ensemble d'étroits pores ouverts et connectés les uns aux autres. La matrice argileuse acquiert ensuite au cours du frittage de la matière une cohésion, entravant progressivement la diffusion des gaz et tendant à augmenter la pression dans le matériau. Les dégagements en dioxyde de carbone, au long de la dégradation thermique des carbonates de calcium, entraînent alors une formation de macropores et un frittage réactif.

Figure 3.16 – Clichés au microscope électronique à balayage (*MEB*) des produits après une cuisson à la température de 600 (a), 800 (b) et 1000°C (c).



Le frittage de la matière entend en effet réduire un excès d'énergie, associé à la surface des pores, et se confronte à des dégagements gazeux tendant à former de la porosité. La décarbonatation de la calcite, entre les températures de 650 et 850°C, instaure une forme de compétition entre les formations et éliminations de porosité pouvant occasionner une simple consolidation des produits sans même aborder les phases intermédiaires et ultimes d'obturation de pores ouverts ou d'élimination de porosité fermée. Le frittage réactif octroie dès lors une réduction d'énergie du système et de la surface spécifique des produits, à des températures comprises entre 600 et 850°C, au seul moyen de la coalescence des pores ou de la croissance granulaire observable en second cliché *MEB* après une cuisson à 800°C.

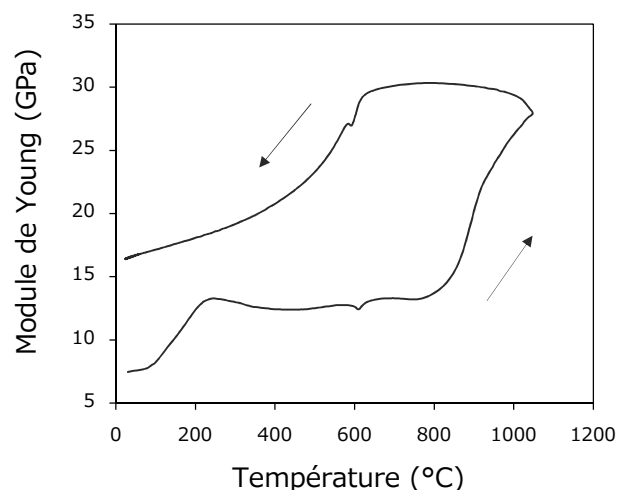
Le frittage de la matière entraîne au-delà de 850°C et de l'épuisement en calcite une densification des produits. L'agencement des minéraux argileux en forme de couches admet une proximité entre les particules en favorisant une formation de joints et un transport de matière depuis ces interfaces. La cohésion des produits impose alors un rapprochement progressif des centres de particules entraînant un retrait du matériau et un isolement des mésopores au sein de la matrice argileuse. La densification conduit en l'occurrence à une obturation de ces pores ouverts au long de la phase intermédiaire du frittage, entamée dès 850°C, et plus tard durant la phase ultime à une élimination de la porosité fermée pouvant être observée en troisième cliché *MEB* après une cuisson à 1000°C. Les éliminations de porosité se rapportent aux pores étroits et s'avèrent bien infimes mais réduisent toutefois les produits à des solides macroporeux.

3.2.2. Propriétés mécaniques et thermiques

Les produits acquièrent une consistance à la mise en forme et durcissent au long du séchage avant de se solidifier au cours de la cuisson et devenir inaltérables. Le frittage de la matière entraîne en effet une formation de liaisons solides entre les particules argileuses, à partir de 600°C, en constituant un squelette uniforme et en consolidant le matériau. Les dégagements en gaz au cours de la cuisson entraînent une formation néanmoins de pores évoquant à la résistance mécanique un défaut néfaste de matière et différant avant tout la densification des produits au-delà de 850°C et de l'épuisement en calcite. L'évolution du module de Young au cours du premier cycle thermique des produits a dès lors été déterminée, au moyen d'un analyseur de résonance *HT650* de la marque *IMCE*, afin d'évaluer les effets du frittage et de la porosité sur la rigidité des produits (*annexe 7.5.*).

Le principe de cette analyse vibratoire repose sur l'étroite correspondance entre les propriétés élastiques d'un solide et ses fréquences acoustiques de résonance. La méthode consiste dès lors à imposer une excitation vibratoire à une éprouvette en flexion et acquérir ensuite, au moyen d'un microphone, son signal temporel de résonance. Une transformation de Fourier fournit sa réponse fréquentielle, dont la fréquence fondamentale de résonance, et permet à travers une connaissance de la masse et des dimensions d'estimer son module d'élasticité. L'introduction de ce système expérimental et des éprouvettes en une forme de plaquettes pleines aux dimensions de 60x30x5mm³ au sein d'un four permet une évaluation du module de Young au cours de la cuisson et enfin du refroidissement. Les analyses ont été pratiquées de la température ambiante à 1050°C et menées sous un flux d'air avec des rampes de montée ou de descente en température équivalente à 1.5°C/min.

Figure 3.17 – Evolution du module de Young des produits au cours d'un premier cycle thermique.

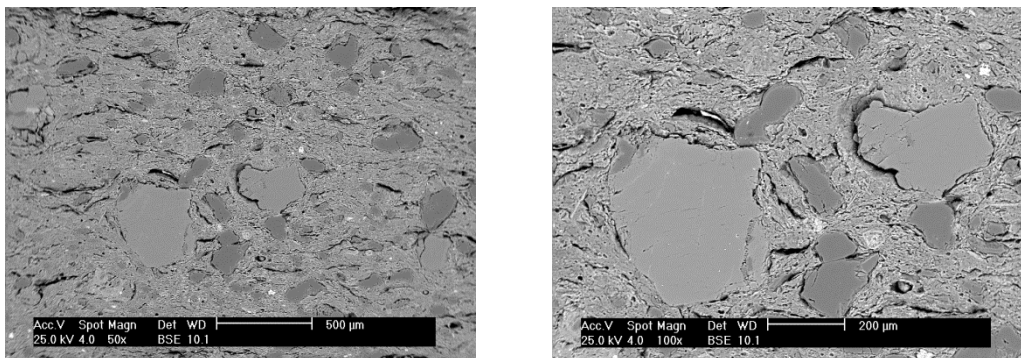


Les produits comportent, au regard de l'évolution du module de Young exposée à la figure 3.17, une consistance en raison de la plasticité des minéraux et de la pâte argileuse avant d'avoir entamé la phase de cuisson. Le départ en eau colloïdale occupant des espaces entre les particules s'effectue également au cours du séchage au moyen d'un rapprochement des particules entraînant un retrait et augmentant la cohésion de la matrice argileuse. L'élimination des quelques 2% d'eau résiduelle

de séchage en tout début de cuisson n'induit aucun retrait, selon les précédentes analyses dilatométriques, et ne conduit dès lors à aucune amélioration du module d'élasticité. Les départs en eau hygroscopique adsorbée à la surface des particules argileuses occasionnent en revanche, à des températures allant de 100 à 200°C, un rapprochement de particules suscitant un retrait du matériau et une amélioration notable du module de Young. Les libérations suivantes en eau de constitution ne conduisent à aucune variation dimensionnelle mais suscitent à des températures comprises entre 500 et 600°C une formation de mésopores. L'augmentation de la porosité s'effectue sans atténuer pour autant le module d'élasticité et révèle une forme de neutralité des pores étroits sur les propriétés mécaniques.

Le frittage de la matière entame, à quelques 600°C, une formation de joints et de ponts entre les particules argileuses sans entraîner aucune amélioration néanmoins du module de Young. La dégradation thermique des carbonates de calcium induit, à des températures allant de 650 à 850°C une formation en larges pores pouvant atténuer les performances mécaniques des produits et engendrer un frittage réactif ou une seule consolidation de la matière. Les produits subissent en revanche après 850°C et l'épuisement en calcite une densification conduisant à une obturation de pores ouverts et à une élimination de la porosité fermée. La cohésion des produits impose alors un rapprochement des centres de particules et un retrait aboutissant à une multiplication du module de Young par près de deux à des températures allant de 850 à 1050°C. L'amélioration des performances mécaniques des produits apparaît en somme intimement liée à la proximité des particules ou en d'autres termes aux retraits du matériau. La solidification intervient dès lors en grande part à la déshydratation, au séchage et en tout début de cuisson, ou bien au long du frittage de la matière et la densification des produits au-delà de 850°C.

Figures 3.18 et 3.19 – Microfissures au sein de la matrice argileuse et décohésions aux interfaces avec les granulats de quartz, après refroidissement des produits.



L'évolution du module de Young au cours de la montée en température exprime également une influence, au moins momentanée, de la dilatation des constituants à la température. L'expansion de la matrice argileuse ayant été constatée au cours des analyses dilatométriques, à des températures allant de 300 à 600°C, entraîne un affaiblissement de faible amplitude en module d'élasticité. Les augmentations de volume associées au dégraissant et à ses granulats impliquent encore une brève réduction de la rigidité durant le passage à 600°C du point quartz. Les dilatations thermiques au moment de la transformation des minéraux du groupe argileux des kaolinites en spinelle entraînent enfin une inflexion du module de Young au cours

de la solidification des produits au voisinage de 950°C. L'expansion de ces phases chimiques à la température implique en effet des variations dimensionnelles et des déformations au long de la cuisson aboutissant, en dépit du rapprochement entre les constituants et d'une augmentation de la cohésion des produits, à une moindre amélioration des performances mécaniques.

Ces constituants subissent à nouveau durant le refroidissement des produits une variation dimensionnelle, à une même température de transition, mais en un sens en revanche opposé. Les réductions particulières de volume entraînent alors un éloignement des éléments constitutifs du matériau, ou une décohésion progressive aux interfaces, illustrée en figures 3.18 et 3.19. Le retrait différentiel entre des phases se formant à haute température et les granulats de quartz occasionne en somme un endommagement diffus selon une microfissuration et implique un grand nombre de défauts atteignant près de 200µm. Le refroidissement prive en dernier lieu les produits d'une grande partie de la résistance acquise au long de la cuisson en raison de ces défauts suscitant un affaiblissement par près de deux du module d'élasticité et des performances mécaniques de la terre cuite.

Les retraits différentiels impliquent un ensemble de défauts à l'interface entre les éléments constitutifs et diminuent les performances mécaniques des produits, mais entraînent aussi des décohésions ou des microfissures au sein de phases chimiques subissant, telle la spinelle, une dilatation thermique à 950°C. Une cuisson à des températures inférieures éviterait une transformation des minéraux argileux en ce composé, tout comme ses variations dimensionnelles, et pourrait ainsi de manière assez paradoxale améliorer les performances mécaniques des produits. Un examen du module de Young a donc été conduit au moyen de la flexion trois points et de mêmes éprouvettes ayant été portées au préalable à diverses températures sous une rampe de 5°C/min. Les essais ont été pratiqués à l'aide d'une presse 5800R de la marque *INSTRON* avec une cellule de 500N et un déplacement de traverse maintenu à une vitesse de 1mm/min, jusqu'à la rupture mécanique (*annexe 7.5.*).

$$E = \left(\frac{\Delta F}{\Delta f}\right) \times \frac{L^3}{4 \times l \times e^3} \quad (35)$$

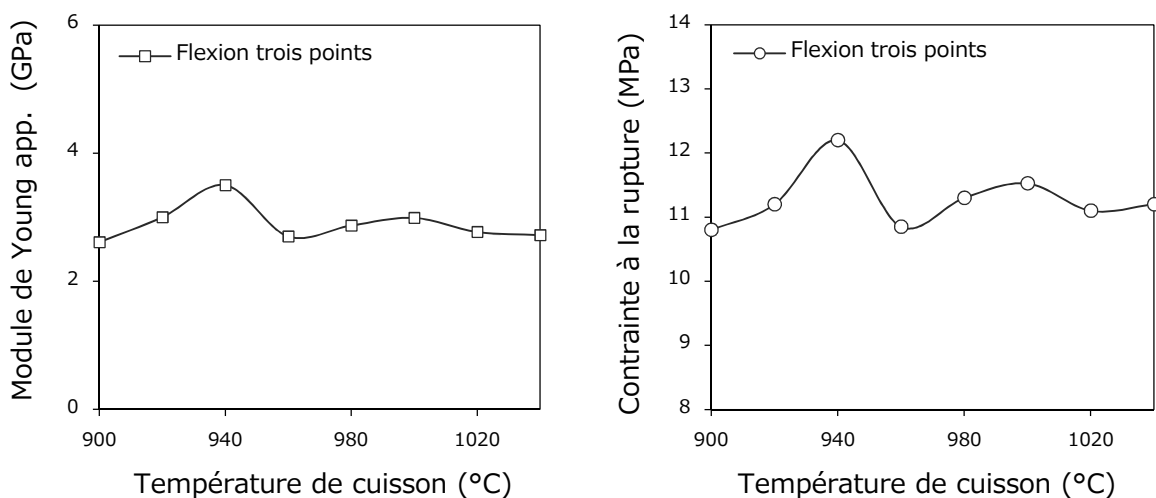
Le module de Young apparent (E) a été déterminé au moyen d'une estimation de la pente des courbes de charge (F) en fonction de la flèche (f) et à l'aide d'une mesure au pied à coulisse des largeurs (l) et des épaisseurs (e) d'éprouvettes, tout en considérant l'écart entre appuis du support (L). La contrainte à la rupture des produits portés à différentes températures (σ_r) a également pu être déterminée en notant la charge à la rupture (F_{max}) des courbes de charge en fonction de la flèche et avec l'aide enfin de la dimension des éprouvettes [122].

$$\sigma_r = \frac{3 \times F_{max} \times L}{2 \times e^2 \times l} \quad (36)$$

Les produits comportent, au regard de l'évolution du module de Young en flexion trois points de la figure 3.20, une rigidité moindre que celle ayant pu être estimée au moyen des analyses vibratoires en raison d'un caractère destructif de cet essai mécanique. L'évolution du module d'élasticité paraît toutefois des plus analogues

au cours de la densification des produits avec une amélioration de la rigidité à des températures allant de 900 à 940°C. Le frittage de la matière entraîne en effet un rapprochement des centres de particules et une élimination de porosité à partir de 850°C conduisant à une augmentation de la cohésion et du module de Young. Les cuissons opérées à une température excédant 950°C et la transition des minéraux argileux en spinelle engendrent en revanche un retrait différentiel et un important affaiblissement du module d'élasticité des produits. Les composés se formant au moyen de transformations minéralogiques comportent effectivement une structure en couches associées aux particules argileuses et présentent, en raison d'un retrait durant le refroidissement des produits, un ensemble de décohésions entre les plans de matière. La densification tend ensuite à compenser l'affaiblissement du module de Young en se confrontant toutefois, à la température de 1000°C, au passage des feldspaths potassiques en feldspaths plagioclases. Les formations en albite et en anorthite entraînent effectivement une libération d'éléments alcalins au sein de la matrice argileuse et conduisent à la formation des premières phases liquides. Les eutectiques solidifient au cours du refroidissement en phases vitreuses, comportant un retrait différentiel, et impliquent un affaiblissement de la rigidité des produits.

Figures 3.20 et 3.21 – Evolutions déterminées à la température ambiante et en flexion trois points du module de Young apparent et de la contrainte à la rupture des produits, en fonction de la température antérieure de cuisson.

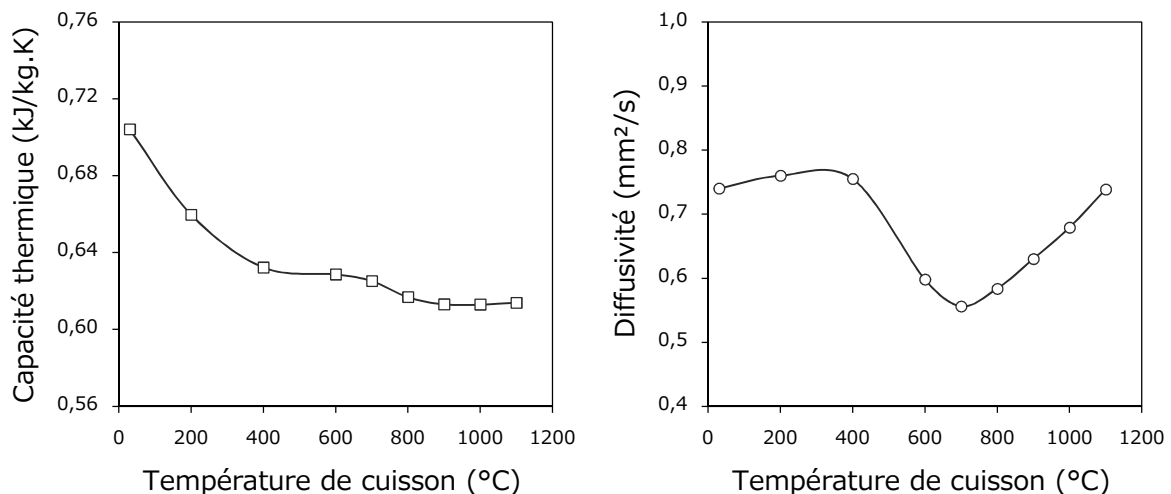


La contrainte à la rupture des produits s'avère, à la confrontation des évolutions en figures 3.20 et 3.21, étroitement liée au module de Young et révèle en somme une rupture mécanique inhérente à la déformation. Les produits se déforment en réponse à un effort en flexion de manière élastique puis se rompent brutalement avant d'atteindre le domaine plastique. Les produits subissent alors en tant que matériau céramique une rupture fragile à l'atteinte du critère relevant des plus larges défauts de la microstructure. Ces défauts se rapportent, en accord avec les précédentes analyses, au retrait différentiel intervenant au long du refroidissement avec un ensemble de décohésions associées à la structure spinelle ou bien encore aux granulats de quartz. Ces enseignements expliquent en premier lieu le choix d'une température usuelle équivalente à 940°C et laissent également entrevoir une conservation au moins des performances mécaniques des produits à l'apparition de défauts étroits tels que des pores selon une incorporation de biomasse.

Les pores se formant tout au long de la cuisson n'entraînent, en raison de tailles infimes à la vue des autres défauts du matériau, aucuns réels affaiblissements des performances mécaniques et devraient même améliorer le caractère isolant. Ces pores saturés en air présentent une moindre diffusivité thermique et tendraient à modérer la propagation de chaleur à travers la matrice argileuse en réduisant la fraction solide et la conductivité thermique apparente des produits. Le frittage de la matière entraîne néanmoins une coalescence des pores, à des températures de quelques 600°C, puis une fermeture et une élimination de pores à partir de 850°C en modérant le caractère isolant. Un examen des propriétés thermiques a donc été conduit au moyen d'une source plane transitoire (*disque chaud*) *TPS 2500* de la marque *HOT DISK AB* et à l'aide de produits portés à diverses températures afin d'appréhender les effets du frittage et de la porosité (*annexe 7.4.*).

La méthode du disque chaud repose sur l'action d'une sonde opérant à la fois en source de chaleur et en capteur de température. Le circuit en nickel et recouvert d'une couche en mica contraint effectivement un solide à une infime élévation de température et acquiert, après un délai de stabilisation, sa réponse thermique. La chaleur réémise par ce solide entraîne une variation de résistivité du nickel étant traduite, au moyen d'un pont électrique, en une augmentation de température. La réponse thermique en fonction du temps permet, avec l'aide d'algorithmes, une estimation de la conductivité, de la diffusivité ou bien de la capacité thermique volumique. Les produits soumis à ces mesures ont été confectionnés en forme de doublons, aux dimensions de 30x30x5mm³, puis disposés de part et d'autre de la sonde en vue d'éviter une dispersion de la chaleur en dehors de l'échantillon.

Figures 3.22 et 3.23 – Evolutions de la capacité thermique et de la diffusivité thermique en fonction de la température antérieure de cuisson des produits.



Les capacités thermiques, présentées à la figure 3.22 en masse suite à une division par les densités respectives des chaleurs volumiques, expriment une faculté de la matrice argileuse ou bien encore de la matière à stocker de l'énergie. La capacité thermique des produits s'apparente à la composition et diminue en l'occurrence à la libération de quelques 2% d'eau résiduelle de séchage, à forte chaleur massique, en tout début de cuisson. Les produits subissent à nouveau une libération en eau durant la déshydroxylation des argiles, à des températures comprises entre 400 et

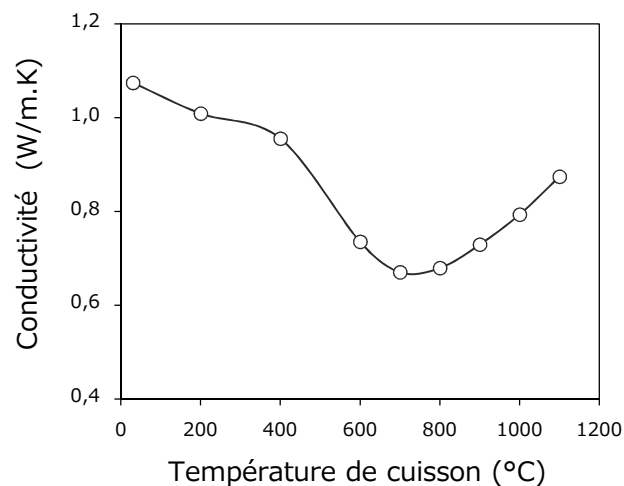
600°C, sans entraîner aucune évolution pour autant de la capacité thermique de la matrice. Les dégagements sous une forme de vapeur relèvent en effet d'un départ en eau de constitution absente avant sa formation et génèrent alors, à défaut de modifier la composition, des pores. L'augmentation de la porosité des produits s'apparente à une modification de la microstructure et n'induit aucune évolution de la matrice argileuse ou bien de sa capacité à accumuler de la chaleur. La dégradation thermique des carbonates de calcium, à des températures allant de 700 à 850°C, entraîne une formation à nouveau de pores et met également à disposition des oxydes. La réduction de la capacité thermique des produits se rapporte en somme à ces températures à la recombinaison du calcium aux illites anhydres avec une altération de la composition durant le passage à la ghlenite comprenant une moindre capacité thermique intrinsèque. Le frittage de la matière entraîne au-delà de ces températures une élimination de porosité représentant une simple évolution de la microstructure et n'altérant en rien la composition ou bien la chaleur massique des produits. L'évolution de la capacité thermique intervient donc à la seule élimination d'eau libre ou de calcite et apparaît de faible intensité.

Les diffusivités thermiques, présentées en fonction de la température de cuisson à la figure 3.23, expriment une capacité de l'ensemble du matériau à transférer un signal de température. La diffusivité des produits se rapporte à la composition et aux propriétés intrinsèques de la matrice argileuse mais également cette fois aux pores saturés en air. Les premières évolutions s'apparentent, en tout début de cuisson, à une modification de la composition avec une libération d'eau résiduelle de séchage à forte inertie thermique et augmentant la diffusivité du matériau. Le départ en eau de constitution précédemment absente entraîne ensuite, à défaut de modifier la composition des produits, une évolution de la microstructure à des températures comprises entre 400 et 600°C. La réduction notable de la diffusivité tient alors à la formation de mésopores, au moyen des dégagements en vapeur, au cours de la déshydroxylation des argiles. Ces pores saturés en air occasionnent en raison de faibles diamètres une diffusion de Knudsen avec des chocs aux parois de pores entravant la progression des molécules chargées de chaleur au sein de la phase gazeuse. L'augmentation de porosité représente encore une diminution de la part en matière argileuse entretenant la diffusion de chaleur au sein des produits et entraîne une diminution de la diffusivité des produits atteignant près de 40%.

Le frittage de la matière entame ensuite à quelques 600°C une consolidation de la matrice argileuse entraînant une formation de plus larges pores, au cours de la dégradation thermique de la calcite, et une réduction moindre de la diffusivité des produits. Le dégagement de dioxyde de carbone engendre une coalescence des pores impliquant une réduction de la part en mésopores et une augmentation de la diffusivité thermique, en dépit de la formation de porosité à des températures comprises entre 700 et 850°C. Les produits subissent à la suite une densification pouvant aboutir à une obturation des pores ouverts et à l'élimination de porosité fermée en débutant avec les plus étroits. Le frittage de la matière détruit à des températures supérieures à quelques 850°C la fraction mésoporeuse et annule en l'occurrence ses effets sur la diffusivité thermique du matériau. La diffusion de chaleur au sein des produits de terre cuite apparaît en somme étroitement liée à la microstructure ou encore à la proportion en pores étroits.

La propagation de chaleur au sein d'un matériau dépend de sa capacité à stocker de la chaleur ou bien à transmettre un signal de température. Les conductivités thermiques, présentées à la figure 3.24 en fonction des températures de cuisson se rapportent alors à la capacité thermique inhérente à la composition de la matrice argileuse et à la diffusivité thermique associée à la microstructure. Les produits subissent ainsi les évolutions respectives avec une diminution de la conductivité thermique s'apparentant, en début de cuisson, à l'élimination de l'eau résiduelle de séchage. La libération des espaces occupés par les molécules occasionne une modification de la composition et une formation de pores induisant une réduction à la fois de la chaleur spécifique et de la diffusivité des produits. Le départ en eau de constitution entraîne ensuite à des températures comprises entre 400 et 600°C une formation de mésopores, saturés en air et soumis à une diffusion de Knudsen, apparaissant des plus bénéfiques au caractère isolant des produits.

Figure 3.24 – Evolution de la conductivité thermique des produits en fonction de la température antérieure de cuisson.



La dégradation thermique des carbonates de calcium entraîne une augmentation de la porosité des produits, à des températures allant de 700 à 850°C et implique une réduction à nouveau de la diffusivité et de la conductivité. La consolidation de la matrice argileuse engendre une formation toutefois de larges pores et un mécanisme de coalescence en fin de réaction conduisant à une augmentation de la propagation de chaleur au sein du matériau. La densification des produits aboutit enfin à l'élimination de pores au-delà de 850°C en réduisant à néant la part en mésopores et leurs effets sur le caractère isolant des produits.

La conductivité thermique des produits s'apparente en grande part à la porosité ou plus généralement à la microstructure des produits. Les phases se formant à hautes températures comportent en effet des propriétés intrinsèques analogues et révèlent une moindre influence de la composition au regard des effets de pores se formant au long de la cuisson. Les enseignements appelleraient à une réduction de la température usuelle de cuisson afin d'éviter les éliminations de porosité durant le frittage au détriment toutefois des performances mécaniques. Le dépassement du compromis entre isolation et résistance tendrait à passer par une incorporation de matière végétale et la formation d'étroits pores inférieures aux larges défauts des produits suscitant une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques.

3.3. Conclusion partielle

La matière argileuse entrant dans la fabrication de la terre cuite a pu montrer, en première partie de chapitre, une succession de transformations minéralogiques à la température. Les composés de la terre argileuse accumulent, au long de la cuisson, une énergie suffisante à la transition en formes cristallographiques plus stables et évoluent vers un équilibre ensuite en oxydes. Les minéraux de la famille argileuse des kaolinites subissent au voisinage de 500°C une réaction de déshydroxylation et recristallisent à quelques 950°C en une structure spinelle. Les minéraux du groupe argileux des illites subissent à 600°C une réaction menant à un même dégagement en vapeur d'eau et se combinent aux oxydes à disposition pour former des silicates de calcium entrant, tels que la gehlenite ou la wollastonite, dans la composition de la terre cuite. Des paragenèses se dégradent à la manière en effet de la calcite en libérant des oxydes après les dégagements en dioxyde de carbone à travers la matrice argileuse, altérant la microstructure originelle et le frittage de la matière.

Les produits conventionnels en terre cuite acquièrent une microstructure en forme de strates à la mise en forme en raison d'un écrasement de granulats et d'air entre les couches argileuses. Le départ en eau de façonnage entraîne ensuite au long du séchage une augmentation de la porosité des produits selon la libération de pores relatifs aux minéraux argileux. Les dégagements à travers la matrice argileuse en vapeur d'eau durant les transformations minéralogiques entraînent une formation de pores étroits suscitant, à la température de 600°C, un tissu mésoporeux. La matière argileuse acquiert alors ensuite, en raison du frittage de la matière, une consistance s'opposant à la formation de porosité. Les dégagements en dioxyde de carbone entraînent, au long de la décarbonatation, une formation de macropores et un frittage réactif. La dégradation thermique de la calcite, à des températures comprises entre 650 et 850°C, implique une compétition entre les formations et les éliminations de porosité, aboutissant à une simple consolidation des produits selon une coalescence des pores et une croissance granulaire. Le frittage entame au-delà néanmoins de 850°C une densification des produits avec un retrait entraînant une obturation puis une élimination de pores, en débutant par les plus étroits.

Les performances usuelles des produits se rapportent à la microstructure et peuvent montrer, en conclusion de ce chapitre, une évolution tout au long du procédé de fabrication. Les composés se formant à haute température révèlent des propriétés analogues et conduisent à une influence moindre de la composition au regard de la microstructure. La formation de pores, au séchage ou bien à la cuisson, entraîne une amélioration notable du caractère isolant des produits suivant une faible diffusivité de l'air et une proportion inférieure en matière argileuse, entretenant la propagation de chaleur. Les pores étroits survenant au dégagement en eau de constitution se soumettent à la diffusion de Knudsen et procurent une importante amélioration des propriétés thermiques, avant d'être éliminés au long du frittage essentiel à l'amélioration des propriétés mécaniques. Les pores représentent à la manière de décohésions survenant au refroidissement un défaut néfaste de matière réduisant l'action de la consistance acquise au façonnage et augmentée au long du séchage ou bien de la densification, par un accolement des particules argileuses, et révèlent en somme un compromis entre performances mécaniques et thermiques.

Sommaire

4.1. Etude paramétrique.....	106
4.1.1. Teneur en dégraissant	106
4.1.2. Températures de cuisson	110
4.1.3. Granulométrie des matières végétales.....	115
4.1.4. Morphologie des matières végétales.....	120
4.2. Synthèse de la partie expérimentale.....	128
4.2.1. Teneur en matières végétales.....	128
4.2.2. Validation des cinétiques réactionnelles.....	136
4.2.3. Apports énergétiques au procédé industriel.....	139
4.3. Conclusion partielle.....	141

Les performances usuelles incombent à la microstructure des produits et résultent d'une évolution tout au long du procédé de fabrication. Des espaces interstitiels se forment au cours du façonnage et s'accompagnent à travers les produits de pores survenant à la déshydratation. La phase de cuisson induit une augmentation de la porosité des produits selon la libération de pores saturés en eau ou au moyen de dégagements gazeux à travers la matrice argileuse. Les propriétés thermiques des produits se rapportent à l'air au sein des pores et s'améliorent tout au long du procédé avec un basculement au long du frittage, entraînant un accolement de particules et une élimination de porosité nécessaire aux performances mécaniques.

Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication tendraient à se dégrader au sein des produits en laissant place à des pores adoptant les tailles et formes de particules. L'additivité de la porosité pourrait amplifier le caractère isolant tout en améliorant les propriétés mécaniques des produits suivant un ajout de fines particules. Les matières végétales auraient toutefois tendance à altérer la plasticité ou bien la cohésion des produits et différer le frittage de la matière. Une étude entamera donc ce chapitre en s'intéressant à la teneur en dégraissant, à la température de cuisson ou à la morphologie des particules. La décomposition de la biomasse offre un apport énergétique au procédé de fabrication mais susciterait, à forte teneur, une pyrolyse et une coloration à cœur. Le chapitre se focalisera donc en seconde partie à la préparation d'une industrialisation en optimisant les taux d'incorporation puis en estimant la contribution calorifique au procédé industriel.

4.1. Etude paramétrique

4.1.1. Teneur en dégraissant

Les matières végétales ont été incorporées aux produits ayant pu faire l'objet du précédent chapitre au cours de l'élaboration des mélanges argileux de fabrication et suivirent ensuite un même procédé. Les résidus agricoles ajoutés en un premier temps à la terre argileuse et au dégraissant à 4% en masse ont été dispersés à l'aide d'un malaxeur en ajustant à 17% la teneur en eau. Les pâtes argileuses ont ensuite été laminées à 0,8mm pour être extrudées sous forme de plaquettes pleines avec des dimensions de 180x80x18mm³ et de briquettes à parois minces en vue d'appréhender une industrialisation des mélanges. Les produits subirent à la suite un séchage à des températures atteignant 105°C de manière progressive et une cuisson à la même température usuelle et équivalente à 940°C.

Les incorporations de matières végétales ont impliquées une première atteinte au procédé dès le façonnage en entraînant une fissuration sur les faces externes et un décollement de matière en bords de plaquettes pleines. Les complications purent encore être constatées à l'extrusion des briquettes avec une déformation notable des parois minces et une ouverture des produits en sortie de filière. Ces défauts se rapportent à un cisaillement des faces externes sur la filière et se conservent, à la vue du cliché proposé en figure 4.1, tout au long du procédé de fabrication. Les incorporations de matières végétales sein des mélanges argileux de fabrication ont ainsi provoqué une altération des caractéristiques rhéologiques des pâtes argileuses aboutissant à un défaut de plasticité des produits.

Figure 4.1 – Briquettes extrudées et cuites en dépit d'un défaut de plasticité.



Les pâtes argileuses présentent en temps normal une plasticité tenant à la présence en grande quantité de minéraux argileux à travers la composition de la terre. Des granulats sans aucune plasticité complètent en l'occurrence le mélange en vue de modérer la consistance des produits et de favoriser une élimination ultérieure de l'eau de façonnage. Ces ajouts de dégraissant à hauteur de 30% représentent une forme de composition optimale offrant une plasticité sans empêcher pour autant la phase ultérieure de séchage. L'incorporation de matières végétales à moindre plasticité déplace ainsi simplement l'équilibre rhéologique en remettant toutefois en question la mise en forme et la faisabilité même du mélange argile/biomasse.

La solution à ce défaut de plasticité des pâtes argileuses contenant de la biomasse apparaît comme une soustraction des granulats inertes de quartz au mélange. Une réduction de la teneur en dégraissant augmenterait effectivement la proportion en terre argileuse à forte plasticité au sein des pâtes et anticiperait un affaiblissement relatif à l'incorporation de matière végétale. Les granulats de quartz assurent une fonction toutefois de squelette granulaire essentielle au séchage des produits et imposent une présence au moins partielle au sein des mélanges. Le compromis exige une substitution optimale de matière végétale au dégraissant et l'obtention d'un nouvel équilibre rhéologique. Une démarche empirique a donc été menée, en incorporant 4% de matière végétale, au sein de mélanges à teneurs dégressives en sable et en appréciant l'apparence des briquettes à parois fines en fonction des substitutions. La plasticité tend d'après la littérature et l'état de l'art à diminuer en fonction de la granulométrie des constituants et explique ainsi l'incorporation de paille de blé à granulométrie comprise entre 0,5 et 1mm afin d'étendre après les enseignements acquis à toutes autres matières végétales [56].

Tableau 4.1 – Etablissement et répartition des formules de mélange argileux de fabrication (*MAF*) avec le dégraissant (*D*) et la matière végétale (*MV*).

Teneur en matière végétale (%)	Teneur en dégraissant (%)	Formule
0	30	MAF 30D 0MV
2	25	MAF 25D 2MV
4	20	MAF 20D 4MV
6	15	MAF 15D 6MV
8	10	MAF 10D 8MV

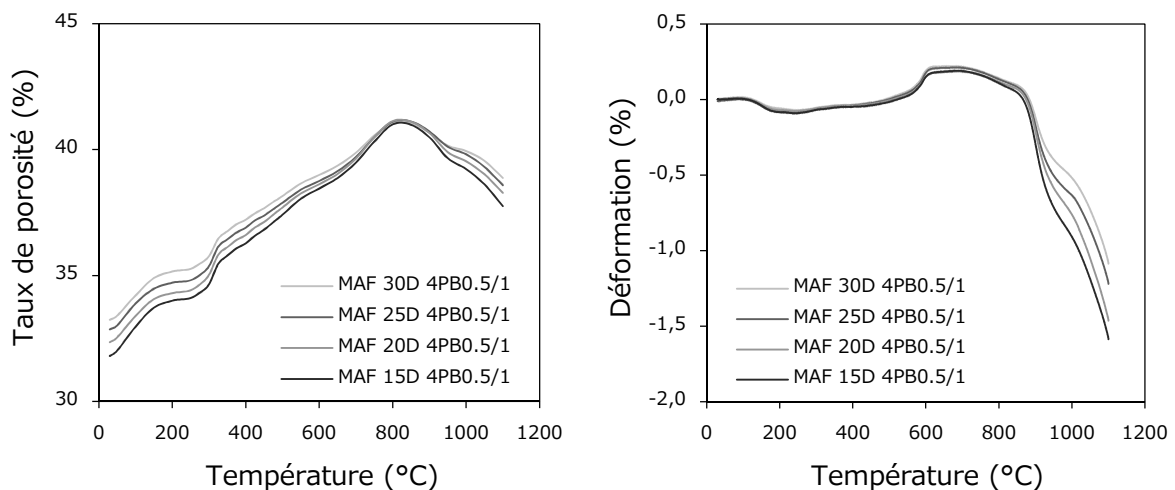
Les mélanges argileux de fabrication contenant une part de paille à granulométrie comprise entre 0,5 et 1mm équivalente à 4% en masse ont pu être extrudés sans montrer aucun défaut de plasticité pour des teneurs en dégraissant réduites à 20%. Des minéraux argileux se retrouvent effectivement au travers des granulats de quartz, en conférant au dégraissant une plasticité bien supérieure à celle de la matière végétale, et en imposant une diminution supplémentaire. Les produits à géométrie complexe exigent en somme à chacun des pourcentages additionnels en biomasse un retranchement en sable de 2,5%, en vue de présenter à la fois une composition optimale à la mise en forme et au séchage. La conservation de cet équilibre rhéologique à autres teneurs en matière végétale impose un ajustement en dégraissant au sein des mélanges de fabrication correspondant aux formules détaillées en tableau 4.1 et employées tout au long dorénavant de l'étude.

La réduction des teneurs en dégraissant a permis un dépassement du défaut de plasticité des pâtes en impliquant une modification toutefois des performances usuelles de la terre cuite. La diminution des quantités de sable augmente en effet la fraction argileuse au sein des mélanges ou la part en particules soumises au frittage de la matière et modère encore le retrait différentiel associé au quartz. Les produits extrudés avec une teneur dégressive en sable ont donc été caractérisés à l'aide de la flexion trois points et de la méthode du disque chaud après un examen de la microstructure au moyen du couplage expérimental (*annexes 7.3., 7.4., 7.5.*).

Les produits extrudés selon des teneurs inférieures en dégraissant révèlent, à la vue des évolutions de porosité présentées en figure 4.2, une consistance supérieure avant même d'avoir entamé la phase de cuisson. Les granulats de quartz à large granulométrie établissent un squelette granulaire au sein des produits en vue de faciliter un séchage ultérieur et occasionnent avant tout un ensemble d'espaces interstitiels à travers la matrice argileuse. La réduction des teneurs en dégraissant diminue la proportion de ces pores orientés se formant au cours du façonnage et augmente en dernier lieu la cohésion des produits, sans empêcher pour autant les formations de porosité. Les produits à faibles teneurs en sable comprennent au contraire une part supérieure en terre argileuse et en matière végétale entraînant une augmentation de porosité supplémentaire à la dégradation de la biomasse et des carbonates de calcium ainsi qu'à la déshydroxylation des minéraux argileux.

Les réductions de la teneur en sable au sein des mélanges argileux de fabrication conduisent, au regard des analyses dilatométriques de la figure 4.3, à une moindre déformation des produits au passage à 573°C du point quartz. La part inférieure en granulats de quartz entraîne une moindre augmentation de volume au cours de la cuisson et, en toutes évidences, un retrait différentiel inférieur au cours du refroidissement. Une réduction de la teneur en dégraissant tendrait dès lors à diminuer le nombre de décohésions intervenant à l'interface entre les granulats de quartz et la matrice argileuse et à améliorer enfin les performances mécaniques des produits en raison d'une moindre proportion en larges défauts.

Figures 4.2 et 4.3 – Evolution du taux de porosité et de la déformation des produits en fonction des teneurs en dégraissant au cours de la cuisson.



Les produits à faibles teneurs en sable comportent à travers un mélange argileux de fabrication une proportion supérieure en minéraux argileux et consentent une formation en ponts plus importante entre les particules au cours du frittage de la matière. La densification des produits, à des températures supérieures à 850°C ou au-delà de l'épuisement en carbonates de calcium, implique alors une obturation de pores ouverts et des éliminations de porosité bien supérieures. Le frittage de la matière entraîne, à moindre teneur en dégraissant, un rapprochement accru des centres de particules et implique un plus important retrait étant, en accord avec les enseignements du précédent chapitre, à l'origine des performances mécaniques.

Les produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique comprise entre 0,5 et 1mm ($PB_{0.5/1}$) montrent, au regard des valeurs présentées en tableau 4.2, une amélioration en caractère isolant équivalente aux températures usuelles de cuisson à 24%. La matière végétale se décompose au sein des produits durant la cuisson et augmente, à des températures allant de 200 à 500°C, le taux de porosité. La formation de ces pores entraîne une plus large présence en air, à faible conductivité thermique intrinsèque, mais aussi une diminution de la fraction argileuse entretenant la propagation de chaleur à travers le matériau.

La réduction des teneurs en dégraissant induit un léger affaiblissement toutefois des précédentes améliorations de la conductivité thermique apparente. Les parts inférieures en granulats de quartz augmentent en effet la cohésion des produits à la mise en forme et conduisent à une moindre présence en espaces interstitiels au sein de la matrice argileuse. Les produits à faible teneurs en sable admettent au cours enfin du frittage une élimination supplémentaire de pores saturés en air aboutissant à une moindre amélioration de la conductivité thermique apparente de quelques 21% pour une réduction de moitié des fractions dégraissantes.

Tableau 4.2 – Evolution des propriétés usuelles selon la teneur en dégraissant.

Formule	Caractère isolant (%)	Résistance mécanique (%)
MAF 30D 4PB _{0.5/1}	+24,0 ± 0,4	-28,9 ± 1,0
MAF 25D 4PB _{0.5/1}	+22,7 ± 0,4	-16,4 ± 1,2
MAF 20D 4PB _{0.5/1}	+21,6 ± 0,7	-4,2 ± 1,3
MAF 15D 4PB _{0.5/1}	+20,5 ± 0,6	+2,8 ± 0,8

Comparaison relative à des produits conventionnels (MAF 30D 0MV ; 940°C ; $\lambda=0,79\text{W/m.K}$; $\sigma=12,20\text{MPa}$)

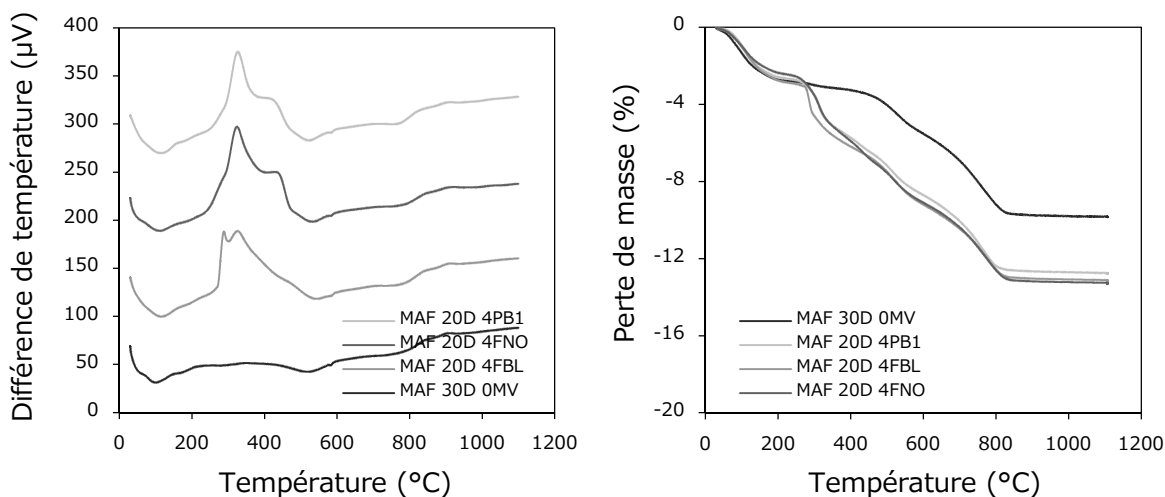
Les incorporations en paille de classe granulométrique comprise entre 0,5 et 1mm ($PB_{0.5/1}$) entraînent, à la vue des valeurs du tableau 4.2, un affaiblissement de la contrainte à la rupture de 29% à la température usuelle de cuisson. La dégradation des particules millimétriques entraîne en toutes évidences une formation de larges pores à tailles au moins analogues aux plus gros défauts de la microstructure et représentant une des premières sources en amorces de fissures. Les incorporations de matières végétales au sein des mélanges argileux conventionnels engendrent un défaut évident de plasticité des pâtes et procurent en somme une amélioration du caractère isolant des produits au détriment de la résistance mécanique.

La réduction des teneurs en dégraissant implique une amélioration toutefois de la contrainte à la rupture des produits, en raison des proportions supérieures en minéraux argileux. La densification conduit en effet au long du frittage à un plus fort rapprochement des particules argileuses en entraînant une élimination de porosité et un retrait du matériau bien supérieur. Les produits à faible teneur en dégraissant comprennent aussi une moindre proportion en granulats de quartz et connaissent, en plus d'une intense solidification, une moindre part en défauts se formant au façonnage ou au cours du refroidissement. La substitution de matière végétale dégraissant permet alors une amélioration de la conductivité thermique des produits de plus de 20% tout en préservant les performances mécaniques.

4.1.2. Températures de cuisson

Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication tendent à se décomposer parmi les produits en augmentant le taux de porosité et en modifiant les performances à la température usuelle de cuisson. Ces formations de porosité ont entraîné au cours du précédent examen des teneurs en dégraissant une amélioration notable du caractère isolant des produits en affaiblissement parfois les propriétés mécaniques. La dégradation de biomasse engendre une altération de la microstructure en début de cuisson et entraîne une modification des propriétés usuelles se retrouvant à des températures de 940°C. Un examen de la dégradation des matières végétales à travers les produits a donc été conduit au moyen des analyses thermiques différentielles et à l'aide de la *TG-ATD 92* afin d'appréhender les évolutions de la microstructure du matériau tout au long de la cuisson.

Figures 4.4 et 4.5 – Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB1, de FNO et de FBL.

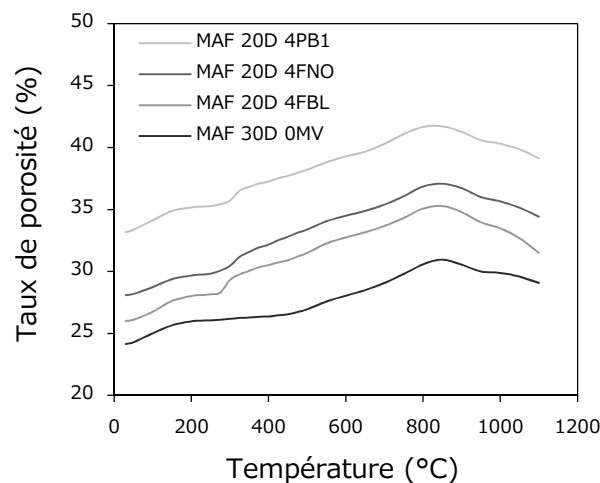


Les produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1), en farine de noyaux d'olives (FNO) ou de blé (FBL) combinent, à la vue des analyses thermiques différentielles en figure 4.4, les comportements respectifs de la matière argileuse et végétale. L'enchaînement de réactions endothermiques associées à la terre argileuse intervient toujours au cours de la cuisson avec une libération en eau hygroscopique et d'interposition avant d'avoir atteint 200°C, s'en suivant d'une élimination en eau de constitution à des températures comprises entre 500 et 600°C puis d'une décarbonatation de la calcite, entre 700 et 850°C, aboutissant à une perte de masse égale à quelques 8%.

Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication subissent en somme une dégradation thermique à travers les produits à une même gamme de températures, allant de 200 à 500°C, sans altérer pour autant l'entame ou bien l'intensité des réactions associées à la matière argileuse. Les produits subissent, à l'exception des incorporations en paille comprenant une part en silice, des pertes de masse équivalentes à 4% et exprimant une combustion intégrale de la matière organique avec une oxydation des gaz et des constituants, suscités par la pyrolyse, en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone au sein même de la matrice argileuse.

Les produits comportent avant même d'avoir entamé la phase cuisson un taux de porosité dépassant, à la vue des évolutions présentées en figure 4.6 au moyen d'un couplage entre analyses dilatométriques et thermogravimétriques plus de 24%. Les granulats de quartz impliquent effectivement au cours du façonnage un ensemble d'espaces interstitiels s'apparentant, au sein même de la matrice argileuse, à de la porosité. Les départs en eau d'interposition dégagent également tout au long du séchage des pores relatifs aux minéraux argileux en augmentant encore le taux de porosité. La formation pores selon la libération d'espaces occupés se répète en début de cuisson, avec une élimination d'eau hygroscopique, et laisse place à une formation de mésopores au moyen des dégagements gazeux en eau de constitution ou en dioxyde de carbone à des températures allant de 500 à 850°C.

Figure 4.6 – Evolution du taux de porosité au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL .

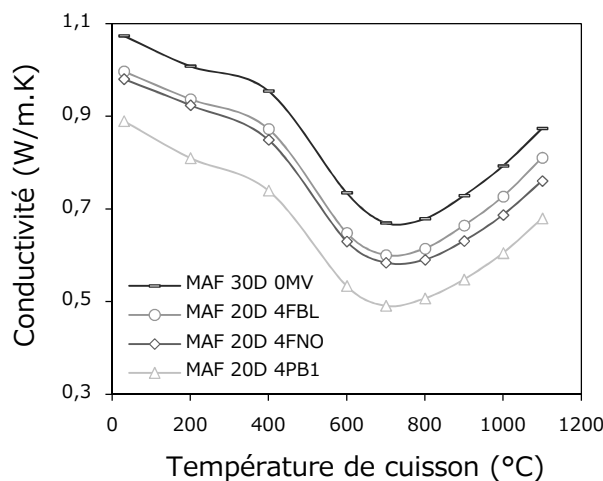


Les produits soumis à une incorporation de 4% en matière végétale comprennent, en tout début de cuisson, un taux de porosité déjà supérieur à la référence. Les particules constitutives de la farine de noyaux d'olives (FNO) ou de blé (FBL) et plus encore de la paille de blé (PB_1) ont effectivement témoigné au cours du chapitre consacré d'un fort gonflement à l'eau. Les matières végétales subissent une augmentation de volume à l'élaboration des pâtes, et un phénomène inverse de retrait au long du séchage, aboutissant à la libération d'un espace à travers la matrice argileuse. La décomposition des matières végétales occasionne ensuite à des températures allant de 200 à 500°C une même augmentation de porosité des produits en dépit d'une moindre fraction organique au sein de la paille de blé.

Les matières végétales s'incorporent en effet dans un souci pratique à travers les mélanges argileux de fabrication en masse et confèrent en revanche une porosité aux produits se concevant en volume. La paille de blé à particules supérieures à 1mm occupe, en raison d'une moindre densité, de plus grands espaces au sein des produits et libère alors, à même incorporation massique, un volume de porosité bien supérieur au long du séchage ou de la cuisson. Ces pores exogènes ou propres la dégradation des matières végétales s'additionnent en tous les cas à la porosité endogène et se conservent tout au long du procédé de fabrication. Le frittage de la matière entraîne au-delà de 850°C une élimination de mésopores, sans altérer pour autant les pores exogènes, et laisse alors entrevoir une formation de macropores.

La formation de pores entraîne, au regard des évolutions présentées en figure 4.7 à l'aide du disque chaud, une amélioration notable de la conductivité thermique des produits suivant une moindre diffusivité de l'air et des proportions inférieures en matière argileuse entretenant la propagation de chaleur. La libération des espaces occupés amplifie le caractère isolant des produits, au départ en eau résiduelle de séchage, et plus encore au dégagement en eau de constitution avec une formation de mésopores soumis à la diffusion de Knudsen. Le frittage de la matière induit une consolidation toutefois de la matrice et une formation de plus larges pores à la dégradation de la calcite, entraînant au moyen de la coalescence, une réduction des quantités de mésopores. La densification conduit enfin à une élimination de ces pores et de leur effet bénéfique à la conductivité thermique au-delà de 850°C.

Figure 4.7 – Evolution de la conductivité thermique au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL .

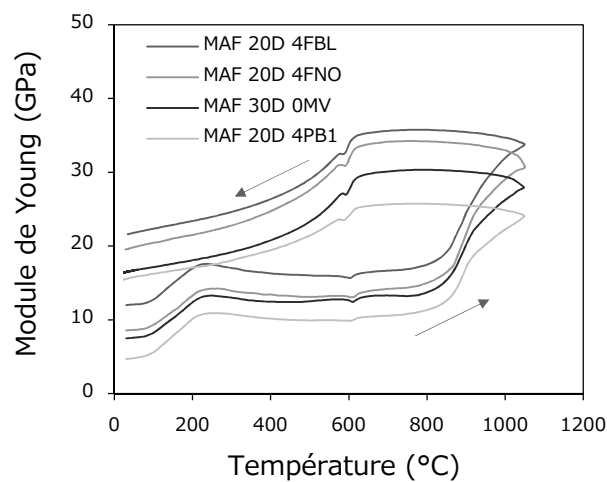


Les produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1), de farine de noyaux d'olives (FNO) ou de blé (FBL), présentent une amélioration de conductivité thermique avant d'avoir entamé la phase de cuisson. Les particules constitutives de la matière végétale subissent au cours du séchage un retrait volumique aboutissant à la libération d'un espace au sein de la matrice argileuse améliorant le caractère isolant du matériau. La paille de blé comprenant un fort taux de gonflement entraîne une plus grande formation de porosité dès le séchage et réduit ainsi d'autant plus la propagation de chaleur à travers les produits. La dégradation de la matière organique entre 200 et 500°C induit encore une formation de porosité sans engendrer cette fois d'amélioration.

Les matières végétales exposent en effet une conductivité thermique intrinsèque apparaissant comme insignifiante à la vue des propriétés de la matrice argileuse et analogue en somme à la conductivité de l'air au sein des pores. Les améliorations attribuables à la dégradation de la matière organique interviennent avant même d'avoir entamé la cuisson et relèvent ainsi du volume de matière végétale au sein des produits. Les particules de PB_1 occupent en raison d'une moindre densité un espace bien supérieur à celles de FNO ou bien de FBL au sein des produits et entraînent alors, à même incorporation massique, une amélioration supérieure. Les pores se formant en lieu et place entretiennent enfin l'amélioration tout au long du procédé en raison du caractère additif et conservatif de la porosité.

Les augmentations successives en taux de porosité durant la cuisson n'induisent d'ailleurs, au regard des analyses vibratoires en figure 4.8, aucun affaiblissement du module de Young ou de la rigidité des produits. Les dégagements en vapeurs d'eau ou bien encore en dioxyde de carbone entraînent en effet une formation de pores à tailles inférieures aux plus larges défauts du matériau tendant à survenir au long du refroidissement. Le retrait différentiel de la structure spinelle et du quartz occasionne en effet une décohésion entre les couches argileuses ou encore aux interfaces avec les granulats en induisant des défauts de quelques 200µm et un affaiblissement du module de Young. Ces larges défauts entraînent à l'encontre des pores étroits une réduction des performances mécaniques acquises au moyen d'un retrait au long du séchage ou de la densification au-delà de 850°C.

Figure 4.8 – Evolution du module de Young au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL .



Les produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1), de farine de noyaux d'olives (FNO) ou de blé (FBL) connaissent une évolution en module de Young avant d'avoir entamé la cuisson. La paille de blé modère, à la manière des granulats de quartz, la consistance à la mise en forme en raison d'une large distribution granulométrique et induit encore au long du séchage une importante libération d'espaces à travers les produits avec un fort retrait des particules. Les farines à faible gonflement à l'eau impliquent une formation moindre de porosité au cours du séchage et tendraient encore, en raison de fines particules inférieures à 50µm, à augmenter la consistance des pâtes argileuses au cours du façonnage en se logeant à travers des espaces interstitiels.

La dégradation de la matière organique à des températures allant de 200 à 500°C n'induit ensuite aucune altération des diverses évolutions du module de Young intervenant avant même la phase de cuisson. La matière végétale assure en effet une consistance apparaissant comme insignifiante, à la vue des propriétés de la matière argileuse, et analogue en somme au vide à travers la porosité. Les pores formés en lieu et place entretiennent les influences au long du procédé avec une conservation de la porosité exogène et laissent alors entrevoir une taille analogue à celle des particules de la matière végétale. Les farines à particules inférieures à 50µm tendraient à former des pores inférieurs aux plus larges défauts de 200µm et améliorer en dernier lieu les performances mécaniques des produits.

L'incorporation de matière végétale au mélange argileux de fabrication entraîne, à la vue des valeurs présentées en tableau 4.3, une amélioration du caractère isolant des produits après une cuisson à 940°C. Les particules constitutives subissent un retrait au séchage et une dégradation thermique au long de la cuisson entraînant des formations de porosité saturée en air, à faible diffusivité thermique, et une réduction de la fraction argileuse entretenant la propagation de chaleur à travers le matériau. La paille de blé comprend un fort gonflement à l'eau et consent, pour une incorporation de 4%, une formation de porosité bien supérieure aux autres matières végétales au moment du séchage avec une réduction de la conductivité thermique des produits atteignant près de 25%. Les farines occupent un moindre espace au sein des produits en raison de leurs fortes densités et procurent alors, à même incorporation massique, une formation moindre de porosité au cours de la dégradation thermique et une amélioration du caractère isolant se limitant à 8%.

Tableau 4.3 – Propriétés à la température usuelle de cuisson équivalente à 940°C.

Formule	Caractère isolant (%)	Résistance mécanique (%)
MAF 20D 4FBL	+8,3 ± 0,4	+25,4 ± 0,7
MAF 20D 4FNO	+13,4 ± 0,1	+14,6 ± 0,5
MAF 20D 4PB ₁	+23,7 ± 0,3	-6,3 ± 1,4

Comparaison relative à des produits conventionnels (MAF 30D 0MV ; 940°C ; $\lambda=0,79\text{W/m.K}$; $\sigma=12,20\text{MPa}$)

Les incorporations de paille au sein du mélange argileux de fabrication entraînent une importante amélioration de 24% du caractère isolant au détriment toutefois de la résistance mécanique avec un affaiblissement de la contrainte à la rupture de quelques 6%. Les larges particules atténuent à la manière des granulats de quartz la consistance à la mise en forme et entraînent également, en raison d'une faible densité et d'un fort taux de gonflement, une importante formation de porosité au cours du séchage. Ces larges pores tendraient à paraître au cours de la cuisson comme les plus gros défauts du matériau et en cas de sollicitation mécanique en première source de fissures à l'origine de la rupture. Les farines à fines particules augmentent, en comblant les espaces interstitiels au sein de la matrice argileuse, la consistance au façonnage et améliorent, en formant encore à la cuisson des pores de tailles inférieures aux plus larges défauts, les propriétés mécaniques de 25%.

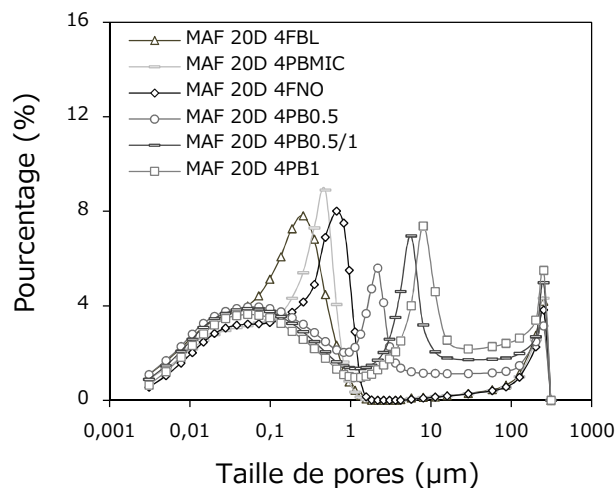
Des pores exogènes ou propres à l'incorporation de matières végétales à travers les produits se forment au cours du façonnage, de la phase ultérieure de séchage ou bien à la cuisson en s'additionnant à la porosité endogène et en se conservant tout au long du procédé de fabrication. Le frittage de la matière élimine en effet des pores au-delà de 850°C et de l'épuisement en calcite en débutant toutefois avec les seuls mésopores ou en préservant, en d'autres termes, tous ces pores exogènes. Les propriétés mécaniques et thermiques apparaissant comme étroitement liées à la microstructure et au taux de porosité des produits subissent alors à travers une incorporation de matières végétales diverses améliorations au cours de la mise en forme, du séchage et de la cuisson pouvant être conservées au long du procédé. La température usuelle de cuisson offrant une amélioration des propriétés mécaniques de plus de 25% dans le cas de la farine de blé, une amélioration de près de 25% du caractère isolant selon l'incorporation de paille et une amélioration globale de 30% avec la farine de noyaux d'olives pourra dès lors être conservée à 940°C.

4.1.3. Granulométrie des matières végétales

Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication tendraient à former des pores à travers les produits selon la libération tout au long du procédé d'espaces occupés par les particules constitutives. Ces pores exogènes, ou propres à l'incorporation de matières végétales, adopteraient ainsi la taille des particules constitutives avec une influence évidente des larges classes granulométriques sur les performances mécaniques des produits. La combustion de la matière organique engendre, au cours toutefois de la cuisson, des dégagements en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone entraînant tels les déshydroxylations et autre décarbonatation une augmentation de la pression au sein de la matrice argileuse. La dégradation de biomasse pourrait alors entraîner une formation complémentaire en mésopores avec un bénéfice au caractère isolant, tout comme à la résistance mécanique.

Les tailles de pores exogènes ont dès lors été déterminées au moyen de la porosimétrie à mercure et à l'aide d'un *Autopore IV*, ayant pu faire l'objet d'une description au cours du précédent chapitre, en vue d'apprécier les modes de formations et d'appréhender avant tout l'influence sur les propriétés usuelles. Des produits soumis à une incorporation de 4% en farine de noyaux d'olives (*FNO*), de blé (*FBL*) et en paille (*PB*) de diverses classes granulométriques, ont donc été portés à 600°C, ou après la dégradation thermique, afin d'éviter un frittage de la matière et une coalescence des pores. Les produits ont été confectionnés avant l'analyse en forme de cylindres d'un diamètre de 5mm et d'une hauteur de 12mm.

Figure 4.9 – Distributions poreuses de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de *PB₁*, *PB_{0.5/1}*, *PB_{0.5}*, *PB_{MIC}*, *FNO* et *FBL* après une cuisson à 600°C.



Les produits soumis à une incorporation de matière végétale comportent, à la vue des distributions porosimétriques offertes à la figure 4.9, trois grandes classes de porosité. La première classe, aux pores de tailles supérieures à 200µm, consiste en un ensemble d'espaces interstitiels se rapportant aux bulles d'air ou aux granulats de quartz écrasées entre les couches argileuses au cours du façonnage. Cette classe de macropores évoque également toute l'influence de la matière végétale et de la taille des particules à l'égard de la phase initiale de mise en forme. Les matières végétales se constituant, telles les farines ou la paille de blé micronisée, de fines

particules entraîne à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication un comblement des espaces interstitiels et tendent, en augmentant la cohésion des produits, à limiter ce mode de porosité. La paille de blé des classes millimétriques affaiblit en revanche la consistance au cours de la mise en forme et occasionne, à la manière des larges granulats de quartz, une augmentation de la part en pores à tailles excédant 200 μm et apparaissant tels les plus gros défauts du matériau.

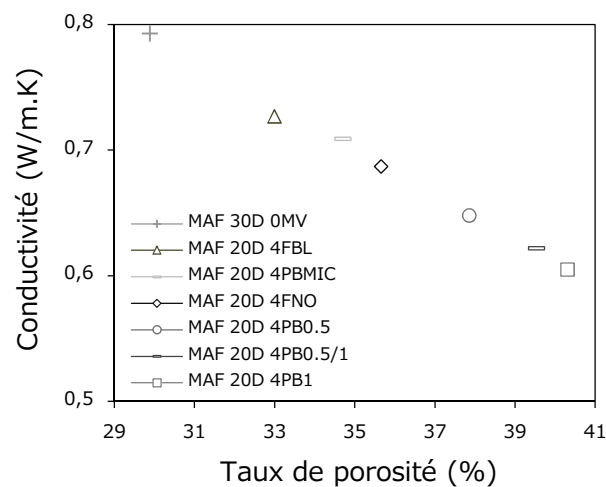
Les produits soumis à une incorporation de matière végétale comprennent encore, à la vue des distributions poreuses, un ensemble de pores de tailles inférieures à 0,1 μm et correspondant à la porosité endogène. Les départs en eau de façonnage entraînent au cours du séchage ou en début de cuisson une libération de pores relatifs aux argiles et se rapportant dès lors à de la porosité. La déshydroxylation des minéraux argileux, à des températures comprises entre 400 et 600°C, confère également au matériau des pores de tailles inférieures à 50nm. La formation de ces mésopores à l'effet bénéfique au caractère isolant tout comme aux propriétés mécaniques intervient, à l'encontre toutefois des formations précédentes selon une libération d'espaces occupés, au moyen de dégagements gazeux en vapeur d'eau parmi la matrice argileuse. La combustion des matières végétales à travers les produits entraîne également un dégagement en eau et en dioxyde de carbone sans impliquer, au regard toutefois des distributions poreuses, aucune formation pour autant de mésopores. Les molécules d'eau libérées au cours de la combustion de la matière organique ne proviennent, à l'encontre de l'eau de constitution, du minéral argileux et ne sont alors à l'origine des formations de pores exogènes.

Les produits comportent au regard enfin des distributions poreuses une troisième classe de pores à tailles comprises, en fonction des matières végétales incorporées, entre 0,1 et 10 μm . Ce mode poreux s'ajoute à la distribution conventionnelle des produits, sans altérer pour autant la part en pores endogènes, et se rapporte en l'occurrence à la répartition granulométrique en nombre des matières végétales respectives. Les incorporations de paille de blé composée d'un résidu de broyage supérieur à 1mm et d'un produit de taille équivalente à près de 10 μm consentent, au cours de la cuisson des produits, une formation de pores à diamètre de 10 μm . La paille de blé micronisée, présentant une distribution monomodale et centrée sur 0,5 μm , implique également à travers une incorporation au mélange argileux une formation de pores équivalents au sein des produits à 0,5 μm . Cette classe représente la porosité exogène pouvant être formée à la décomposition, entre 200 et 500°C, de la matière végétale et révèle, en raison d'une étroite correspondance en tailles, une formation en uniques macropores au moyen d'une seule libération des espaces occupés par les particules constitutives au long de la cuisson.

La réduction granulométrique de la paille restreint, suivant une incorporation au mélange argileux de fabrication, les espaces interstitiels au cours du façonnage et conduit à une formation en pores d'autant plus étroits à la cuisson. Ces fines particules occasionnent en somme une réduction du diamètre de pore moyen des produits conventionnels avec une influence évidente sur les propriétés mécaniques ou même thermiques. Les farines et la paille de classes micrométriques présentent cependant une forte densité et offrent, en occupant un espace inférieur au sein des produits, une moindre augmentation de la porosité. Les résultats de flexion trois points et du disque chaud ont dès lors été représentés en fonction du taux de porosité, en vue d'évaluer l'influence exacte des tailles de particules et de pores.

Les produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1) comportent, au regard des conductivités thermiques en figure 4.10, le plus grand caractère isolant en disposant tout simplement du plus important taux de porosité dépassant 40%. La matière à particules millimétriques subit un fort gonflement à l'eau durant l'élaboration des pâtes et un grand retrait au long du séchage aboutissant à une formation additionnelle en porosité exogène équivalente après sa décomposition à 10%. Les proportions supérieures en pores impliquent une réduction bien supérieure de la conductivité thermique, en raison de la moindre diffusivité de l'air, et de proportions inférieures en matière argileuse solide entretenant la propagation de chaleur à travers les produits.

Figure 4.10 – Conductivité thermique de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de $PB_{0.5/1}$, de $PB_{0.5}$, de PB_{MIC} , de FNO et de FBL .

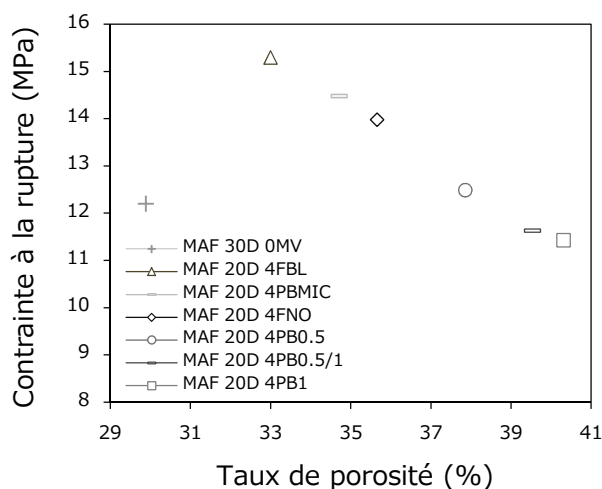


La réduction granulométrique à des classes intermédiaires ($PB_{0.5/1}$, $PB_{0.5}$) ou bien micrométriques (PB_{MIC}) de la paille engendre, à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, une réduction de la taille des pores exogènes sans améliorer pour autant la conductivité thermique des produits. Les matières végétales à fines particules présentent en effet un gonflement moindre à l'eau et procurent, en raison d'une formation inférieure en porosité exogène, une moindre amélioration du caractère isolant. Les farines de noyaux d'olives (FNO) et de blé (FBL) comprennent un faible gonflement à l'eau tout comme une haute densité de particules. Ces matières végétales occupent alors, à même incorporation en masse, un volume inférieur au sein de la matrice argileuse et offrent une amélioration de conductivité inférieure en raison d'une libération moindre d'espaces à la cuisson.

La conductivité thermique des produits se rapporte en somme au seul et unique taux de porosité, sans influence apparente des tailles de particules constitutives ou de pores. Les farines et la paille de classe micrométrique entraînent une formation de pores étroits mais appartenant cependant tous à la macroporosité avec une même diffusion moléculaire et une même influence sur le caractère isolant. Les natures végétales influent au moyen de la densité et du gonflement à l'eau sur le taux de porosité des produits sans modifier toutefois l'influence des pores sur la conductivité thermique. Une incorporation en FNO de 8% conduirait en effet à la formation de quelques 10% de porosité exogène et entrainerait une amélioration du caractère isolant analogue à une incorporation de 4% en PB_1 .

La paille à particules supérieures à 1mm (PB_1) induit, selon une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, un affaiblissement de la contrainte à la rupture des produits. Les matières végétales à large distribution granulométrique occasionnent, à la manière des granulats de quartz, un ensemble de larges espaces interstitiels au façonnage et une formation de larges pores au long du séchage et de la cuisson des produits. Ces pores exogènes impliquent également une moindre fraction argileuse à l'origine des performances mécaniques et tendent, en raison de leurs tailles, à paraître en plus larges défauts du matériau. Ces pores s'apparentent alors en cas de sollicitation mécanique à des sources additionnelles en amorce de fissures et affaiblissent la contrainte soutenable avant une rupture.

Figure 4.11 – Contrainte à la rupture en flexion trois points de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , $PB_{0.5/1}$, $PB_{0.5}$, PB_{MIC} , FNO et de FBL .



La réduction granulométrique à des classes intermédiaires ($PB_{0.5/1}$, $PB_{0.5}$) ou bien micrométriques (PB_{MIC}) de la paille entraîne, à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, une amélioration progressive de la contrainte à la rupture des produits. Les matières végétales à fines particules occasionnent un comblement des larges espaces interstitiels à la mise en forme et une formation de pores étroits au cours de la cuisson. Les incorporations en paille de classes intermédiaires impliquent alors une réduction de la part en plus larges défauts du matériau et confère une forme de neutralité à la porosité exogène. La réduction granulométrique entraîne en somme une diminution du diamètre de pore moyen pouvant aboutir à une réduction de sources éventuelles en amorces de fissures et à une amélioration en dernier lieu de la contrainte à la rupture des produits.

Les incorporations en paille de blé de classe micrométrique (PB_{MIC}) ou en farines de noyaux d'olives (FNO) et de blé (FBL) conduisent au cours de la cuisson à la libération des espaces occupés par ces fines particules laissant place à des pores étroits et apparaissant bénéfiques aux performances mécaniques des produits. Ces matières végétales comprennent toutefois un faible gonflement à l'eau, comme une forte densité, impliquant une quantité moindre de porosité exogène et une fraction solide entretenant la résistance mécanique des produits supérieure. La contrainte à la rupture se rapporte en partie dès lors au taux de porosité ou indirectement à la nature des résidus agricoles incorporées et à la taille des particules constitutives ou des pores se formant au cours de la décomposition thermique.

Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication entraînent une formation de pores au sein des produits selon la libération au long du procédé d'espaces occupés par les particules. Les pores exogènes ou liées à la dégradation des matières végétales adoptent la taille des particules allant de 0,1 à 10 μ m en produit de broyage et consistent, indépendamment de la matière à disposition, en des macropores impliquant tous une diffusion moléculaire et une même influence quant au caractère isolant des produits. Le mode de formation et la classe de porosité tendraient à paraître idéaux selon la conservation de ces macropores au cours du frittage de la matière et de leurs influences à l'encontre de mésopores sur la conductivité thermique des produits. Les diverses améliorations détaillées en tableau 4.4 se rapportent à l'unique taux de porosité, dépendant de la densité de particules et du taux de gonflement des différentes matières végétales.

Tableau 4.4 – Propriétés usuelles selon la granulométrie des matières végétales.

Formule	Caractère isolant (%)	Résistance mécanique (%)
MAF 20D 4FBL	+8,3 \pm 0,4	+25,4 \pm 0,7
MAF 20D 4FB _{MIC}	+10,3 \pm 0,8	+18,7 \pm 0,9
MAF 20D 4FNO	+13,4 \pm 0,1	+14,6 \pm 0,5
MAF 20D 4PB _{0,5}	+18,3 \pm 0,4	+2,4 \pm 1,0
MAF 20D 4PB _{0,5/1}	+21,6 \pm 0,7	-4,2 \pm 1,3
MAF 20D 4PB ₁	+23,7 \pm 0,3	-6,3 \pm 1,4

Comparaison relative à des produits conventionnels (MAF 30D 0MV ; 940°C ; $\lambda=0,79$ W/m.K ; $\sigma=12,20$ MPa)

La paille de classes millimétriques induit, à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication, une amélioration dépassant 20% en conductivité thermique au détriment toutefois de la contrainte à la rupture des produits. Ces matières végétales entraînent en raison d'un fort gonflement à l'eau et d'une faible densité une formation notable de porosité exogène et une diminution importante de la fraction argileuse entretenant les performances mécaniques. Les larges particules induisent également une formation de larges pores apparaissant tels les plus gros défauts et les premières sources de fissures. La réduction granulométrique de la paille restreint toutefois la part en larges espaces interstitiels à la mise en forme et conduit à la formation de pores plus étroits à la cuisson. Les matières végétales à fines particules assurent, à la manière des farines, une réduction du diamètre de pore moyen à l'aide de pores bénéfiques aux propriétés mécaniques des produits.

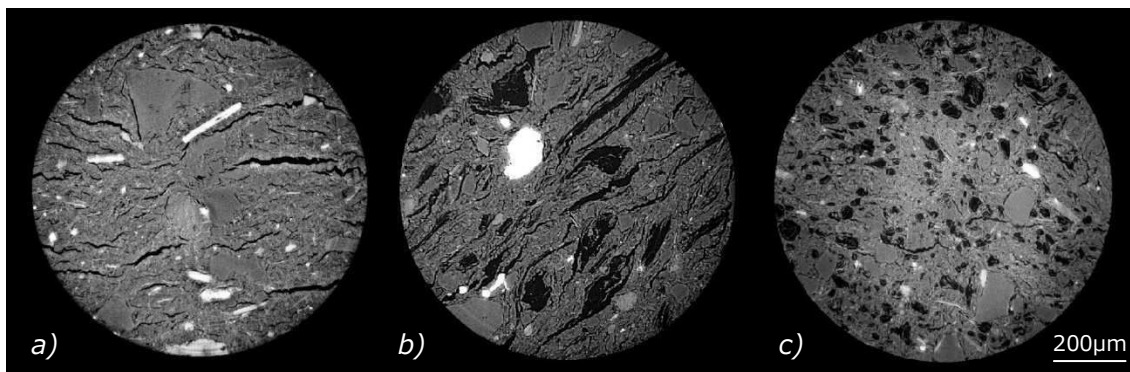
Les matières végétales à disposition tendraient, à la vue des couples de propriétés usuelles, à se répartir en deux grandes familles associées à la taille des particules constitutives. Les matières végétales de classes millimétriques comportent telle la paille à particules supérieures à 1mm un fort gonflement à l'eau tout comme une moindre densité entraînant, à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication, une formation notable de porosité et une importante amélioration du caractère isolant des produits. Les matières végétales de classes micrométriques entraînent, à la manière de la farine de blé, une formation moindre de porosité et procurent une réduction inférieure de la conductivité thermique des produits, en entraînant une amélioration néanmoins considérable de la résistance mécanique au moyen de fines particules laissant place à des pores étroits.

4.1.4. Morphologie des matières végétales

Les matières végétales incorporées au sein des mélanges argileux de fabrication se décomposent à travers les produits au cours de la cuisson en libérant les espaces occupés par les particules. Les pores s'en suivant empruntent ainsi les tailles et probablement les formes de particules constitutives avec une évidente influence sur la microstructure et les propriétés usuelles à la terre cuite. Un examen de la morphologie des pores exogènes ou propres à la dégradation de matières végétales a donc été conduit, au moyen du rayonnement *SYNCHROTRON* de l'*ESRF* de Grenoble, en vue d'apprécier après une reconstruction en trois dimensions de la porosité l'impact des formes de particules sur le réseau poreux des produits.

Le principe de ce rayonnement synchrotron consiste à entrainer des électrons, au moyen d'un accélérateur électromagnétique de particules, à très haute vitesse et de projeter les rayons X émis sur un solide. Les différents composés entraînent, en raison de densités diverses, une atténuation propre du rayonnement permettant une distinction chimique et l'attribution d'une nuance à chacun des composés. La rotation du solide au cours de l'analyse permet une acquisition de projections 2D et une reconstruction en trois dimensions de la microstructure, à l'aide de logiciels d'imagerie. Des produits soumis à une incorporation de 4% en matières végétales avec différentes formes de particules ont ainsi été examinés suite à une cuisson à 600°C, ou après la dégradation organique, afin d'éviter une coalescence des pores.

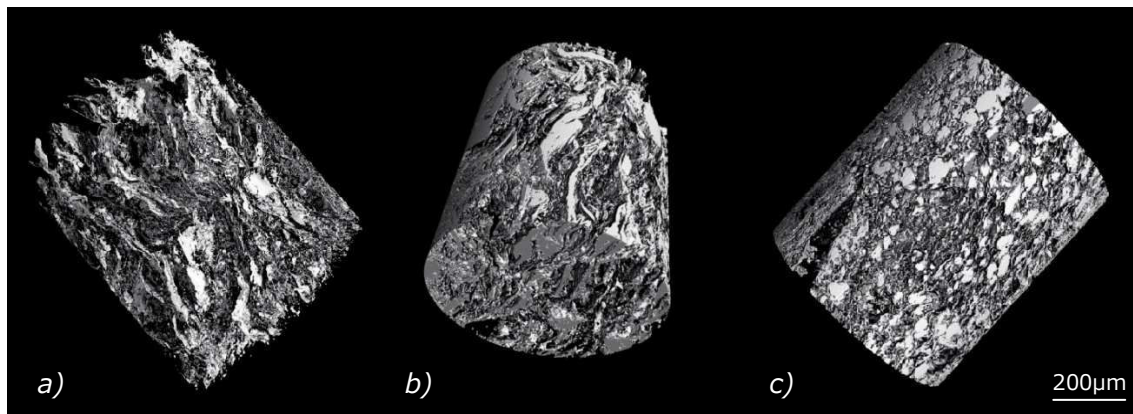
Figure 4.12 – Clichés Synchrotron en coupe de produits conventionnels (a) et de produits soumis à une incorporation de 4% en PB_1 (b) et en FNO (c).



Les produits conventionnels incluent, à la vue des clichés Synchrotron exposés en coupe à la figure 4.12, une large porosité en forme de fissures orientées et pouvant atteindre 200µm dans la plus longueur. Ces espaces interstitiels se rapportent à des bulles d'air isolées au sein des pâtes argileuses à l'élaboration et s'écrasant entre les couches de matière au cours du façonnage des produits. Les fissures s'orientent dans une direction longitudinale au sens d'extrusion et persistent, en raison d'un caractère additif de la porosité, tout au long du procédé. La paille à particules supérieures à 1mm (PB_1) induit, à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication, une augmentation de la part en larges espaces interstitiels à la mise en forme. La distribution granulométrique de la paille de blé engendre, à la manière des granulats de quartz, un affaiblissement de la cohésion des pâtes en

entravant d'autant plus le comblement de ces fissures. Les produits soumis à une incorporation en paille de blé comportent une classe de pores orientés encore plus larges et s'apparentant à la porosité cette fois exogène. Les longs brins s'orientent effectivement à la mise en forme entre les couches argileuses et laissent place, au cours de la cuisson, à des pores comprenant une même taille supérieure à $200\mu\text{m}$ en résidu de broyage, une même forme fibreuse et une même orientation enfin longitudinale au sens d'extrusion. La farine de noyaux d'olives (*FNO*) entraîne au contraire un comblement des espaces interstitiels au façonnage, en raison d'une finesse de particules, et réduit en dernier lieu les larges pores en forme de fissures. La décomposition de ces particules au cours de la cuisson laisse enfin place à des pores étroits de même taille de $50\mu\text{m}$ et mêmes formes sphériques en modérant la nature orientée de la microstructure des produits.

Figure 4.13 – Reconstruction en trois dimensions du réseau poreux de produits conventionnels (a) et soumis à une incorporation de 4% en *PB₁* (b) et *FNO* (c).



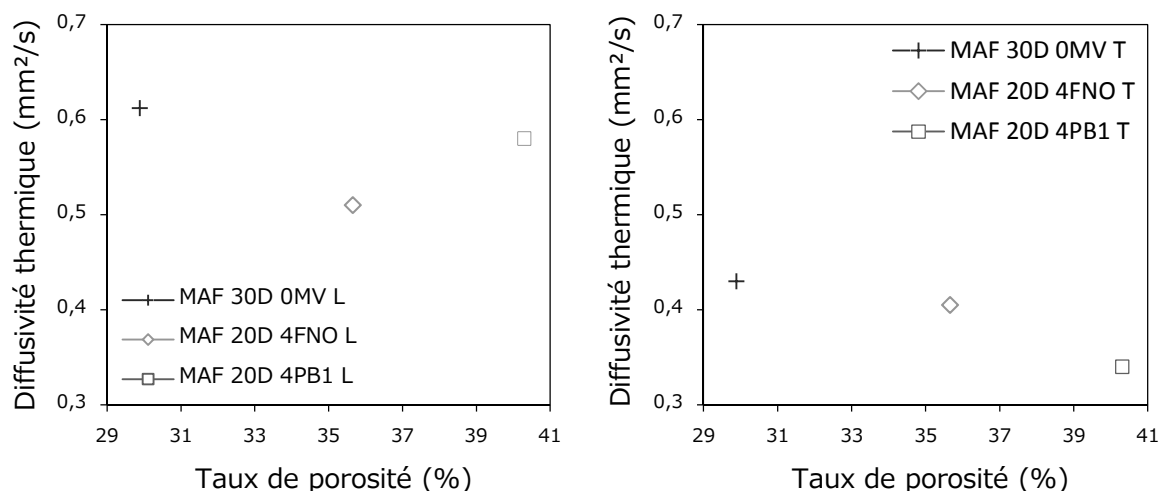
Les pores de produits conventionnels en forme de fissures se rapportent, à la vue des réseaux poreux présentés en figure 4.13, à l'extrémité de plans beaucoup plus larges de porosité. Le procédé d'extrusion entraîne en effet, au passage à travers la filière, une compression de la matière et une orientation en couches impliquant un étalement de l'air emprisonné entre ces plans de matière et tout du long des produits. Ces lames d'air, apparaissant en première source de macroporosité à la température de 600°C , persistent au cours du frittage et conduisent en somme à une microstructure en forme de strates. Les plans successifs de matière argileuse et de porosité évoquent enfin une direction préférentielle à la diffusion de chaleur à travers les produits ou encore une anisotropie originelle de la microstructure.

La paille à particules fibreuses et supérieures à 1mm (*PB₁*) consent, à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication, une augmentation de la part en plans de porosité dès le façonnage et entraîne, en formant à la cuisson des pores allongés, une augmentation de la direction préférentielle du réseau. La farine de noyaux d'olives (*FNO*) comble en revanche les larges espaces interstitiels à la mise en forme des produits, en raison d'une finesse de particules et consent, en laissant place encore à des pores sphériques au cours de la cuisson, à modérer l'anisotropie originelle de la microstructure. L'incorporation de matière végétale procure, selon ses tailles et plus encore ses formes de particules, une maîtrise du réseau poreux et de la microstructure des produits de terre cuite.

Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication entraînent, en formant des pores exogènes au long de la cuisson des produits, une amélioration analogue en caractère isolant à même taux de porosité. Ces pores s'apparentant à la taille des particules se rapportent effectivement tous à de la macroporosité avec une même diffusion moléculaire et une même influence quant à la propagation de chaleur. Les matières végétales occasionnent en fonction toutefois des formes de particules constitutives une évolution diverse de la microstructure et tendent en somme à améliorer la conductivité globale des produits de manière distincte. Des analyses thermiques ont donc été menées à l'aide d'un système flash permettant à l'encontre du disque chaud une mesure de manière unidirectionnelle en vue enfin d'apprécier la transmission du signal de température dans le sens longitudinal (L) et transversal (T) au plan d'extrusion (*annexe 7.4*).

Les diffusivités de produits conventionnels et soumis à une incorporation de 4% en masse de matières végétales à diverses formes de particules ont dès lors été estimées au moyen d'un *PROFILUX Plus 800* de la marque *MULTIBLITZ*. Le principe du système flash consiste à soumettre un flux de chaleur à l'aide d'une impulsion lumineuse ($<1\text{ms}$) en face avant d'un échantillon plan et acquérir une évolution temporelle de température au moyen d'un détecteur infrarouge en face arrière. Les thermogrammes à disposition permettent alors, à l'aide d'algorithmes, une estimation de la diffusivité thermique des produits en tenant compte de la durée de propagation du signal de température et de l'épaisseur à traverser. Les échantillons ont été confectionnés en forme de pavés de $20 \times 20 \times 3\text{mm}^3$ et portés au préalable à la température usuelle de cuisson équivalente à 940°C .

Figures 4.14 et 4.15 – Diffusivité thermique en sens longitudinal (L) et transversal (T) au plan d'extrusion de produits soumis à incorporation de matière végétale.



Les produits conventionnels en terre cuite entretiennent, à la vue des diffusivités thermiques en un sens longitudinal (L) et transversal (T) au plan d'extrusion en figures 4.14 et 4.15, une propagation distincte de la chaleur en fonction des faces exposées au flux. Cet écart en diffusivité thermique atteint, en dépit d'une même composition chimique et d'un même taux de porosité, près de 30% en reflétant l'influence de la disposition des pores et de la matière au sein des produits. Un flux de chaleur arrivant sur la surface d'une manière longitudinale à la direction

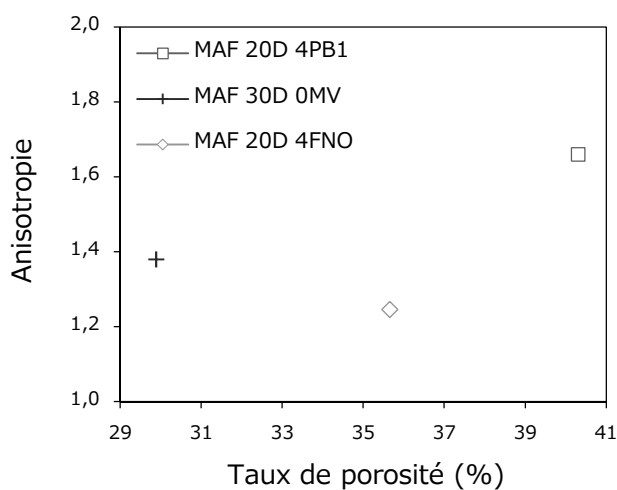
d'extrusion parcourt en effet les produits de part en part en propageant la chaleur au sein des couches argileuses et sans jamais avoir à franchir les lames d'air. La diffusivité thermique des produits se rapporte, en ce cas, principalement à la proportion de matière argileuse et à ses propriétés intrinsèques en dépassant ainsi $0.6\text{mm}^2/\text{s}$. Un flux parcourant les produits en un sens transversal au plan d'extrusion ne se voit en revanche offert aucun chemin préférentiel en matière argileuse et traverse les plans successifs de porosité. Le franchissement des lames d'air, à nature isolante, entrave en l'occurrence la propagation de chaleur au sein des produits en diminuant la diffusivité thermique à $0,4\text{mm}^2/\text{s}$. Les larges espaces interstitiels se formant au cours du façonnage occasionnent une anisotropie de la microstructure réduisant grandement la propagation de chaleur en son épaisseur et contribuant dès lors à une amélioration globale du caractère isolant des produits attribuable à une combinaison des directions de propagation.

La paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1) induit, à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication, une importante formation de pores saturés en air à faible diffusivité sans améliorer le caractère isolant des produits dans le sens longitudinal au plan d'extrusion. Les matières exposant de larges distributions granulométriques entravent en effet le comblement des plans de porosité à la mise en forme et consentent une augmentation de l'anisotropie originelle du réseau en laissant place à des pores allongés au cours de la cuisson des produits. Les incorporations de paille amplifient alors la nature stratifiée de la microstructure, tout en compensant la propagation de chaleur au sein des couches argileuses, au moyen des pores exogènes apparaissant neutres sur la diffusivité thermique en sens longitudinal. L'amplification de la nature stratifiée exprime également pour un flux de chaleur, arrivant de manière transversale au plan d'extrusion, un nombre plus grand de lames d'air à faible diffusivité thermique à franchir et réduit ainsi grandement la propagation de chaleur en cette direction. Les produits soumis à une incorporation de paille à particules fibreuses accusent une augmentation globale en caractère isolant attribuable à la porosité exogène, augmentant l'anisotropie originelle de la microstructure et réduisant en dernier lieu la propagation de chaleur en son épaisseur.

La farine de noyaux d'olives (FNO) induit au contraire une formation de pores saturés en air, à faible diffusivité, sans améliorer pour autant le caractère isolant des produits dans le sens transversal au plan d'extrusion. Les matières végétales à fines particules comblent effectivement les larges espaces interstitiels à la mise en forme des produits et consentent encore à modérer l'anisotropie originelle de la microstructure en laissant place à des pores parfaitement sphériques au cours de la cuisson. Les incorporations de farines atténuent dès lors la nature stratifiée du réseau poreux tout en compensant la propagation de chaleur dans l'épaisseur de la microstructure au moyen des pores exogènes apparaissant des plus neutres dans le sens transversal au plan d'extrusion. La modération de la nature stratifiée évoque, pour un flux de chaleur arrivant de manière longitudinale, une diminution de la part en couches argileuses entretenant la propagation de chaleur et réduit ainsi grandement la diffusivité en cette direction. L'amélioration globale du caractère isolant de produits soumis à une incorporation de farine se rapporte en somme à la forme des particules atténuant l'anisotropie originelle de la microstructure et la propagation de chaleur dans le sens de la longueur.

Les produits conventionnels exposent, à la vue des valeurs estimées en figure 4.16 à l'aide d'un simple rapport entre les diffusivités thermiques en sens longitudinal et transversal, une anisotropie originelle équivalente à près de 1,4. L'extrusion de la pâte argileuse engendre effectivement une compaction et une orientation de la matière en forme de couches au façonnage et occasionne un écrasement de l'air emprisonné en plans de porosité tout du long des produits. Ces lames induisent une microstructure en forme de strates et confèrent aux produits une anisotropie persistant en raison du caractère additif de la porosité tout au long du procédé de fabrication. La formation de pores sphériques à l'aide des dégagements en dioxyde de carbone ou en vapeur d'eau modère enfin l'orientation préférentielle au long de la cuisson sans effacer pour autant l'effet des 20% originels de pores orientés.

Figure 4.16 – Anisotropie en fonction du taux de porosité de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 et de FNO .

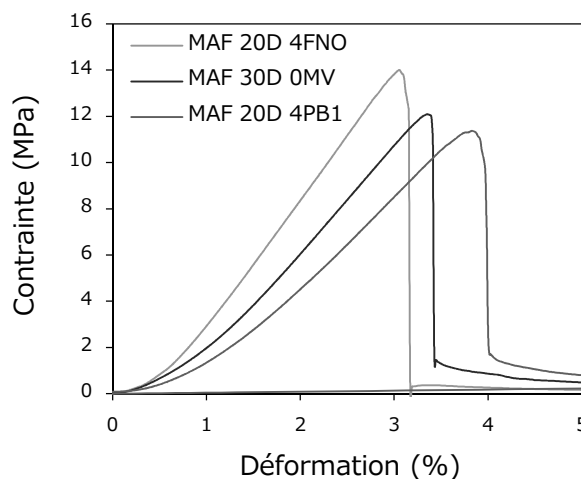


La paille à particules fibreuses et supérieures à 1mm (PB_1) entraîne, à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, une augmentation notable de l'anisotropie originelle des produits. Les longs brins s'orientent effectivement à la mise en forme dans le sens d'extrusion et entravent, à la manière des granulats de quartz, un comblement des plans de porosité. La décomposition des particules fibreuses de paille laisse enfin place au cours de la cuisson à des pores allongés et contribuant encore à augmenter l'anisotropie originelle des produits de terre cuite. Les incorporations de matière végétale à nature fibreuse entraînent, à travers une porosité exogène orientée, une maîtrise de la microstructure et de l'anisotropie des produits se rapportant encore indirectement à la densité et au gonflement de la biomasse avec une libération distincte en espaces occupés.

Les incorporations en farine de noyaux d'olives (FNO) induisent à l'encontre de la paille une réduction notable de l'anisotropie originelle des produits. Les matières végétales à fines particules sphériques entraînent effectivement un comblement des larges espaces interstitiels à la mise en forme et contribuent, en laissant place encore à des pores sphériques, au cours de la cuisson des produits à modérer la nature stratifiée de la microstructure. La farine de noyaux d'olives comprenant une forte densité et un faible gonflement induit, à même incorporation en masse, une formation moindre de porosité mais tendrait tout de même, en augmentant la seule teneur au sein du mélange, à procurer des produits assurément isotropes.

Le procédé d'extrusion occasionne une orientation de la matière et de la porosité dès le façonnage en conférant aux produits conventionnels une microstructure en forme de strates agissant, au regard des courbes proposées en figure 4.17 à l'aide de la flexion trois points, sur la rupture mécanique. Les produits soumis à l'action de la contrainte normale endurent une déformation progressive et aboutissent à une rupture inhérente aux plans de porosité paraissant entre les couches argileuses en plus larges défauts et en première source de microfissures. La microstructure en forme de strates engendre une présence en plans de porosité mais aussi et surtout en plans de matière entraînant un mince endommagement des produits avant de rompre et un léger résidu suite à la restitution d'énergie, traduisant un caractère semi-fragile avec une certaine capacité de déformation.

Figure 4.17 – Courbe de contrainte/déformation (*flexion trois points*) de produits conventionnels et soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 et de FNO .



La paille à granulométrie supérieure à 1mm (PB_1) induit, en cas d'incorporation au mélange argileux de fabrication, une formation de pores orientés au cours de la cuisson des produits apparaissant en plus larges défauts de la microstructure et en première source d'amorce de microfissures. Ces pores occasionnent en raison de leurs tailles un affaiblissement de la contrainte à la rupture et entraînent encore au moyen de leurs formes allongées une augmentation de l'anisotropie et de la nature stratifiée. Les incorporations de paille impliquent une augmentation du nombre de plans de porosité, pouvant contribuer à la réduction de la contrainte à la rupture des produits, mais également une augmentation du nombre de plans de matière, atténuant le caractère fragile et augmentant la capacité de déformation.

Les incorporations en farine de noyaux d'olives (FNO) entraînent, à l'encontre de la paille, un comblement des plans de porosité dès le façonnage et une formation en pores étroits au long de la cuisson conduisant à une réduction du diamètre de pore moyen. Ces pores exogènes offrent au moyen de leurs tailles une amélioration de la contrainte à la rupture des produits et une atténuation à l'aide de leurs formes de la nature stratifiée de la microstructure. Les incorporations en farine de noyaux d'olives entraînent une réduction du nombre de plans de matière et diminuent la faculté de déformation mais une réduction du nombre également de plans de porosité et augmentent en dernier lieu la contrainte à la rupture, tout comme le module de Young, de ces produits fragiles.

Les produits conventionnels subissent, à la vue du cliché de microscopie optique à la figure 4.18 (a), une rupture transversale à l'axe des longueurs. La direction de rupture apparaît autrement dit perpendiculaire à la contrainte normale de flexion et révèle une amorce de rupture à partir de la face en traction. Des microfissures s'instaurent à un des plus larges défauts, s'avérant un des plans de porosité, et se propagent au droit du point d'appui central, ou bien de manière longitudinale à la direction de la contrainte maximale, en aboutissant à une décohésion. Les produits exposent toutefois, à travers cet examen macrographique, un fasciés de rupture tortueux avec des discontinuités au centre des éprouvettes. La microstructure en strates occasionne des plans de matière endiguant la propagation des fissures et procure une capacité de déformation aux produits avant une rupture semi-fragile.

Figure 4.18 – Clichés des faces en traction après la rupture en flexion 3 points de produits usuels (a) et soumis à incorporation de 4% en PB_1 (b) et en FNO (c).



Les produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1) subissent, au regard du cliché de la figure 4.18 (b), une rupture en direction perpendiculaire à l'axe des longueurs. La rupture débute à partir, encore une fois, de la face en traction en raison de microfissures amorcées à un des plus larges défauts s'avérant en l'occurrence un des pores exogènes. La paille entraîne effectivement, en laissant place à de larges pores au cours de la cuisson des produits, une augmentation des sources en amorce de microfissures en entravant toutefois leurs propagations selon une augmentation de la nature stratifiée. Les plans de matière diffèrent la décohésion longitudinale à la direction des contraintes de flexion et procurent une capacité de déformation aux produits supérieure à celle de produits conventionnels. La paille augmente la part en plans de matière tout comme en plans de porosité, évoquant une discontinuité au centre des éprouvettes, et pourrait contribuer à travers ses formes de particules à la diminution de la contrainte à la rupture des produits soumis au cisaillement.

La farine de noyaux d'olives (FNO) induit, à l'encontre de particules fibreuses, un comblement des plans de porosité dès la mise en forme et consent, en laissant place à des pores étroits au long de la cuisson des produits, à modérer la nature stratifiée de la microstructure. L'incorporation de farine entraîne une réduction du diamètre de pore moyen et des sources d'amorces de fissures en facilitant toutefois leurs propagations, selon le cliché de la figure 4.18 (c), au droit du point d'appui central. La proportion moindre en plans de matière engendre en somme une réduction de la capacité de déformation des produits aboutissant, à travers ce clivage, à une rupture fragile et brutale occasionnée par une simple augmentation progressive de la contrainte de flexion.

Les matières végétales incorporées au sein des mélanges argileux de fabrication se décomposent à travers les produits, au cours de la cuisson, en libérant les espaces occupés par les particules constitutives. Les pores exogènes ou propres à la matière végétale adoptent alors les tailles de particules constitutives se répartissant, à la vue des valeurs en tableau 4.5, en deux grandes familles. Les matières végétales à particules micrométriques entraînent, à la manière des farines de noyaux d'olives (*FNO*) ou de blé (*FBL*), un comblement des larges espaces interstitiels à la mise en forme des produits et consentent, en laissant place à des pores étroits au cours de la cuisson, à diminuer le diamètre de pore moyen. Les incorporations de farines occasionnent une réduction des sources en amorce de fissures et augmentent enfin la résistance mécanique des produits de quelques 25%. Les matières végétales de classe millimétrique atténuent, à la manière des granulats issus du dégraissant, la consistance au façonnage et impliquent une formation de pores apparaissant à la cuisson en plus larges défauts du matériau et en premières sources de fissures. La paille à larges particules ($PB_{0.5/1}, PB_I$) affaiblit ainsi la contrainte à la rupture des produits de 6% en augmentant toutefois la nature stratifiée de la microstructure.

Tableau 4.5 – Propriétés usuelles selon la morphologie des particules végétales.

Formule	Résistance mécanique (%)	Capacité de déformation (%)
MAF 20D 4FNO	+14,6 ± 0,5	-7,2 ± 0,9
MAF 20D 4PB _I	-6,3 ± 1,4	+17,2 ± 0,7

Comparaison relative à des produits conventionnels (MAF 30D 0MV ; 940°C ; $\sigma=12,20\text{MPa}$; $\lambda=0,79\text{W/m.K}$)

Les matières végétales à particules fibreuses s'orientent effectivement à la mise en forme dans la direction d'extrusion et contribuent, en laissant place au cours de la cuisson à des pores de mêmes formes allongées, à augmenter l'anisotropie des produits. La paille engendre, à travers une incorporation au mélange argileux de fabrication, une large part en plans de porosité des plus bénéfiques au caractère isolant tout comme en plans de matière entravant la propagation de fissures et offrant une amélioration de près de 20% en capacité de déformation. La matière végétale de classe micrométrique entraîne en revanche un comblement des plans de porosité dès le façonnage et consent, en laissant place à des pores sphériques, une diminution de l'anisotropie. L'incorporation de farines induit une réduction de la part en plans de matière et de la capacité de déformation mais aussi des plans de porosité en contribuant enfin à une amélioration de la rigidité des produits.

Les matières végétales offrent, au moyen de la granulométrie et de la forme des particules constitutives, un contrôle de la microstructure ou des propriétés usuelles et ouvrent le champ à grand nombre d'applications. Les incorporations en matière végétale de classes micrométriques entraînent une réduction et une uniformisation de la taille des pores de produits utilisables à la filtration de liquides ou bien à la dépollution de l'eau. Ces matières végétales se prêtent également, en raison d'une amélioration des propriétés mécaniques, à la fabrication de briques employables à la construction d'immeubles ou bien de briques à fines alvéoles offrant une même résistance mécanique à moindre masse. Les incorporations de matière végétale à particules fibreuses augmentant l'anisotropie de la microstructure laisseraient en revanche imaginer une production de briques à capacité accrue de déformation ou encore de tuiles assurant un transport de l'énergie solaire utilisable pour l'habitat.

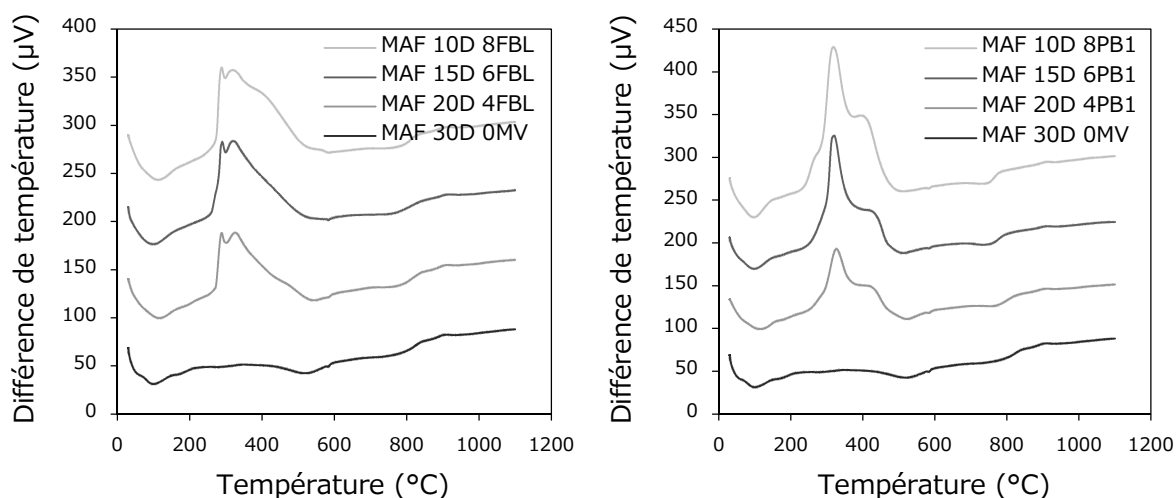
4.2. Synthèse de la partie expérimentale

4.2.1. Teneur en matières végétales

Les matières végétales incorporées au sein des mélanges argileux de fabrication se décomposent à travers les produits au cours de la cuisson en libérant les espaces occupés par les particules. Les matières végétales à particules fibreuses entraînent, à la manière de la paille de blé, une formation de pores allongés et saturés en air impliquant une capacité accrue de déformation et un fort caractère isolant des produits. Les matières végétales à fines particules sphériques occasionnent, en laissant place à des pores étroits au cours de la cuisson, une réduction du diamètre de pore moyen et une amélioration du caractère isolant tout comme des propriétés mécaniques des produits. Les matières végétales s'avèrent, selon une incorporation de 4% en masse aux mélanges argileux de fabrication, bénéfiques à l'ensemble des propriétés usuelles à la terre cuite.

La formation de pores exogènes exprime une réduction néanmoins de la fraction argileuse entretenant la résistance mécanique des produits. Les matières végétales améliorant les propriétés usuelles de produits conventionnels, selon l'optimisation de la microstructure, devraient alors entraîner une perte en résistance mécanique au-delà d'un certain taux d'incorporation. Un examen de la décomposition de 6 et 8% de matières végétales à travers les produits a dès lors été conduit, au moyen d'analyses thermiques différentielles et à l'aide de la *TG-ATD 92*, en vue d'évaluer les quantités de dioxyde de carbone et d'eau émises en appréhendant également leurs conséquences sur la microstructure.

Figures 4.19 et 4.20 – Analyse thermique différentielle de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de *FBL* et de *PB_I*.



Les produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en farine de blé (*FBL*) ou en paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (*PB_I*) combinent, à la vue des analyses thermiques différentielles en figures 4.19 et 4.20, les comportements respectifs de la matière argileuse et végétale à la température. L'enchaînement de réactions endothermiques associées à la terre argileuse intervient toujours au long de la cuisson des produits avec une déshydratation avant même d'avoir atteint la

température de 200°C, s'en suivant d'une élimination en eau de constitution à des températures allant de 500 et 600°C, puis de la dégradation des carbonates de calcium entre 700 et 850°C. Les matières végétales se décomposent en somme au sein des produits, à des températures comprises entre 250 et 500°C, sans altérer pour autant l'entame ou bien encore l'intensité des réactions chimiques associées à la matière argileuse. Les constituants de la farine et de la paille de blé, tels que la lignine, la cellulose et les hémicelluloses, se dégradent en effet en résidus carbonés et en composés volatils suivant une pyrolyse entre 250 et 350°C. L'air au sein des pores en formation oxyde instantanément les composés volatils en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau, tout en libérant une quantité de chaleur associée aux premiers pics exothermiques. La combustion des résidus carbonés se poursuit à des températures allant de 350 à 500°C, en libérant les derniers espaces occupés à travers les produits, et en dégageant à nouveau de la chaleur associée aux seconds pics exothermiques. L'augmentation des teneurs en matière végétale entraîne une augmentation des quantités libérées de chaleur et de l'aire des pics exothermiques avec une amplification néanmoins des pentes entre 250 et 350°C, évoquant une accélération du dégagement de chaleur et de la dégradation.

Tableau 4.6 – Dégradation de la matière végétale selon le taux d'incorporation.

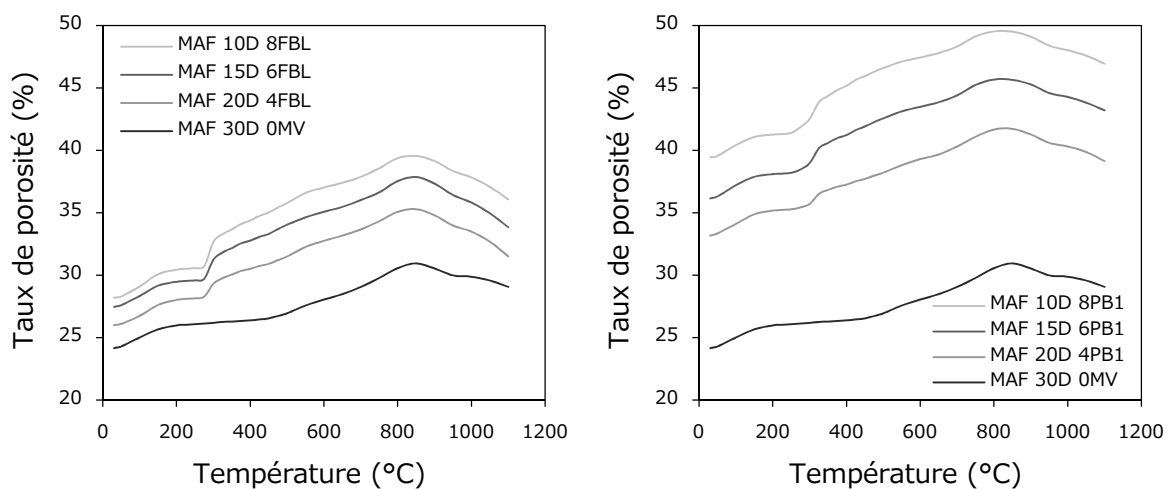
Formule	Vitesse de dégradation (%/min)
MAF 20D 4PB ₁	0,28 ± 0,01
MAF 15D 6PB ₁	0,42 ± 0,01
MAF 10D 8PB ₁	0,59 ± 0,01
MAF 20D 4FBL	0,48 ± 0,02
MAF 15D 6FBL	0,81 ± 0,01
MAF 10D 8FBL	1,29 ± 0,01

Les vitesses de dégradation estimées à l'aide d'une dérivation des pertes de masse à la température en tableau 4.6 apparaissent en effet propres à la teneur en paille ou bien en farine au sein des mélanges argileux de fabrication. L'augmentation des quantités de chaleur libérées entraîne une augmentation bien supérieure à la consigne de température et accélère en dernier lieu la dégradation des particules végétales environnantes. Les farines exposant une vitesse importante à l'état libre de dégradation tendent encore à se décomposer rapidement au sein de la matrice argileuse. Les matières végétales de classe micrométrique offrent, à l'aide de fines particules, une surface supérieure d'échange et favorisent une brève oxydation des gaz aboutissant à de plus forts dégagements en dioxyde de carbone et en eau.

Les importantes vitesses de dégradation auraient tendance à paraître comme une limite à l'augmentation des teneurs en matières végétales de classe micrométrique au sein des mélanges. Les brusques dégagements associés en dioxyde de carbone et en eau pourraient effectivement aboutir, à raison d'une moindre diffusion du gaz à travers la matrice argileuse, à une augmentation de pression et à l'effondrement des parois de pores en formation. La cohésion de la matière entrave l'évacuation des gaz à l'extérieur des produits tout comme la pénétration de l'air au cœur de la matrice argileuse. L'augmentation des teneurs en matière végétale tendrait alors à occasionner une vitesse de dégradation bien supérieure à la diffusion d'oxygène et endiguer la combustion des résidus carbonés subsistant à travers les produits.

Les produits conventionnels exposent, avant même d'avoir entamé la phase ultime de cuisson, un taux de porosité dépassant 24%. Les granulats de quartz associés au dégraissant occasionnent en effet, à la mise en forme, un ensemble d'espaces interstitiels atténuant la consistance des produits et favorisant une élimination de l'eau de façonnage. Les départs en eau d'interposition libèrent également, au long du séchage, un ensemble de pores relatifs aux minéraux argileux et augmentent de nouveau le taux de porosité. La formation de pores au moyen d'une libération des espaces occupés se prolonge en début de cuisson avec une élimination en eau hygroscopique et laisse enfin place à des formations, entre les températures de 500 et 850°C, en mésopores suivant un dégagement en eau et en dioxyde de carbone.

Figures 4.21 et 4.22 – Evolution du taux de porosité au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de *FBL* et de *PB₁*.

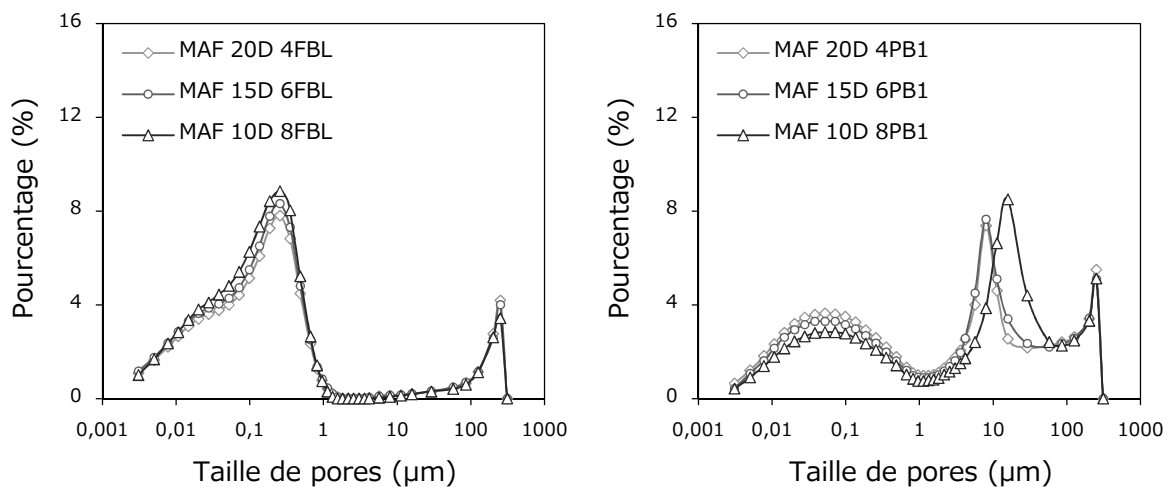


Les produits soumis à une incorporation de 4% en masse de farine de blé (*FBL*) et de paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (*PB₁*) présentent, à la vue des évolutions en figures 4.21 et 4.22, un taux de porosité bien supérieur en tout début de cuisson. Les particules constitutives à la matière végétale subissent en effet un gonflement à l'eau dès l'élaboration des pâtes et un phénomène inverse de retrait aboutissant, au cours du séchage, à la libération d'un espace à travers la matrice argileuse. Les matières végétales se dégradent au cours de la cuisson, à des températures comprises entre 250 et 500°C, en libérant au sein des produits les espaces occupés par les particules. Les pores exogènes s'ajoutent à la porosité et persistent au long du frittage, en raison d'une nature macroporeuse.

L'augmentation des teneurs en matières végétales au sein des mélanges argileux de fabrication conduit à une simple augmentation des influences respectives sur la microstructure des produits. La matière végétale des classes micrométriques se dégrade de manière encore plus brutale au sein des produits sur une même plage de températures et génère effectivement, à 8% d'incorporation, deux fois plus de porosité et deux fois plus rapidement avec une éventuelle influence sur les tailles de pores en cours de formation. La matière végétale des classes millimétriques à faible densité et fort gonflement à l'eau occupe, à même incorporation en masse, un volume supérieur à la farine au sein de la matrice argileuse et libère, à travers une augmentation des teneurs, encore plus d'espaces au cours du séchage ou de la cuisson des produits au taux de porosité pouvant atteindre près de 50%.

Les produits soumis à une incorporation de 4% en masse de farine de blé (*FBL*) et de paille à particules supérieures à 1mm (*PB₁*) comportent trois grandes familles de porosité. La première classe, aux pores de tailles supérieures à 200µm, reflète un ensemble de larges espaces interstitiels se formant à l'écrasement des granulats de quartz ou des bulles d'air entre les couches argileuses au façonnage. Les matières végétales de classes micrométriques atténuent la proportion de ces larges plans de porosité dès la mise en forme, en raison d'une finesse de particules, entraînant un comblement des espaces et une augmentation de la consistance. La seconde classe, aux pores de tailles inférieures à 0,1µm, consiste encore en de la porosité endogène apparaissant en tout début de cuisson ou bien à la déshydroxylation des argiles.

Figures 4.23 et 4.24 – Distributions poreuses à la température de 600°C des produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de *FBL* et de *PB₁*.

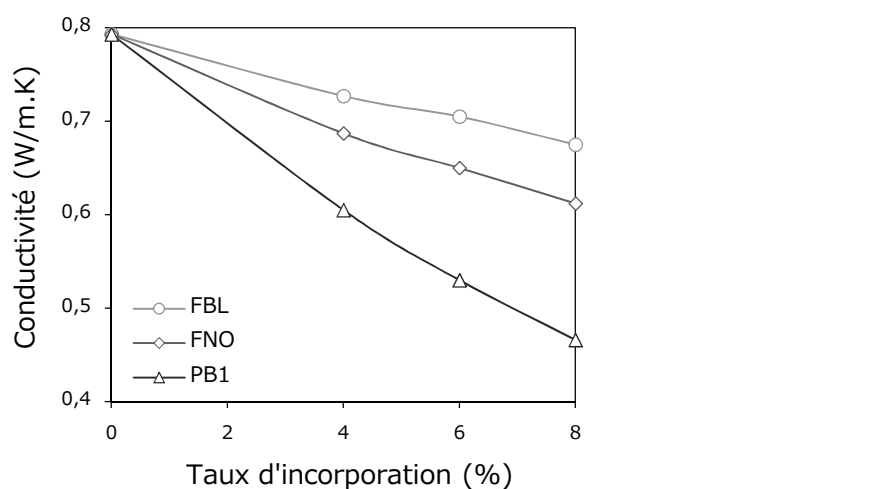


Les produits révèlent, à la vue des distributions poreuses des figures 4.23 et 4.24, une troisième et dernière classe de pores à tailles allant de 0,1 à 10µm en fonction des matières végétales incorporées. Ces pores présentent, en cas d'incorporation à 4% en masse, une taille équivalente à celle des particules constitutives de la farine ou de la paille en produit de broyage et représentent en dernier lieu la porosité exogène. Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication entraînent une formation de pores au cours de la cuisson des produits en libérant, entre les températures de 250 et 500°C, les espaces occupés par les particules et confèrent aux pores des formes et des tailles analogues.

L'augmentation des teneurs en matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication induit une évolution des distributions poreuses en fonction des classes granulométriques. Les matières végétales de classes micrométriques se dégradent à la manière de la farine, à travers les produits, en laissant place à de mêmes pores aux tailles analogues à celles des particules constitutives. Les vitesses importantes de dégradation et les brusques dégagements associés en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau ne conduisent à travers la matrice argileuse à aucunes déformations des parois de pores en formation. La matière végétale de classe millimétrique occasionne en revanche, à des incorporations supérieures à 6%, une importante formation en porosité et une augmentation des tailles de pores. La formation de pores exogènes évoque en effet une réduction de la part en matière argileuse et des épaisseurs de parois tendant à s'effondrer en entraînant une coalescence.

La propagation de chaleur à travers les produits se rapporte à la capacité de la matière à accumuler de la chaleur et à la faculté du matériau à transmettre un signal de température. La conductivité thermique de produits soumis à un même cycle de cuisson et présentant une même composition chimique dépend en outre de la microstructure et du taux de porosité. L'air, au sein des espaces interstitiels survenant au cours du façonnage et des pores apparaissant au long du séchage ou de la cuisson, comprend en effet une moindre diffusivité thermique au regard des phases chimiques en présence et tend dès lors à améliorer le caractère isolant des produits. Des mésopores soumis à la diffusion de Knudsen se forment encore au cours de la cuisson et entraînent une importante diminution de la conductivité thermique en étant toutefois éliminées avec leurs effets au long du frittage.

Figure 4.25 – Conductivité thermique après une cuisson à 940°C de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL .

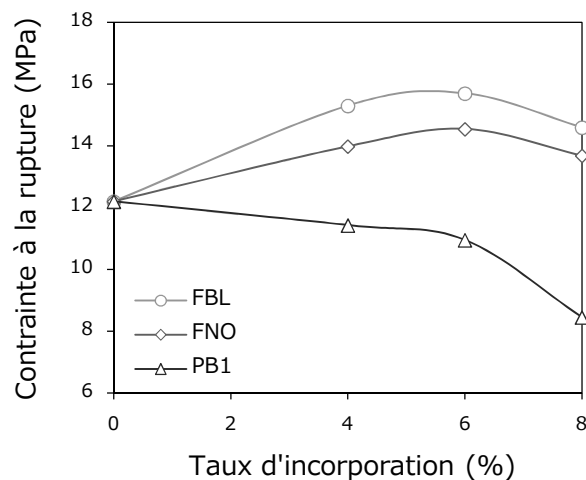


Les matières végétales entraînent, à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, une formation de pores en libérant au cours de la cuisson les espaces occupés par les particules. La formation de pores implique alors une amélioration de la conductivité thermique des produits, en raison d'une faible diffusivité de l'air, et de proportions inférieures en matière argileuse entretenant la propagation de chaleur. Ces pores de tailles analogues à celles des particules de matière végétale se rapportent également tous à la macroporosité et offrent, à même taux de porosité, une même amélioration du caractère isolant. La réduction diverse de la conductivité thermique en fonction des matières végétales ajoutées se rapporte à une unique divergence en taux de porosité exogène ou indirectement en densité de particules et en gonflement à l'eau.

L'augmentation des teneurs en matières végétales au sein des mélanges argileux de fabrication entraîne une simple augmentation des influences respectives sur la microstructure et le caractère isolant en l'occurrence des produits. Les matières végétales de classes millimétriques admettant, à la manière de la paille, une faible densité et un fort gonflement à l'eau occupent à même incorporation en masse un volume supérieur à la farine au sein de la matrice argileuse et libèrent à travers une augmentation des teneurs encore plus d'espaces à la cuisson en améliorant d'autant plus le caractère isolant. Ces pores subsistent au frittage de la matière, en raison d'une nature macroporeuse, et améliorent enfin la conductivité de 40%.

Les propriétés mécaniques des produits se résument en une cohésion de la matrice argileuse acquise au façonnage et augmentée, tout au long des phases successives de séchage ou de cuisson, au moyen d'une formation de ponts entre les particules argileuses et d'un retrait du matériau. Les performances mécaniques de produits soumis à une même température de cuisson et présentant une même contrainte à la rupture intrinsèque à la matière relèvent de la part en plus larges défauts. Les plans de porosité tout comme les décohésions de quelques 200 μm , à l'interface entre les granulats de quartz et la matrice argileuse, apparaissent effectivement en cas de sollicitation mécanique en première source de microfissures se propageant rapidement au sein des produits et aboutissant à une rupture mécanique.

Figure 4.26 – Contrainte à la rupture après une cuisson à 940°C de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL .



La matière végétale de classes micrométriques occasionne, à la manière des farines de noyaux d'olives et de blé, un comblement des plans de porosité dès la mise en forme et consent, en laissant place à des pores étroits au cours de la cuisson des produits, à diminuer le diamètre de pore moyen. Les incorporations de matières végétales à fines particules entraînent, en cas d'incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, une réduction des sources en amorces de microfissures et une amélioration, à la vue de la figure 4.26, de la contrainte à la rupture. Les matières végétales de classes millimétriques entravent en revanche le comblement des plans de porosité et libèrent au cours de la cuisson de larges pores exogènes entraînant un affaiblissement de la contrainte à la rupture des produits.

L'augmentation des teneurs en matières végétales au sein des mélanges argileux de fabrication entraîne une simple augmentation des influences respectives sur la microstructure et la contrainte à la rupture des produits avec un début toutefois de décrochement à 8%. La formation de pores implique une réduction de la part en matière argileuse et des propriétés mécaniques se révélant supérieure, à travers une incorporation de 8% en farine de noyaux d'olives ou de blé, aux améliorations associées à la réduction du diamètre de pore moyen. La réduction des teneurs en dégraissant et du nombre de décohésions ne compense, à des incorporations de 8% en paille, plus les affaiblissements en contrainte à la rupture induits à la libération des larges pores. L'effondrement de parois et l'augmentation de la taille des pores amplifie les sources d'amorces de fissures et pourrait contribuer au décrochement.

La substitution des matières végétales au dégraissant a permis de retrouver un équilibre rhéologique et d'éviter un défaut de plasticité des produits. La réduction des teneurs en sable et du nombre de décohésions survenant au refroidissement, à l'interface entre les granulats de quartz et la matrice argileuse, a permis encore une amélioration de la résistance originelle des produits et pu en partie compenser les pertes associées à des incorporations en paille à particules supérieures à 1mm (PB_1). Les matières végétales de classes millimétriques entraînent, à la manière des granulats de quartz, une réduction de la consistance au façonnage et entravent un comblement des larges plans de porosité. Les matières végétales se dégradent au cours enfin de la cuisson en libérant les espaces occupés par les particules et en laissant place à de larges pores de même taille, même forme ou même cohésion impliquant une conservation des effets sur les propriétés mécaniques.

Ces pores exogènes s'additionnent à la porosité endogène et persistent tout au long du procédé de fabrication en apparaissant à la température usuelle de cuisson équivalente à 940°C en plus larges défauts de la microstructure et en premières sources de fissures. La paille entraîne, à travers une incorporation de 4% en masse, un affaiblissement de 6% de la contrainte à la rupture en améliorant toutefois la capacité de déformation des produits de 20%. Les longues particules fibreuses s'orientent effectivement à la mise en forme dans la direction d'extrusion et occasionnent, en laissant place au cours de la cuisson à des pores allongés, une augmentation notable de l'anisotropie originelle des produits. Les incorporations de paille à particules fibreuses offrent alors une microstructure en strates avec des plans de porosité contribuant à l'affaiblissement des propriétés mécaniques tout comme des plans de matière entravant la propagation des fissures et réduisant le caractère fragile des produits conventionnels en terre cuite.

Les matières végétales entraînent également, en raison d'une moindre conductivité thermique et de la part inférieure en matière argileuse entretenant la propagation de chaleur, une amélioration notable du caractère isolant des produits à la phase de façonnage. La formation de pores en lieu et place des particules de la paille de blé entretient au cours de la cuisson les améliorations initiales en conductivité thermique et les perpétue tout au long du procédé de fabrication en vertu d'une conservation de la porosité. La microstructure en forme de strates atténue encore la propagation de chaleur et contribue à l'importante amélioration de quelques 25% du caractère isolant des produits. Les pores allongés et orientés évoquent à un flux de chaleur un grand nombre de lames d'air à faible diffusivité thermique à franchir et réduisent d'autant plus sa progression.

Les incorporations en farine de noyaux d'olives (FNO) et de blé (FBL) comblent en revanche ces plans de porosité dès la mise en forme et consentent, en laissant place encore à des pores sphériques au cours de la cuisson, à modérer la nature stratifiée de la microstructure et l'anisotropie originelle des produits. Ces pores offrent, à travers une élimination des lames d'air, un chemin préférentiel au flux de chaleur et entraînent une moindre amélioration de quelques 15% en conductivité thermique. Les matières végétales de classes micrométriques, exposant une densité de particules supérieure à la paille, occupent à même incorporation en masse un volume inférieur au sein de la matrice argileuse et libèrent au cours de la cuisson un moindre espace aboutissant à une amélioration inférieure du caractère isolant.

Les particules constitutives à la farine de noyaux d'olives (*FNO*), ou plus encore de blé (*FBL*), impliquent en comblant toutefois les larges plans de porosité dès la mise en forme et en laissant place à des pores étroits au cours de la cuisson une réduction du diamètre de pore moyen. Les incorporations de matière végétale de classe micrométrique entraînent une réduction des sources d'amorce de fissures et une amélioration de la contrainte à la rupture des produits dépassant 25% à une simple teneur de 4%. Cette classe de particules et de porosité tendrait dès lors à paraître idéale pour des applications conventionnelles à la terre cuite. Les étroits macropores améliorent effectivement au cours de la cuisson le caractère isolant tout en augmentant la résistance mécanique des produits et entretiennent enfin ces améliorations sans être, à la manière de mésopores, éliminés au frittage.

Tableau 4.7 – Propriétés usuelles selon le taux d'incorporation en matière végétale.

Formule	Résistance mécanique (%)	Caractère isolant (%)
MAF 20D 4PB ₁	-6,3 ± 1,4	+23,7 ± 0,3
MAF 15D 6PB ₁	-10,2 ± 1,4	+33,1 ± 0,4
MAF 10D 8PB ₁	-30,7 ± 1,6	+41,2 ± 0,8
MAF 20D 4FNO	+14,6 ± 0,5	+13,4 ± 0,1
MAF 15D 6FNO	+19,2 ± 0,3	+18,0 ± 0,1
MAF 10D 8FNO	+12,1 ± 0,8	+22,8 ± 0,3
MAF 20D 4FBL	+25,4 ± 0,7	+8,3 ± 0,4
MAF 15D 6FBL	+28,7 ± 1,0	+11,1 ± 0,4
MAF 10D 8FBL	+19,7 ± 1,1	+14,9 ± 0,3

Comparaison relative à des produits conventionnels (MAF 30D 0MV ; 940°C ; $\sigma=12,20\text{MPa}$; $\lambda=0,79\text{W/m.K}$)

L'augmentation des teneurs en matières végétales au sein des mélanges argileux de fabrication entraîne une simple augmentation des influences respectives sur la microstructure et les propriétés usuelles à la terre cuite. Les matières végétales de classes millimétriques impliquent, à travers une incorporation de 6% en masse, une formation une fois et demie plus importante de pores allongés en amplifiant d'autant plus la nature stratifiée de la microstructure et les proportions en larges défauts. Des incorporations en paille de 6% engendrent une réduction une fois et demie plus grande de la contrainte à la rupture en raison de la taille des pores et une amélioration d'autant plus importante selon la forme des pores en caractère isolant tout comme en capacité de déformation. Les matières végétales de classe micrométrique entraînent en revanche une formation une fois et demie plus importantes en pores à la fois étroits et sphériques, en réduisant d'autant plus le diamètre de pore moyen et l'anisotropie originelle de la microstructure.

L'augmentation de la teneur entraîne une augmentation du caractère isolant et de la résistance mécanique en atteignant une forme toutefois de palier au-delà de 8% d'incorporation où les améliorations de la résistance originelle, au moyen d'une réduction des teneurs en dégraissant et du diamètre de pore, ne compensent plus la perte associée à la réduction des proportions en matière argileuse. Les matières végétales offrent, à travers en tous les cas la morphologie de leurs particules, une maîtrise de la microstructure et des propriétés usuelles avec une amélioration de 40% à répartir entre les performances thermiques ou les performances mécaniques des produits en ouvrant le champ à grand nombre d'applications.

4.2.2. Validation des cinétiques réactionnelles

Les matières végétales incorporées au sein des mélanges argileux de fabrication se dégradent à travers les produits au cours de la cuisson en résidus carbonés et en composés volatils à l'aide d'une pyrolyse. Les gaz émis s'évacuent en dehors de la matrice argileuse et s'oxydent en dioxyde de carbone ou en vapeur d'eau avec un dégagement de chaleur entrevue de 250 à 350°C au long des analyses thermiques différentielles. La combustion des matières végétales se prolonge ensuite avec une oxydation entre 350 et 500°C du charbon ou des goudrons. L'élimination de ces résidus carbonés au cœur des produits suppose une diffusion néanmoins de l'air à travers la matrice argileuse en vue de maintenir une présence en oxygène et une atmosphère oxydante tout au long de la dégradation thermique.

L'augmentation des teneurs en matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication entraîne un dégagement encore plus important de chaleur au cours de la cuisson avec une augmentation supérieure à la consigne de température et une anticipation de la dégradation des particules environnantes. L'augmentation des teneurs implique une augmentation des vitesses de dégradation à même diffusion de l'air à travers la matrice argileuse et pourrait entraîner un défaut ponctuel en oxygène. Les matières végétales se dégraderaient alors en charbon et en goudrons sans ensuite être oxydées de manière intégrale. Les hydroxydes de fer pourraient à la manière également de la goethite évoluer en magnétite et amplifier la coloration sombre des résidus carbonés subsistant à cœur en raison du frittage ultérieur de la matière augmentant la consistance et entravant encore plus la diffusion de l'air.

Le phénomène de cœur noir réside au sein de la matrice argileuse et apparaît au premier abord anodin mais devient toutefois préjudiciable au cours de la cuisson industrielle en four tunnel. L'empilement de produits sur des wagonnets entraîne effectivement aux points de contact un même défaut ponctuel en oxygène et une coloration des produits avec un aspect de défaut apparaissant comme un frein à la commercialisation. La solution à ces éventuelles apparitions de cœur noir résiderait en une simple réduction des rampes de montée en température afin de diminuer la vitesse de dégradation des matières végétales et de rétablir un équilibre à même diffusion en air au sein des produits avec l'oxygène. Des produits soumis à une incorporation de 6% en matières végétales ont donc été confectionnés en forme de doublons d'épaisseur équivalente à celle des parois usuelles de 8mm avant d'être portés accolés à 600°C sous diverses rampes de montée en température.

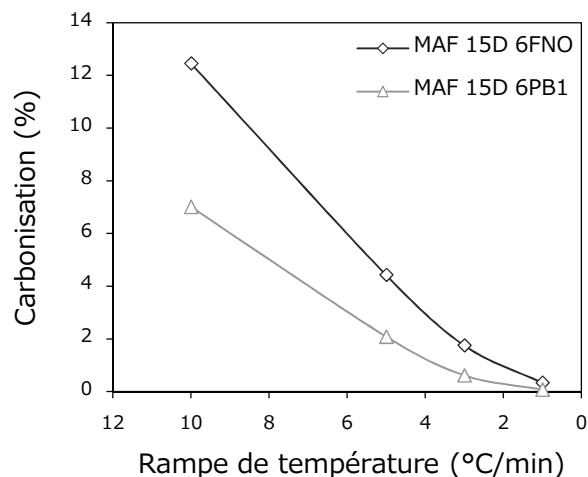
Les produits ont ensuite été réduits sous une forme pulvérulente et soumis au moyen d'un instrument *TOC 5050-A* de la marque *SHIMADZU* à un examen des teneurs en carbone organique et total (*COT*). La méthode consiste à analyser en premier lieu l'intégralité du carbone au moyen d'une combustion à 900°C, puis à examiner en un second temps l'unique carbone inorganique à l'aide d'une attaque acide à la température de 200°C. Le carbone est libéré sous une forme gazeuse et acheminé dans les deux cas avec un gaz porteur à un catharomètre estimant les quantités de carbone total et inorganique. Le rapport avec les masses initialement introduites octroie les teneurs en carbone intégral ou bien inorganique associé à la calcite. La différence entre ces deux teneurs permet enfin de déterminer la teneur en carbone organique ou autrement dit en résidus carbonés associés à la matière

végétale. La teneur en carbone organique ($\%_{\text{Charbon}}$) au sein des produits permet en dernier lieu d'atteindre un taux de carbonisation représentant la part en matière végétale incorporée ($\%_{\text{Matière Végétale}}$) et dégradée sans ensuite être éliminée. Ce rapport à pu être estimé à l'aide de la formule en équation 37, tenant compte de la densité vraie des matières végétales ($\rho_{\text{Matière Végétale}}$) et des résidus carbonés (ρ_{Charbon}).

$$\text{Carbonisation (\%)} = \frac{\%_{\text{Charbon}}}{\%_{\text{Matière Végétale}}} \times \frac{\rho_{\text{Charbon}}}{\rho_{\text{Matière Végétale}}} \times 100 \quad (37)$$

La farine de noyaux d'olives (*FNO*) et la paille de blé de classe granulométrique supérieure à 1mm (*PB_I*) subissent, à la vue des évolutions de la figure 4.27, une carbonisation notable au sein des produits portés sous une rampe de 10°C/min à 600°C. La coloration ne provient ainsi de la dégradation de goethite en magnétite mais du défaut de combustion. Les matières végétales se dégradent effectivement en résidus carbonés d'une manière plus prompte que la diffusion d'air à travers la matrice et aboutissent à de telles vitesses de montée en température à un défaut ponctuel en oxygène. L'oxydation des résidus carbonés s'interrompt en épargnant 7% de la masse de paille incorporée au mélange argileux de fabrication et plus de 10% de farine. La matière végétale de classes micrométriques comprenant de fines particules et une surface supérieure d'échanges se dégrade plus rapidement que la paille de blé et aboutit tout simplement avant au défaut d'oxygène. La combustion ne reprend pas au-delà de 600°C en raison du frittage entravant d'autant plus la diffusion de l'air et les éliminations de charbon même après une cuisson à 940°C.

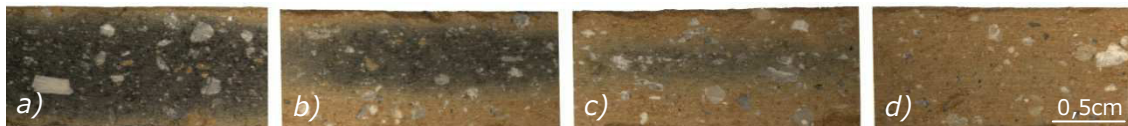
Figure 4.27 – Carbonisation des matières végétales selon le cycle de cuisson au sein de produits soumis à une incorporation de 6% en masse de *FNO* et de *PB_I*.



La réduction des rampes de montée en température entraîne une diminution des vitesses de dégradation de la matière végétale et diffère, à même diffusion en air à travers la matrice argileuse, un défaut ponctuel en oxygène et l'interruption de la combustion. La simple réduction des vitesses de montée en température de 10 à 5°C/min implique une diminution de la vitesse de dégradation de la farine et de la paille de blé par près de trois, en réduisant d'autant la proportion de matières végétales dégradées, sans ensuite être oxydées. La carbonisation tendrait même à paraître anodine au sein de produits soumis, accolés, à une température de 600°C

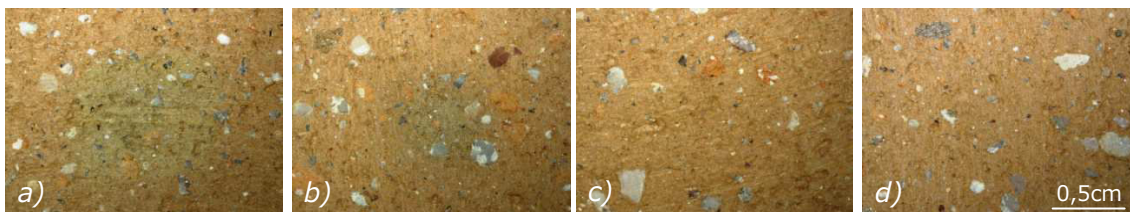
selon une rampe de montée en température équivalente à 1 ou bien 3°C/min. La diminution des vitesses de dégradation de la matière végétale entraîne une forme d'équilibre entre l'apport et le besoin en oxygène et consent une décomposition intégrale de la farine et de la paille à travers les produits, selon une combustion.

Figure 4.28 – Clichés à cœur de produits soumis à une incorporation de 6% en FNO et portés à 600°C selon une rampe de 10 (a), 5 (b), 3 (c) et 1°C/min (d).



Les produits soumis à une incorporation en farine de noyaux d'olives (FNO) et portés accolés sous une rampe de 10°C/min à la température de 600°C incluent une proportion notable de charbon impliquant, à la vue des clichés exposés à la figure 4.28, une forte coloration sombre à cœur. Les résidus se composent en effet de charbon non oxydé, tout comme de goudron et d'huiles de pyrolyse, entraînant une coloration à la fois plus intense et plus forte que les prévisions. La réduction des rampes de montée en température de 10 à 5°C/min entraîne une oxydation plus lente et supérieure de l'ensemble des produits de pyrolyse et réduit l'intensité comme l'étendue du cœur noir. La coloration intervenant dans l'ensemble au préalable de la matrice argileuse se concentre à ces rampes au point de contact des produits accolés ou à distance des parois externes au contact de l'air. Les matières végétales se décomposent dans tout le volume des produits, selon une propagation de la chaleur au sein de la matière argileuse, et s'oxydent à l'air en fonction de la consistance et de l'épaisseur à traverser. La diminution des rampes de montée en température à 3 ou 1°C/min ralentit enfin les vitesses de dégradation et consent alors, à même diffusion de l'air, une consommation en oxygène équivalente à sa pénétration offrant une oxydation intégrale et aucunes colorations à cœur.

Figure 4.29 – Clichés en surface de produits soumis à une incorporation de 6% en FNO et portés à 600°C selon une rampe de 10 (a), 5 (b), 3 (c) et 1°C/min (d).



La réduction des rampes de montée en température entraîne une forme d'équilibre entre les apports et les besoins en oxygène impliquant une combustion intégrale des matières végétales sans aucuns résidus de pyrolyse et sans aucune coloration, d'après les clichés de la figure 4.29, aux points de contact de produits empilés. La dégradation exothermique de la farine de noyaux d'olives apparaissant comme la plus brusque et la plus intense laisserait alors place, à des rampes industrielles de quelques 1°C/min, aux seuls pores exogènes se conservant au long du procédé et permettant l'utilisation d'une même température usuelle de cuisson. Les matières végétales pourront alors être incorporées et améliorer les performances des produits sans avoir à effectuer aucune modification des cycles industriels de cuisson [60].

4.2.3. Apports énergétiques au procédé industriel

Les matières végétales incorporées au sein des mélanges argileux de fabrication se décomposent en résidus carbonés et en composés volatils à l'aide d'une pyrolyse. Les gaz émis s'oxydent en dioxyde de carbone ou en eau à l'air et libèrent, à des températures allant de 250 à 350°C, une partie de l'énergie des matières végétales sous forme de chaleur. Les résidus carbonés s'oxydent également à des montées en température inférieures à 5°C/min entre 350 et 500°C en libérant à nouveau de la chaleur ou le restant de l'énergie chimique des matières végétales. Les résidus agricoles à bas coût entraînent, en laissant place à des pores au long de la cuisson des produits, une amélioration des performances mécaniques ou bien du caractère isolant, tout en procurant dès lors un apport énergétique en forme de contribution calorifique au procédé industriel de fabrication.

La dégradation exothermique des matières végétales au cours de la cuisson des produits tendraient effectivement à augmenter la température au sein des fours en réduisant d'autant les importants besoins en combustible. Le procédé de cuisson industriel à haute température requiert en l'occurrence une énergie au maintien des fours en consigne et au bon approvisionnement de réactions endothermiques assorties à la matière argileuse. L'énergie théorique de cuisson atteint 1550J/g et présente, en raison de l'emploi actuel en gaz naturel, un coût à la fois économique et environnemental. Les incorporations de matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication et la contribution calorifique au procédé pourraient alors réduire les consommations en énergie fossile et les émissions associées en dioxyde de carbone. Un examen des apports énergétiques liés à diverses incorporations en farine de noyaux d'olives et en paille a donc été conduit en estimant, au moyen des pouvoirs calorifiques respectifs, les énergies libérées à la cuisson.

Tableau 4.8 – Contribution calorifique selon la teneur en matière végétale.

Formule	PCI (J/g)	Energie libérée (J/g)	Contribution (%)
MAF 20D 4PB ₁	16322 ± 107	653 ± 107	42 ± 7
MAF 15D 6PB ₁	16322 ± 107	979 ± 107	63 ± 7
MAF 10D 8PB ₁	16322 ± 107	1306 ± 107	84 ± 7
MAF 20D 4FNO	18887 ± 93	755 ± 93	49 ± 6
MAF 15D 6FNO	18887 ± 93	1133 ± 93	73 ± 6
MAF 10D 8FNO	18887 ± 93	1511 ± 93	97 ± 6

La farine de noyaux d'olives (*FNO*) entraîne à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication une libération de chaleur équivalente à 800J/g au cours de sa combustion et fournit autrement dit la moitié de l'énergie requise à la cuisson des produits. La paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (*PB₁*) comporte une part de silice au sein de sa composition, occasionnant une fraction combustible moindre et un pouvoir calorifique inférieur à celui de la farine. Une incorporation de 4% en paille de blé entraîne une libération d'énergie au cours de la cuisson équivalente à 40% des apports en combustible. L'augmentation des teneurs en matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication implique également une augmentation en même proportion des quantités d'énergie libérée

et des contributions calorifiques au procédé de fabrication. Les incorporations de 8% en paille engendrent une amélioration supérieure à 40% du caractère isolant des produits et libèrent à l'occasion une énergie dépassant 80% du besoin en gaz à la cuisson. La farine de noyaux d'olives se dégrade en revanche au cours de la cuisson, en laissant place à des pores étroits, améliorant à plus de 20% les performances mécaniques des produits tout en couvrant, en cas d'incorporation de 8% au mélange argileux de fabrication, la simple intégralité de l'énergie requise.

La combustion des matières végétales au cours de la cuisson des produits suscite un apport important de chaleur et une élévation de température supérieure à la consigne des fours. Les forts dégagements sur une plage restreinte auraient alors tendance à précipiter la dégradation des particules environnantes au cœur de la matrice argileuse ou des produits à proximité. L'emballlement de la combustion au milieu de fours tunnels se propagerait entre empilements et pourrait, de wagonnet en wagonnet, se répandre à l'ensemble de la zone de préchauffage. L'anticipation généralisée des dégradations entraînerait un décalage des profils de température et un effet rédhibitoire sur l'aspect ou les performances des produits. La consistance acquise au façonnage implique un échelonnement toutefois de la combustion des matières végétales au cœur de la matrice argileuse avec une faible diffusion en air atténuant la vitesse de dégradation et les brusques élévations de température. Le mécanisme d'oxydation instantanée des composés volatils ou différée des produits solides de la pyrolyse scinde enfin le dégagement de chaleur en étapes successives et réduit tout risque d'emballlement. Une injection localisée d'azote entraînerait en dernier recours une mise en défaut de l'oxygène et un arrêt du phénomène.

Le procédé de cuisson en four tunnel offre, à travers un traitement thermique en continu des produits, une grande productivité mais implique en contrepartie des pertes importantes en énergie. La dissipation de chaleur, à l'accès des wagonnets au sein du four ou bien à la sortie, tout comme les calories s'échappant à travers les fumées, induisent en effet des pertes équivalentes en accord avec la littérature et l'état de l'art à près de 60% de l'apport en combustible [61]. La contribution des matières végétales se réduirait alors en cas de cuisson en four tunnels à quelques 40% des apports énergétiques ayant pu être estimés précédemment. La paille et la farine de noyaux d'olives impliqueraient des contributions calorifiques atteignant encore respectivement 30 et 40% des consommations en gaz et compenseraient à la seule économie d'énergie leurs coûts d'achat déjà faibles. Les fours à feu fixe fonctionnent à flux toutefois inverses avec une forte élévation de température en zone de cuisson et un entraînement dégressif de chaleur en zone de préchauffage, exigeant un emploi de l'énergie libérée en amont du domaine de production.

Les apports supérieurs de chaleur associés à la dégradation entre 250 et 500°C des matières végétales seraient en revanche utilisables à l'alimentation des séchoirs, avec un fonctionnement, à la manière des fours, en continu et une consommation importante également en gaz naturel. Les incorporations de matières végétales au mélanges de fabrication paraîtraient dès lors un succès sur le plan économique, environnemental et technique en raison d'une valorisation matière améliorant le caractère isolant ou les performances mécaniques des produits de 40% et d'une valorisation énergétique entraînant une réduction des consommations en gaz et des émissions en dioxyde de carbone d'origine fossile atteignant près de 40%.

4.3. Conclusion partielle

La valorisation de résidus agricoles à travers des produits conventionnels a pu permettre, en début de ce chapitre, une amélioration des performances thermiques au détriment des performances mécaniques. Les matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication montrent un fort caractère isolant ou une moindre consistance et occasionnent une diminution de la conductivité thermique et de la contrainte à la rupture des produits, dès la mise en forme. Les matières végétales se dégradent ensuite, à des températures allant de 200 à 400°C, et entraînent une formation de porosité en libérant, au long de la cuisson, les espaces occupés par les particules. Les pores adoptent les formes ou tailles de particules et se conservent tout au long du procédé en prolongeant l'action des résidus agricoles sur les performances mécaniques et thermiques. La réduction des teneurs en dégraissant a pu permettre une conservation de la plasticité des pâtes et une réduction des décohésions survenant au long du refroidissement aux interfaces entre les granulats et la matrice argileuse. La substitution des matières végétales au dégraissant a permis en somme une diminution des sources originelles en amorces de fissures et une amélioration du caractère isolant, tout en conservant la résistance mécanique.

La réduction granulométrique des résidus agricoles a permis également, au cours de ce chapitre, une formation de pores encore plus étroits et une diminution du diamètre de pore moyen. Les matières végétales à fines particules micrométriques entraînent à nouveau une réduction des sources originelles en amorces de fissures et conduisent à une amélioration notable des performances à la fois mécaniques et thermiques. Les matières végétales à larges particules millimétriques entraînent en revanche un affaiblissement de la contrainte à la rupture, en laissant place à des pores apparaissant en plus larges défauts de la microstructure et en premières sources d'amorce de microfissures. Les particules fibreuses s'orientent en dépit des classes granulométriques à la mise en forme et consentent, en libérant à la cuisson des pores allongés, une augmentation notable de l'anisotropie des produits. La nature stratifiée de la microstructure exprime une succession en plans de matière entravant la propagation de fissures et de porosité endiguant la propagation de la chaleur. L'incorporation de résidus agricoles à travers des produits conventionnels en terre cuite a permis en l'occurrence une maîtrise de la microstructure et des performances usuelles suivant une amélioration notable du caractère isolant ou de la contrainte à la rupture et des capacités de déformations des produits.

L'augmentation de la teneur en matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication a pu conduire, en seconde partie de chapitre, à une augmentation des influences sur la microstructure et les performances, avec une amélioration de 40% à répartir entre le caractère isolant ou la résistance mécanique. Les incorporations atteignent une forme enfin de palier au-delà de 8%, où la réduction des teneurs en dégraissant et du diamètre de pore moyen ne compensent plus les pertes associées à la diminution de la fraction argileuse. Les incorporations supérieures en résidus agricoles amplifient aussi la vitesse de dégradation sans altérer pour autant, à des montées en température industrielles, la combustion et la libération de chaleur. La dégradation exothermique des matières végétales suscite en l'occurrence un apport énergétique au procédé dépassant 35% du besoin en combustible à ces teneurs.

Sommaire

5.1. Matériau modèle.....	143
5.1.1. Matière additive	143
5.1.2. Microstructure idéale.....	146
5.1.3. Optimisation des performances.....	148
5.2. Modèle de performances	151
5.2.1. Mise en équation du réseau	151
5.2.2. Modélisation des performances	155
5.3. Conclusion partielle	161

L'incorporation de résidus agricoles offre une maîtrise de la microstructure et des performances usuelles à la terre cuite. Les matières végétales se dégradent au sein des produits et entraînent, en libérant les espaces occupés par les particules, une formation en pores de formes ou bien de tailles analogues. Les particules fibreuses s'orientent à la mise en forme et assurent une augmentation de l'anisotropie et du caractère isolant. De fines particules laissent en revanche place à des pores étroits suscitant une réduction du diamètre de pore moyen et une amélioration notable des propriétés mécaniques. Le contrôle des performances se rapporte en d'autres termes à l'espace occupé par la matière au sein des produits, sans influences de la composition. Des ajouts de microbilles en matière plastique et de tailles distinctes ouvriront ce chapitre afin d'établir un matériau modèle offrant une microstructure optimale et distinguant les actions singulières aux formes ou tailles de particules.

L'incorporation de matière additive entraîne une amélioration, en certains cas, des performances mécaniques des produits, suivant une combinaison de paramètres et d'effets divers. La réduction du diamètre de pore moyen ou les diminutions de la teneur en dégraissant impliquent une amélioration des performances mécaniques originelles et compensent en somme une proportion inférieure en matière argileuse entretenant la résistance mécanique. Les pores saturés en air amplifient le caractère isolant des produits selon la faible diffusivité de l'air et les proportions inférieures en matière argileuse, avec un impact de l'anisotropie. La seconde partie de chapitre reposera dès lors sur l'établissement d'un modèle de microstructure et de propriétés usuelles, afin d'évaluer l'action de chacun des paramètres et prédire l'effet d'une quelconque incorporation, tout en validant les acquis expérimentaux.

5.1. Matériau modèle

5.1.1. Matière additive

L'incorporation de matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication permet, en raison des morphologies diverses de particules, un échelonnement de la microstructure et de ses grandes influences sur les propriétés usuelles. La matière végétale de classes micrométriques occasionne une réduction du diamètre de pore moyen et améliore la contrainte à la rupture des produits tandis que des classes millimétriques amplifient l'anisotropie et augmentent le caractère isolant, ou bien la capacité de déformation. Les modes de confection masquent en partie toutefois l'action des différents paramètres en raison de classes micrométriques, à la fois fines et sphériques, ou des classes millimétriques à larges particules fibreuses. Des incorporations de microbilles en polymère de diverses granulométries ont donc été réalisées afin d'établir un matériau modèle et déterminer les actions propres à la forme ou à la taille des particules, tout en optimisant les performances usuelles.

Les matières additives incorporées au sein des mélanges argileux de fabrication en vue d'établir un matériau modèle consistent en des microbilles calibrées de 10 μm (MB_{10}) et 50 μm (MB_{50}). Ces polymères thermoplastiques en *polyméthacrylate de méthyle* (*PMMA*) de formule brute $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$ se constituent, d'après les analyses élémentaires, à 60% de carbone, 32% d'oxygène et 8% d'hydrogène. Les microbilles se dégradent, en raison d'une nature organique, à des températures allant de 200 à 400°C et devraient, à la manière des matières végétales, entraîner une formation de porosité en libérant à la cuisson les espaces occupés au sein de la matrice argileuse. Les matières additives ont donc été soumises à un examen de la densité vraie et du gonflement à l'eau afin d'appréhender les volumes libérés tout au long du procédé de fabrication ou autrement dit les taux de porosité exogène.

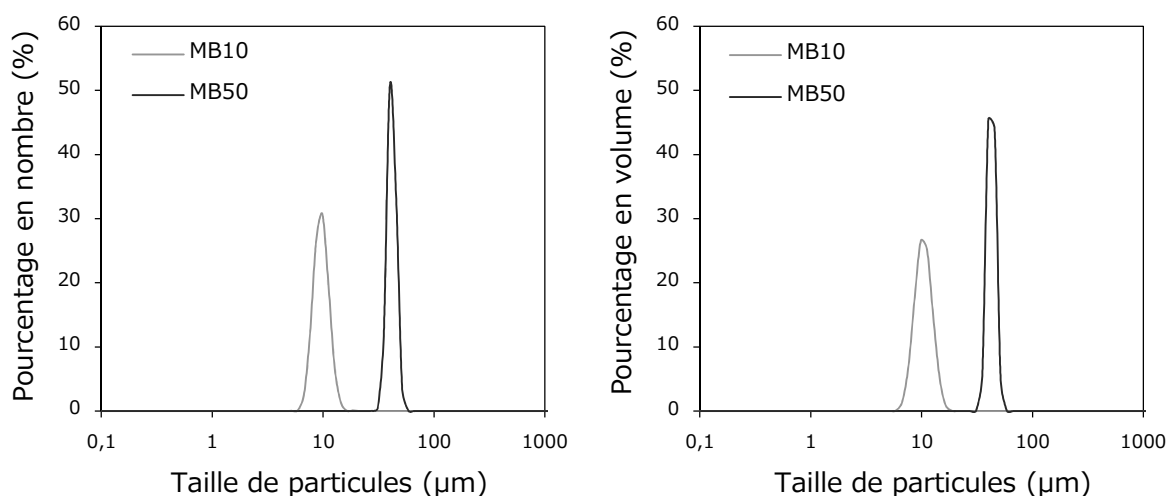
Tableau 5.1 – Densité vraie et gonflement à l'eau des microbilles en *PMMA*.

Echantillon	Densité vraie ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Taux de gonflement (%)
MB_{10}	$1,20 \pm 0,01$	21 ± 5
MB_{50}	$1,20 \pm 0,01$	24 ± 9

Les microbilles calibrées de 10 μm (MB_{10}) et 50 μm (MB_{50}) présentent, à la vue des valeurs en tableau 5.1, une même densité de particules équivalente à $1,20\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et inférieure à la densité vraie des matières végétales à près de 25%. Les microbilles occuperaient dès lors, à mêmes incorporations en masse, un espace supérieur à la matière végétale de près de 25% au sein de la matrice argileuse et entraîneraient une augmentation d'autant plus importante de la porosité des produits au cours de la cuisson. Les microbilles de 10 μm et 50 μm impliqueraient, en d'autres termes, une formation notable de pores exogènes et en de mêmes proportions, selon une décomposition thermique à des températures allant de 200 à 400°C. Les microbilles comprennent une faible affinité néanmoins à l'eau et devraient ainsi présenter un moindre gonflement à l'élaboration des pâtes argileuses. Ces polymères subiraient un moindre retrait de particules au cours du séchage en libérant d'autant moins

d'espace au sein même de la matrice argileuse. Les microbilles calibrées de 10 μm et 50 μm présentent encore, en raison d'une même nature chimique et d'une classe granulométrique semblable, un gonflement à l'eau analogue laissant imaginer un taux de porosité équivalent, avant même d'avoir entamé la phase de cuisson. Ces matières entraineraient en somme une augmentation moindre de la porosité des produits au long du séchage et libéreraient la majeure partie des espaces occupés par les particules au cours de la cuisson, en laissant place à des pores de tailles et de formes d'autant plus semblables. Les microbilles susciteraient, en combinant de moindres densités et de faibles gonflements à l'eau, une formation de porosité identique et analogue à celles des matières végétales de classes micrométriques.

Figures 5.1 et 5.2 – Distributions granulométriques en nombre et en volume des microbilles de 10 μm (MB_{10}) et des microbilles de 50 μm (MB_{50}).

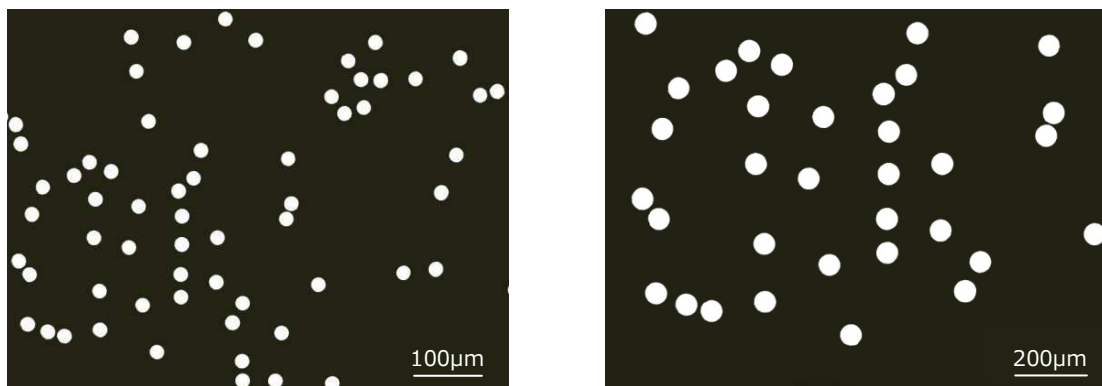


Les microbilles calibrées de 10 μm (MB_{10}) et 50 μm (MB_{50}) se composent, au regard des répartitions granulométriques en nombre présentées en figure 5.1 de particules constitutives de tailles équivalentes à respectivement 10 et 50 μm . La distribution des matières additives apparaît comme monomodale, avec une faible dispersion de quelques 2 μm , et traduit un ensemble de particules se rapportant exactement aux classes granulométriques souhaitées. Les microbilles en *PMMA* présentent, à la vue des distributions présentées en figure 5.2, de mêmes diamètres de particules à l'aide d'une reconstruction en volume de sphères équivalentes et comportent à l'encontre des diverses matières végétales une seule et même classe élémentaire.

La confection des classes granulométriques de la matière végétale au moyen d'un broyage entraîne effectivement une attrition de la matière et restitue un produit de broyage et un reliquat de particules. Les matières végétales se constituent, en des proportions relatives, de fines particules en grand nombre et de quelques résidus occupant un important volume. Les incorporations de matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication entraînent en l'occurrence une formation de pores étroits observés à l'aide de la porosimétrie à mercure et de plus larges examinées au moyen du Synchrotron. Les microbilles à distribution monomodale laisseraient au contraire place à une seule et même classe au long de la cuisson, aboutissant à une réduction et une uniformisation des tailles de pores.

Les microbilles calibrées de $10\mu\text{m}$ (MB_{10}) comportent, au regard du cliché proposé à la figure 5.3, des particules constitutives de forme parfaitement sphérique. Les unités élémentaires, comprenant un diamètre de $10\mu\text{m}$ et une faible dispersion en taille, révèlent encore une grande homogénéité et un facteur de forme équivalent à près de 1. Les microbilles calibrées de $50\mu\text{m}$ (MB_{50}) présentent à nouveau une grande uniformité en formes ou bien en tailles de particules constitutives selon un diamètre équivalent, en accord avec les précédentes analyses granulométriques, à quelques $50\mu\text{m}$. Les microbilles de $50\mu\text{m}$ présentent encore une même sphéricité ou un même facteur de forme équivalent à 1 et laissent en somme apparaître une seule et unique différence en tailles de particules avec les microbilles de $10\mu\text{m}$.

Figures 5.3 et 5.4 – Clichés en microscopie optique des microbilles en PMMA de $10\mu\text{m}$ (MB_{10}) et de $50\mu\text{m}$ (MB_{50}).



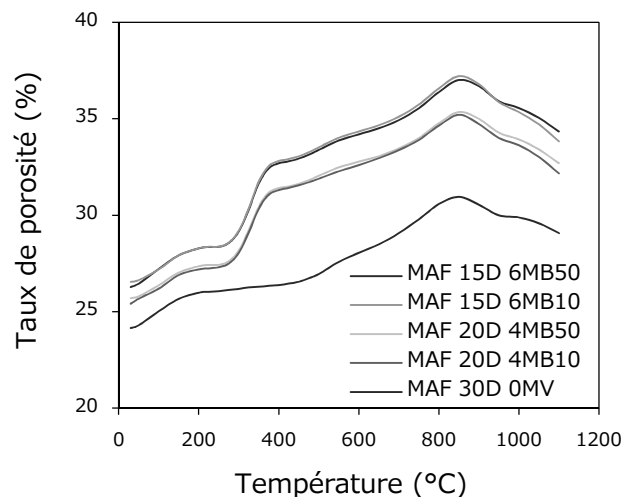
Les particules constitutives des microbilles calibrées de $10\mu\text{m}$ (MB_{10}) et de $50\mu\text{m}$ (MB_{50}) devraient, en fonction de leurs tailles, entraîner un comblement des plans de porosité dès la mise en forme des produits et former, en se dégradant au long de la cuisson, des pores sphériques. L'incorporation de ces matières additives au sein des mélanges argileux de fabrication occasionnerait en toutes évidences une réduction progressive du diamètre de pore moyen et de l'anisotropie originelle des produits. L'augmentation des teneurs en microbilles entrainerait une diminution d'autant plus importante de la taille des pores et de la nature stratifiée de la microstructure avec une élimination des plans de matière et de porosité.

Des incorporations en microbilles de $10\mu\text{m}$ et $50\mu\text{m}$ devraient alors permettre un examen de l'influence des tailles de particules ou du diamètre de pore moyen sur les propriétés mécaniques et thermiques des produits à même taux de porosité et même anisotropie. Des incorporations à cette fois diverses teneurs permettront en revanche une évaluation des influences de la forme des particules incorporées ou de l'anisotropie de la microstructure sur les performances usuelles des produits à même taux de porosité et même diamètre de pore moyen. L'établissement d'un matériau modèle devrait ainsi permettre une dissociation des actions de la forme et de la taille des particules, en offrant à travers une formation de pores étroits, une optimisation des propriétés thermiques et mécaniques des produits.

5.1.2. Microstructure idéale

La microstructure des produits s'instaure à la mise en forme et évolue de manière irréversible au gré des formations, selon diverses voies, de porosité donnant lieu à des influences distinctes sur les performances usuelles de la terre cuite. Le procédé d'extrusion induit un écrasement des granulats de quartz ou bien de bulles d'air entre les couches argileuses et fonde un réseau poreux orienté en plans de matière et de porosité. L'élimination en eau de façonnage entraîne ensuite au séchage ou en tout début de cuisson une libération de pores relatifs aux minéraux argileux et implique, à la vue de la figure 5.5, une augmentation du taux de porosité. Les dégagements en eau de constitution ou en dioxyde de carbone à travers la matrice argileuse entraînent également une formation de mésopores, éliminées en grande partie lors du frittage et de la densification des produits au-delà de 850°C.

Figure 5.5 – Evolution du taux de porosité au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4 et 6% en masse de MB_{10} et MB_{50} .

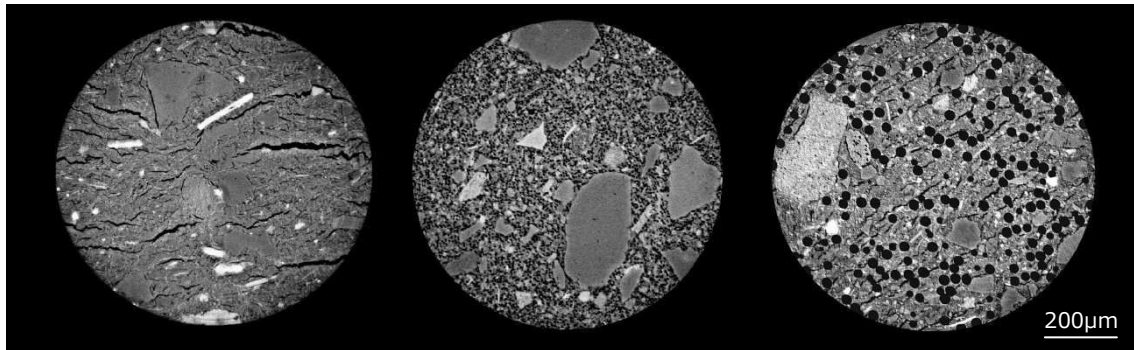


Les microbilles calibrées de 10 μ m (MB_{10}) et 50 μ m (MB_{50}) présentent un même et faible gonflement à l'eau, provoquant une moindre augmentation du volume des particules à l'élaboration des pâtes et un moindre retrait au cours du séchage. Les produits soumis à une incorporation de 4% en masse de microbilles révèlent en conséquence une faible formation de porosité avant même d'avoir entamé la phase de cuisson et renferment avant tout des particules de mêmes formes et tailles. Les microbilles en polymères thermoplastiques se dégradent à la manière ensuite des matières végétales au sein de la matrice argileuse et libèrent en l'occurrence une très grande majorité des espaces occupés au cours de la cuisson des produits.

Les microbilles de 10 μ m (MB_{10}) et 50 μ m (MB_{50}) présentent également une même et faible densité de particules évoquant, à la simple incorporation de 4% en masse, un volume important au sein des produits et une même augmentation notable de 5% du taux de porosité entre les températures de 200 et 400°C. L'augmentation des teneurs en microbilles à travers les mélanges argileux de fabrication amplifie les influences respectives sur la microstructure avec une augmentation infime de la porosité durant le séchage et une même formation de quelques 7% au long de la cuisson des produits. Les pores exogènes, ou propres à la décomposition thermique

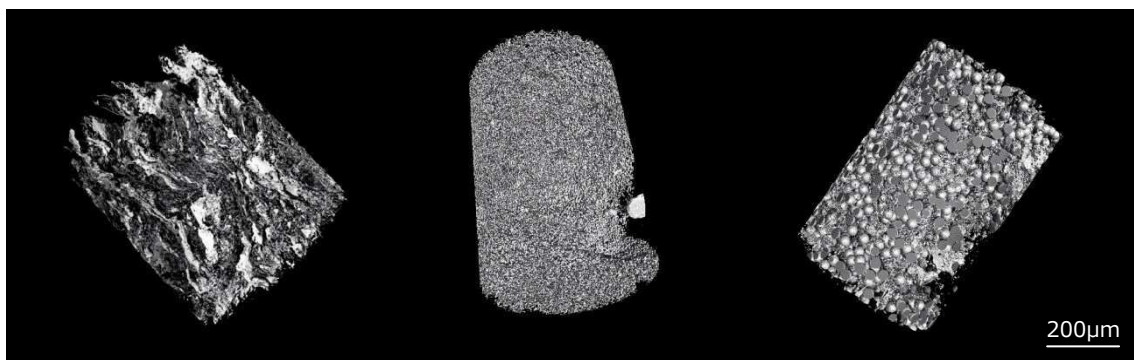
des microbilles, s'ajoutent à la manière encore une fois des matières végétales à la porosité endogène et se conservent tout au long du procédé de fabrication et du frittage de la matière, en raison d'une nature macroporeuse.

Figure 5.6 – Clichés Synchrotron, en coupe, de produits conventionnels en terre cuite et de produits soumis à une incorporation de 4% en MB_{10} et en MB_{50} .



Les microbilles en *PMMA* de $10\mu\text{m}$ (MB_{10}) et $50\mu\text{m}$ (MB_{50}) entraînent, au regard des clichés Synchrotron proposés en coupe à la figure 5.6, une formation de pores étroits au cours de la cuisson des produits en libérant, à la manière des matières végétales, les espaces occupés par les particules. Les matières additives subissent un faible gonflement à l'eau et un moindre retrait au cours du séchage, entraînant une conservation de la morphologie des particules avant même d'avoir entamé la phase ultime de cuisson. La décomposition des microbilles en l'état original laisse alors place, à des températures comprises entre 200 et 400°C , à des pores de mêmes formes sphériques et de mêmes tailles équivalentes à 10 ou bien $50\mu\text{m}$.

Figure 5.7 – Reconstruction en trois dimensions du réseau poreux de produits conventionnels et soumis à une incorporation de 4% en MB_{10} et en MB_{50} .

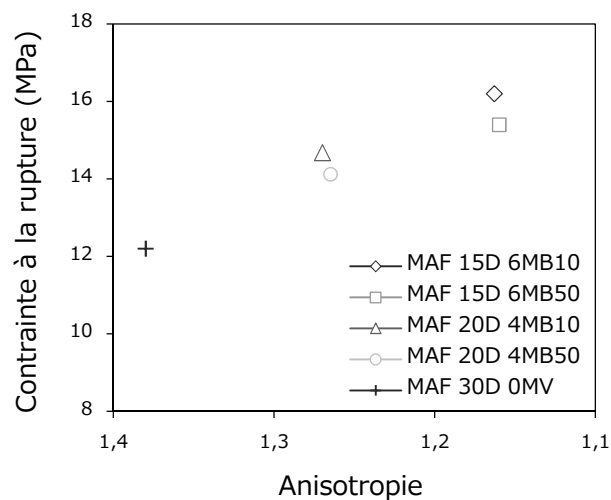


Les incorporations de microbilles entraînent une réduction et une uniformisation des tailles de pores aboutissant, au regard des reconstructions en trois dimensions des réseaux poreux présentés en figure 5.7, à la réduction du diamètre de pore moyen et de l'anisotropie originelle des produits. Les microbilles de 10 et $50\mu\text{m}$ induisent effectivement un comblement des plans de porosité dès la mise en forme et contribuent également, en laissant place à des pores sphériques au long de la cuisson, à modérer la nature stratifiée de la microstructure. Le matériau modèle révèle, en fonction de la taille des microbilles, un diamètre de pore moyen distinct et des anisotropies diverses selon des taux d'incorporation, à 4 ou 6% en masse, ouvrant la voie à une distinction des influences sur les propriétés usuelles.

5.1.3. Optimisation des performances

L'incorporation de matière végétale au sein des mélanges argileux de fabrication a pu révéler au cours du précédent chapitre une importante influence des tailles de particules et de pores associées sur les performances mécaniques des produits. Les matières végétales de classes millimétriques entraînent, à la manière de la paille, une formation de pores occasionnant en plus larges défauts de la microstructure un affaiblissement de la contrainte à la rupture des produits. La paille entraîne, en raison toutefois de particules fibreuses, une augmentation de l'anisotropie des produits à travers des plans de porosité pouvant contribuer à la diminution des performances mécaniques. Un cas de référence a donc été étudié, au moyen des microbilles en polymères thermoplastiques de 10 et 50 μm , en vue de dissocier les influences singulières au diamètre de pore moyen et à l'anisotropie des produits.

Figure 5.8 – Contrainte à la rupture de produits conventionnels et soumis à une incorporation de 4 et 6% en masse de MB_{10} et MB_{50} en fonction de l'anisotropie.

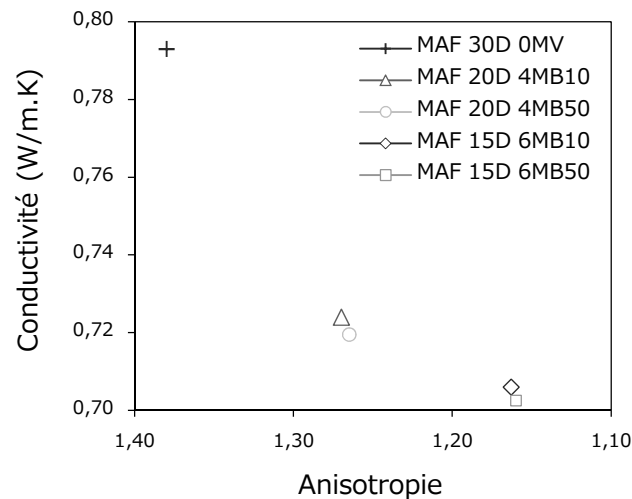


Les microbilles calibrées de 50 μm (MB_{50}) induisent, à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, une formation de pores étroits de 50 μm au cours de la cuisson et occasionnent une réduction du diamètre de pore moyen des produits. Les microbilles de 50 μm impliquent alors une diminution des sources en amorces de fissures et entraînent, au regard des évolutions présentées à la figure 5.8, une amélioration notable de la contrainte à la rupture. L'incorporation en microbilles de 10 μm (MB_{10}) induit une formation de pores encore plus étroits de 10 μm , en diminuant d'autant plus le diamètre de pore moyen, et en entraînant encore une amélioration des performances mécaniques, à même taux de porosité.

L'augmentation des teneurs en microbilles de 10 μm (MB_{10}) et 50 μm (MB_{50}) induit une augmentation des influences respectives sur le diamètre de pore moyen et les performances mécaniques des produits. Les incorporations supérieures de 6% en microbilles entraînent une diminution à nouveau de l'anisotropie des produits et des plans éventuellement néfastes de porosité, sans amplifier l'action pour autant de la taille des pores. Les performances mécaniques des produits se rapportent dès lors à la teneur en matières additives et à la taille de particules constitutives ou en d'autres termes au taux de porosité et à l'unique diamètre de pore moyen.

Les incorporations de matières végétales au mélange argileux de fabrication ont montré une étroite relation entre le taux de porosité et la conductivité thermique des produits sans grande influence de la morphologie des particules ou des pores exogènes. Les matières végétales de classes micrométriques induisent à la manière des farines une formation de pores étroits, relevant toutefois de la macroporosité et conduisant en raison d'un même mécanisme de diffusion à une même action sur le caractère isolant des produits. Les particules constitutives à la farine induisent, en raison de formes sphériques une diminution de l'anisotropie des produits et pourraient alors masquer, en réduisant le nombre de lames d'air à franchir, une éventuelle influence des tailles de pores. Les produits soumis à des incorporations diverses de microbilles en *PMMA* ont donc été caractérisés en vue d'évaluer les influences singulières à l'anisotropie de la microstructure et à la taille des pores.

Figure 5.9 – Conductivité thermique de produits conventionnels et soumis à une incorporation de 4 et 6% en masse de MB_{10} et MB_{50} en fonction de l'anisotropie.



Les microbilles calibrées de 50 μm (MB_{50}) induisent à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication une réduction notable de la conductivité thermique des produits. Les microbilles en *PMMA* laissent effectivement place au cours de la cuisson à des pores de 50 μm saturés en air, à faible diffusivité, et diminuent également la part en matière argileuse entretenant la propagation de chaleur. Les incorporations de 4% en microbilles de 10 μm (MB_{10}) impliquent une formation de pores de tailles inférieures de 10 μm sans entraîner, au regard de la figure 5.9, une amélioration supérieure du caractère isolant à même anisotropie.

L'augmentation des teneurs en microbilles de 10 μm (MB_{10}) et 50 μm (MB_{50}) induit une augmentation des influences respectives sur le taux de porosité et le caractère isolant à toutefois moindre mesure des produits. Les incorporations supérieures de 6% impliquent effectivement une réduction de l'anisotropie des produits et de la nature stratifiée de la microstructure. La proportion moindre en plans de porosité évoque au flux de chaleur traversant les produits en leur épaisseur un nombre inférieur de lames d'air à faible diffusivité thermique à franchir et favorise ainsi sa propagation. La conductivité thermique des produits se rapporte en somme à la teneur en matières additives et à la forme des particules constitutives ou bien, en d'autres termes, au taux de porosité et à l'anisotropie de la microstructure.

Les polymères thermoplastiques se dégradent en raison d'une nature organique, à des températures allant de 200 à 400°C, d'une manière intégrale et analogue à la matière végétale. L'incorporation de microbilles en *PMMA* au sein des mélanges argileux de fabrication occasionne en l'occurrence une formation de pores au cours de la cuisson des produits selon une même libération des espaces occupés par les particules. Les polymères thermoplastiques révèlent, à l'encontre toutefois des matières végétales, une affinité modérée à l'eau et un moindre gonflement de particules à l'élaboration des pâtes argileuses. Les microbilles calibrées de 10µm (*MB₁₀*) et 50µm (*MB₅₀*) présentent en début de cuisson des formes et des tailles en l'état originel et laissent alors place, entre les températures de 200 et 400°C, à des pores sphériques et de diamètres équivalents à exactement 10µm et 50µm.

Les incorporations en microbilles de 50µm (*MB₅₀*) ou plus encore de 10µm (*MB₁₀*) entraînent une réduction et une uniformisation des tailles de pores aboutissant à la réduction des sources en amorce de fissures et à une amélioration, d'après les valeurs en tableau 5.2, de 20% de la contrainte à la rupture. L'augmentation des teneurs en matière additive entraîne une formation supérieure en pores étroits et une réduction d'autant plus importante du diamètre de pore moyen entraînant, à seulement 6% d'incorporation, une amélioration de près de 35%. Les performances mécaniques des produits se rapportent en l'occurrence à la taille des pores et à leurs proportions au sein de la matrice argileuse ou indirectement à la teneur en matières additives et à la simple taille des particules constitutives.

Tableau 5.2 – Evolution des propriétés usuelles selon la taille des microbilles.

Formule	Résistance mécanique (%)	Caractère isolant (%)
MAF 20D 4MB ₅₀	+15,7 ± 1,0	+9,3 ± 0,4
MAF 20D 4MB ₁₀	+20,3 ± 1,2	+8,7 ± 0,4
MAF 15D 6MB ₅₀	+26,2 ± 1,3	+10,9 ± 0,7
MAF 15D 6MB ₁₀	+32,8 ± 0,8	+11,4 ± 0,6

Comparaison relative à des produits conventionnels (MAF 30D 0MV ; 940°C ; $\sigma=12,20\text{MPa}$; $\lambda=0,79\text{W/m.K}$)

Les microbilles en polymères thermoplastiques offrent encore, en laissant place à des macropores au long de la cuisson des produits, une même amélioration notable du caractère isolant des produits de 9,3%. L'augmentation des teneurs en matière additive entraîne une formation d'autant plus importante de pores comblés d'air à faible diffusivité et une proportion moindre de matière argileuse entraînant encore une amélioration du caractère isolant à toutefois moindre mesure. Les microbilles sphériques entraînent une diminution progressive de l'anisotropie des produits et atténuent en partie l'action de la porosité exogène. La conductivité thermique des produits se rapporte en l'occurrence à la forme des pores et à leurs proportions au sein de la matrice argileuse ou, de manière indirecte, à la teneur en matière additive et à la forme des particules constitutives. L'établissement de ce matériau modèle au moyen des microbilles en *PMMA* a pu permettre une optimisation des performances mécaniques des produits suivant une réduction du diamètre de pore moyen mais aussi de distinguer, à travers une modulation de l'anisotropie, les influences singulières à la forme ou à la taille des particules en facilitant d'autant plus la phase ultime de modélisation des performances usuelles de la terre cuite.

5.2. Modèle de performances

5.2.1. Mise en équation du réseau

L'incorporation de matière additive au sein des mélanges argileux de fabrication procure, en vertu des formes et des tailles de particules constitutives, une maîtrise de la microstructure et des performances usuelles à la terre cuite. Les matières à particules fibreuses se décomposent au cours de la cuisson parmi les produits et entraînent, en laissant place à des pores orientées, une augmentation notable de l'anisotropie et du caractère isolant. La matière à fines particules occasionne en revanche une formation de pores étroits aboutissant à une diminution du diamètre de pore moyen et à une amélioration des performances mécaniques. Les actions singulières à la forme et à la taille des pores s'avèrent toutefois fonction de leurs présences au sein même de la matrice argileuse et fonction en premier lieu de la microstructure originelle des produits soumis à une incorporation.

Les produits conventionnels en terre cuite présentent en effet, à la température usuelle équivalente à 940°C, une microstructure acquise au façonnage et évoluant tout au long du procédé de fabrication. L'extrusion entraîne en l'occurrence un écrasement des granulats ou de bulles d'air entre les couches argileuses et fonde un réseau en plans de matière et de porosité. L'élimination de l'eau de façonnage entraîne ensuite, au cours du séchage ou en début de cuisson, une formation de porosité en libérant des pores relatifs aux minéraux argileux. Les dégagements en eau de constitution ou en dioxyde de carbone engendrent également au cours de la cuisson des formations en mésopores. Le frittage de la matière occasionne ensuite une densification des produits et une élimination de porosité, au-delà de 850°C, en débutant toutefois selon l'élimination des seuls mésopores et en épargnant près de 30% de la porosité des produits à la température usuelle de cuisson de 940°C.

Les matières additives se dégradent en raison d'une nature organique au sein des produits sans altérer, à des températures allant de 200 à 400°C, les formations de pores endogènes, ou propres à la matière argileuse. Les incorporations de matière additive au sein du mélange argileux de fabrication occasionnent une formation de pores s'ajoutant au cours de la cuisson des produits à la porosité originelle. Les pores exogènes ou propres à la dégradation des matières additives empruntent également les tailles de particules constitutives et résistent alors en raison d'une nature macroporeuse au frittage de la matière. La porosité (ε_{Totale}) des produits soumis à une incorporation de matières additives se rapporte à une température en l'occurrence de 940°C, à la somme de la porosité endogène ($\varepsilon_{Endogène}$) et de la porosité exogène ($\varepsilon_{Exogène}$), à l'image de la relation proposée en équation 38.

Les pores exogènes se forment à la dégradation des matières additives selon la libération des espaces occupés par les particules constitutives au sein de la matrice argileuse. La porosité générée, à des températures allant de 200 à 400°C, se conserve tout au long du procédé de fabrication et correspond au volume des particules incorporées au mélange argileux de fabrication. Les matières additives s'incorporent toutefois, dans un souci pratique, en masse et libèrent au cours de la cuisson des produits un espace équivalent au taux d'incorporation massique, à la densité près des particules. La matière végétale révèle également une importante

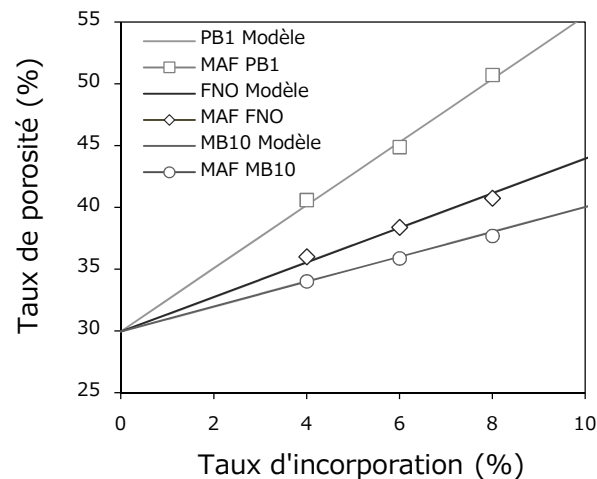
affinité à l'eau pouvant aboutir à un gonflement de particules à l'élaboration des pâtes argileuses. Les résidus agricoles occupent alors un volume supplémentaire au sein de la matrice argileuse et libèrent un espace supérieur au long du séchage des produits suivant un phénomène inverse de retrait. Le taux de porosité exogène, ou les espaces libérés tout au long du procédé, équivalent au taux d'incorporation en volume des matières additives, au gonflement à l'eau près (G). La porosité de produits soumis à une incorporation de matières additives serait alors estimable à l'aide de la relation proposée en équation 39 et au moyen du taux de porosité de produits conventionnels en terre cuite équivalent à quelques 30%.

$$\varepsilon_{\text{Total}} = \varepsilon_{\text{Endogène}} + \varepsilon_{\text{Exogène}} \quad (38)$$

$$\varepsilon_{\text{Total}} = \varepsilon_{\text{Produits Conventionnels}} + \left(\frac{\% \text{ Matière Additive}}{\rho_{\text{Matière Additive}}} \times G_{\text{Matière Additive}} \right) \quad (39)$$

La mise en équation de la porosité totale de produits soumis à une incorporation de matières additives se conforme, au regard des courbes présentées en figure 5.10, à la porosité estimée de manière expérimentale. Les microbilles de 10 μm (MB_{10}) présentent effectivement un faible gonflement à l'eau et entraînent, à travers une incorporation de 4% au mélange argileux de fabrication, une infime formation de porosité au séchage des produits. La paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1) comprend un important gonflement à l'eau comme une faible densité de particules et libère alors, à même incorporation en masse, un volume supérieur au séchage ou à la cuisson des produits. La farine de noyaux d'olives (FNO) présente enfin des propriétés intermédiaires et induit, à travers une incorporation de 4%, une augmentation de la porosité de produits conventionnels à près de 5%.

Figure 5.10 – Taux de porosité de produits soumis à une incorporation de 4, 6 ou 8% en masse de PB_1 , de FNO et de MB_{10} .



L'augmentation des teneurs en PB_1 , en FNO ou en MB_{10} entraîne, à même densité de particules et même gonflement à l'eau, une simple augmentation des influences respectives sur le taux de porosité des produits se révélant en parfait accord avec la mise en équation. L'augmentation de la porosité des produits conventionnels s'avère en effet fonction de la teneur en matières additives au sein des mélanges argileux de fabrication, au gonflement à l'eau et à la densité près des particules.

Les produits soumis à des incorporations en matières additives se constituent de deux grandes classes de pores à morphologies diverses et en proportions distinctes. La porosité endogène ou relative aux produits conventionnels s'établit en forme de larges plans équivalents de manière invariable à 30% du volume des produits et représente à mesure des incorporations en matières additives une part inférieure en volume de porosité. Les matières additives entraînent une formation de pores à diverses tailles et exprimant effectivement une réduction de la part en porosité endogène et de ses influences sur les performances usuelles. La matière additive induit de surcroît des formations distinctes de porosité à même incorporation en masse et exige en somme une distinction des parts en porosité endogène ($\%_{\text{Endogène}}$) et exogène ($\%_{\text{Exogène}}$) quant à la porosité totale des produits au moyen notamment des relations proposées en équation 40 et 41.

$$\%_{\text{Endogène}} = \frac{\varepsilon_{\text{Endogène}}}{\varepsilon_{\text{Endogène}} + \varepsilon_{\text{Exogène}}} \quad (40)$$

$$\%_{\text{Exogène}} = \frac{\varepsilon_{\text{Exogène}}}{\varepsilon_{\text{Endogène}} + \varepsilon_{\text{Exogène}}} \quad (41)$$

Les actions singulières à la forme ou bien encore à la taille des pores exogènes sur la microstructure des produits s'apparentent à une contribution propre à leurs proportions en volume de porosité. Les incorporations de matière additive à fines particules entraînent une formation d'étroits pores exogènes au cours de la cuisson des produits et consentent effectivement une réduction progressive de la taille moyenne de l'ensemble des pores sans altérer pour autant les tailles de pores endogènes. Le diamètre de pore moyen de produits soumis à une incorporation de matières additives se rapporte dès lors à une combinaison des tailles moyennes de pores endogènes ($\phi_{\text{Endogène}}$) et exogènes ($\phi_{\text{Exogène}}$) réduites à la manière de la relation présentée en équation 42 à leurs proportions en volume de porosité.

$$\phi = (\%_{\text{Endogène}} \cdot \phi_{\text{Endogène}}) + (\%_{\text{Exogène}} \cdot \phi_{\text{Exogène}}) \quad (42)$$

$$\phi_{\text{Exogène}} = [(\%_{\text{Nombre}} \cdot D_{[1,0]}) + (\%_{\text{Volume}} \cdot D_{[4,3]})] \cdot G_{\text{Matière Additive}} \quad (43)$$

Les produits conventionnels en terre cuite se constituent à la fois de larges plans de porosité de 200 μm et de pores étroits soumis à une coalescence aboutissant d'après les enseignements du précédent chapitre, à un diamètre de pore moyen équivalent à 100 μm . La matière additive entraîne en revanche une formation de porosité en libérant au long du séchage ou de la cuisson des produits les espaces occupés par les particules et laisse ainsi place à des pores de mêmes tailles au gonflement à l'eau près ($G_{\text{Matière Additive}}$). Les matières végétales se présentent en raison toutefois d'une attrition de la matière à l'élaboration des classes sous une forme pulvérulente issue du produit de broyage et une forme plus large associée aux reliquats de particules. La taille moyenne des pores exogènes se rapportent en l'occurrence à une combinaison des fractions ($\%_{\text{Nombre}}$) et tailles ($D_{[0,1]}$) de fines particules estimées au moyen de distributions granulométriques en nombre et des fractions ($\%_{\text{Volume}}$) et tailles ($D_{[4,3]}$) de plus larges particules évaluées en volume.

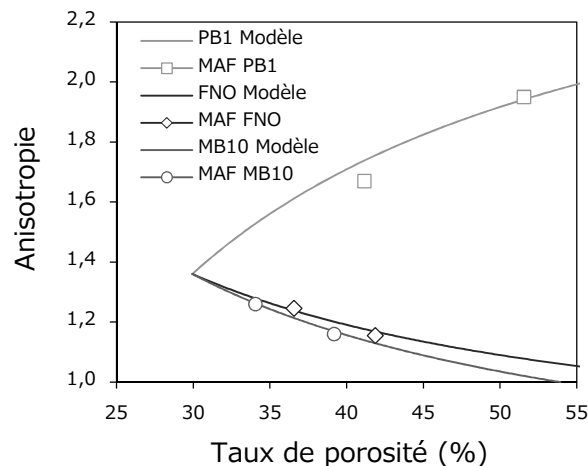
La forme des particules constitutives ou plus tard des pores exogènes agit à la manière de la taille des pores sur la microstructure des produits suivant une contribution relative à leurs proportions en volume de porosité. L'anisotropie de produits soumis à une incorporation de matières additives se résume en d'autres termes à une combinaison des orientations du réseau poreux endogène ($\gamma_{\text{Endogène}}$) et exogène ($\gamma_{\text{Exogène}}$) réduites sur le modèle de la relation présentée en équation 44 à leurs proportions respectives en volume de porosité. Les produits conventionnels en terre cuite révèlent, en raison du procédé d'extrusion orientant la matière et la porosité en plans, une anisotropie de 1,4. Les matières additives entraînent en revanche, en libérant au cours de la cuisson les espaces occupés par les particules, une formation de pores à même morphologie et même orientation inversement proportionnelle au facteur de forme (f) des particules à une constante près (a).

$$\gamma = (\%_{\text{Endogène}} \cdot \gamma_{\text{Endogène}}) + (\%_{\text{Exogène}} \cdot \gamma_{\text{Exogène}}) \quad (44)$$

$$\gamma_{\text{Exogène}} = \frac{1}{a \cdot f} \quad (45)$$

La mise en équation de l'anisotropie de produits soumis à des incorporations en matière additive se conforme, au vu des courbes de la figure 5.11, à l'anisotropie estimée de manière expérimentale. Les particules fibreuses et supérieures à 1mm de paille (PB_1) s'orientent à la mise en forme des produits en sens d'extrusion et occasionnent, en laissant place au cours de la cuisson à des pores allongés, une augmentation de l'anisotropie des produits conventionnels. La farine de noyaux d'olives (FNO) entraîne en revanche un comblement des plans de porosité dès le façonnage et consent encore, en laissant place à des pores sphériques au long de la cuisson, à modérer l'anisotropie de la microstructure et du réseau poreux.

Figure 5.11 – Anisotropie de produits soumis à une incorporation de 4, 6 ou 8% en masse de PB_1 , de FNO et de MB_{10} .



Les microbilles calibrées de 10 μ m (MB_{10}) entraînent, en raison d'un gonflement à l'eau inférieur, une formation moindre de pores exogènes occasionnant toutefois selon une forme parfaitement sphérique une réduction d'autant plus importante de la nature orientée. L'incorporation de matières additives au mélange argileux de fabrication procure une modulation de l'anisotropie des produits se résumant à la forme et à l'espace occupés par les particules à travers la matrice argileuse.

5.2.2. Modélisation des performances

Le caractère isolant des produits conventionnels en terre cuite tient à la fraction de matière argileuse entretenant la propagation de chaleur et de pores saturés en air à faible diffusivité thermique. L'incorporation de matière additive au sein des mélanges argileux de fabrication induit une formation de pores au cours de la cuisson des produits et une réduction de la part en matière argileuse entraînant une amélioration du caractère isolant. La mise en équation de la conductivité thermique des produits (λ) se résume alors à une combinaison des conductivités thermiques intrinsèques à la matière argileuse (λ_{Solide}) et à l'air au sein même des pores (λ_{Air}), pondérées selon le modèle parallèle de l'équation 46, aux proportions respectives $(1-A, A)$ au sein d'un matériau isotrope. La conductivité intrinsèque de la phase solide dépend des propriétés et des fractions en terre et en dégraissant au sein des mélanges argileux de fabrication et équivaut en proportions originelles à près de 1,6W/m.K. Les produits conventionnels en terre cuite ou soumis à une incorporation de matière additive comportent, en raison du frittage de la matière, une unique macroporosité et révèlent alors à la température usuelle de cuisson une phase gazeuse à même conductivité thermique intrinsèque égale à 0,026W/m.K.

$$\lambda = (1 - A)\lambda_{Solide} + (A \times \lambda_{Air}) \quad (46)$$

Les produits conventionnels en terre cuite incluent une microstructure en forme toutefois de strates avec des plans successifs de matière et de porosité évoquant une anisotropie des produits. L'orientation de la microstructure amplifie l'action des pores sur un flux de chaleur ralenti dès les premières lames d'air ou de la porosité en d'autres termes sur la conductivité des produits. L'incorporation de matières additives à morphologies diverses de particules occasionne également, au cours de la cuisson des produits, une formation de pores sphériques ou orientés suscitant une évolution distincte de l'anisotropie originelle et des influences sur le caractère isolant. La mise en équation de la conductivité thermique des produits impose en somme un ajustement du modèle parallèle à l'orientation initiale de la microstructure et un caractère modulable en fonction de la forme des particules constitutives de la matière additive ou plus tard des pores exogènes.

$$A = \frac{2^n}{2^n - 1} \left(1 - \frac{1}{(1 + \varepsilon)^n} \right) \quad (47)$$

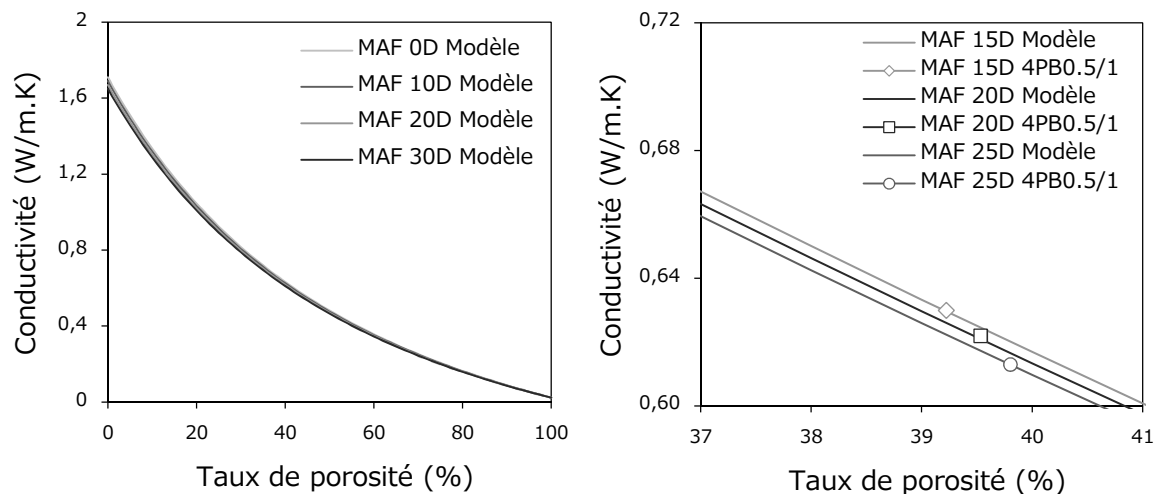
L'orientation de la microstructure amplifie l'action de l'air au sein des pores et reflète en quelques sortes une quantité de porosité supérieure à la fraction exacte (A). Un paramètre de microstructure (n) associé à l'anisotropie des produits a donc été intégré à une décroissance conventionnelle [123] en fonction du taux de porosité (ε) au sein même de la fraction gazeuse en vue d'ajuster et de moduler l'action des pores selon leur orientation. La mise en équation de la conductivité thermique des produits, selon les relations proposées en équation 46 et 47, reflète en somme une amélioration du caractère isolant à travers une augmentation de la porosité, à une variable toutefois près de composition et de microstructure.

L'incorporation de matière additive au sein des mélanges argileux de fabrication implique une formation de pores au long de la cuisson des produits sans altérer les réactions chimiques associées à la matière argileuse et sans imposer aucunes modifications des cycles de cuisson. Les produits conventionnels, ou soumis à des incorporations en matières additives, se composent en d'autres termes des mêmes phases chimiques et présentent une fraction argileuse solide ($\%_{Terre\ Argileuse}$) à même conductivité thermique ($\lambda_{Terre\ Argileuse}$). Les produits soumis à une incorporation de matières additives se composent toutefois d'une fraction inférieure en dégraissant ($\%_{Dégraissant}$) et proposent, en raison des propriétés singulières au quartz ($\lambda_{Dégraissant}$), une contribution solide distincte (λ_{Solide}). Les granulats de quartz se répartissent au sein de la matrice argileuse de manière homogène et permettent alors une mise en équation par une simple combinaison des conductivités thermiques intrinsèques pondérées, selon la relation proposée en équation 48, aux fractions respectives.

$$\lambda_{Solide} = (\%_{Terre\ Argileuse} \cdot \lambda_{Terre\ Argileuse}) + (\%_{Dégraissant} \cdot \lambda_{Dégraissant}) \quad (48)$$

Les granulats de quartz incorporés au mélange argileux de fabrication en vue de faciliter le séchage des produits exposent une conductivité thermique inférieure à la conductivité de la matière argileuse. La diminution des teneurs en dégraissant induit alors une augmentation de la contribution solide ou de la conductivité de produits dépourvus de pores saturés en air. Les variations de la composition modifient le caractère isolant des produits à 0% de porosité, en accord avec la mise en équation représenté à la figure 5.12, sans altérer pour autant l'orientation et l'action des pores sur le flux de chaleur.

Figures 5.12 et 5.13 – Conductivité thermique en fonction de la teneur en dégraissant de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de $PB_{0.5/1}$.



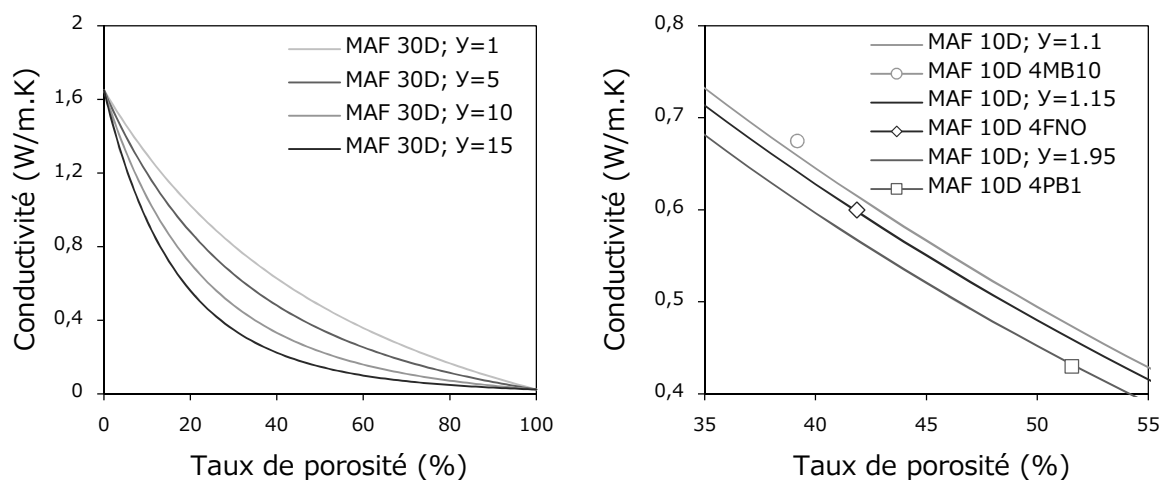
La mise en équation de la conductivité thermique des produits se conforme, à la vue des courbes de la figure 5.13, aux valeurs expérimentales de produits soumis à une incorporation de 4% en paille de classe granulométrique comprise entre 0,5 et 1mm ($PB_{0.5/1}$). La dégradation des matières additives au sein des produits entraîne une formation de pores à mêmes formes orientées au cours de la cuisson et une diminution de la fraction argileuse solide, entraînant un rapprochement analogue et indépendant de la composition à la conductivité thermique intrinsèque de l'air.

La réduction de la contribution solide de produits soumis à une incorporation de matière additive se résume à la fraction gazeuse, sans influence apparente de la composition. Les matières additives engendrent une formation de porosité durant la cuisson des produits, selon la libération des espaces occupés par les particules au sein de la matrice argileuse. Les pores adoptent la morphologie des particules constitutives et occasionnent en accord avec les enseignements obtenues suivant l'établissement du matériau modèle une action distincte sur le caractère isolant des produits selon leurs formes. L'orientation des pores représente en effet pour un flux de chaleur une succession de lames d'air à traverser et ralentie d'autant plus sa propagation. La nature stratifiée de la microstructure se résume à l'anisotropie des produits (γ) ayant été mise au préalable en équation et induit une stricte modulation de la décroissance réduite au paramètre de structure (n).

$$n = b + (c \cdot \gamma) \quad (49)$$

Les matières additives à particules fibreuses entraînent, en laissant au cours de la cuisson place à des pores orientés, une augmentation de l'anisotropie des produits sans altérer pour autant la composition de la matrice argileuse. Les produits soumis à une incorporation de matière à particules fibreuses acquièrent un réseau poreux orienté tout en conservant, au regard des courbes de la figure 5.14, une même contribution solide. L'orientation de la microstructure amplifie en somme l'action de l'air au sein des pores et consent, d'après la mise en équation, une amélioration du caractère isolant des produits à taux moindre de porosité.

Figures 5.14 et 5.15 – Conductivité thermique en fonction de l'anisotropie de produits soumis à une incorporation de 8% en masse de MB_{10} , de FNO et de PB_1 .



Le modèle théorique décrivant la conductivité thermique des produits en fonction de l'anisotropie du réseau poreux se révèle, à la vue des courbes en figure 5.15, en parfaite adéquation avec les conductivités estimées de manière expérimentale. Les produits soumis à une incorporation de 8% en paille à particules fibreuses (PB_1) révèlent un fort caractère isolant, en raison d'un important taux de porosité, tout comme de l'anisotropie de 1,95 amplifiant l'action de l'air au sein des pores. La matière à particules sphériques induit toutefois, à l'image de la farine de noyaux d'olives (FNO) ou plus encore des microbilles (MB_{10}), une réduction de la nature stratifiée et de la décroissance améliorant d'autant moins le caractère isolant.

Les performances mécaniques de produits conventionnels se rapportent à la part en matière argileuse, offrant en raison notamment du frittage une cohésion de la matrice argileuse, et en porosité apparaissant tel un défaut néfaste de matière. Les incorporations de matières additives au sein des mélanges argileux de fabrication entraînent une formation de pores au cours de la cuisson des produits et une diminution de la fraction solide aboutissant en règle générale à une perte en résistance mécanique. La mise en équation de la contrainte à la rupture des produits (σ) se sera résumée en une combinaison des contraintes intrinsèques à la fraction solide (σ_{Solide}) et à l'air au sein des pores (σ_{Air}), pondérées selon le modèle parallèle décrit à l'équation 50, à leurs proportions respectives ($1-B, B$). La contrainte à la rupture intrinsèque à la phase solide dépend des propriétés et des fractions en terre ou en dégraissant au sein des mélanges argileux de fabrication et équivaut, en proportions originelles, à près de 27MPa. Les produits conventionnels en terre cuite ou soumis à une incorporation de matières additives se constituent de pores saturés en air exempt de résistance mécanique et présentent en somme une contrainte à la rupture apparente tenant de l'unique contribution solide.

$$\sigma = (1 - B)\sigma_{Solide} + (B \times \sigma_{Air}) \quad (50)$$

La rupture mécanique des produits s'amorce à partir d'un pore, ou autrement dit d'un défaut de matière au sein de la matrice argileuse, en fonction néanmoins de son diamètre. Les pores étroits survenant tout au long de la cuisson de produits conventionnels montrent en effet une forme de neutralité quant à la contrainte à la rupture, au regard des larges plans de porosité pouvant résulter de la mise en forme. L'incorporation de matières additives, à tailles diverses de particules, induit également au cours de la cuisson des produits une formation d'étroits ou larges pores suscitant, en même proportion, une évolution distincte du diamètre de pore moyen et des propriétés mécaniques. La mise en équation de la contrainte à la rupture des produits exige un ajustement du modèle parallèle au diamètre de pore originel et un caractère modulable en fonction des tailles de pores exogènes. Le modèle physique employé à la mise en équation de la conductivité thermique des produits a donc été préféré à un modèle mécanique traditionnel et restreint bien souvent à la seule influence du taux de porosité sur la contrainte à la rupture.

$$B = \frac{2^m}{2^m - 1} \left(1 - \frac{1}{(1 + \varepsilon)^m} \right) \quad (51)$$

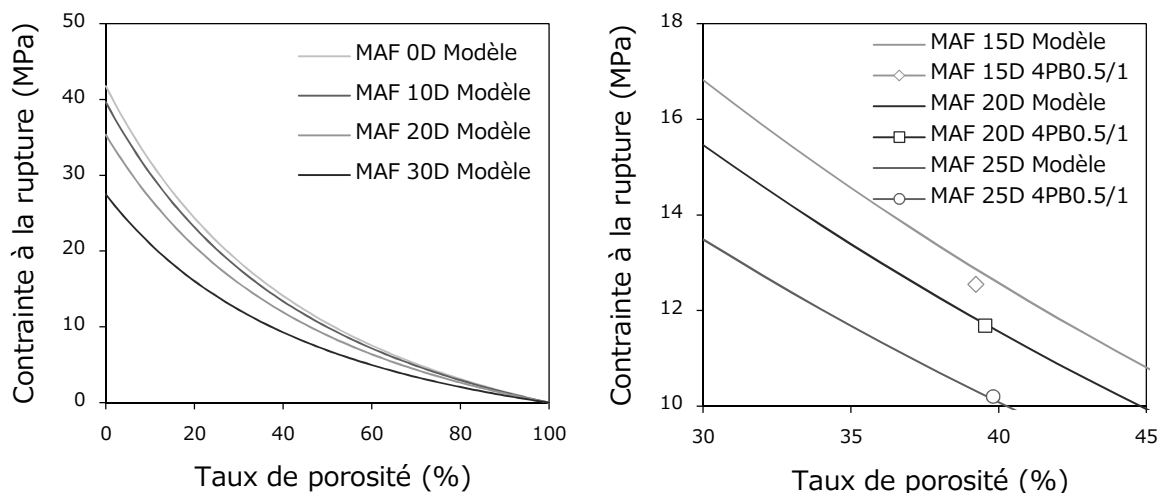
La réduction de la taille des pores atténue leurs actions néfastes sur les propriétés mécaniques des produits et reflète, en quelques sortes, une quantité de porosité inférieure à la fraction réelle (B). Un paramètre de microstructure (m) associé au diamètre de pore moyen a donc été intégré à une décroissance conventionnelle en fonction du taux de porosité (ε) au sein même de la fraction gazeuse, en vue d'ajuster et de moduler l'action des pores selon leurs tailles. La mise en équation de la contrainte à la rupture des produits au moyen des relations proposées en équations 50 et 51 représente un affaiblissement des performances mécaniques à travers une augmentation progressive du taux de porosité, à une variable toutefois près de composition et de microstructure.

Les produits conventionnels en terre cuite tirent leur résistance mécanique de la fraction argileuse suivant une cohésion acquise à la mise en forme et augmentée tout au long du procédé. Les produits soumis à une incorporation de matières additives se plient à un même procédé de fabrication et présentent alors, en raison d'une même composition, une fraction argileuse à même contrainte à la rupture ($\sigma_{\text{Terre Argileuse}}$). L'incorporation de matières additives exige une réduction des teneurs en dégraissant, afin d'éviter un défaut de plasticité des produits, et altère ainsi la contribution solide (σ_{Solide}). Les granulats de quartz atténuent la consistance au cours du façonnage et occasionnent en effet une décohésion à l'interface avec la matrice argileuse au cours du refroidissement. La contribution solide des produits se rapporte dès lors à la contrainte à la rupture de la fraction argileuse avec une régression polynomiale en fonction des teneurs en dégraissant ($\%_{\text{Dégraissant}}$), et de ses défauts apparaissant en première source de fissures, à deux constantes près (d, e).

$$\sigma_{\text{Solide}} = \sigma_{\text{Terre Argileuse}} - d(\%_{\text{Dégraissant}}) - e(\%_{\text{Dégraissant}})^2 \quad (52)$$

La réduction des teneurs en dégraissant équivalentes à 30% du mélange argileux de fabrication diminue la part en larges défauts et entraîne une amélioration de la contribution solide des produits sans altérer pour autant le réseau poreux. Les produits à fraction dégraissante inférieure de seulement 10% présentent alors, au regard des courbes de la figure 5.16, des propriétés mécaniques supérieures à près de 25% à celles de produits conventionnels. L'action des granulats se rattache à la fraction solide et diminue en fonction de la porosité d'une manière analogue et entretenant les améliorations, en raison de pores à morphologies analogues.

Figures 5.16 et 5.17 – Contrainte à la rupture en fonction de la teneur en dégraissant de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de $PB_{0.5/1}$.



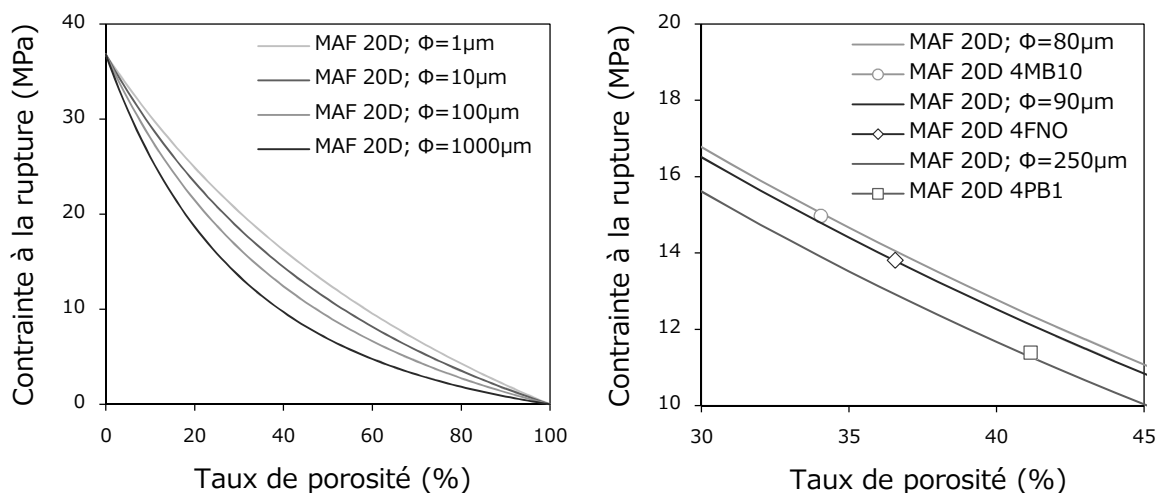
La mise en équation de la contrainte à la rupture des produits selon la teneur en dégraissant se conforme, au regard des courbes de la figure 5.17, à des valeurs estimées de manière expérimentale. La réduction des teneurs en dégraissant à 15, ou même 20% au sein du mélange argileux de fabrication, consent une importante amélioration de la contribution solide des produits, se conservant alors en dépit de la formation en pores exogènes associées à l'incorporation de paille ($PB_{0.5/1}$) et de proportions inférieures en matière argileuse entretenant la résistance mécanique.

La réduction de la contribution solide de produits soumis à une incorporation en matière additive se résumerait, à teneur identique en dégraissant, à la fraction gazeuse. Les matières additives entraînent une augmentation du taux de porosité au cours de la cuisson des produits selon la libération des espaces occupés par les particules. Les pores adoptent ainsi la morphologie des particules constitutives et suscitent, d'après les enseignements du matériau modèle, une action distincte sur les performances mécaniques selon leurs tailles. Les pores étroits entraînent une diminution moyenne des tailles et des actions néfastes de pores endogènes sur les performances mécaniques de produits conventionnels, tandis que des larges pores augmentent les sources originelles en amorces de fissures. La taille des pores se réduit au diamètre de pore moyen (ϕ), ayant été mis au préalable en équation, et amplifie l'action de la porosité ou la décroissance (m) à une constante près (g).

$$m = f \cdot \phi^g \quad (53)$$

Les matières additives à fines particules se décomposent à travers les produits et libèrent à la cuisson des pores étroits sans altérer pour autant la composition de la matrice argileuse. Les produits soumis à une incorporation de matières à fines particules subissent une formation de porosité ou une diminution de la fraction argileuse tout en conservant, au regard des courbes présentées en figure 5.18, une contribution solide analogue. La réduction du diamètre de pore moyen modère l'action néanmoins du défaut de matière et consent, d'après la mise en équation, une diminution moindre des performances mécaniques à même taux de porosité.

Figures 5.18 et 5.19 – Contrainte à la rupture en fonction du diamètre de pore moyen de produits soumis à une incorporation de 4% en MB_{10} , FNO et PB_1 .



Le modèle empirique décrivant la contrainte à la rupture des produits en fonction du diamètre de pore moyen se révèle, au regard des courbes de la figure 5.19, en adéquation avec les valeurs estimées de manière expérimentale. La paille de classe granulométrique supérieure à 1mm (PB_1) induit une formation de pores suscitant, en plus larges défauts et en première source de fissures, un affaiblissement de la contrainte à la rupture des produits. L'incorporation en farine de noyaux d'olives (FNO), ou plus encore en microbilles (MB_{10}), entraîne en revanche une formation de pores étroits réduisant le diamètre original de pore moyen et compensant, à moindre teneur également en dégraissant, la diminution de la fraction argileuse.

5.3. Conclusion partielle

L'établissement d'un matériau modèle à travers une incorporation de microbilles en polymère thermo-plastique a permis d'optimiser, au cours de ce chapitre, les performances usuelles de la terre cuite, tout en ouvrant le champ à grand nombre de résidus. Les fines microbilles en *PMMA* de 10 et 50 μm se dégradent au sein des produits et entraînent, à la manière de résidus agricoles, une formation de pores selon la libération des espaces occupés par les particules, à des températures allant de 200 à 400°C. Les pores adoptent les formes et tailles de particules constitutives et procurent une maîtrise de la microstructure ou des propriétés sans influence de la composition. Ces macropores se soumettent au même mécanisme de diffusion moléculaire et entraînent une même amélioration de la conductivité des produits en réduisant toutefois l'anisotropie et l'action sur le caractère isolant à plus fortes teneurs. Les microbilles de 50, et plus encore de 10 μm , réduisent enfin le diamètre de pore moyen ou les sources en amorces de fissures et améliorent la contrainte à la rupture des produits sans influence apparente de l'anisotropie. L'incorporation des microbilles à granulométries distinctes a permis d'améliorer les performances usuelles à près de 50% et de distinguer avant tout les actions singulières à la taille ou bien à la forme des particules, en facilitant la phase ultime de modélisation.

La mise en équation de la microstructure et des performances usuelles de produits soumis à une incorporation de matière additive a permis d'évaluer, au cours de la seconde partie de ce chapitre, l'impact de chacun des nombreux paramètres et de valider les acquis expérimentaux. Les pores exogènes ou propres à la dégradation de matières additives agissent en effet sur la microstructure originelle des produits selon leur morphologie, analogue à celle des particules constitutives, et en fonction de leur proportion en volume de porosité. La part en porosité exogène se résume à l'espace occupé par la matière additive au sein de la matrice argileuse, à la densité et au gonflement près à l'eau, et représente une simple contribution à l'anisotropie et au diamètre de pore moyen de produits conventionnels. Ces paramètres ont été mis en équation au moyen de modèles parallèles et été employés à la modélisation des propriétés mécaniques et thermiques. La conductivité thermique des produits se rapporte effectivement aux contributions solides et gazeuses avec une influence toutefois de l'anisotropie. La contrainte à la rupture apparaît également relative à la part en matière argileuse et en porosité, selon néanmoins la taille des pores.

La conductivité thermique et la contrainte à la rupture des produits ont ainsi été modélisées au moyen de modèles parallèles à un paramètre près, pour chacun, de microstructure et de composition. La mise en équation permet en outre de valider les acquis expérimentaux suivant une amélioration indéfinie du caractère isolant à travers une augmentation de la teneur en matières additives et d'autant plus forte en cas de particules fibreuses. La contrainte à la rupture des produits s'affaiblit en revanche en fonction du taux d'incorporation, mais révèle une amélioration à près néanmoins de 35% en cas de fines particules associées à une réduction des teneurs en dégraissant. L'incorporation de matières additives et la maîtrise des tailles de pores sépare en dernier lieu les leviers respectifs à l'amélioration des propriétés mécaniques ou thermiques et permet de dépasser le compromis entre la résistance mécanique et le caractère isolant des produits conventionnels en terre cuite.

Conclusion

Les produits conventionnels en terre cuite, arrivant au terme d'un long procédé de fabrication, montrent une forme de compromis entre performances mécaniques et thermiques à la base des matériaux de construction. Les produits acquièrent une microstructure en strates à la mise en forme et subissent au séchage ou bien à la cuisson une formation de pores saturés en air et endiguant la propagation de la chaleur. Le frittage de la matière entraîne une consolidation du matériau selon la formation de ponts entre les particules argileuses, à haute température, et élimine une grande partie des pores les plus étroits. Le compromis entre les performances mécaniques et thermiques se résume en somme à la fraction poreuse, accordant un caractère isolant, au détriment de la fraction argileuse, entretenant la résistance mécanique des produits de terre cuite.

La valorisation de résidus agricoles à travers les produits conventionnels en terre cuite repousse ce compromis en améliorant à la fois les performances thermiques et mécaniques. L'incorporation de matières végétales au sein des mélanges argileux de fabrication entraîne, à des températures allant de 200 à 400°C, une formation de pores s'additionnant à la porosité des produits et persistant tout au long du procédé de fabrication. Les matières végétales se dégradent au sein de la matrice argileuse et procurent, en libérant l'espace occupé par les particules, une maîtrise de la microstructure et des propriétés usuelles à la terre cuite. La matière végétale à fines particules entraîne, en laissant place à des pores étroits, une réduction du diamètre de pore moyen et une amélioration du caractère isolant tout comme de la contrainte à la rupture. Les matières végétales à particules fibreuses s'orientent en revanche en direction d'extrusion et procurent, en formant à la cuisson des pores orientés, une augmentation de l'anisotropie et des capacités de déformation.

Les incorporations supérieures en résidus agricoles entraînent une amplification des influences sur la microstructure et les performances, en atteignant une forme de palier au-delà de 8%. L'optimisation de la microstructure des produits selon la formation de porosité suscite en l'occurrence une augmentation de la résistance mécanique inférieure à la réduction de la contribution argileuse. Les matières à fines particules entraînent, à ces teneurs, une uniformisation du diamètre des pores et une amélioration de 40% des performances mécaniques de produits se vouant à la filtration de liquides ou à la construction d'immeubles. Les matières végétales à particules fibreuses suscitent, en cas d'ajout de 8%, une importante augmentation de l'anisotropie et une amélioration des capacités isolantes ou de déformations de plus de 40% laissant imaginer une production de tuiles assurant un transport de l'énergie solaire ou de briques à grande résistance aux chocs.

La combustion des matières végétales au sein des produits suscite également un apport énergétique au procédé industriel de cuisson montant à 40% du besoin en combustible et compensant un éventuel coût d'achat. L'incorporation de résidus agricoles à travers les produits conventionnels en terre cuite apparaît comme un succès sur un plan à la fois économique, environnemental et technique, en raison de la valorisation matière entraînant une amélioration des performances usuelles et de la valorisation énergétique, accordant une réduction des consommations en gaz ou des émissions en dioxyde de carbone. Les acquis scientifiques ont enfin été transposés avec succès sur une ligne pilote du partenaire industriel à l'occasion d'un ajout de 5% en farine de noyaux d'olives à la composition usuelle de briques.

Ces résidus ajoutés au mélange argileux de fabrication n'ont provoqué, en raison de la substitution au dégraissant, aucun défaut de plasticité et ont pu se dégrader au long de la cuisson des produits sans occasionner, à la vue des clichés en figures 6.1 et 6.2, aucunes altérations de parois ou phénomènes de cœur noir. Les briques ayant été soumises à une incorporation de 5% en farine de noyaux d'olives ont révélé, suite à la cuisson, une masse inférieure de plus de 10% et des performances thermiques supérieures à celles des briques traditionnelles de près de 15%, tout en montrant des performances mécaniques analogues. La réaction de combustion n'a conduit à aucun emballement dans les fours en raison d'un dégagement de chaleur échelonné et transmis à des séchoirs en amont de l'unité de production.

Figures 6.1 et 6.2 – Clichés après l'extrusion et la cuisson de briques soumises à une incorporation de 5% en masse de *FNO* à une échelle industrielle (*TERREAL*).



L'établissement du matériau modèle à l'aide de microbilles en matière plastique a permis une compréhension approfondie des mécanismes et une amélioration à près de 50% des performances usuelles en ouvrant également le champ à grand nombre de résidus. Des composés organiques et contaminés entraîneraient, tels les résidus agricoles, une formation de pores et une maîtrise des propriétés selon la libération des espaces occupés par les particules au sein de la matrice argileuse, assurant en prime une inertisation des métaux lourds. Le modèle de performances a pu révéler encore une action néfaste des granulats sur les performances mécaniques en raison d'un retrait du quartz et de décohésions survenant aux interfaces avec la matrice argileuse. Des résidus inorganiques à moindre retrait tendraient alors à réduire les défauts et à repousser encore, en cas de combinaison à des résidus organiques, le compromis des produits de terre cuite entre propriétés mécaniques ou thermiques.

Annexes

Sommaire

7.1. Traitement des diffractogrammes.....	165
7.2. Quantification par la méthode RIR.....	167
7.3. Couplage expérimental.....	168
7.4. Analyses thermiques.....	169
7.5. Essais mécaniques.....	170
7.6. Incertitudes.....	171

Les composés se retrouvant au sein de la matière argileuse et des produits de terre cuite ont été quantifiés avec la diffraction aux rayons X. La technique requiert un traitement toutefois des diffractogrammes et un étalonnage au préalable en vue de parvenir à la composition exacte. Ces annexes s'attacheront dès lors à détailler au cours d'une première partie toute la série d'ajustements requis à la quantification puis à évaluer la robustesse avec une comparaison à des techniques éprouvées.

Le couplage entre les analyses thermogravimétriques et dilatométriques employé à l'estimation du taux de porosité des produits sera ensuite abordé. Cette troisième partie illustrera la reproductibilité des mesures initiales de perte de masse ou de déformation ainsi que la représentativité des taux de porosité. Ce volet testera en dernier lieu les limites du couplage avec une comparaison des résultats à d'autres valeurs obtenues à l'aide de techniques analytiques aujourd'hui reconnues.

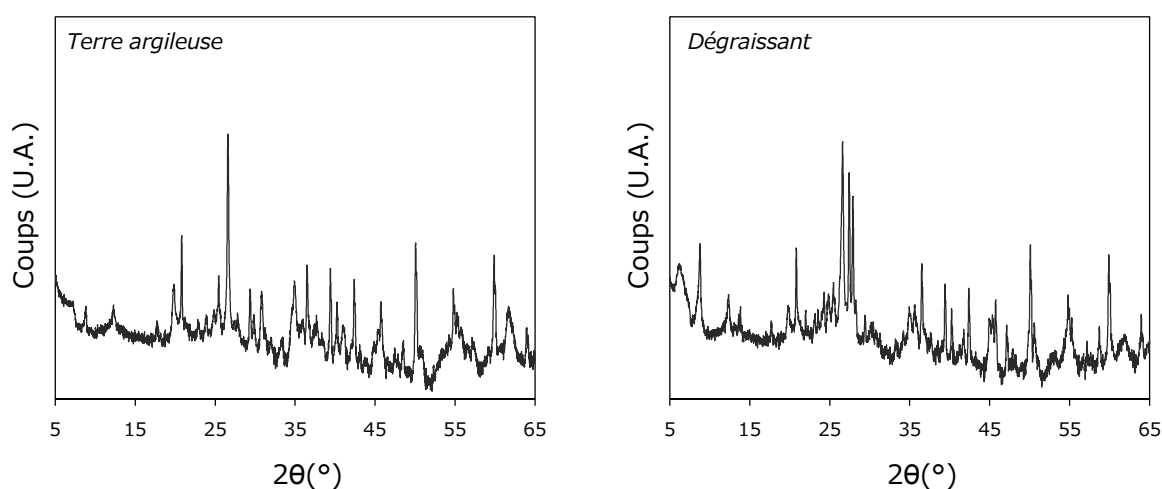
Ces annexes apporteront ensuite un ensemble de précisions sur les instruments de mesures thermiques avec une distinction du disque chaud, employé à l'examen du caractère isolant, et du système flash ayant permis une estimation de l'anisotropie géométrique. Une partie relative aux propriétés mécaniques des produits reviendra également sur les techniques expérimentales employées à l'examen en continu du module de Young ou de la contrainte à la rupture avec des schémas illustratifs et toutes les relations associées à l'analyse vibratoire ou bien à la flexion trois points.

Les résultats de ces performances usuelles s'accompagnaient dans le manuscrit des incertitudes de mesures évaluées à l'aide d'un traitement statistique. Une dernière partie décrira alors les relations employées au calcul ainsi qu'à la réduction de ces erreurs systématiques. Ces annexes indiqueront en somme avant de se clôturer le niveau de confiance à accorder aux résultats présentés tout au long de l'étude.

7.1. Traitement des diffractogrammes

Les diffractogrammes aux rayons X de la terre argileuse et du dégraissant ont été présentés dans le corps du manuscrit avec un traitement en vue de distinguer au mieux les pics de diffraction. Cette opération menée à l'aide du logiciel X-Pert HighScore a pu consister en un ajustement des intensités au bruit de fond et des profils aux raies de diffraction issus des fiches ICDD. Les diffractogrammes de la terre argileuse et du dégraissant, présentés bruts en figures 7.1 et 7.2, permettent de constater toute l'importance de ce traitement pour une identification ainsi que pour une quantification ultérieure des phases cristallines en présence.

Figures 7.1 et 7.2 – Diffractogrammes bruts de la terre et du dégraissant.



Les diffractogrammes de la fraction argileuse extraite de la terre et du dégraissant au moyen d'une attaque acide ont été traités de manière analogue. L'ajustement de l'intensité des pics a permis de corriger, en accord avec les figures 7.3 et 7.4, le bruit de fond due à l'altération des minéraux et de quantifier ultérieurement les composés à partir de pics optimaux. Le traitement a ensuite été réitéré quant aux diffractogrammes bruts en figure 7.5 afin d'observer au mieux les transformations minéralogiques et les recombinaisons d'oxydes au cours de la cuisson des produits.

Figures 7.3 et 7.4 – Diffractogrammes bruts des fractions argileuses.

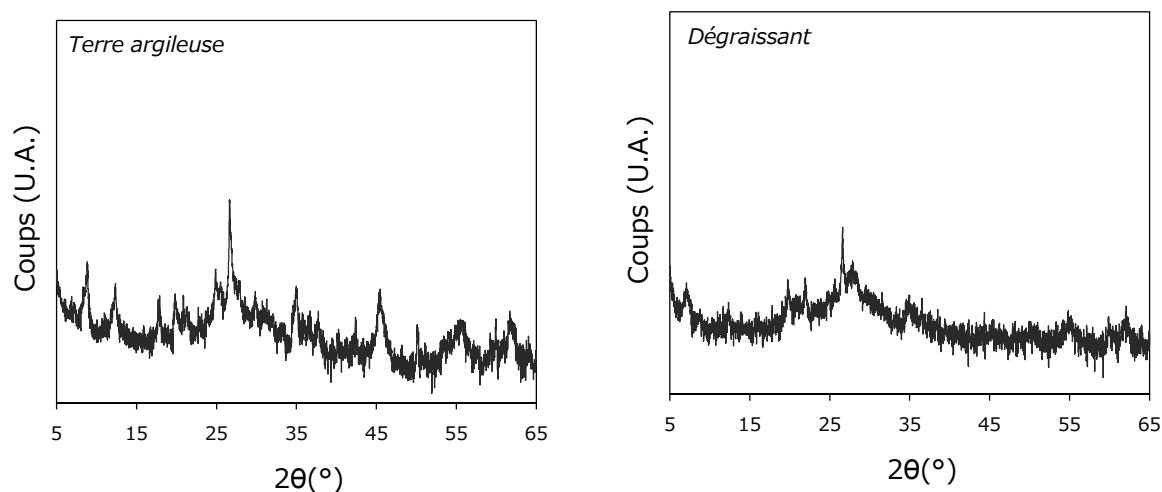
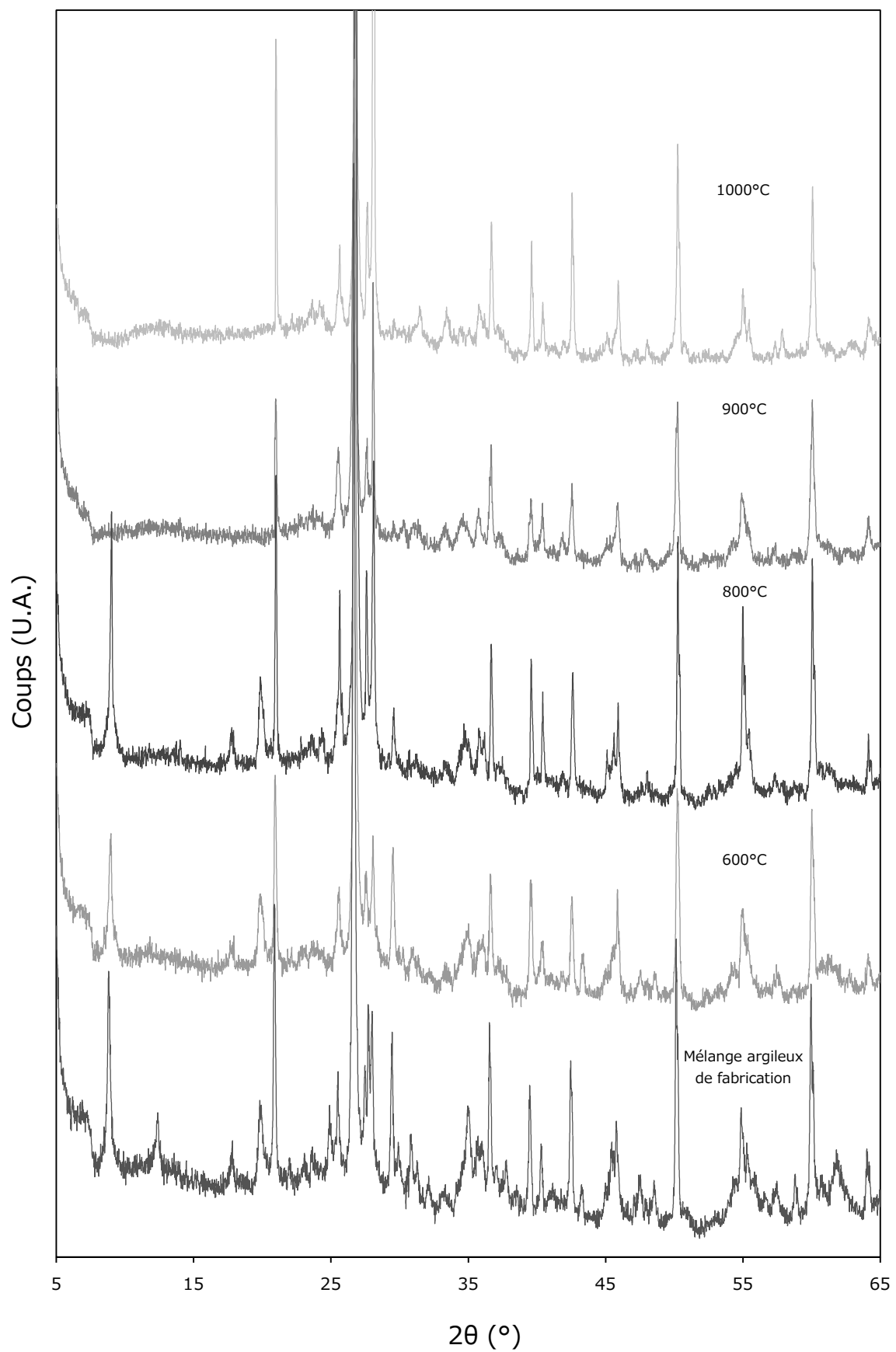


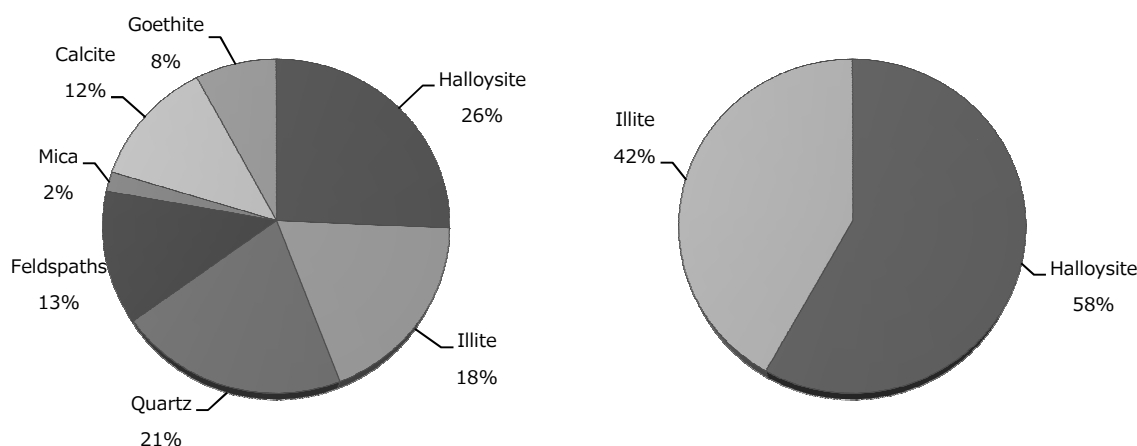
Figure 7.5 – Diffractogrammes bruts du mélange argileux de fabrication et des produits portés à diverses températures.



7.2. Quantification par la méthode RIR

La diffraction aux rayons X a permis d'identifier les phases cristallines et de les quantifier ensuite à l'aide la méthode *RIR* (*Rapport d'Intensité de Référence*). Les échantillons soumis à cette quantification ont d'abord été analysés sous forme de mélanges avec de l'alumine en proportions identiques ($50\%_m$). Le quartz a pu être étalonné en comparant l'intensité de son plus grand pic à celui de la référence et a permis d'étalonner après le reste des composés à partir de l'intensité de leurs plus grands pics. Le diffractogramme de la terre argileuse montre un grand nombre de pics qui pourraient donner lieu à des interférences en intensité. Des quantifications ont donc été réalisées sur la terre et sa seule fraction argileuse, au diffractogramme allégé, avant d'être comparées pour éprouver cette méthode *RIR*.

Figures 7.6 et 7.7 – Quantification des minéraux argileux par application de la méthode RIR aux diffractogrammes de la terre et de la fraction argileuse.



La terre argileuse se compose au regard de la répartition par la méthode *RIR* en figure 2.6 de 26% d'Halloysite et de 18% d'Illite, élevant la quantité de minéraux argileux à 44%. La quantification parmi le diffractogramme surchargé de la terre indique en proportions une teneur de 59% en Halloysite et de 41% en Illite. Ces valeurs s'avèrent analogues à la quantification parmi le diffractogramme allégé de la fraction argileuse en figure 7.7 et valident en outre la méthode pour les argiles.

Tableau 7.1 – Quantification de la calcite par les méthodes *RIR*, *ATG* et *COT*.

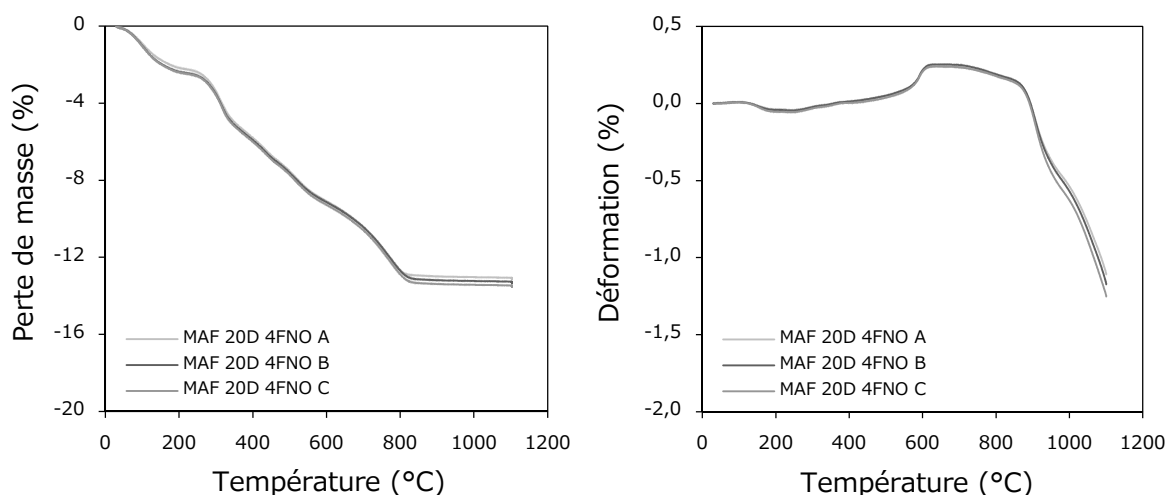
Méthode de quantification	Teneur en calcite (%)
Rapport d'intensité de référence (<i>RIR</i>)	12,00 ± 0,00
Analyse thermogravimétrique (<i>ATG</i>)	11,83 ± 0,33
Carbone organique total (<i>COT</i>)	12,46 ± 0,17

La terre argileuse comporte, à la vue de la valeur obtenue par la méthode *RIR* en tableau 7.1, une teneur en calcite de 12%. Cette valeur issue d'une quantification parmi le diffractogramme surchargé de la terre apparaît en adéquation avec celles provenant de méthodes éprouvées comme les analyses thermogravimétriques ou en carbone organique totale et valide donc la technique quant aux minéraux associés.

7.3. Couplage expérimental

Le taux de porosité des produits a été estimé de manière originale au cours de la cuisson par un couplage expérimental entre les analyses thermogravimétriques et dilatométriques. Cette mise en équation a permis de mettre en évidence un grand nombre de phénomènes malgré une éventuelle dispersion des valeurs associant les incertitudes sur les pertes de masse et sur la déformation. La transposition de la déformation uniaxiale en évolution de volume suppose également une isotropie du matériau quand les produits analysés montraient une importante anisotropie. La représentativité d'un taux de porosité estimé par le couplage a donc été testée à travers la reproductibilité de ses analyses thermogravimétriques et dilatométriques ainsi que par analogie à des valeurs issues de la méthode éprouvée de triple pesée.

Figures 7.8 et 7.9 – Reproductibilité de trois analyses thermogravimétriques et dilatométriques avec des produits soumis à une incorporation de 4% en *FNO*.



Les analyses thermogravimétriques des produits soumis à une incorporation de 4% en farine de noyaux d'olives (*FNO*) apparaissent, au regard des résultats en figure 7.8, comme parfaitement reproductibles avec une même perte de masse égale aux températures usuelles de cuisson à quelques 13%. Les analyses dilatométriques se révèlent également très répétables suivant une même déformation équivalente, en accord avec les courbes de la figure 7.9, à moins de 1% à 940°C. L'évolution de la densité et de la porosité des produits au long de la cuisson relève en grande partie des pertes de masse et écarte en somme la condition d'isotropie du couplage.

Tableau 7.2 – Porosité des produits estimée par le couplage et la triple pesée.

Méthode employée	Porosité totale (%)
Couplage expérimental	34,80 ± 0,38
Triple pesée (Perméabilité)	34,77 ± 0,09

Le taux de porosité totale estimé à l'aide du couplage expérimental apparaît, à la vue des valeurs en tableau 7.2, comme analogue à celui obtenu avec une méthode éprouvée de triple pesée. La reproductibilité des mesures et la faible déformation procurent une valeur et une incertitude optimale en validant ainsi la méthode.

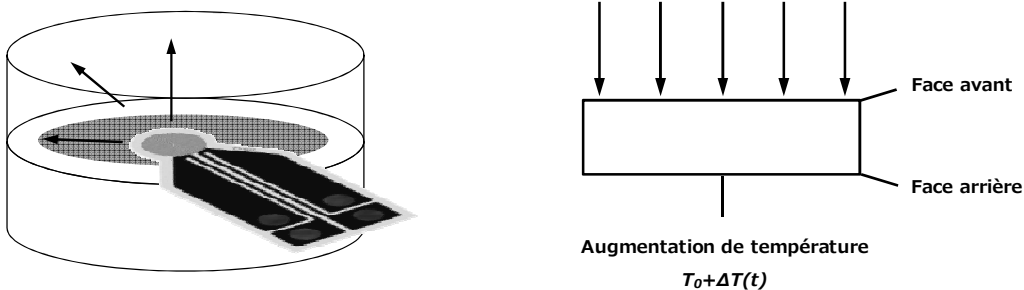
7.4. Analyses thermiques

Les propriétés thermiques des produits ont été mesurées au long de cette étude à l'aide d'un disque chaud. La technique consiste à délivrer une quantité déterminée de chaleur afin d'imposer à l'aide d'une sonde une augmentation de température à l'échantillon. La réponse thermique du solide est acquise en fonction du temps et procure ensuite au moyen d'algorithmes une estimation de propriétés telles que la conductivité, la diffusivité et la capacité thermique. La conductivité thermique (λ) employée à la représentation du caractère isolant a été déterminée à l'aide de la formule en équation 54 avec une connaissance du rayon de la sonde (η) et de la puissance délivrée (P) ainsi que de la pente à l'origine de la réponse ($\Delta T/\Delta t$).

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{P}{\pi^{3/2} \cdot \eta \cdot \lambda} \quad (54)$$

La sonde entourée de l'échantillon en forme de doublons envoies, en accord avec la représentation proposée à la figure 7.10, une quantité de chaleur à l'ensemble du volume et indépendamment à l'orientation de la microstructure des produits. Les valeurs de conductivité thermique indiquées dans le manuscrit reflètent autrement dit le caractère isolant moyen et justifient parfaitement l'usage du disque chaud.

Figures 7.10 et 7.11 – Représentation des dispositifs d'analyses thermiques du disque chaud et du système flash utilisés sur les produits après la cuisson.



Les produits ont aussi été soumis à des mesures de diffusivité thermique à l'aide d'un dispositif flash. La méthode consiste à soumettre un flux de chaleur en face avant de l'échantillon puis à acquérir une évolution temporelle de température en face arrière. Les thermogrammes à disposition permettent de relever le temps de diffusion de la chaleur ($t_{1/2}$) à travers l'épaisseur connue de l'échantillon (e) puis d'estimer à l'aide enfin de la formule de l'équation 55 une valeur de diffusivité thermique (D) dans une seule et unique direction de propagation.

$$D = \frac{0,1388 \cdot e^2}{t_{1/2}} \quad (55)$$

Les diffusivités thermiques ont été mesurées sur des échantillons prélevés en sens transversal et longitudinal à la direction d'extrusion des produits puis soumises à comparaison. Ce rapport entre les propriétés a permis d'estimer l'anisotropie et de quantifier en dernier lieu l'orientation de la microstructure et du réseau poreux.

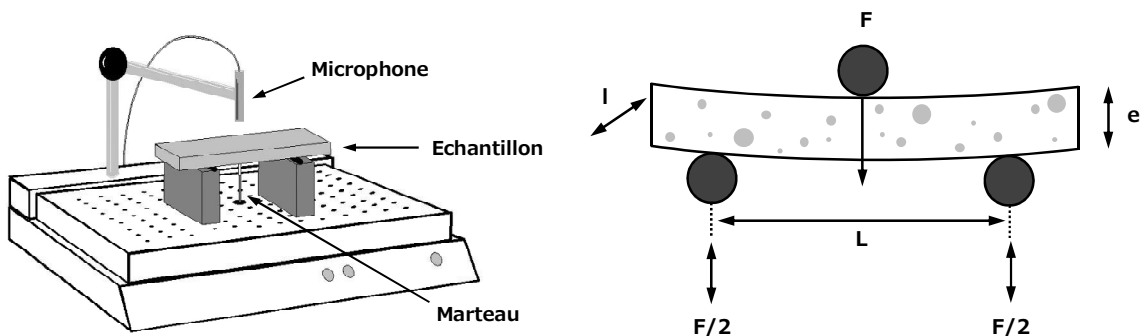
7.5. Essais mécaniques

Les propriétés mécaniques des produits ont pu être estimées de manière continue durant un premier cycle thermique au moyen d'analyses vibratoires. La technique consiste à imposer une excitation vibratoire avec un marteau à une éprouvette en flexion. Le signal temporel émis par l'éprouvette en résonance est acquis, comme illustré à la figure 7.12, avec un microphone et discrétisé en spectre de fréquence à travers un filtre. Cette transformée de Fourier permet ainsi de relever la fréquence fondamentale de résonance (f_f) pour remonter avec la relation en équation 56 et par une connaissance de la masse (m), de la longueur (L), de la largeur (l) ainsi que de l'épaisseur de l'éprouvette (e) à son module d'élasticité en flexion (E).

$$E = 0,9465 \cdot \left(\frac{m \cdot f_f^2}{e} \right) \cdot \left(\frac{L}{l^3} \right) \cdot c_T \quad (56)$$

L'introduction du système expérimental au sein d'un four permet de déterminer la fréquence fondamentale de résonance à diverses températures et procure alors, en appliquant un coefficient de correction (c_T), une évolution continue du module de Young au cours du cycle de cuisson. Les résultats de ces analyses vibratoires ont pu révéler un grand nombre de mécanismes se déroulant au cours de la cuisson ou du refroidissement des produits. Les valeurs indiquées se sont toutefois révélées supérieures aux prévisions en raison du caractère non destructif de cet essai.

Figures 7.12 et 7.13 – Représentation des analyses vibratoires et des essais de flexion utilisés sur les produits au cours du cycle thermique ou après la cuisson.



Les propriétés mécaniques ont aussi été estimées à l'aide d'essais de flexion trois points se rapprochant, en raison d'un caractère destructif et de la combinaison des modes de sollicitations, aux tests de compression appliqués à des pièces comme les briques. Les conditions opératoires ayant été évoquées dans le corps du manuscrit ont été adaptés aux dimensions des éprouvettes à partir de normes sur d'autres matériaux. Les éprouvettes étaient, à l'image de la représentation proposée à la figure 7.13, en appui sur des rouleaux de 5mm de diamètre et espacés de 4cm. La charge a été appliquée sur la face supérieure des éprouvettes, à travers un même rouleau de 5mm de diamètre, jusqu'à la rupture. L'examen des courbes de charge en fonction de la flèche a permis d'estimer la contrainte à la rupture ainsi que le module de Young des produits et de comparer enfin les valeurs à celles ayant été obtenues au moyen des analyses vibratoires à caractère non destructif.

7.6. Incertitudes

Les résultats de mesures indiqués sous la forme de valeurs étaient accompagnés à travers le manuscrit de leurs incertitudes respectives. Cet écart entre les différents résultats de mesures identiques a été évalué à l'aide d'un traitement statistique et permet de montrer la reproductibilité des mesures ainsi que la représentativité des résultats. Les incertitudes standards de type A font intervenir, en accord avec la formule de l'équation 57, un paramètre de dispersion équivalent à l'écart-type des N mesures de la grandeur X (σ_X) et un paramètre de confiance se résumant en un coefficient de correction (k). Ce coefficient a été extrait de la table de Student et fixé à 2, quant à l'ensemble des incertitudes du manuscrit, en vue de proposer un intervalle incluant les prochains résultats de mesure avec une probabilité de 95%.

$$u_X = k \frac{\sigma_X}{\sqrt{N}} \quad (57)$$

L'incertitude de valeurs issues de calculs entre les résultats de diverses techniques expérimentales intègre à la manière des taux de porosité et du couplage entre les analyses thermogravimétriques et dilatométriques toutes les erreurs initiales. Une valeur X obtenue par la somme ou la différence des valeurs Y et Z montrerait à la manière en effet de la formule de l'équation 58 une incertitude égale à la racine carrée des incertitudes particulières de mesures élevées au carré.

$$u_X = \sqrt{u_Y^2 + u_Z^2} \quad (58)$$

L'incertitude d'une valeur X issue du produit ou du quotient des valeurs Y et Z reflète encore une combinaison des incertitudes particulières de mesures avec une considération néanmoins pour les valeurs nominales. La prise en compte intervient en accord avec la formule de l'équation 59 au moyen d'une simple pondération des incertitudes standards par les mesures de Y et Z ainsi que le calcul de X .

$$\frac{u_X}{X} = \sqrt{\left(\frac{u_Y}{Y}\right)^2 + \left(\frac{u_Z}{Z}\right)^2} \quad (59)$$

Les combinaisons de valeurs impliquent une accumulation d'incertitudes quant au résultat indiqué et réduisent en d'autres termes sa représentativité. Le nombre de mesures effectuées a donc été adapté à chacune des techniques expérimentales et arrêté en fonction des incertitudes à atteindre. Les mesures ont en règle générale été répétées de 3 à 5 fois au cours du manuscrit afin de proposer un intervalle de confiance inférieur à 5% de la valeur indiquée avec une probabilité de 95%.

Références

- [1] Braudel F., La dynamique du capitalisme, Paris, Arthaud, 1985.
- [2] Juhel P., Histoire du pétrole, Vuibert, 2011.
- [3] Malleuvre A., L'histoire de l'énergie nucléaire en France de 1895 à nos jours, ARCEA Diffusion, 2006.
- [4] La réglementation thermique de 1974 à aujourd'hui, Actu-Environnement, 52, 797-809, 2011.
- [5] Höök M., Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change – A review, Energy policy, 52, 797-809, 2013.
- [6] Le protocole de Kyoto, United Nations Framework Convention on Climate Change, 1997.
- [7] Programme National de Lutte contre le Changement Climatique, Mission Interministérielle de l'Effet de Serre, 1999.
- [8] Panorama énergies-climat, Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie, 2013.
- [9] Rapport Energie France, ENERDATA, 2014.
- [10] Réflexion Bâtiment Responsable 2020-2050, Rapport RBR2020, 2013.
- [11] Baize D., Guide des analyses en pédologie, INRA Editions, 2000.
- [12] Velde B., Meunier A., The origin of clay minerals in soils and weathered rocks, Springer, 2008.
- [13] Grim R.E., Clay mineralogy, Mc Graw-Hill, 1953.
- [14] Murray H., Applied clay mineralogy, Elsevier Science, 2007.
- [15] Grim R.E., Applied Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill, 1962.
- [16] Brindley G.W., Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society, 1980.

- [17] Salles F., Hydratation des argiles gonflantes, Laboratoire de modélisation des transferts dans l'environnement, 2006.
- [18] Klein C., Manual of mineralogy, John Wiley and Sons, 1985.
- [19] MacEwan D.M.C., Ruiz-Amil A.A., Interstratified clay minerals, Soil components, 1975.
- [20] Jouenne C.A., Traité de céramiques et matériaux minéraux, Septima, 2001.
- [21] Mackenzie R.C., The differential thermal investigation of clays, Mineralogical Society, 1957.
- [22] Carty W.M., Senapati U., Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behaviour, Journal of the American Ceramic Society, 81, 3-20, 1998.
- [23] Bellotto M., Gualtieri A., Artioli G., Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part 1: kaolinite dehydroxylation, Physics and chemistry of minerals, 207-214, 1995.
- [24] Grim R.E., DTA curves of clay mineral mixtures, American Mineralogy, 32, 493-501, 1947.
- [25] Sonupralak B., Sarikaya M., Aksay I.A., Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite to mullite reaction series, Journal of the American Ceramic Society, 70, 837,842, 1987.
- [26] Gualtieri A., Bellotto M., Artioli G., Clark S., Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part 2: mullite formation, Physics and chemistry of minerals, 215-222, 1995.
- [27] Brindley G.W., Nakahira M., The kaolinite-mullite reaction series, Journal of the American Ceramic Society, 42, 314-318, 1959.
- [28] Perry, Microstructural evolution in alumina porcelain, Nex-York state college of ceramics, 1997.
- [29] Mattyasovsky L., Mechanical strength of porcelain, Journal of the American Ceramic Society, 74, 2367-2373, 1991.
- [30] Grim R.E., Bradley W.F., Rehydration and dehydration of the clay minerals, Journal of the American Ceramic Society, 33, 50, 1948.
- [31] Gualtieri A.F., Ferrari S., Kinetics of illite dehydroxylation, Physics and Chemistry Minerals, 33, 490-501, 2006.

- [32] Drits V.A., Besson G., Muller F., An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2 :1 layer silicates, *Clays and Clay Minerals*, 43, 718-731, 1995.
- [33] Muller F., Drits V.A., Plancon A., Robert J.L., Structural transformation of 2 :1 dioctahedral layer silicates during dehydroxylation rehydroxylation reactions, *Clays and Clay minerals*, 48, 572-585, 2000.
- [34] Murad E., *Clays and clay minerals: the firing process*, Hyperfine interactions, 117, 337-356, 1998.
- [35] Rowland R.A., Differential thermal analysis of clays and carbonates, *Clays and Clay Minerals*, 1, 151, 1952.
- [36] Wattanasiriwech D., Wattanasiriwech S., Fluxing action of illite and microcline in a triaxial porcelain body, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 1371-1376, 2011.
- [37] Earnest C.M., Thermal analysis of selected illite and smectite clay minerals. Part 1: illite clay specimens, *Clay Minerals*, 270-286, 1991.
- [38] Earnest C.M., Thermal analysis of selected illite and smectite clay minerals. Part II. Smectite clay specimens, *Clay Minerals*, 288-312, 1991.
- [39] Bala P., Samantaray B., Srivastava S., Dehydration transformation in Ca-montmorillonite, *Bulletin of Materials Science*, 23, 61-67, 2000.
- [40] Brown I., Mackenzie K., Meinhold R.H., The thermal reactions of muscovite studied by high-resolution solid-state ^{29}Si and ^{27}Al NMR, *Journal of materials science*, 22, 3265-3275, 1987.
- [41] Grim R.E., Bradley W.F., Effect of heat on illite and montmorillonite, *Journal of the American Ceramic Society*, 23, 242-248, 1940.
- [42] Balek V., Beneš M., Málek Z., Matuschek G., Kettrup A., Yariv S., Emanation thermal analysis study of Na-montmorillonite and montmorillonite saturated with various cations, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 83, 617-623, 2006.
- [43] Lucas J., Trauth N., Study of high temperature behavior of montmorillonite, *Service de la Cartographie Géologique de l'Alsace Lorraine*, 18, 1965.
- [44] Zhan W., Guggenheim S., The dehydroxylation of chlorite and the formation of topotactic product phases, *Clays and clay minerals*, 43, 622-629, 1995.
- [45] Martin R.T., Reference chlorite characterization for chlorite identification in soil clays, *Review Literature and Arts Of The Americas*, 1954.

- [46] Bai T.B., Guggenheim S., Wang S.J., Metastable phase relations in the chlorite-H₂O system, *American Mineralogist*, 78, 1208-1216, 1993.
- [47] Kreimeyer R., Some notes on the firing color of clay bricks, *Applied clay science*, 2, 175-183, 1987.
- [48] Fraser H., *Ceramic Faults and their remedies*, A&C Black, 1986.
- [49] Reser M.K., E.M. Levin, *Phase diagrams for ceramists*, American Ceramic Society, 1964.
- [50] Mackenzie R.C., *Differential thermal analysis*, Academic Pr, 1970.
- [51] Vojsic S., *Tile and Brick International*, 2002.
- [52] Peters T., Iberg R., Mineralogical changes during firing of calcium-rich clay bricks, *Ceramics Bulletin*, 57, 503-509, 1978.
- [53] Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Cazalla O., De La Torre M., Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing, *European Journal of Mineralogy*, 13, 621-634, 2001.
- [54] Kornmann M., *Matériaux de terre cuite – Matières de base et fabrication*, Techniques de l'ingénieur, 2009.
- [55] Norme française, NF P94-051, Détermination des limites d'Atterberg, 1993.
- [56] Lade P.V., Liggio C.D., Yamamuro J.A., Effects of non-plastic fines on minimum and maximum void ratio of sand, *Geotechnical testing journal*, 21, 336-347, 1998.
- [57] Reiffsteck P., Nguyen Pham P., Arbaut J., Influence de la répartition granulométrique sur le comportement mécanique d'un sol, *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, 268-269, 2007.
- [58] Aungatichart P., Wada S., Correlation between Bigot and Ratzenberger drying sensistivity indices of red clay from Ratchaburi province, *Applied Clay Science*, 43, 182-185, 2009.
- [59] Searle A.B., Grimshaw R.W., Ernest Benn, 1959.
- [60] Kornmann M., *Matériaux de construction en terre cuite – Fabrication et propriétés*, Editions Septima, 2005.
- [61] Junge K., Energy demand for the production of bricks and tiles, *Ziegelindustrie*, 4, 16-24, 2002.

- [62] Lee W.E., Rainforth W.M., Ceramic microstructures – property control by processing, Chapman & Hall, 1994.
- [63] Schmidt-Reinholz C., Schmidt H., Suitability tests on raw materials, heavy clay bodies and structural ceramic products, *Interbrick*, 1, 38-42, 1985.
- [64] Sigg J., Les produits de terre cuite, Editions Septima, 1991.
- [65] Thevenot F., Céramiques composites à particules, cas du frittage réaction, Editions Septima, 1992.
- [66] Haussonne J.M., Traité des matériaux – 16. Céramiques et verres, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.
- [67] Randolph A.D., Larson M.A., Theory of particulate processes, Academic press, 1988.
- [68] Bernache-Assollant D., Chimie physique du frittage, Editions Hermes, 1993.
- [69] Yan M.F., Microstructural control in the processing of electronic ceramics, *Materials Science and Engineering*, 48, 53-72, 1981.
- [70] Kuczynski G.C., The mechanism of densification during sintering of metallic particles, *Acta Metallurgica*, 4, 58-61, 1956.
- [71] François H., De la rupture des matériaux à comportement fragile, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2010.
- [72] ENS Cachan, Le modèle de Weibull: un critère de rupture probabiliste, Sciences de l'ingénieur, 2008.
- [73] Kim H.S., Guifang T., Kim J.K., Clayware mechanical properties porosity dependent, *Ceramic Bulletin*, 20-25, 2002.
- [74] Norme française, NF 771-1, Spécification pour éléments de maçonnerie – Partie 1: briques de terre cuite.
- [75] Russell H.W., Principles of heat flow in porous insulators, *Journal of the American Ceramic Society*, 18, 1-5, 1935.
- [76] Krishna R., A unified approach to the modeling of intraparticle diffusion in adsorption processes, *Gas Separation & Purification*, 7, 91-104, 1993.
- [77] Everett D.H., Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 31, 577-638, 2009.

- [78] Zschiegner S., Russ S., Bunde A., Karger J., Pore opening effects and transport diffusion in the Knudsen regime in comparison to self (or tracer) diffusion, *EPL*, 78, 1-5, 2007.
- [79] Karger J., Ruthven D.M., *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, Wiley & Sons, 1992.
- [80] Gibbs J.W., On the equilibrium of heterogeneous substances, *Transactions of the Connecticut Academy of Art and Science*, 108-248 et 343-524, 1878.
- [81] Horat K., Simmons G., Thermal conductivity of rock-forming minerals, *Earth and Planetary Science Letters*, 6, 359-368, 1969.
- [82] Matiasovsky M., Koronthalyova O., Analysis and modeling of effective thermal conductivity of dry porous building materials, *Proceedings of 8th symposium on building physics in the Nordic countries*, 285-291, 2008.
- [83] Massachusetts Institute of Technology, *Thermal resistance circuits*, Thermodynamics, 2008.
- [84] Bal H., Jannot Y., Gaye S., Demeurie F., Measurement and modelisation of the thermal conductivity of a wet composite porous medium, Laterite based bricks with millet waste additive, *Construction and Building Materials*, 41, 586-593, 2013.
- [85] Qiao J.H., Bolot R., Liao H.L., Coddet C., Knudsen effect on the estimation of the effective thermal conductivity of thermal barrier coatings, *Journal of Thermal Spray echnology*, 22, 175-182, 2013.
- [86] Filali M., Conductivité thermique apparente des milieux granulaires soumis à des contraintes mécaniques : modélisation et mesures, *Ecole des Mines d'Albi*, 2006.
- [87] Norme française, NF 1745, Méthodes pour la détermination des propriétés thermiques, *Maçonnerie et éléments de maçonnerie*.
- [88] Naitali B., *Elaboration , caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective*, Université de Limoges, 2005.
- [89] Ruthven D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, Wiley-Blackwell, 1984
- [90] Mallidi S.R., Application of mercury intrusion porosimetry on clay bricks to assess freeze-thaw durability - A bibliography with abstracts, *Construction and Building Materials*, 10, 461-465, 1996.

- [91] Dondi M., Marsigli M., Fabbri B., Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review, *Tile and Brick International*, 13, 218-225, 1997.
- [92] Damien A., *La biomasse énergie*, Dunod, 2013.
- [93] Triboulot P., Trouy-Triboulot M.C., *Matériau bois – Structure et caractéristiques*, Techniques de l'ingénieur, 2012.
- [94] Laboratoire de matériaux de construction, *Le bois dans l'eau*, EPFL, 2010.
- [95] Monteiro S.N., Alexandre J., Margem J.I., Sanchez R., Vieira C.M.F., Incorporation of sludge from water treatment plant into red ceramic, *Construction and building materials*, 22, 1281-1287, 2008.
- [96] Isenhour C.T., Sawdust addition to a shale body, *American Ceramic Society Bulletin*, 58, 1197-1198, 1979.
- [97] Zani A., Utilizio diretto e/o indiretto di combustibili non convenzionali nel processo di cottura dei laterizi, *Seminario generale delle unita operative*, 1986.
- [98] Samara M., Valorisation des sédiments fluviaux pollués après inertage dans la brique cuite, *Ecole Centrale de Lille*, 2007.
- [99] Mesaros R., Use of sludge from the municipal sewage system for brickmaking. New life for an obsolescent brickworks, *Ziegelindustrie International*, 5, 251-254, 1989.
- [100] Murray M.J., Liversidge R.M., The use of cubic shaped sawdust in heavy clay products, *Ceramurgia International*, 4, 119-124, 1978.
- [101] Warnatz J., Maas U., Dibble R.W., *Combustion: physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*, Springer Editions, 2010.
- [102] Kohler A., Use of industrial wastes with combustible components in the brick and tile industry, *Ziegelindustrie International*, 9, 441-445, 1988.
- [103] Zani A., Tenaglia A., Panigada A., Re-use of papermaking sludge in brick production, *Ziegelindustrie International*, 12, 682-690, 1990.
- [104] Phonphuak N., Effects of additive on the physical and thermal conductivity of fired clay bricks, *Journal of Chemical Science and Technology*, 2, 95-99, 2013.
- [105] Munoz Velasco P., Morales Ortiz M.P., Mendivil Giro M.A., Munoz Velasco L., Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review, *Construction and Building Materials*, 63, 97-107, 2014.

- [106] Décret 2014-1156, Acquisition et utilisation des points acquis au titre du compte personnel et prévention de la pénibilité, 2014.
- [107] Pérez-Villarejo L., Eliche-Quesada D., Iglesias-Godino J., Martínez-García C., Corpas-Iglesias A., Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks, *Journal of Environment Management*, 1-6, 2010.
- [108] Fernandez-Pereira C., De La Casa J.A., Gomez-Barea A., Arroyo F., Leiva C., Luna Y., Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing, *Fuel*, 90, 220-232, 2011.
- [109] Kadir A.A., Mohajerani A., Recycling cigarette butts in lightweight fired clay bricks, *Construction Materials*, 164, 219-229, 2011.
- [110] Okongwu D.A., Effects of additives on the burnt properties of clay brick, *American Ceramic Society Bulletin*, 67, 1409-1411, 1988.
- [111] Segadaes A.M., Carvalho M.A., Acchar W., Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products, *Applied clay science*, 30, 42-52, 2005.
- [112] Kara M., Emrullahoglu O., The utilization of red mud as a construction material, *Tile and Brick International*, 11, 185-187, 1995.
- [113] Sadik C., El Amrani I., Albizane A., Recent advances in silica-alumina refractory: A review, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2, 83-96, 2014.
- [114] Demir I., Orhan M., Reuse of waste bricks in the production line, *Building and Environment*, 38, 1451-1455, 2003.
- [115] Lingling X., Wei G., Tao W., Nanru Y., Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio, *Construction and building materials*, 19, 243-247, 2005.
- [116] Sikalidis C., Zaspalis V., Utilization of Mn-Fe solid wastes from electrolytic MnO₂ production in the manufacture of ceramic building products, *Construction and Building Materials*, 21, 1061-1068, 2007.
- [117] Vieira C.M.F., Souza E.T.A., Monteiro S.N., Influence of grog addition on a clay body used in red ceramic products, *Industrial ceramics*, 24, 85-89, 2004.
- [118] Vieira C.M.F., Monteiro S.N., Incorporation of solid wastes in red ceramics - An updated review, *Revista Matéria*, 14, 881-905, 2009.
- [119] Low N.M.P., Fazio P., Guite P., Development of light-weight insulating clay products from the clay-sawdust-glass system, *Ceramics International*, 10, 59-65, 1984.

- [120] Baillez S., Nzihou A., The kinetics of surface area reduction during isothermal sintering of hydroxyapatite adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 98, 141-152, 2004.
- [121] Norme française, NF P 94-410-3, Essais pour déterminer les propriétés physiques des roches, Partie 3: Détermination de la porosité, 2001.
- [122] Norme ASTM D790-10, Propriétés en flexion des plastiques renforcés ou non renforcés et des matériaux d'isolation.
- [123] Sugarawa A., Yoshizawa Y., An investigation on the thermal conductivity of porous materials and its application to porous rock, 1961.

Nomenclature

Composition des produits

D : dégraissant

TA : terre argileuse

MAF : mélange argileux de fabrication

PRODUITS : plaquettes de 180x80x18mm³

MV : matières végétales ou résidus agricoles

PB₁ : paille de blé de granulométrie supérieure à 1mm

PB_{0,5/1} : paille de blé de granulométrie comprise entre 0,5 et 1mm

PB_{0,5} : paille de blé de granulométrie inférieure à 0,5mm

PB_{MIC} : paille de blé de granulométrie micrométrique

FNO : farine de noyaux d'olives

FBL : farine de blé

MB : microbilles

Microstructure des produits

ε : taux de porosité (%)

ρ : densité apparente (g.cm⁻³)

ρ_{th} : densité théorique (g.cm⁻³)

ϕ : diamètre de pore moyen (μm)

γ : anisotropie de la microstructure (S.U.)

1-A, *1-B* : fractions solides (%)

A, *B* : fractions poreuses (%)

Performances usuelles des produits

λ : conductivité thermique (W/m.K)

D : diffusivité thermique (mm²/s)

C_p : capacité de chaleur (kJ/kg.K)

σ : contrainte à la rupture (MPa)

E : module de Young (GPa)

Table des figures

1.1	Couche tétraédrique (<i>T</i>) du réseau cristallin des minéraux argileux	16
1.2	Couche octaédrique (<i>O</i>) du réseau cristallin des minéraux argileux	16
1.3	Agencement d'un feuillet de la famille des kaolinites.....	18
1.4	Agencement d'un feuillet de la famille des illites	18
1.5	Agencement d'un feuillet de la famille des smectites	19
1.6	Agencement d'un feuillet de la famille des chlorites	19
1.7	Différents modes d'inter-stratification des minéraux argileux.....	20
1.8	Analyse thermique des minéraux de la famille des kaolinites	22
1.9	Analyse thermique des minéraux de la famille des illites.....	24
1.10	Analyse thermique des minéraux de la famille des smectites.....	24
1.11	Diagramme de composition en fonction des oxydes d'une terre argileuse....	26
1.12	Transformations minéralogiques à la température d'une terre argileuse.....	26
1.13	Procédé de fabrication industriel des produits de terre cuite.....	28
1.14	Etat physique d'un mélange de fabrication selon la teneur en eau.....	29
1.15	Consistance d'un produit selon la dimension des grains	30
1.16	Courbe de retrait au cours du séchage des produits	31
1.17	Influence du dégraissant au cours du séchage des produits.....	31
1.18	Représentation schématique d'un four tunnel.....	32
1.19	Courbes de dilatation-retrait en fonction de la teneur en carbonates de calcium	33
1.20	Evolution de la porosité au cours de la cuisson.....	33
1.21	Mécanisme simplifié du frittage de la matière.....	34

1.22	Etapes successives du processus de frittage.....	35
1.23	Influence du frittage quant à la microstructure des produits.....	35
1.24	Contrainte à la rupture en fonction du taux de porosité	37
1.25	Mécanisme de diffusion au sein de la porosité selon le diamètre des pores.....	38
1.26	Conductivité thermique en fonction du taux de porosité.....	40
1.27	Modèles de conductivité thermique en parallèle et en série	41
1.28	Evolution de la conductivité thermique en fonction du taux de porosité et selon sa disposition au sein de la matrice argileuse solide.....	42
1.29	Absorption d'eau en fonction de l'humidité relative pour divers matériaux de construction.....	43
1.30	Evolution de l'absorption en eau des produits en fonction de la teneur en résidus organiques.....	46
1.31	Evolution de la contrainte à la rupture des produits en fonction de la teneur en résidus organiques.....	46
1.32	Absorption en eau et contrainte à la rupture de produits de terre cuite en fonction de la teneur en chamotte.....	49
1.33	Contrainte à la rupture de produits de terre cuite en fonction de la teneur en verre.....	49
2.1	Diffractogramme de la terre argileuse	54
2.2	Diffractogramme du dégraissant.....	54
2.3	Diffractogramme de la fraction argileuse de la terre	55
2.4	Diffractogramme de la fraction argileuse du dégraissant	55
2.5	Répartition des composés cristallins au sein de la terre argileuse.....	56
2.6	Répartition des composés cristallins au sein du dégraissant	56
2.7	Analyse thermique différentielle de la terre et du dégraissant	57
2.8	Analyse thermogravimétrique de la terre et du dégraissant.....	57
2.9	Distribution granulométrique des matières argileuses.....	59
2.10	Clichés <i>MEB</i> de constituants de la terre argileuse.....	61

2.11	Clichés <i>MEB</i> de constituants du dégraissant	61
2.12	Isothermes de sorption/désorption des matières argileuses	62
2.13	Analyse thermique différentielle de la farine de blé (<i>FBL</i>) et de la farine de noyaux d'olives (<i>FNO</i>)	67
2.14	Analyse thermogravimétrique de la farine de blé (<i>FBL</i>) et de la farine de noyaux d'olives (<i>FNO</i>)	67
2.15	Analyse thermique différentielle des différentes classes granulométriques de la paille de blé (<i>PB</i>)	68
2.16	Analyse thermogravimétrique des différentes classes granulométriques de la paille de blé (<i>PB</i>)	68
2.17	Distribution granulométrique en nombre des différentes classes granulométriques de la paille de blé (<i>PB</i>)	71
2.18	Distribution granulométrique en volume des différentes classes granulométriques de la paille de blé (<i>PB</i>)	71
2.19	Cliché en microscopie optique des particules de paille de classes granulométriques supérieures à 1mm (<i>PB_I</i>)	72
2.20	Cliché en microscopie optique des particules de paille de classes granulométriques inférieures à 0,5mm (<i>PB_{0,5}</i>)	72
2.21	Distribution granulométrique en nombre de la farine de noyaux d'olives (<i>FNO</i>) et de blé (<i>FBL</i>)	73
2.22	Distribution granulométrique en volume de la farine de noyaux d'olives (<i>FNO</i>) et de blé (<i>FBL</i>)	73
2.23	Cliché en microscopie optique des particules de la farine de noyaux d'olives (<i>FNO</i>)	74
2.24	Cliché en microscopie optique des particules de la farine de blé (<i>FBL</i>)	74
3.1	Diagramme de composition de la terre cuite en fonction des oxydes	80
3.2	Diffractogramme du mélange argileux de fabrication et de produits portés à diverses températures de cuisson	81
3.3	Répartition des composés cristallins au sein des produits à une température de cuisson équivalente à 900°C	84
3.4	Répartition des composés cristallins au sein des produits à une température de cuisson équivalente à 1000°C	84

3.5	Analyse thermique différentielle des produits usuels en terre cuite et de leurs constituants.....	85
3.6	Analyse thermogravimétrique des produits usuels en terre cuite et de leurs constituants.....	85
3.7	Analyse dilatométrique des produits usuels au cours de la cuisson.....	86
3.8	Evolution du taux de porosité au cours de la cuisson des produits	88
3.9	Evolution des tailles de pores au cours de la cuisson des produits	89
3.10	Clichés au microscope électronique à balayage (<i>MEB</i>) des produits après une cuisson à la température de 200 (<i>a</i>), 600 (<i>b</i>) et 900°C (<i>c</i>).....	90
3.11	Evolution de la surface spécifique des produits de terre cuite en fonction de la température de cuisson	91
3.12	Evolution de la surface spécifique des produits de terre cuite en fonction de la densité apparente.....	91
3.13	Evolution de la porosité totale et ouverte des produits de terre cuite au cours de la cuisson et du frittage de la matière	94
3.14	Evolution de la porosité fermée des produits de terre cuite au cours de la cuisson et du frittage de la matière	94
3.15	Evolution de la taille des mésopores au cours de la cuisson des produits	95
3.16	Clichés au microscope électronique à balayage (<i>MEB</i>) des produits après une cuisson à la température de 600 (<i>a</i>), 800 (<i>b</i>) et 1000°C (<i>c</i>).....	96
3.17	Evolution du module de Young des produits au cours d'un premier cycle thermique	97
3.18	Microfissures au sein de la matrice argileuse, après refroidissement des produits.....	98
3.19	Décohésions aux interfaces avec les granulats de quartz, après refroidissement des produits.....	98
3.20	Evolution déterminée à la température ambiante et en flexion Trois points du module de Young apparent des produits, en fonction de la température antérieure de cuisson	100
3.21	Evolution déterminée à la température ambiante et en flexion trois points de la contrainte à la rupture des produits en fonction de la température antérieure de cuisson	100

3.22	Evolution de la capacité thermique en fonction de la température antérieure de cuisson des produits	101
3.23	Evolution de la diffusivité thermique en fonction de la température antérieure de cuisson des produits	101
3.24	Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température antérieure de cuisson des produits	103
4.1	Briquettes extrudées et cuites en dépit d'un défaut de plasticité	106
4.2	Evolution du taux de porosité des produits en fonction des teneurs en dégraissant au cours de la cuisson	108
4.3	Evolution de la déformation des produits en fonction des teneurs en dégraissant au cours de la cuisson	108
4.4	Analyse thermique différentielle de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL	110
4.5	Analyse thermogravimétrique de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL	110
4.6	Evolution du taux de porosité au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL	111
4.7	Evolution de la conductivité thermique au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL	112
4.8	Evolution du module de Young au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL	113
4.9	Distributions poreuses de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de $PB_{0.5/1}$, de $PB_{0.5}$, de PB_{MIC} , de FNO et de FBL après une cuisson à 600°C.....	115
4.10	Conductivité thermique de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de $PB_{0.5/1}$, de $PB_{0.5}$, de PB_{MIC} , de FNO et de FBL	117
4.11	Contrainte à la rupture de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 , de $PB_{0.5/1}$, de $PB_{0.5}$, de PB_{MIC} , de FNO et de FBL	118

4.12 Clichés Synchrotron en coupe de produits conventionnels (a) et soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 (b) et de FNO (c).....	120
4.13 Reconstruction en trois dimensions du réseau poreux de produits conventionnels (a) et soumis à une incorporation de 4% en PB_1 (b) et en FNO (c)	121
4.14 Diffusivité thermique en sens longitudinal (L) au plan d'extrusion de produits soumis à une incorporation de matière végétale	122
4.15 Diffusivité thermique en sens transversal (T) au plan d'extrusion de produits soumis à une incorporation de matière végétale	122
4.16 Anisotropie en fonction du taux de porosité de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 et de FNO	124
4.17 Courbes de contrainte/déformation (<i>flexion trois points</i>) de produits conventionnels et soumis à une incorporation de 4% en masse de PB_1 et de FNO	125
4.18 Clichés des faces en traction après la rupture en flexion 3 points de produits usuels (a) et soumis à une Incorporation de 4% en PB_1 (b) et en FNO (c).....	126
4.19 Analyse thermique différentielle de produits soumis à à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de FBL	128
4.20 Analyse thermique différentielle de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de PB_1	128
4.21 Evolution du taux de porosité au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de FBL	130
4.22 Evolution du taux de porosité au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de PB_1	130
4.23 Distribution poreuse à la température de 600°C de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de FBL	131
4.24 Distribution poreuse à la température de 600°C de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de PB_1	131
4.25 Conductivité thermique après une cuisson à 940°C de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL	132

4.26	Contrainte à la rupture après une cuisson à 940°C de produits soumis à une incorporation de 4, 6 et 8% en masse de PB_1 , de FNO et de FBL	133
4.27	Carbonisation des matières végétales selon le cycle de cuisson au sein de produits soumis à une incorporation de 6% en masse de FNO et de PB_1	137
4.28	Clichés à cœur de produits soumis à une incorporation de 6% en FNO et portés à 600°C selon une rampe de 10 (a), 5 (b), 3 (c) et 1°C/min (d)	138
4.29	Clichés en surface de produits soumis à une incorporation de 6% en FNO et portés à 600°C selon une rampe de 10 (a), 5 (b), 3 (c), 1°C/min (d).....	138
5.1	Distribution granulométrique en nombre des microbilles de 10µm (MB_{10}) et des microbilles de 50µm (MB_{50}).....	144
5.2	Distribution granulométrique en volume des microbilles de 10µm (MB_{10}) et des microbilles de 50µm (MB_{50}).....	144
5.3	Cliché en microscopie optique des microbilles en $PMMA$ de 10µm (MB_{10})	145
5.4	Cliché en microscopie optique des microbilles en $PMMA$ de 50µm (MB_{50})	145
5.5	Evolution du taux de porosité au cours de la cuisson de produits soumis à une incorporation de 4 et 6% en masse de MB_{10} et de MB_{50}	146
5.6	Clichés Synchrotron, en coupe, de produits conventionnels en terre cuite et de produits soumis à une incorporation de 4% en MB_{10} et en MB_{50}	147
5.7	Reconstruction en trois dimensions du réseau poreux de produits conventionnels et soumis à une incorporation de 4% en MB_{10} et en MB_{50}	147
5.8	Contrainte à la rupture de produits conventionnels et soumis à une incorporation de 4 et 6% en masse de MB_{10} et de MB_{50} en fonction de l'anisotropie.....	148
5.9	Conductivité thermique de produits conventionnels et soumis à une incorporation de 4 et 6% en masse de MB_{10} et de MB_{50} en fonction de l'anisotropie.....	149

5.10	Taux de porosité de produits soumis à une incorporation de 4, 6 ou 8% en masse de PB_I , de FNO et de MB_{10}	152
5.11	Anisotropie de produits soumis à une incorporation de 4, 6 ou 8% en masse de PB_I , de FNO et de MB_{10}	154
5.12	Conductivité thermique en fonction de la teneur en dégraissant.....	156
5.13	Conductivité thermique en fonction de la teneur en dégraissant de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de $PB_{0.5/1}$	156
5.14	Conductivité thermique en fonction de l'anisotropie	157
5.15	Conductivité thermique en fonction de l'anisotropie de produits soumis à une incorporation de 8% en masse de PB_I , de FNO et de MB_{10}	157
5.16	Contrainte à la rupture en fonction de la teneur en dégraissant	159
5.17	Contrainte à la rupture en fonction de la teneur en dégraissant de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de $PB_{0.5/1}$	159
5.18	Contrainte à la rupture en fonction du diamètre de pore moyen.....	160
5.19	Contrainte à la rupture en fonction du diamètre de pore moyen de produits soumis à une incorporation de 4% en masse de $PB_{0.5/1}$	160
6.1	Cliché après l'extrusion de briques soumises à une incorporation de 5% en masse de FNO à une échelle industrielle (<i>TERREAL</i>).....	163
6.2	Cliché après la cuisson de briques soumises à une incorporation de 5% en masse de FNO à une échelle industrielle (<i>TERREAL</i>).....	163
7.1	Diffraction brut de la terre argileuse.....	165
7.2	Diffraction brut du dégraissant	165
7.3	Diffraction brut de la fraction argileuse de la terre.....	165
7.4	Diffraction brut de la fraction argileuse du dégraissant	165
7.5	Diffraction bruts du mélange argileux de fabrication et des produits portés à diverses températures.....	166
7.6	Quantification des minéraux argileux par application de la méthode <i>RIR</i> au diffraction de la terre.....	167
7.7	Quantification des minéraux argileux par application de la méthode <i>RIR</i> au diffraction de la fraction argileuse de la terre.....	167

7.8	Reproductibilité de trois analyses thermogravimétriques avec des produits soumis à une incorporation de 4% en <i>FNO</i>	168
7.9	Reproductibilité de trois analyses dilatométriques avec des produits soumis à une incorporation de 4% en <i>FNO</i>	168
7.10	Représentation du dispositif d'analyses thermiques du disque chaud utilisé sur les produits après la cuisson	169
7.11	Représentation du dispositif d'analyses thermiques du système flash utilisé sur les produits après la cuisson	169
7.12	Représentation des analyses vibratoires utilisées sur les produits au cours du cycle thermique	170
7.13	Représentation des essais de flexion utilisés sur les produits après la cuisson	170

Liste des tableaux

1.1	Bilan énergétique d'un four tunnel.....	30
1.2	Conductivités thermiques intrinsèques des composés de terre cuite	38
1.3	Compositions élémentaires de résidus inorganiques	46
2.1	Composition élémentaire des matières argileuses	51
2.2	Surfaces spécifiques de la terre argileuse et du dégraissant.....	61
2.3	Composition élémentaire au <i>CHNS</i> des matières végétales.....	62
2.4	Pouvoir calorifique supérieur et inférieur des matières végétales.....	64
2.5	Vitesse de dégradation à la température des matières végétales.....	68
2.6	Densité vraie au pycnomètre à hélium des matières végétales.....	73
2.7	Gonflement du volume à l'eau des matières végétales	74
3.1	Répartition en oxydes du mélange argileux de fabrication	77
4.1	Etablissement des formules en argile, dégraissant et matière végétale	105
4.2	Evolution des propriétés usuelles selon la teneur en dégraissant	107
4.3	Propriétés à la température usuelle de cuisson équivalente à 940°C.....	112
4.4	Propriétés usuelles selon la granulométrie des matières végétales	117
4.5	Propriétés usuelles selon la morphologie des matières végétales	125
4.6	Dégradation de la matière végétale selon le taux d'incorporation	127
4.7	Propriétés usuelles selon le taux d'incorporation en matière végétale	133
4.8	Contribution calorifique selon la teneur en matière végétale	137
5.1	Densité vraie et gonflement à l'eau des microbilles en <i>PMMA</i>	141
5.2	Evolution des propriétés usuelles selon la taille des microbilles.....	148
7.1	Quantification de la calcite par les méthodes <i>RIR</i> , <i>ATG</i> et <i>COT</i>	167
7.2	Porosité des produits estimée par le couplage et la triple pesée	168

Étude des transformations microstructurales de mélanges argile/biomasse lors de la cuisson et relations avec les propriétés mécaniques et thermiques

Résumé

La valorisation de résidus agricoles, industriels ou urbains se révèle, à mesure des recherches et des avancées, un recours pertinent aux défis s'imposant à l'industrie de la terre cuite et au domaine de l'habitat. L'incorporation de résidus agricoles à travers des produits conventionnels a permis au long de cette étude une économie de ressource argileuse et d'énergie, tout en améliorant les performances mécaniques et thermiques à la base des matériaux de construction.

Des matières végétales ajoutées au mélange argileux de fabrication entraînent une formation de porosité, durant la cuisson des produits, selon la libération d'espaces occupés par les particules, à des températures allant de 200 à 400°C. Les pores en formation adoptent alors les formes et les tailles de particules constitutives, en procurant une maîtrise de la microstructure et des propriétés usuelles de la terre cuite. Les résidus agricoles à fines particules se décomposent au sein de la matrice argileuse et procurent, en réduisant la taille moyenne des pores, une amélioration des performances mécaniques de près de 40%. Les matières végétales à particules fibreuses suscitent en revanche une augmentation de l'anisotropie originelle de la microstructure et une amélioration notable de 40% des performances thermiques.

La combustion de la matière organique assure, en prime, un apport énergétique au procédé de cuisson s'élevant à 35% des besoins en combustible et compensant un coût d'achat éventuel. L'incorporation de matières végétales au sein des produits de terre cuite apparaît comme un succès sur le plan économique, environnemental et technique en raison d'une valorisation matière, entraînant une amélioration des performances usuelles, et d'une valorisation énergétique, accordant une réduction des consommations en gaz et des émissions en dioxyde de carbone.

Mots-clés: Argile, Biomasse, Terre Cuite, Porosité, Microstructure, Mécanique, Thermique, Expérimentation, Modélisation.

Study of microstructural transformations of clay/biomass mixtures on the firing and relation with the mechanical and thermal properties

Abstract

Waste and biomass valorization appears, on a way of research and advances, as a relevant answer in the challenge offered to the clay bricks industry and housing field. Incorporations of agricultural wastes into clayey ceramic bodies accorded, along those investigations, raw material and energy savings, since improving the mechanical and thermal properties on the basis of every building material.

Biomass incorporations amongst argillaceous mixtures induce a porosity formation through the firing process under a release, on a range of temperatures going from 200 to 400°C, of the material spaces previously filled by the organic particles. The porous cavities assume the sizes as well as shapes of the biomass particles and provide a microstructure control affording a functional properties command. The agricultural wastes including thin particles fade out into the clayey bodies and provide, through a median pore size reduction, an improvement of the mechanical strength up to 40%. Crops residues showing fibrous particles induce on the other hand an increase of microstructure and porous network anisotropy, leading to a tremendous improvement of nearly 40% in the insulation behavior.

The biomass combustion provides a calorific contribution as well, to the industrial process of firing, surrounding 35% of the usual fuel requirements and supplies an eventual cost of agricultural wastes. Biomass incorporation into clayey ceramic appears as a success on economical, environmental and technical terms, according to the material purpose offering an improvement of the functional performances, and energy purpose assuming a diminution of gas consumptions or a reduction of carbon dioxide release.

Keywords: Clay, Biomass, Terracotta, Porosity, Microstructure, Mechanics, Thermics, Experimentation, Modeling.