

UNIVERSITÉ CADI AYYAD

UNIVERSITÉ DE TOULON

FACULTÉ DES SCIENCES SEMLALIA –
MARRAKECH
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES
MARRAKECH

THÈSE en Cotutelle

Présentée pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université Cadi Ayyad et de l'Université de Toulon

CED (Discipline) : Sciences et Techniques

Spécialité : Chimie des Matériaux et environnement (Maroc)

Spécialité : Science des Matériaux (France)

Granulats à base de boues de phosphates : Transformations thermiques, propriétés physiques et applications

Par : **LOUTOU Mohamed**
(Master Sciences et Techniques des Matériaux)

Soutenue le **Samedi 21 Novembre 2015** devant la commission d'examen :

Président	MAAZAZ Mohamed, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc.
Rapporteur	CARPENA Joëlle, Université Aix-Marseille, Marseille, France.
Rapporteur	HANNACHE Hassan, Université Hassan II, Casablanca, Maroc.
Examineur	LAMIRE Mohammed, Université Hassan II, Casablanca, Maroc.
Examineur	WAQIF Mohamed, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc.
Co-directeur de thèse	FAVOTTO Claude, Université de Toulon, Toulon, France.
Co-encadrant	MANSORI Mohammed, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc.
Directeur de thèse	HAJJAJI Mohamed, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc.

Sommaire

Remerciements	4
Résumé	6
Publications et communications	7
Abréviation et notations	9
Liste des figures.....	10
Liste des tableaux	14
Introduction générale.....	15
Chapitre I.....	17
Matières premières, procédures et techniques expérimentales.....	17
Introduction	18
I.1. Boue des phosphate	18
I.2. Matériaux d'amendement.....	21
I.2.1. Argile gonflante (AG)	21
I.2.2. Argile kaolinitique (AK)	22
I.2.3. Cendre volante (CV).....	23
I.3. Elaboration des mélanges boue-additifs	24
I.4. Techniques expérimentales	24
Références	28
Conclusion.....	29
Chapitre II	30
Caractérisation microstructurale des agrégats de mélange traités thermiquement.....	30
II.1. Comportement thermique des phosphates brutes et d'argiles	31
II.1.1 Cas des phosphates	31
II.1.2 Cas des argiles	31
II.2. Agrégats et agrégats légers.....	32
II.3. Mélange AG-BO	34
II.3.1. Caractérisation microstructurale.....	34
II.3.2. Propriétés physiques des agrégats	42
a. Retrait à la cuisson	42
b. Absorption d'eau	42
c. Densité (d)	43
d. Résistance à la compression	44

II.4. Mélange AK-BO	45
II.4.1. Etude microstructurale.....	45
II.4.2. Propriétés physiques des agrégats	49
a. Retrait à la cuisson	49
b. Absorption d'eau	50
c. Résistance à la compression	51
II.5. Mélange CV-BO.....	52
II.5.1. Investigation microstructurale	52
II.5.2. Propriétés physiques céramiques.....	55
II.6. Mélange ternaire CV-AK-BO	56
II.6.1. Investigation microstructurale	56
II.6.2. Propriétés physiques.....	60
Conclusion.....	62
Référence.....	63
Chapitre III	66
Méthodologie des plans d'expérience et étude de frittage	66
Introduction	67
III.1. Construction et choix du plan d'expérience	68
III.2. Mélange binaire AK-BO	69
III.3. Mélange binaire CV-BO.....	73
III.4. Mélange binaire AG-BO	76
III.5. Mélange ternaire CV-AK-BO	79
III.6. Détermination des processus de frittage.....	79
Conclusion.....	87
Références	88
Chapitre IV : Applications	90
IV.1. Applications des agrégats	91
IV.1.1. Potentiel d'application en construction	91
IV.1.2. Possibilités d'usage comme amendement de sol.....	92
Conclusion.....	96
Référence.....	97
Conclusion générale	100
Annexe I : Compléments aux travaux de la méthodologie des plans d'expérience	103
A.1. Rappel bibliographique :	104

A.2.1.	Problématique et définitions des objectifs :.....	104
A.2.2.	Définitions de la/les repenses et des facteurs	104
A.2.3.	Codage de la matrice d'expériences	104
A.2.4.	Choix d'une stratégie expérimentale :.....	105
A.2.5.	Définition du domaine expérimental	107
A.2.6.	Définition du modèle empirique.....	107
A.2.7.	Construction du plan d'expérience.....	107
A.2.8.	Expérimentation	108
A.2.9.	Analyse statistique du modèle	108
A.2.10.	Analyse graphique du modèle	108
a.	Surface de réponse.....	109
b.	Courbe iso-réponse.....	109
A.2.11.	Validation des hypothèses et recherche de solutions au problème.....	109

Remerciements

En premier lieu, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, contribué à la réalisation de ce travail et qui ont fait de ces quatre années de thèse, une expérience riche et inoubliable. Tous les travaux de cette thèse, ont été réalisés entre le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Environnement (LPCME), Faculté des Sciences Semlalia (FSSM), Université Cadi Ayyad Marrakech, le Laboratoire de Chimie des Matériaux et Environnement (LCME), Faculté des Sciences et Techniques (FSTG), Université Cadi Ayyad Marrakech et l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP), Université de Toulon. J'exprime ainsi ma reconnaissance et mes sincères remerciements aux Directeurs de ces trois entités de recherches pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes et avoir mis à ma disposition les moyens qui m'ont permis d'avancer dans mes travaux dans le meilleur environnement qui soit.

Toute ma gratitude va à, Mr Mohamed HAJJAJI, Professeur à la FSSM, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Mr Claude FAVOTTO, Maître de Conférences à l'Université de Toulon, Toulon et Mr Mohammed MANSORI, Professeur à la FSTG, Université Cadi Ayyad, Marrakech, qui ont dirigé avec dynamisme et dévouement les travaux de ma thèse. Je les remercie vivement pour leur disponibilité. Ils n'ont ménagé ni leurs temps, ni leurs conseils avisés pour permettre le déroulement et l'aboutissement de ce travail. Je leur suis gré pour les efforts qu'ils ont déployés dans la supervision et le déroulement des manipulations, pour leur contribution consistante dans l'analyse et l'interprétation des résultats, des corrections du manuscrit et des conseils qu'ils n'ont cessés de me prodiguer.

J'adresse un merci très spécial à Mr Rachid HAKKOU, Professeur à la FSTG, Université Cadi Ayyad, Marrakech et membre du laboratoire LCME. Son sens élevé de l'organisation et de la rigueur m'ont été d'un bénéfice inestimable.

Toute ma gratitude va à, Mr Mohamed Ait Babram, Professeur à la FSTG, Université Cadi Ayyad et à Mme Sylvie Vilain, Maître de conférences à l'Université de Toulon. Je les remercie vivement pour leur disponibilité et la contribution qu'ils ont fournies pour mes travaux de thèse.

J'adresse également mes vifs et sincères remerciements à Mme Carpena Joëlle, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille, Mr MAAZAZ Mohamed Professeur à la FSSM, Université Cadi Ayyad, Marrakech, et HANNACHE Hassan Professeur à Faculté des

Sciences Ben M'sik, Casablanca, pour avoir analysé et évalué ce travail et d'avoir établi leurs rapports, et ce malgré leurs nombreuses occupations.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Mr Waquif Mohamed, Professeur à la FST, Université Cadi Ayyad, Marrakech, et Monsieur LAAMIRE Mohammed professeur à Faculté des Sciences Ain Chok, Casablanca pour avoir participé à ce jury en qualité d'examineurs.

Mes Sincères remerciements vont aussi à mes chers amis Adil ZYANE, Meriem EL BOUSTANI, Hind EL OMARI, Sonia ABIDI, Aziz TAOUFYQ, Siham DOUBAJI, Ghizlane LABIAD, Ilham BEZZA, Ilyass Izanzar, Abdelhaq NACIRI, Kenza EL HAFID, Abdellah BERRAA et à tous mes collègues et amis de travail.

Finalement j'adresse un merci spécial à mes parents, mes frères et ma sœur et toute ma famille qui m'ont soutenus et appuyés pendant ces années de thèse.

Résumé

Des agrégats à base des boues de phosphate de la zone de Gantour (Youssoufia, Maroc) sont cuits à des températures comprises entre 900 et 1200°C, et examinés par différentes techniques (DRX, MEB, analyses thermique et dilatométrique, et spectroscopie d'impédance). Les propriétés physiques des agrégats (retrait, absorption d'eau et résistance à la compression) sont mesurées et corrélées, dans certains cas, aux facteurs expérimentaux (température, temps de cuisson, teneur de l'additif), et ce en utilisant la méthodologie de la recherche expérimentale.

Les agrégats amendés à l'argile smectitique sont le siège de formation de la gehlénite. Dans ce cas, la fluorapatite a partiellement résisté au traitement thermique, et a été le siège d'une ségrégation localisée. Les mesures d'impédance ont bien mis en évidence l'étape principale du frittage, lequel s'est produit par écoulement de la masse fondue. En se basant sur les valeurs de la densité, les granulats cuits à 900 et à 1100°C pouvaient bien être considérés comme des agrégats légers.

Les études menées sur les agrégats des mélanges : argile kaolinitique-boue, cendre-boue, et argile kaolinitique-cendre-boue ont montré la présence de la labradorite, et d'une masse fondue, qui semblait se former, entre autres, de la fusion de la fluorapatite. Par ailleurs, l'utilisation de la méthodologie de la recherche expérimentale a permis d'évaluer le poids des effets des facteurs expérimentaux sur les propriétés physiques des agrégats. Des granulats légers ($1,02 < \text{densité} < 2,1 \text{ g/cm}^3$) et résistants sont préparés avec succès dans les conditions expérimentales adoptées. Les granulats ayant le meilleur rapport résistance / densité sont ceux du mélange ternaire.

Concernant le volet application, les résultats ont montré que l'utilisation des agrégats en construction est possible et que l'association d'agrégats légers au sol a permis d'activer la croissance des plants de la luzerne. D'un autre côté, l'absorption du phosphore par les racines (1,45 mg/g maximum) des plantes était meilleure dans le cas du mélange contenant de l'argile.

Mots clés : Boue de phosphates, Argile, Agrégats légers, Granulats, Transformations thermiques, Microstructure, Néof ormation, Méthodologie des plans d'expérience, hydroponique.

Publications et communications

- Publications :

1. **Loutou (M)**, Hajjaji (M), Mansori (M), Favotto (C), Hakkou (R), Journal of Environmental Management, 130 (2013) 354-360.
« Phosphate sludge: thermal transformation and use as lightweight aggregate material »
2. **Loutou (M)**, Hajjaji (M), Mansori (M), Favotto (C), Hakkou (R), soumis à « Journal of Waste Management », Décembre 2014.
« Heated blends of phosphate waste: Microstructure characterization, effects of processing factors and use as fertilizer ».
3. **Loutou (M)**, Hajjaji (M), Mansori (M), Favotto (C), Hakkou (R), Journal of Asian Ceramic Societies, 2015.
« Heated clay-phosphate sludge blends: Microstructure and physical properties ».

- Communications Orales :

1. **Loutou (M)**, Hajjaji (M), Mansori (M), Favotto (C), Hakkou (R), 23^{ème} Journée de la Chimie SCF-PACA, Nice– Parc Valrose, 11 avril 2013, Nice, France
“Elaboration et caractérisation de céramiques à base de boues de phosphate et d’argile”
2. **Loutou (M)**, Hajjaji (M), Mansori (M), Hakkou (R), Favotto (C), Benzaazoua (M), Semlal (N) and Morsli (K) SYMPHOS 2013, 6 - 10 Mai 2013 Agadir, Maroc
“Effects of temperature and clay content on microstructure and ceramics properties of phosphate sludge-clay blends”
3. **Loutou (M)**, Hajjaji (M), Mansori (M), Favotto (C) and Hakkou (R), International Workshop Maghreb-Waste, 3 - 4 Octobre 2013 Marrakech, Maroc
“Use of phosphate sludge in the ceramic field as a way of waste management”
4. **Loutou (M)**, Hajjaji (M), Mansori (M), Favotto (C) and Hakkou (R), International Congress on Materials & Structural Stability, 27 – 30 Novembre 2013 Rabat, Maroc
“Ceramic suitability of Moroccan phosphates sludge”
5. **Loutou (M)**, Hajjaji (M), Mansori (M), Favotto (C) and Hakkou (R), Journées thématiques du (CARMA/ARTEMIS) sur les céramiques techniques dans les applications électroniques, Vallauris Golfe-Juan, université sophia antipolis, 4 Novembre 2014, Nice, France
“Elaboration et caractérisation de céramiques à base des boues de lavage des phosphates”

- Communications par poster :

1. **Loutou (M)**, Hajjaji (M), Mansori (M), Semlal (N), Favotto (C), Hakkou (R),
12^{ème} Rencontre Marocaine sur la Chimie de l'Etat Solide (REMCES XII), 21 - 23 Novembre
2012 à Casablanca, Maroc

“Assessment of the potential use of phosphate sludge in ceramics”

Abréviation et notations

AE	Absorption d'eau
AG	Argile gonflante
AK	Argile kaolinitique
ATG	Analyse thermogravimétrique
BO	Boue de phosphate
CV	Cendre volante
d	Densité
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EDX	Analyse dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray)
ICP	Spectrométrie par torche à plasma
IR	Spectroscopie infrarouge
MEB	Microscopie électronique à balayage
MO	Microscopie optique
MRE	Méthodologie de recherche expérimentale
PE	Plan d'expérience
PF	Perte au feu
RC	Résistance à la cuisson
RE	Retrait à la cuisson
SIC	Spectroscopie d'impédance complexe

Liste des figures

1. **Figure I-1** : Carte géographique montrant les sites de prélèvement de la boue de phosphate et des matériaux argileux.
2. **Figure I-2** : Diffractogrammes des rayons X de BO.
3. **Figure I-3** : Micrographie de MEB de BO et les spectres EDX des phases détectées.
4. **Figure I-4** : Diffractogrammes des rayons X de AG,
5. **Figure I-5** : Diffractogrammes des rayons X de AK.
6. **Figure I-6** : Diffractogrammes des rayons X de CV.
7. **Figure I-7** : Agrégats de mélanges BO-AG.
8. **Figure I-8** : Graphe de Nyquist détaillant la séparation des demi-cercles dans un diagramme d'impédance complexe expérimental. (β étant l'angle de décentrage).
9. **Figure I-9** : Schéma montrant la disposition de l'échantillon dans la cellule de mesure de la SIC.
10. **Figure II-1** : Diffractogrammes des rayons X d'agrégats cuits à 900 (A) et 1000°C (B).
(a) : 5, (b) : 10, (c) : 20 % et (d) : 30 % masse de AG.
11. **Figure II-2** : Diffractogrammes des rayons X d'agrégats cuits à 1100 (C) et 1200°C (D).
(a) : 5, (b) : 10, (c) : 20 % et (d) : 30 % masse de AG.
12. **Figure II-3** : Courbe d'analyse thermique différentielle de BO, de AG et des mélanges BO-AG à 10 et 30 % masse de AG.
13. **Figure II-4** : Courbes d'analyse thermique de BO, de AG et de mélanges BO-AG à 10 % et 30 % masse de AG.
14. **Figure II-5** : Micrographie de MEB de BO chauffé à 1200°C.
15. **Figure II-6** : Pourcentage cumulatif de la porosité et celle incrémentielle des agrégats cuits à 1200°C.
16. **Figure II-7** : Micrographie de MEB de BO chauffé à 1200°C.
17. **Figure II-8** : Micrographie de MEB d'agrégats contenant 30 % masse de AG.
18. **Figure II-9** : Micrographie de MEB montrant la ségrégation au sein des pores intergranulaires euhédraux d'agrégats de mélange BO-20%AG cuits à 1200°C.
19. **Figure II-10** : Diagramme de phases $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ montrant les points représentatifs de certains échantillons étudiés.
20. **Figure II-11** : Variation du retrait à la cuisson des agrégats avec la température et la quantité ajoutée en argile.

21. **Figure II-12** : Évolution de l'absorption d'eau des agrégats cuits avec la température et l'argile additionnée.
22. **Figure II-13** : Évolution de la densité en fonction de la température de cuisson et de la quantité ajoutée en argile.
23. **Figure II-14** : Variation de la résistance à la compression des agrégats cuits en fonction de la température et la quantité en argile.
24. **Figure II-15** : Diffractogrammes des rayons X d'agrégats cuits à (A) 900 (B) 1000 et (C) 1100°C.
25. **Figure II-16** : Micrographie de MEB montrant la microstructure typique d'agrégats AK-BO (40 % masse) chauffé à 1100°C.
26. **Figure II-17** : Courbes d'analyse thermique différentielle de BO, de AK et de mélange BO-AK à 20% et 40% masse de BO.
27. **Figure II-18** : Micrographies de MEB d'agrégats AK-BO cuits à 1100°C.
28. **Figure II-19** : Diagramme de phases CaO-SiO₂-Al₂O₃ montrant les points représentatifs des échantillons étudiés dans le cas du mélange AK-BO.
29. **Figure II-20**. Variations du retrait à la cuisson des agrégats de mélange AK-BO frittés avec la température et l'argile additionnée.
30. **Figure II-21** : Variation de l'absorption d'eau (AE) des agrégats de mélange AK-BO frittés avec la température et l'argile additionnée.
31. **Figure II-22**. Variation de la résistance à la compression des agrégats de mélange AK-BO frittés avec la température et l'argile additionnée.
32. **Figure II-23** : Diffractogrammes des rayons X des agrégats de mélange 65,5%CV-BO cuits à (a) 900 (b) 1000 et (c) 1100°C.
33. **Figure II-24** : Intensité relative des principales réflexions des rayons X des phases présentes dans les agrégats du mélange 65,5%CV-BO cuits à différentes températures.
34. **Figure II-25** : Micrographies de MEB d'agrégats de mélange 65,5%CV-BO à 900°C (a et a') ; 1000°C (b et b') et 1100°C (c et c').
35. **Figure II-26** : Diagramme de phases CaO-SiO₂-Al₂O₃ montrant les points représentatifs des échantillons étudiés dans le cas du mélange 65,5%CV-BO.
36. **Figure II-27** : Evolution des propriétés technologiques des agrégats de mélange CV-BO (65,5 % en masse de CV) en fonction de la température de cuisson.
37. **Figure II-28** : Diffractogrammes des rayons X des agrégats du mélange 65,5%CV-43%AK-BO cuits à (a) 900 (b) 1000 et (c) 1100°C.

38. **Figure II-29** : Micrographies de MEB d'agrégats de mélange ternaire CV-AK-BO cuit à 1100°C l'emplacement de la formation de la labradorite.
39. **Figure II-30** : Diagramme de phases CaO-SiO₂-Al₂O₃ incluant le point représentatif de la composition chimique du mélange étudié.
40. **Figure II-31** : Micrographies de MEB d'agrégats de mélange ternaire CV-AK-BO cuit à 1100°C montrant les particules de fluorapatite.
41. **Figure II-32** : Micrographies de MEB d'agrégats de mélange ternaire CV-AK-BO cuit à 1100°C montrant la formation de phase vitreuse.
42. **Figure II-33** : Micrographies de MEB d'agrégats de mélange ternaire CV-AK-BO cuit à 1100°C montrant la jonction des grains sphérique de la cendre.
43. **Figure II-34** : Micrographies de MEB d'agrégats de mélange ternaire CV-AK-BO cuit à 1100°C montrant la géométrie des pores formés.
44. **Figure II-35** : Evolution des propriétés technologiques des agrégats de mélange CV-AK-BO (51,5 % en masse de CV, 43 % en masse d'AK et 5,5 % en masse de BO) en fonction de la température de cuisson.
45. **Figure III-1** : Graphe d'adéquation des propriétés étudiées.
46. **Figure III-2** : Variations de la résistance à la compression en fonction des facteurs de transformation pour le mélange AK-BO.
47. **Figure III-3** : Evolution de la quantité de dioxyde de carbone susceptible d'être libéré à 1100°C en fonction de la teneur en BO.
48. **Figure III-4** : Variations des propriétés physiques des agrégats du mélange 65,5%CV-BO en fonction des facteurs expérimentaux considérés.
49. **Figure III-5** : Evolution de la résistance à la compression (a, a'), de l'absorption d'eau (b, b') et du retrait à la cuisson (c, c') des mélanges de BO-30%AG en fonction de la température et la teneur en argile.
50. **Figure III-6** : Tracés de Nyquist de BO (a) et BO-30%AG (b).
51. **Figure III-7** : Variation de log (σ) en fonction de 1/T pour BO et de BO-30%AG.
52. **Figure III-8** : Courbes de perte diélectrique (tan(δ)) relatives aux échantillons BO et de BO-30%AG.
53. **Figure III-9** : Courbes d'analyse dilatométrique d'échantillons étudiés.
54. **Figure III-10** : Diagrammes de diffraction des rayons X du mélange BO (A) et BO-30%AG (B) cuits à : 900 (a) 1000 (b) et 1100°C (c).
55. **Figure IV-11** : Intensités relatives des principales réflexions des rayons X de quartz, de fluorapatite et de la gehlénite.

56. **Figure III-12 :** Micrographies de MEB montrant des particules de gehlénite (G), de quartz (Q), de la fluorapatite (F) et la phase vitreuse (A).
57. **Figure IV-1 :** Diagramme de Raily (1951) montrant compositions chimiques appropriées pour les agrégats conventionnels.
58. **Figure IV-2 :** Evolution de la densité des agrégats de mélange CV-BO, CV-AK-BO, AK-BO et AG-BO.
59. **Figure IV-3 :** Cinétique de croissance des plantes de luzerne dans les sols constitués de sable et d'agrégats des mélanges étudiés.
60. **Figure IV-4 :** Quantités de phosphore présentent dans les parties aériennes des plants de luzerne après 32 jours de croissance dans les sols contenant des agrégats cuits de AK-BO, CV-BO et CV-AK-BO.
61. **Figure IV-5** Variations des quantités de phosphore dans les parties aérienne et racinaire de la plante de luzerne cultivée dans des sols contenant des agrégats cuits de AK-BO, CV-BO et CV-AK-BO. La ligne droite est donnée pour des raisons comparatives.
62. **Figure IV-6 :** Photos montrant les étapes de la culture.

Liste des tableaux

1. **Tableau I-1:** Compositions minéralogique et chimique (% masse) de BO et certaines de ses caractéristiques physiques.
2. **Tableau I-2 :** Compositions chimique et minéralogique (% masse) de AG,
3. **Tableau I-3 :** Compositions chimique et minéralogique (% masse) de AK.
4. **Tableau I-4 :** Compositions chimique et minéralogique (% masse) de CV.
5. **Tableau II-1 :** Comparaison de caractéristiques des agrégats obtenus à partir de différents sous produits industriels.
6. **Tableau III-1 :** Matrice du modèle expérimental (Doehlert) et valeurs mesurées des propriétés étudiées pour le mélange AK-BO.
7. **Tableau III-2 :** L'analyse de variance (ANOVA) pour les réponses étudiées pour le mélange AK-BO.
8. **Tableau III-3 :** Analyse de variance (ANOVA) relative au modèle exprimant les variations de propriétés physiques en fonction de facteurs expérimentaux.
9. **Tableau III-4 :** Analyse de variance (ANOVA) et valeurs du coefficient de corrélation (R^2) et de l'écart type (σ) relatives aux modèles polynomiaux adoptés.
10. **Tableau III-5 :** Analyse de variance (ANOVA) pour les réponses étudiées concernant le mélange CV-AK-BO.

Introduction générale

Le processus d'enrichissement des phosphates naturels engendre des boues qui sont en général stockées dans des digues. Les grandes quantités de ces rejets altèrent le paysage et nuit au développement naturel de la faune et de la flore.

L'une des initiatives visant à contrer les effets néfastes des dépôts des boues de phosphates et à valoriser ces déchets consiste à les utiliser dans le domaine de la céramique conventionnelle. Cette initiative repose sur le fait que les boues de phosphates renferment des argiles, du quartz et des carbonates, qui rentrent bien dans la fabrication des produits céramiques.

Le recyclage des rejets de phosphate dans le domaine de la céramique peut constituer l'un des moyens de la bonne gestion de ce type de déchets conjuguant l'assainissement de l'environnement et la valorisation économique du sous-produit.

L'utilisation des boues de phosphates en céramique n'a pas fait l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique internationale. Ainsi, dans le cadre de ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à étudier le potentiel d'utilisation des boues de phosphates générées par les usines de purification des roches de phosphates de Gantour (Youssoufia Maroc) dans le domaine de la céramique, notamment dans la fabrication de granulats légers.

Ce manuscrit de thèse de doctorat se compose de :

- Un premier chapitre qui présente les résultats de caractérisation minéralogique et chimique des matériaux utilisés.
- Un second chapitre qui relate les conditions d'élaboration et de cuisson des mélanges boue-additifs, ainsi que les techniques expérimentales employées.
- Un troisième chapitre qui traite la méthodologie expérimentale pour évaluer les effets d'additifs et de certains facteurs du cycle thermique sur la microstructure et les propriétés physiques d'agrégats. En plus le processus de frittage est suivi en utilisant, entre autres, la spectroscopie d'impédance complexe.
- Le quatrième chapitre est réservé aux résultats de la caractérisation microstructurale des agrégats de mélanges traités thermiquement, et à l'étude du potentiel d'utilisation de ces mélanges tant qu'agrégats légers et amendement de sol.

Chapitre I

Matières premières, procédures et techniques expérimentales

Introduction

En plus de la boue de phosphate, qui constitue la matière principale des mélanges étudiés, des matériaux argileux et une cendre volante sont utilisés. Les compositions chimiques et minéralogiques ainsi que certaines des propriétés physico-chimiques de l'ensemble des matériaux sont présentées ci-après.

I.1. Boue des phosphate

La boue de phosphate (BO), qui fait l'objet de cette étude, est générée pendant l'enrichissement du minerai de phosphate dans la zone de Gantour (Youssofia, Maroc) (figure I-1).

Les résultats de la caractérisation par diffraction des rayons X (figure I-2), dont les conditions opératoires sont décrites ci-dessous, a montré la présence de la fluorapatite, des carbonates (calcite et dolomite), du quartz, et d'un minéral argileux gonflant de la famille des sméctites. Les compositions minéralogique et chimique de BO sont reportées dans le tableau I-1.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) de BO (figure I-3) montrent une structure hétérogène constituée de particules isolées d'apatite, de quartz, de calcite et de dolomite. On observe également la présence d'agglomérats composés, entre autre, de carbonates, d'apatite et de minéral ferreux.

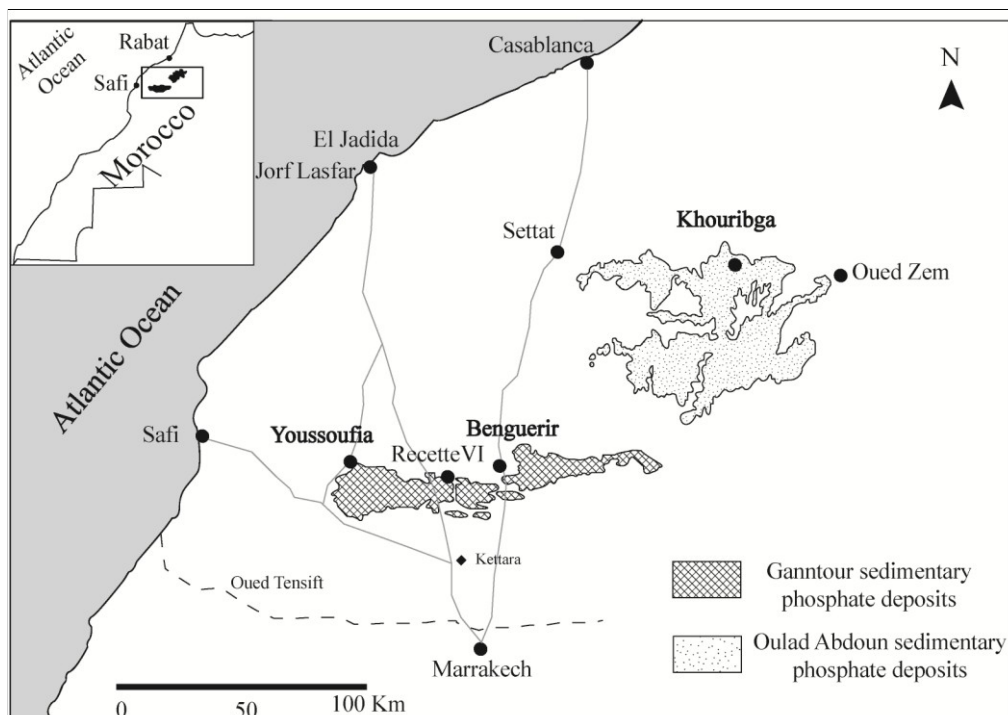


Figure I-1 : Carte géographique montrant les sites de prélèvement de la boue de phosphate et des matériaux argileux.

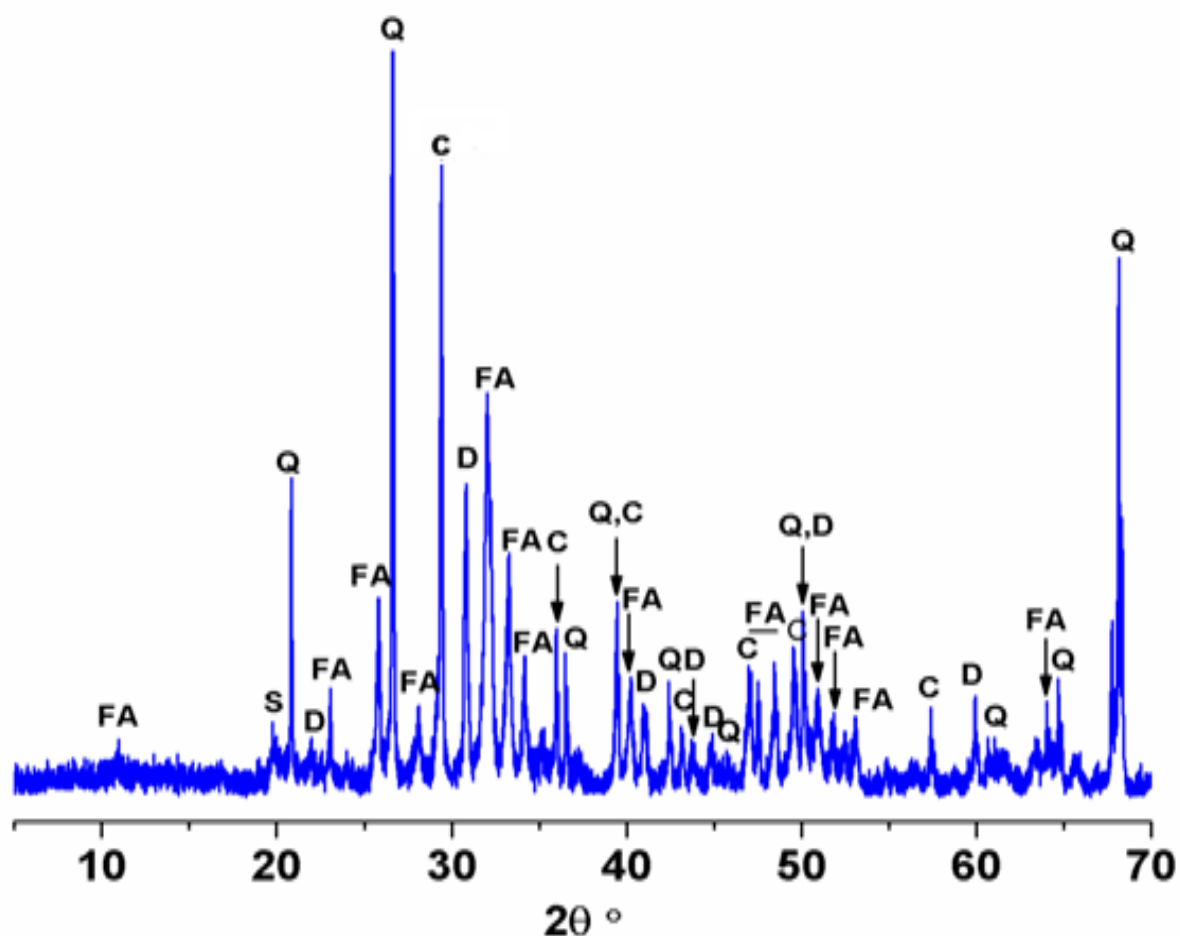


Figure I-2 : Diffractogrammes des rayons X de BO.

FA : Fluorapatite (PDF # 71-0880) ; Q : Quartz (PDF # 5-0490) ; D : Dolomite (PDF # 74-1687) ; C : Calcite (PDF # 03-0670) ; S : Sméctite.

Tableau I-1 : Compositions minéralogique et chimique (% masse) de BO et certaines de ses caractéristiques physiques.

Composition chimique								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
PW	28,5	3,1	1,1	5,1	42,7	0,9	0,5	17,5
Composition minéralogique								
	FA	Q	D	C				
PW	44	17	7	15				
Caractéristiques physiques								
	Humidité (%)	^a PE	d (g/cm ³)	T _f (°C)				
	40	19	2,78	1250				

FA : Fluorapatite, Q : Quartz, D : Dolomite, C : Calcite, H : Hématite, Fel : Feldspath, a : Perte au feu.

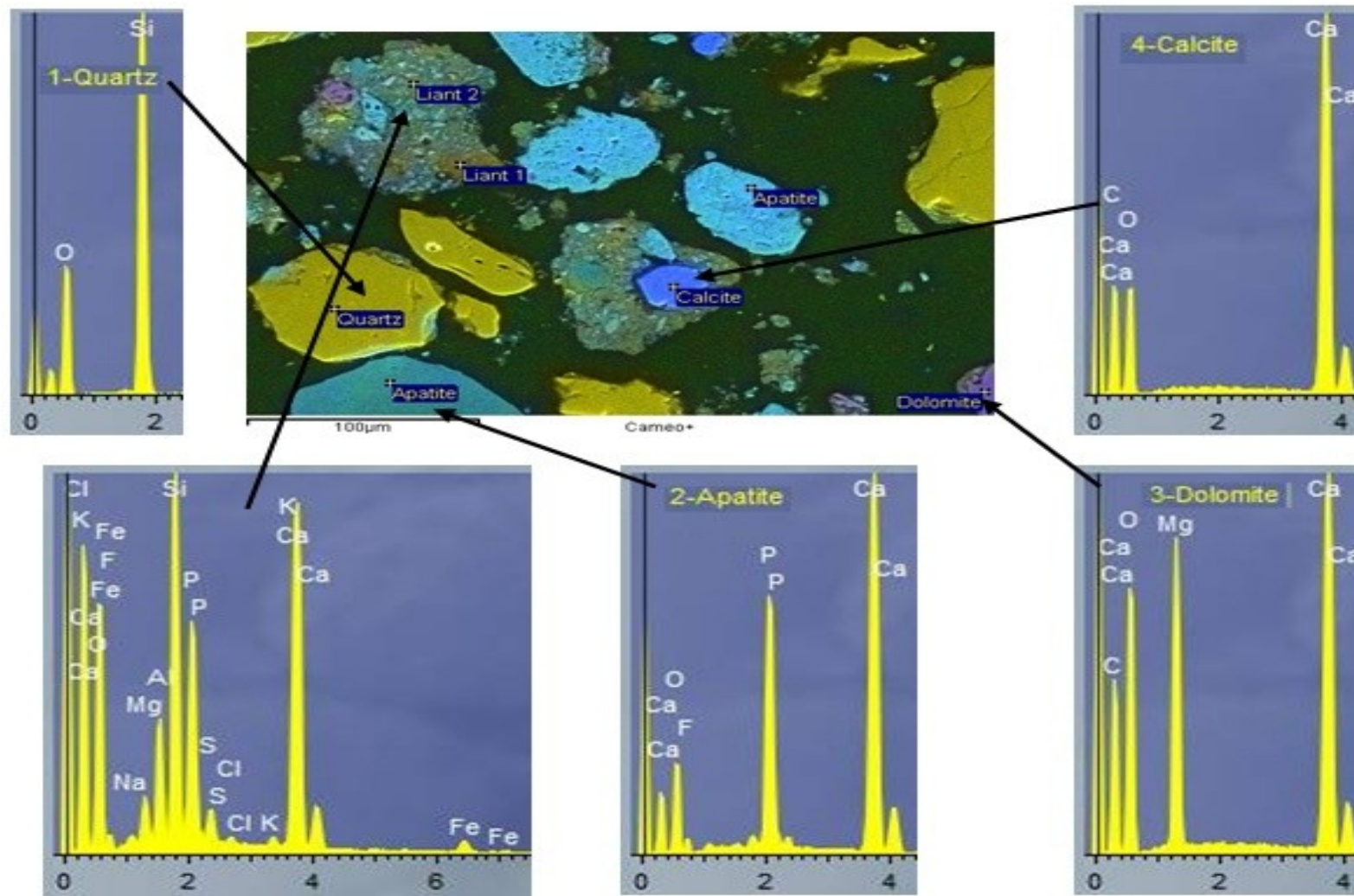


Figure I-3 : Micrographie de MEB de BO et les spectres EDX des phases détectées.

I.2. Matériaux d'amendement

Les matériaux utilisés comme additifs sont : l'argile gonflante de Youssoufia (AG), l'argile kaolinitique de Safi (AK) et une cendre (CV) provenant de l'usine « Ciment du Maroc ».

I.2.1. Argile gonflante (AG)

AG, de couleur crèmeuse, est essentiellement composée de quartz, de dolomite et d'un minéral argileux di-octaédrique du groupe des sméctites (montmorillonite) (figure I-4).

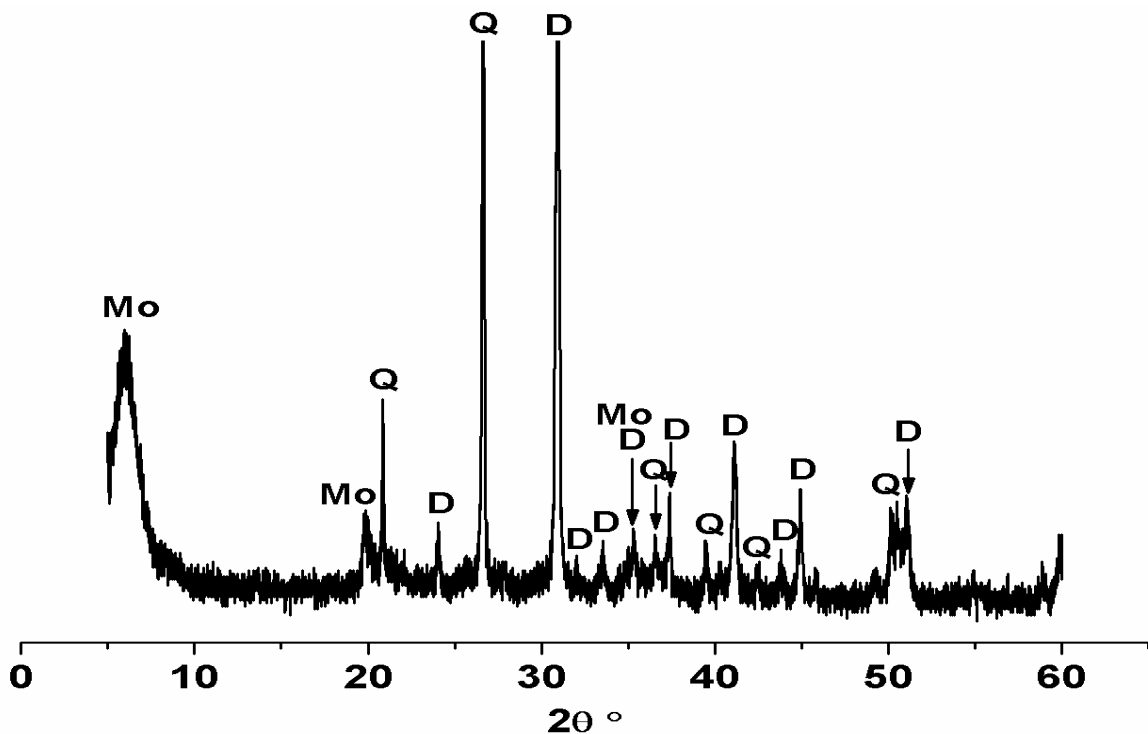


Figure I-4 : Diffractogrammes des rayons X de AG.
Mo : Montmorillonite, Q : Quartz, D : Dolomite.

Les compositions en oxydes de AG et AK sont données dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Compositions chimique et minéralogique (% masse) de AG.

Composition chimique									
SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃
59,91	13,58	12,15	11,8	1,196	0,55	-	0,39	0,19	0,043
Composition minéralogique									
Mo	Q	D	FA	C					
22,86	26,81	50,32	44	15					

Mo : Montmorillonite, Q : Quartz, D : Dolomite, FA : Fluorapatite, C : Calcite.

I.2.2. Argile kaolinique (AK)

AK, de couleur rouge, est constitué d'illite, de kaolinite, de chlorite, du quartz, de dolomite, d'hématite et de feldspath (figure I-5).

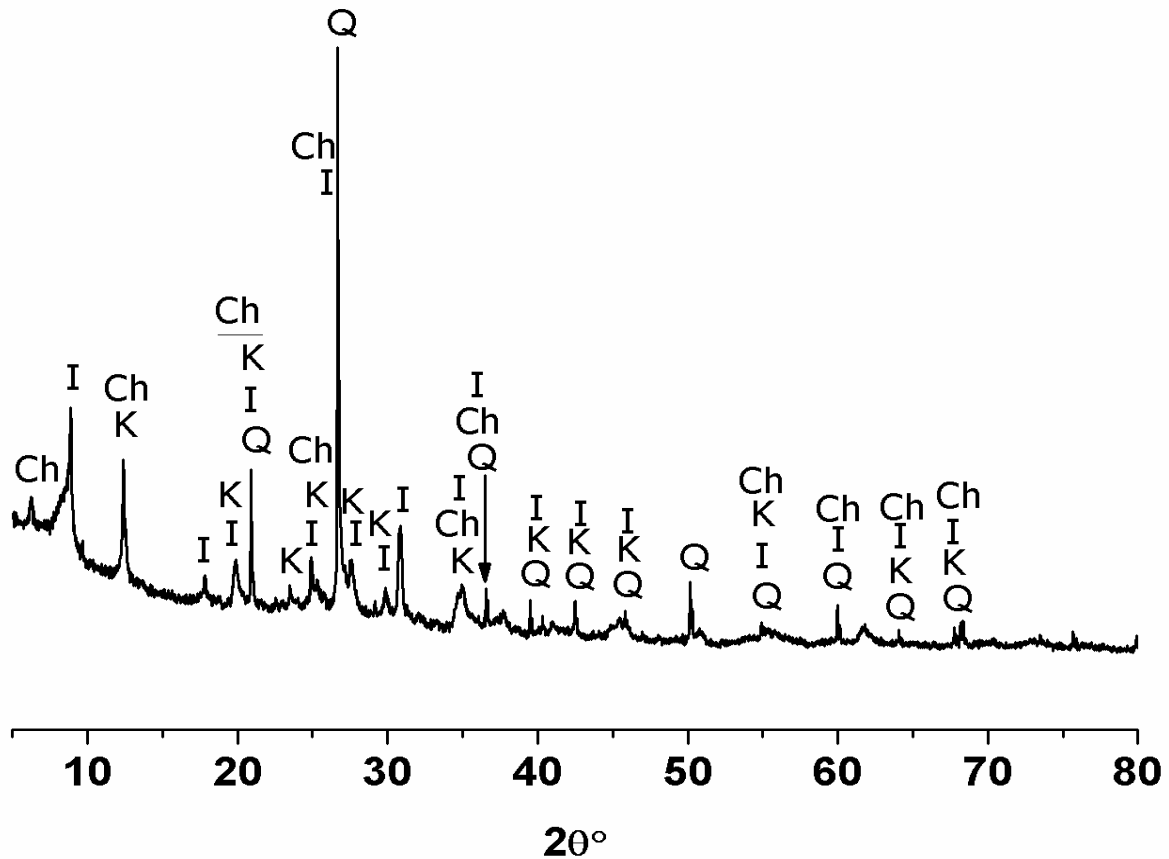


Figure I-5 : Diffractogrammes des rayons X de AK.

Q : Quartz, D : Dolomite, I : Illite, K : Kaolinite, Ch : Chlorite, Fs : Feldspath.

Les compositions en oxydes de AK sont données dans le tableau I-3.

Tableau I-3 : Compositions chimique et minéralogique (% masse) de AK.

Composition chimique									
SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃
53,2	1,7	2,2	18,5	6,4	-	1,8	4,4	-	-
Composition minéralogique									
Q	D	I	K			Ch	H		Fel
19	6	33	25			10	4		3

Q : Quartz, D : Dolomite, I : Illite, K : Kaolinite, Ch : Chlorite, C : Calcite, H : Hématite, Fel : Feldspath.

I.2.3. Cendre volante (CV)

La cendre désignée CV est constituée de quartz, de mullite et d'une phase semi-amorphe (Figure I-6). Cette dernière est mise en évidence par la bande large du diffractogramme des rayons X, située dans le domaine $2\theta = [5-10^\circ]$. Les compositions chimique et minéralogique de CV sont reportées dans le tableau I-4.

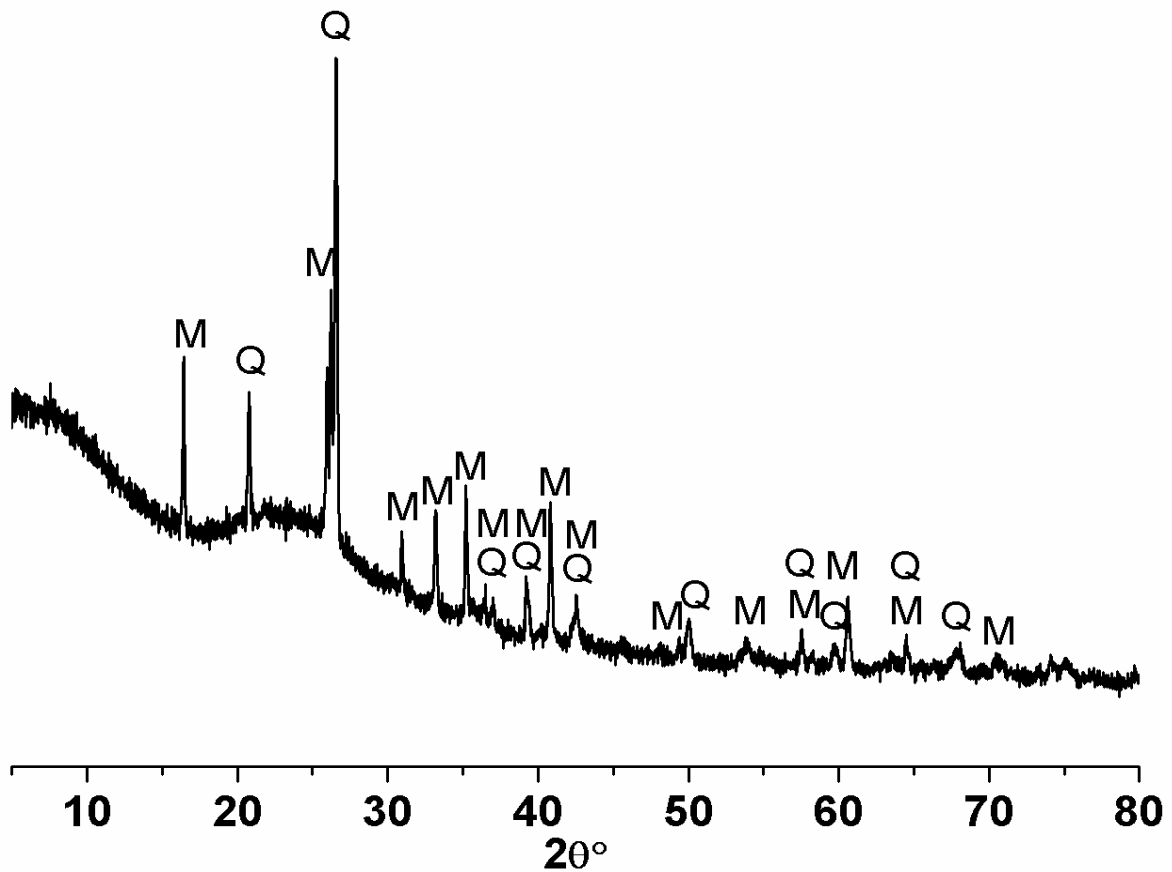


Figure I-6 : Diffractogrammes des rayons X de CV.
Q : Quartz, M : Mullite.

Tableau I-4 : Compositions chimique et minéralogique (% masse) de CV.

Composition chimique									
SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃
51,9	2,4	2,4	19,3	5,3	tr	tr	2,2	-	-
Composition minéralogique									
Q					M				
34,3					60,6				

Q : Quartz, M : Mullite.

I.3. Elaboration des mélanges boue-additifs

Pour la préparation des mélanges binaires à base de BO, des échantillons de masses connues de cette dernière sont mélangés à des quantités bien pesées de AG, AK et CV. Les quantités ajoutées de AG, AK et de CV sont respectivement : 0-30 %, 0-40 %, 34,5 % masse respectivement. Pour le mélange ternaire, et en se basant sur des essais préliminaires, la composition adoptée est : 51,5 % AK et 43 % CV.

Les constituants sont intimement mélangés à l'état sec, et le mélange est additionné d'eau ordinaire (40 % masse). La pâte obtenue est malaxée manuellement pendant quelques minutes. Ensuite, des échantillons de forme semi-sphérique (< 2 cm de diamètre) sont façonnés, et séchés à température ambiante pendant 2 jours, puis mis à l'étuve pendant 5 jours. Les échantillons ainsi séchés sont cuits dans le domaine de température [900-1200°C] pendant 4 h. Des agrégats obtenus après cuisson sont montrés dans la [figure I-7](#).



Figure I-7 : Agrégats de mélanges BO-AG.

I.4. Techniques expérimentales

L'analyse chimique des matières premières a été faite par spectrométrie d'émission optique et plasma à couplage inductif (ICP-OES) [1]. Pour cela, les solides sont mis en solution et ce conformément à la méthode décrite par [Njopwouo et Orléac en 1979](#) [2]. L'appareil utilisé est de type Perkin-Elmer Optima DV 7000 ICP-OES, avec une précision relative de 5 %.

Les phases cristallisées et semi-amorphes présentes dans les échantillons cuits sont analysées par la diffraction des rayons X (DRX), et ce en se basant sur la loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

Avec, n : ordre de la diffraction, λ : Longueur d'onde employée, d : distance interréticulaire [3].

Les examens radio-cristallographiques sont effectués sur des échantillons en poudre moyennant un diffractomètre de type PANalytical Empyrean, fonctionnant avec une anticathode de cuivre ($K\alpha(\text{Cu}) = 1,5418 \text{ \AA}$). Les paramètres d'analyse adoptés sont : taille de pas : 0,013 ($2\theta^\circ$) ; temps de pas : 1,00 s ; domaine balayé : 5-80 ($2\theta^\circ$). Les dépouillements des diffractogrammes sont faits à l'aide des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). La détermination semi-quantitative des phases cristallisées est faite selon la méthode de Rietveld.

Les transformations thermiques sont suivies par analyse thermique (DSC-TG) [4]. Cette dernière est accomplie à l'aide d'un appareil Setaram Setsys 24 fonctionnant sous air avec une vitesse de chauffe de l'ordre de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les examens microstructuraux des échantillons cuits sont effectués par un microscope électronique à balayage (MEB) [5] de type Zeiss Supra 40VP équipé d'un analyseur à dispersion d'énergie Silicon Drift X-max 20 mm^2 . Pour ce faire, les échantillons sont préalablement métallisés à l'or.

Les principales étapes de frittage de certains mélanges sont déterminées à l'aide de la spectroscopie d'impédance complexe (SIC), qui est une technique permettant de différencier les conceptions électriques des grains et du reste des constituants microstructuraux des échantillons analysés [6]. La méthode consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale de potentiel ou de courant à l'échantillon, et à mesurer la réponse, à savoir l'impédance et le déphasage des signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué. Souvent, les données obtenues par SIC sont exprimées graphiquement dans un diagramme de Bode ou diagramme de Nyquist (Figure I-8) [7].

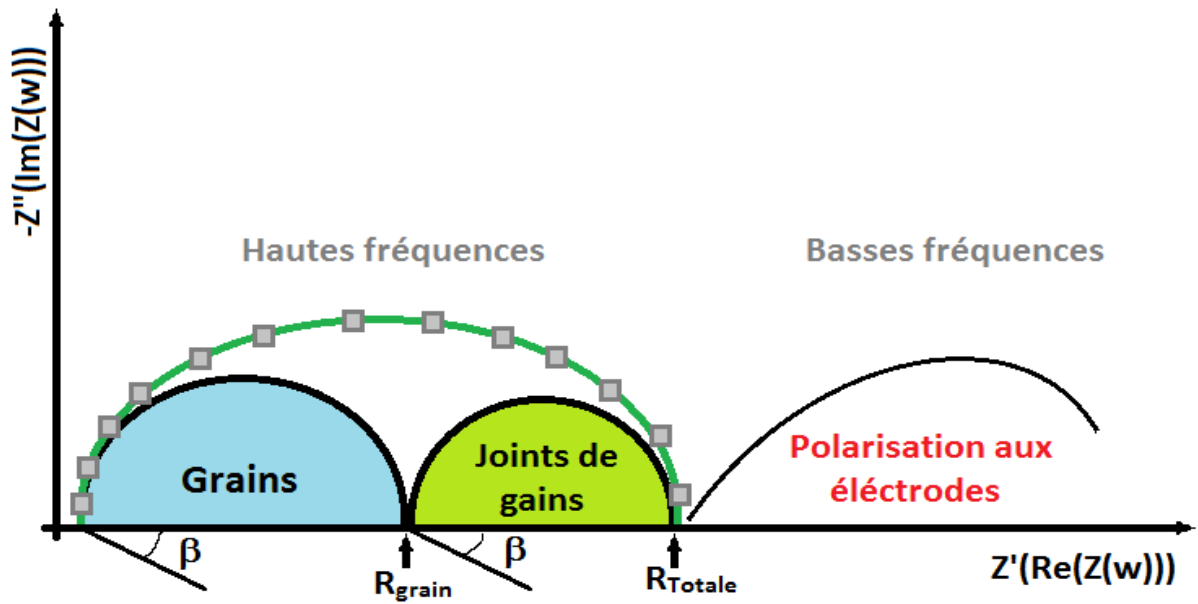


Figure I-8 : Graphe de Nyquist détaillant la séparation des demi-cercles dans un diagramme d'impédance complexe expérimental. (β étant l'angle de décentrage).

Les mesures de spectroscopie d'impédance complexe (SIC) sont effectuées à l'aide d'un dispositif de type SOLARTRON SI 1260, qui comporte les composantes montrées dans la [figure I-9.a et I-9.b](#). L'échantillon, sous forme de pastille, est placé directement entre les deux électrodes en platine ([figure I-9.a](#)), en maintenant une pression constante entre celles-ci afin d'avoir un contact stable et reproductible. Les mesures sont réalisées dans un domaine de fréquence allant de 10^{-1} à 10^6 Hz et une tension de 1 V.

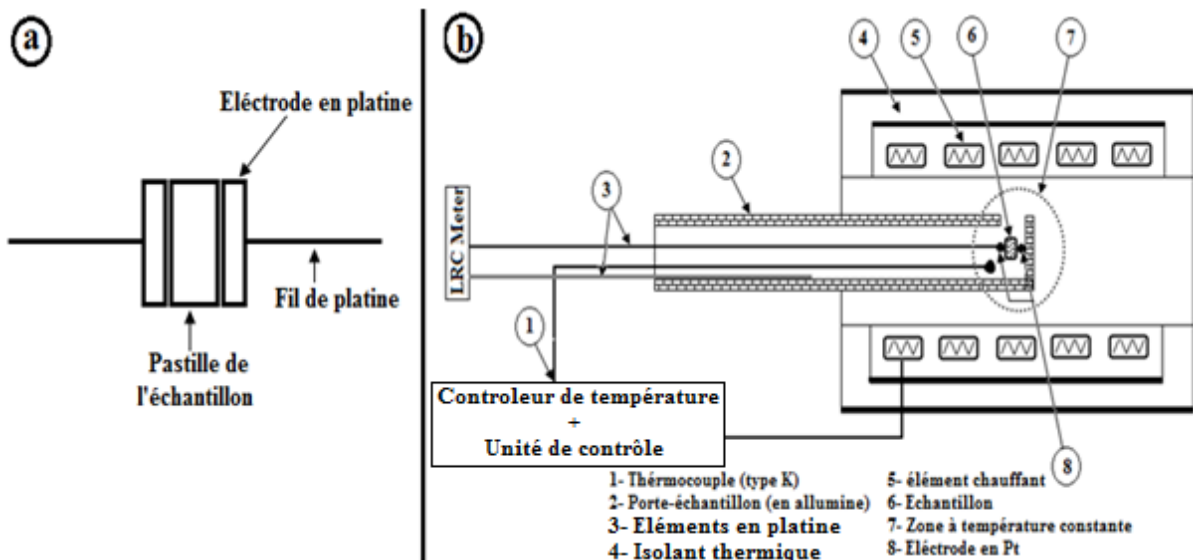


Figure I-9 : Schéma montrant la disposition de l'échantillon dans la cellule de mesure de la SIC.

L'absorption d'eau (AE) des échantillons cuits est déterminée conformément à la relation [8,9] :

$$AE = \frac{m - m_0}{m} \times 100$$

m : masse de l'échantillon après immersion dans l'eau bouillonnante ; m_0 : masse de l'échantillon avant immersion dans l'eau bouillonnante.

Le retrait à la cuisson (Re) a été estimé en mesurant les diamètres des échantillons avant (D_0) et après (D) cuisson [8,9] :

$$Re = \frac{D_0 - D}{D_0} \times 100$$

La densité (d) des mélanges cuits a été évaluée par pycnométrie et en adoptant la relation [10]:

$$d = \frac{m_3 - m_1}{m_2 + m_3 - (m_1 + m_4)}$$

m_1 : masse du pycnomètre vide ; m_2 : masse du pycnomètre rempli d'eau distillée; m_3 : masse du pycnomètre et de l'échantillon ; m_4 : masse du pycnomètre, de l'échantillon et de l'eau distillée.

Les échantillons ont fait l'objet de mesure de la résistance à compression en utilisant un appareil électro-hydraulique de type INSTRON 3369 (vitesse de descente de la tête : 0,1 mm/min). La valeur retenue de la résistance à la compression représentait la moyenne de dix mesures.

Références

1. A. Stefansson, I. Gunnarsson, N. Giroud, New methods for the direct determination of dissolved inorganic, organic and total carbon in natural waters by Reagent-Free™ Ion Chromatography and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica chimica acta*, 582 (2007) 69-74.
2. D. Njopwouo, M. Orliac, Note sur le comportement de certains minéraux à l'attaque triacide. *Cah. ORSTOM Ser. Pedol.*, 17 (1979) 329-337.
3. R. L. Frost, A. M. Vassallo, The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 44 (1996) 635-651.
4. D. K. Dutta, D. Bordoloi, C. Prakash, Hydration of Portland cement clinker in the presence of carbonaceous materials. *Cement and concrete research*, 25 (1995) 1095-1102.
5. D. Mc Mullan, Scanning electron microscopy 1928–1965. *Scanning*, 17 (1995) 175-185.
6. M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons (2008).
7. D. Johnson, *Zview, Impedance software, version 2.a*, Scribner associates Inc, (1990) 1198.
8. M. Cuney, Facteurs contrôlant la nature et la concentration des impuretés dans les phosphates sédimentaires. In: *Proceedings of the first international conference on the valorization of phosphates and phosphorus compounds*, (2004), 11-14.
9. G. S. Michal, *Chemie der Erde geochemistry*, 64 (2004) 329-357.
10. F. Manual, United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) and International Fertilizer Development Center (IFDC). Dordrecht, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, (1998) 615.

Conclusion

Les résultats de caractérisation minéralogique et chimique effectuée sur les matériaux considérés montrent que la boue de phosphate est composée de fluorapatite (44%), de carbonates (22%), de quartz (17%) et d'argile gonflante (montmorillonite). Quant aux argiles, elles sont de deux types : sméctitique et kaolino-illitique. A priori, la boue de phosphate pourrait convenir comme matière première pour l'élaboration de produits céramiques. Toutefois, son usage nécessiterait un enrichissement en alumino-silicates. En effet, les deux matériaux argileux ainsi que la cendre seraient une bonne source en alumine et en silice. Par ailleurs, il peut être noté qu'en plus de leur apport en oxydes, les argiles pourraient améliorer la plasticité de la boue de phosphate et faciliter par conséquent la mise en forme des mélanges.

Chapitre II

Caractérisation microstructurale des agrégats de mélange traités thermiquement

II.1. Comportement thermique des phosphates brutes et d'argiles

II.1.1 Cas des phosphates

Les gisements de phosphates au Maroc sont souvent constitués d'apatite (fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), de silice, de calcite, de dolomite, de minéraux argileux, d'oxydes de fer et d'aluminium hydratés et parfois de matières organiques [1]. De nombreux auteurs ont porté de l'intérêt à l'étude du traitement thermique des phosphates [2-5].

Plusieurs travaux ont été consacrés aux aspects thermodynamiques, cinétiques et physico-chimiques du traitement thermique des phosphates. El ouardi [1], Ziad et al. [6] et Bilali et al. [7,8] ont étudié l'évolution cinétique des gaz produits (H_2 , CH_4 et CO_2) lors de la calcination des phosphates marocains. Il a été rapporté que durant la calcination des phosphates de Youssoufia, du carbone organique, issus de la décomposition des matières organiques, est détecté jusqu'à 600°C . Entre 600 et 800°C , du dioxyde de carbone est dégagé suite à la décarbonatation. Entre 800 et 900°C , une disparition totale des carbonates et une déshydroxylation des minéraux argileux ont été observés. D'autres études [9] ont montré que la densité diminue avec l'augmentation de la température. Cette baisse a été attribuée à la croissance des grains et la migration de la phase liquide dans les échantillons. Au-delà de 1100°C , la fluorapatite est la seule phase cristalline détectée au sein du matériau tandis qu'à des températures plus élevées, une petite quantité de CaO est décelée. Au-delà de cette température la phase liquide devient abondante [9].

II.1.2 Cas des argiles

Plusieurs travaux ont été rapportés concernant les transformations microstructurales accompagnant le traitement thermique des matériaux argileux. À faible température, entre 100 et 200°C , l'eau physisorbée est éliminée, alors qu'à 300°C il y a départ d'eau zéolithique [10]. Le dégagement de ces différents types d'eau entraîne un faible retrait du matériau en cours de cuisson. À une température plus élevée (650°C), l'eau de constitution qui résulte de la libération des hydroxydes appartenant au réseau est éliminée. Il s'agit d'un phénomène irréversible qui détruit la structure cristalline du minéral. Dans la région 450 - 800°C , la décomposition de certains constituants d'argiles commence à se produire. En effet, dans cette gamme de température les matières organiques brûlent pour libérer du CO_2 , les carbonates se décomposent en donnant lieu à des produits de décomposition (CaO , MgO et CO_2) [11-12] et certains des minéraux hydratés subissent une déshydroxylation comme la kaolinite [13]. L'intervalle 600 - 1000°C constitue le domaine de recomposition où se produit la formation de

certaines silicates, aluminosilicates de fer et aluminosilicates de magnésium. Entre 800 et 1200°C la fusion et recristallisation se produisent. La fusion va permettre aux cristaux de se souder en laissant une porosité ouverte résiduelle pouvant conduire à un retrait plus significatif [13,14].

II.2. Agrégats et agrégats légers

Un agrégat désigne un ensemble de grains agglomérés par un liant. Il est dit léger lorsque sa densité est inférieure à 2000 kg/m³ [14]. Les matières de bases utilisées généralement pour la fabrication des agrégats sont certaines argiles et schistes qui gonflent et deviennent expansées lors de la cuisson.

La fabrication des agrégats légers peut être faite par 2 types de processus (technique et traditionnel). Les deux processus comprennent les étapes suivantes : la préparation des matières premières, le séchage, le broyage, l'homogénéisation, la granulation et le frittage [15]. La seule différence est au niveau de la granulation. Le procédé technique, adopté par la plupart des industriels, utilise une chaîne d'agglomération ou bien un four rotatif [16]. Dans l'autre cas la pelletisation s'effectue manuellement.

Les agrégats les plus utilisés sont le laitier cristallisé et concassé, et le laitier granulé de haut fourneau obtenus par refroidissement à l'eau. Ces agrégats sont utilisés souvent dans les bétons routiers. Il y a aussi les agrégats qui sont très durs pour renforcer la résistance à l'usure de dallages industriels (granulats ferreux, carborundum...) ou agrégats réfractaires.

Les principales caractéristiques de certains agrégats sont données dans le [tableau II-1](#).

Tableau II-1 : Comparaison de caractéristiques des agrégats obtenus à partir de différents sous produits industriels [17-19].

	Densité (g/cm ³)	Absorption d'eau (%)	Résistance à la compression (MPa)
Agrégats de boue de lavage et de cendre	1,21-1,74	11-25	2,18-8,29
Agrégats de boue d'épuration	0,90-1,97	3 - 39	0,5 - 13
Agrégats de carrière	0,35-0,93	18-28	0,09-0,43

Les matériaux de base communément utilisés sont les schistes, les argiles, les cendres volantes et les laitiers. Dans le cas d'utilisation en construction, la résistance à la compression est de l'ordre de 17,2 MPa. Pour l'isolation, les agrégats se distinguent par une grande résistance thermique et caustique [20]. La résistance à la compression dans le cas de ce type de matériaux se trouve dans le domaine 0,69-3,4 MPa.

Les agrégats destinés pour l'hydroponique se caractérisent par une plus grande absorption d'eau. Ces agrégats sont souvent fabriqués à partir de déchets résiduels [21].

II.3. Mélange AG-BO

II.3.1. Caractérisation microstructurale

L'analyse radio-cristallographique des agrégats de mélange AG-BO préparés dans le domaine de température 900-1200°C montre la présence de la fluorapatite, du quartz et de la gehlénite (figure II-1 et II-2). La gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), l'unique phase néoformée, apparaît à faible température et semble provenir de la réaction entre la chaux libérée par les carbonates et les produits de décomposition du minéral argileux. Ceci est corroboré par les analyses thermogravimétriques (figure II-3 et II-4) qui montrent un pic à 881°C, situé juste après la décarbonatation (847°C), attribuable à la néoformation de la gehlénite. Par ailleurs, les diffractogrammes des rayons X des échantillons cuits à haute température montrent la présence d'une bande dans le domaine $2\theta = [5-10^\circ]$, indiquant la présence d'une phase amorphe (phase vitreuse à température ambiante) [22], identifiée par les examens MEB (figure II-5).

Les agrégats cuits ont montré une distribution des macropores, comme on l'observe dans la figure II-6.a par exemple. En outre, la porosité incrémentielle manifeste un maximum de 11,4% pour les pores de 5 μm de diamètre. En revanche, les agrégats frittés avec 30% masse d'argile ont montré seulement des macropores (diamètre 7-0,7 μm) avec une gamme relativement étroite de distribution, et affichent une porosité incrémentielle marquée (32%) pour les pores de 5 μm de diamètre (figure II-6.b).

Ces observations ont aussi montré la formation d'une phase au niveau des joints de grains (figure II-7). Cette précipitation est accompagnée d'une légère augmentation des distances inter-réticulaires de la fluorapatite. Ces observations sont probablement dues à un changement de stœchiométrie de la fluorapatite impliquant la migration des ions Ca^{2+} , F^- et O^{2-} du réseau de fluorapatite et la formation de CaF_2 et/ou CaO .

La gehlénite se forme et se développe au sein des pores (figure II-8), qui semblent être des sites des carbonates, considérées comme une source de CaO .

Les examens effectués en MEB montrent la présence de pores semi-sphériques et polygonaux. Les premiers semblent provenir de poches de gaz qui baignent dans un milieu vitreux. Les seconds sont probablement les sites de grains détachés de la fluorapatite (figure IV-9).

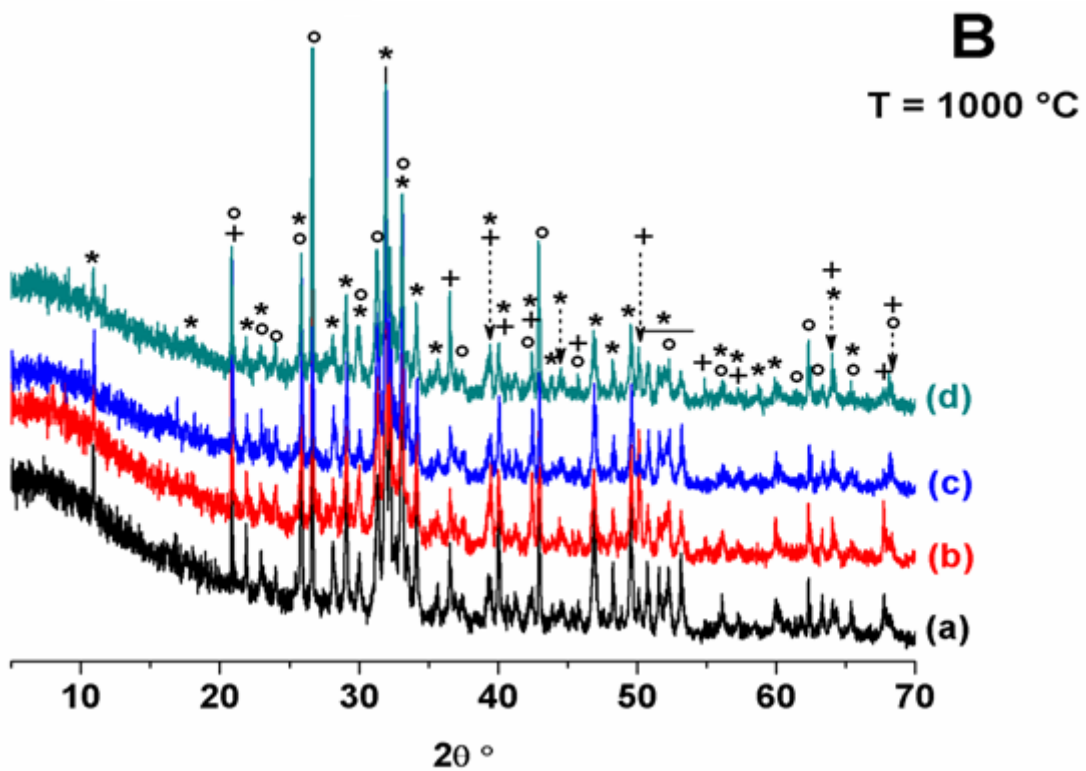
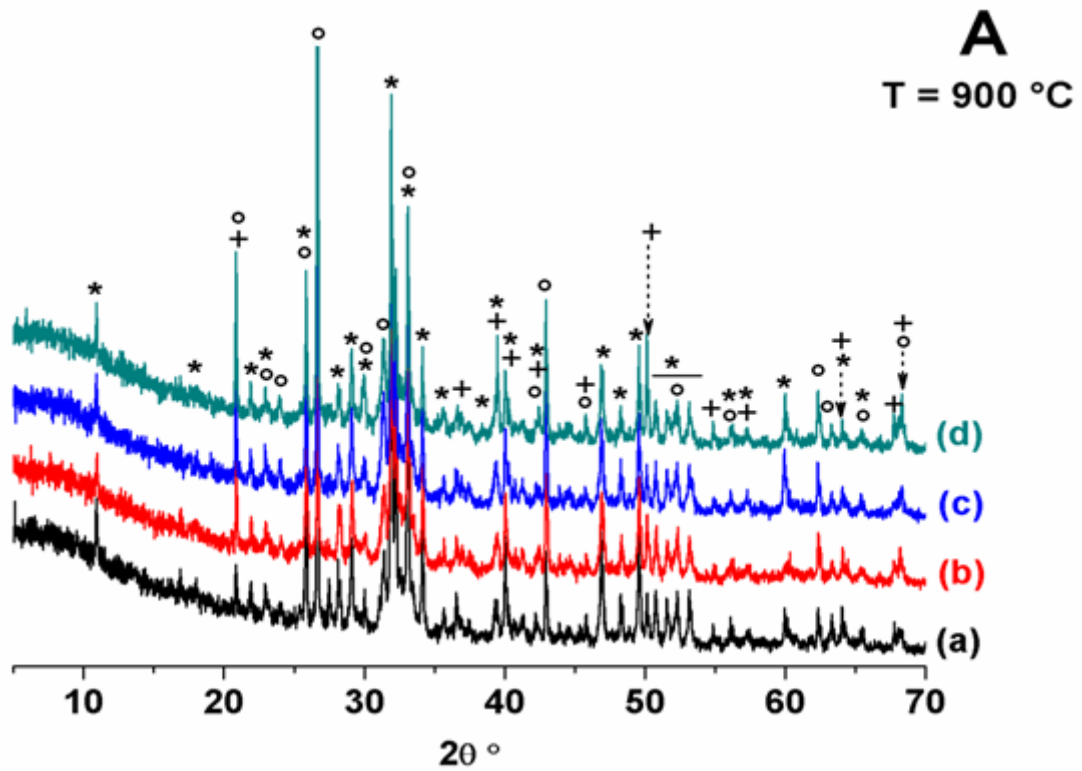


Figure II-1 : Diffractogrammes des rayons X d'agrégats cuits à 900 (A) et 1000°C (B).
 (a) : 5, (b) : 10, (c) : 20 % et (d) : 30 % masse de AG.
 (*) Fluorapatite (PDF # 71-0880) ; (°) Gehlénite (PDF # 77-1146) ; (+) Quartz (PDF # 5-0490).

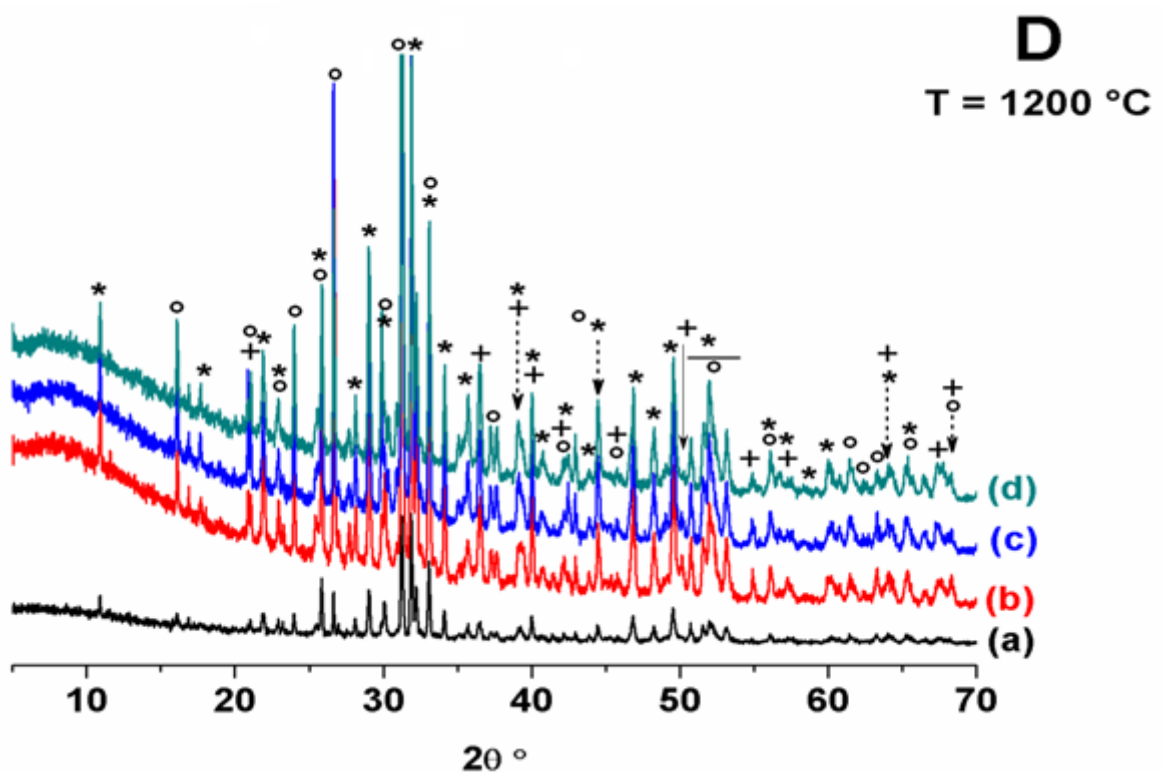
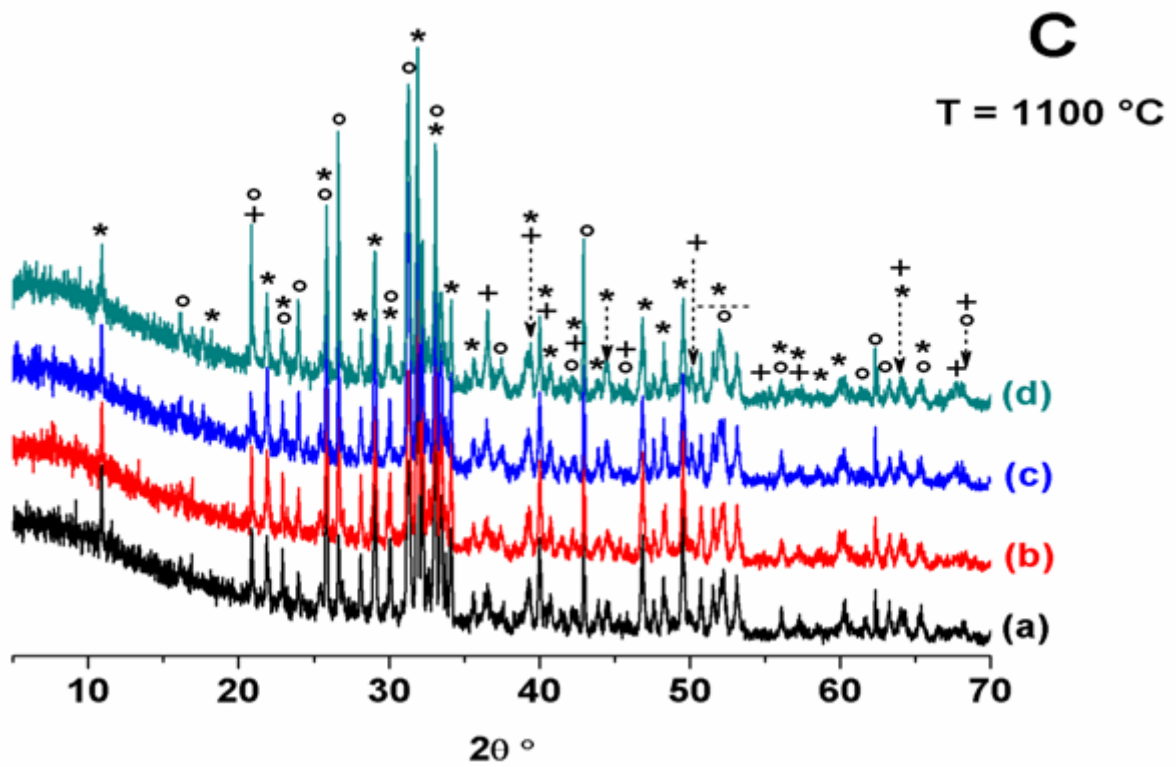


Figure II-2 : Diffractogrammes des rayons X d'agrégats cuits à 1100 (C) et 1200°C (D).
 (a) : 5, (b) : 10, (c) : 20 % et (d) : 30 % masse de AG.
 (*) Fluorapatite (PDF # 71-0880) ; (°) Gehlénite (PDF # 77-1146) ; (+) Quartz (PDF # 5-0490).

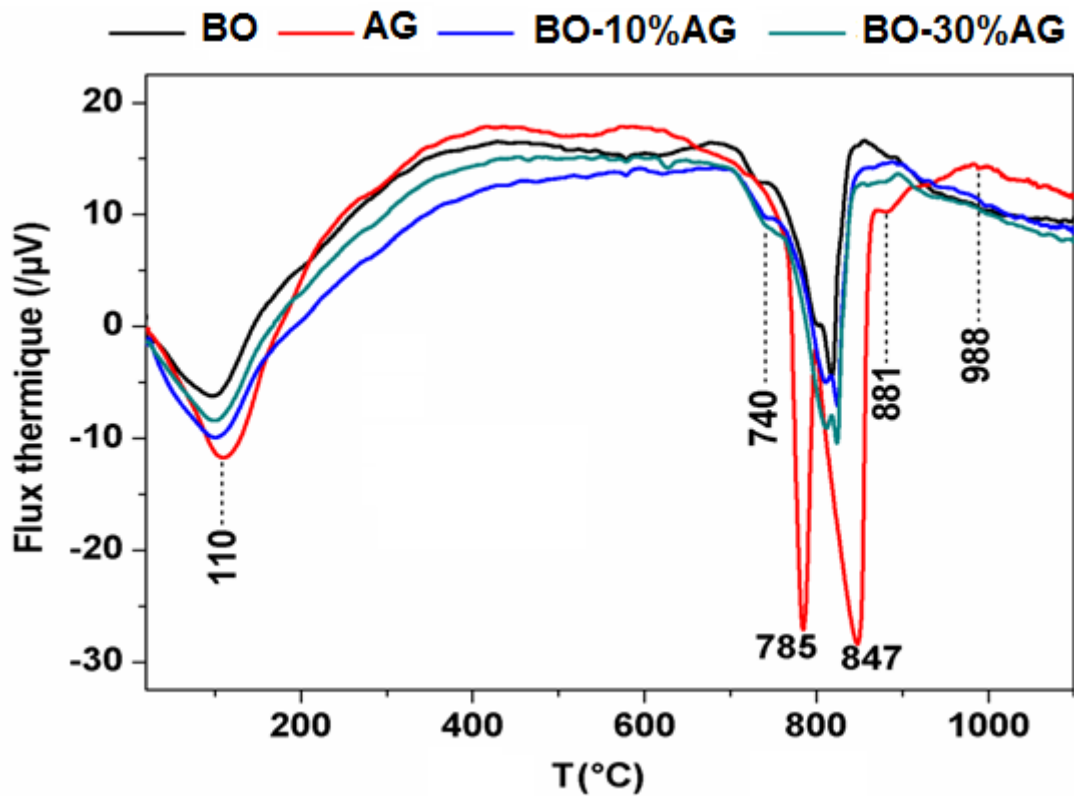


Figure II-3 : Courbe d'analyse thermique différentielle de BO, de AG et des mélanges BO-AG à 10 et 30 % masse de AG.

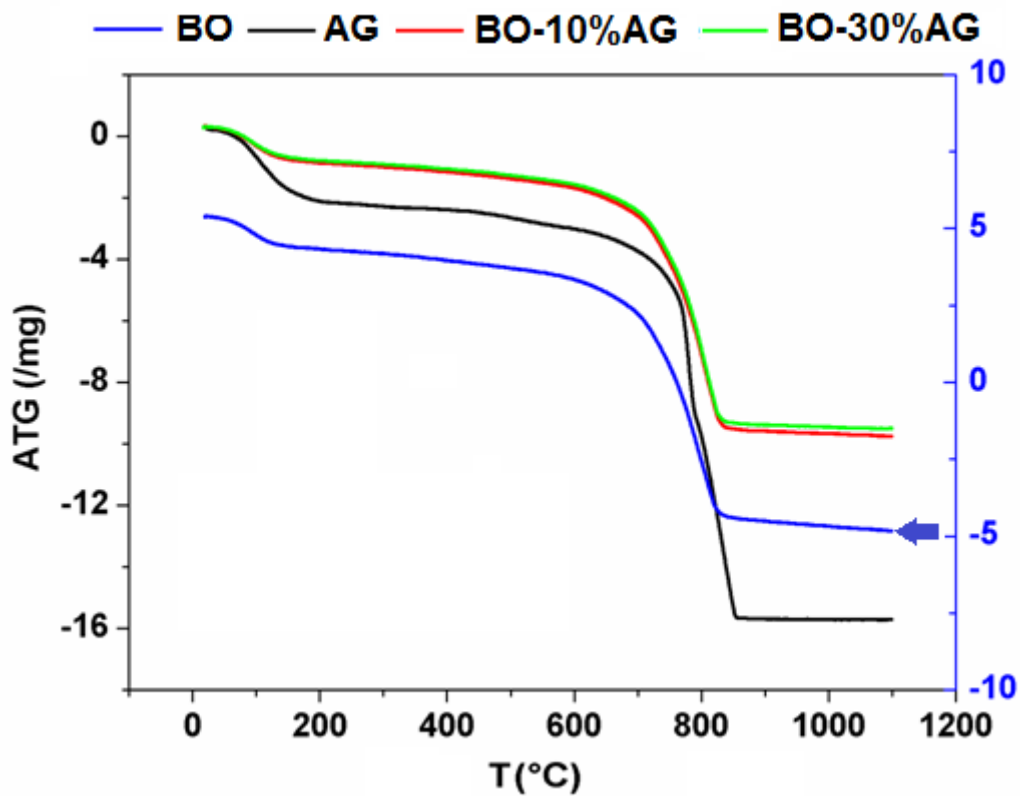
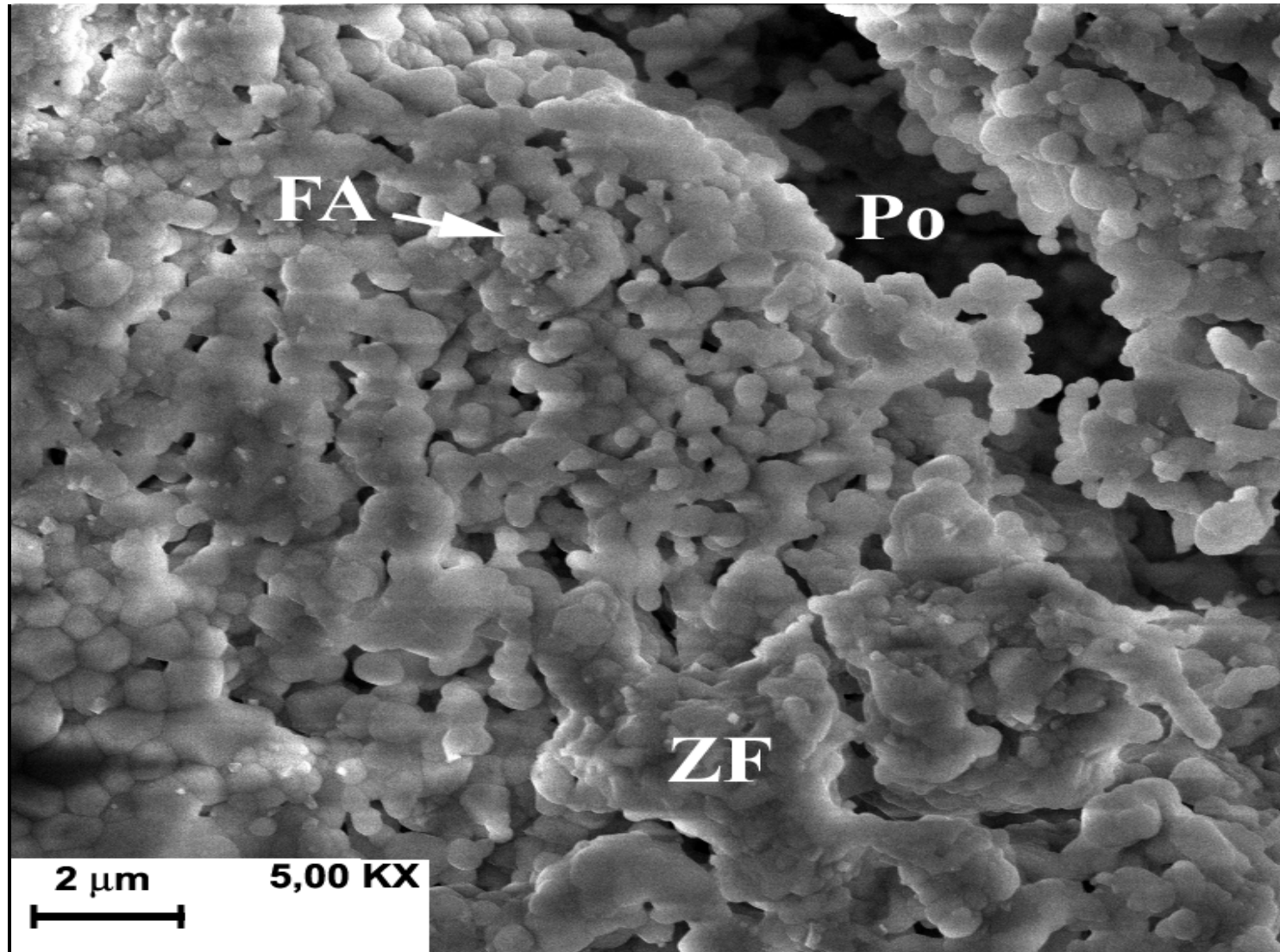


Figure II-4 : Courbes d'analyse thermique de BO, de AG et de mélanges BO-AG à 10 % et 30 % masse de AG.



*Figure II-5 : Micrographie de MEB de BO chauffé à 1200°C.
Po: pores, FA: fluorapatite et ZF: zone fondue.*

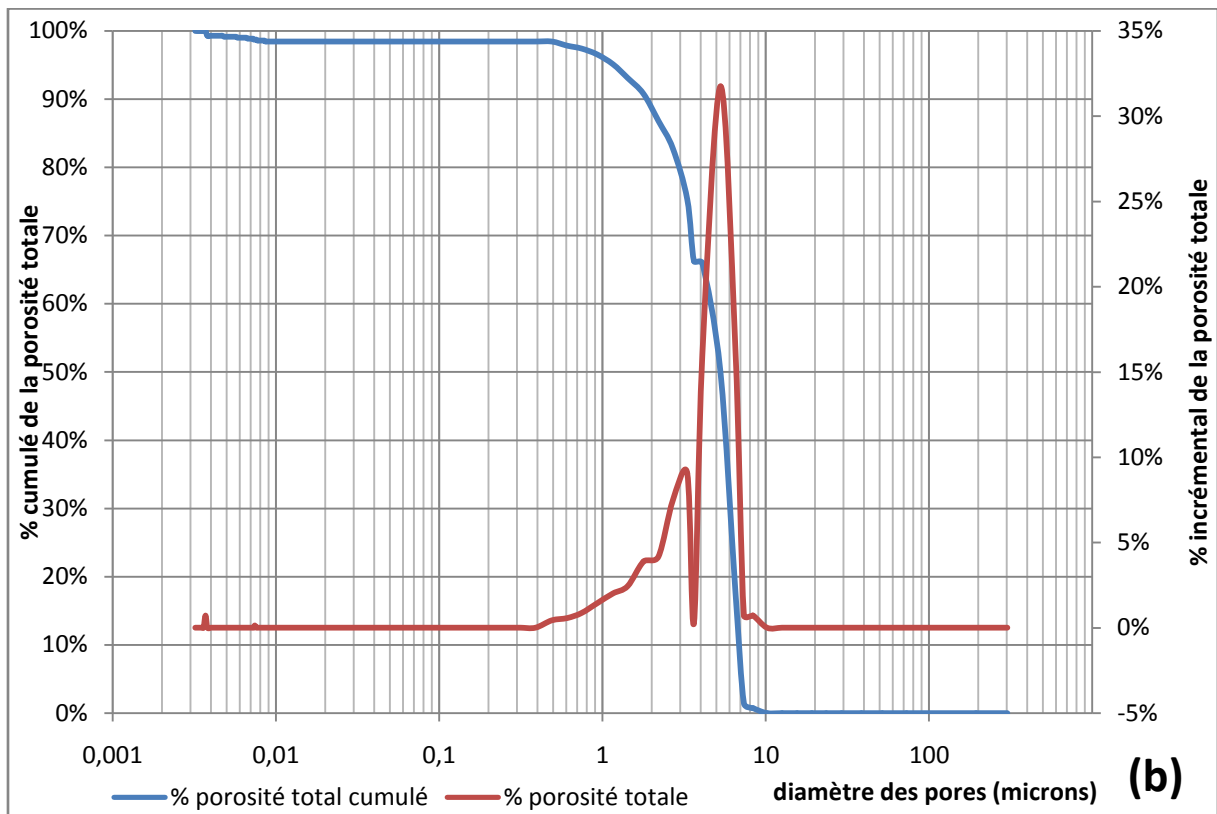
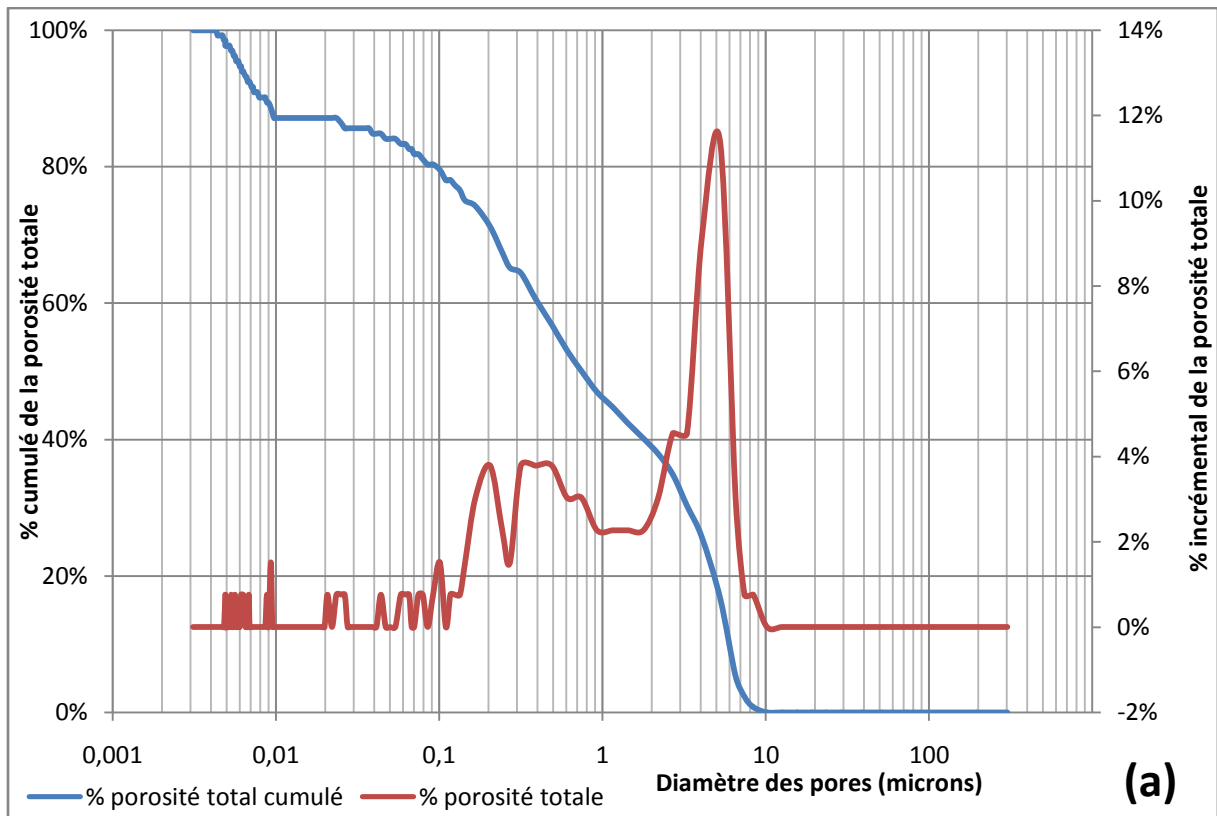
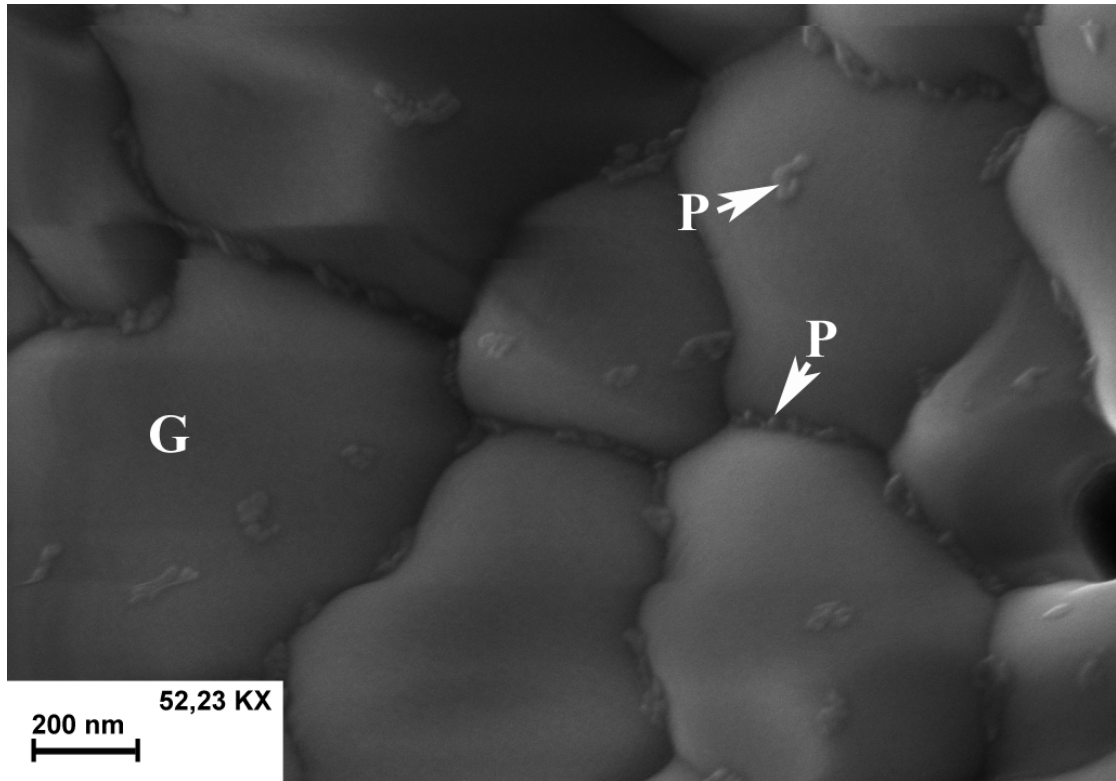
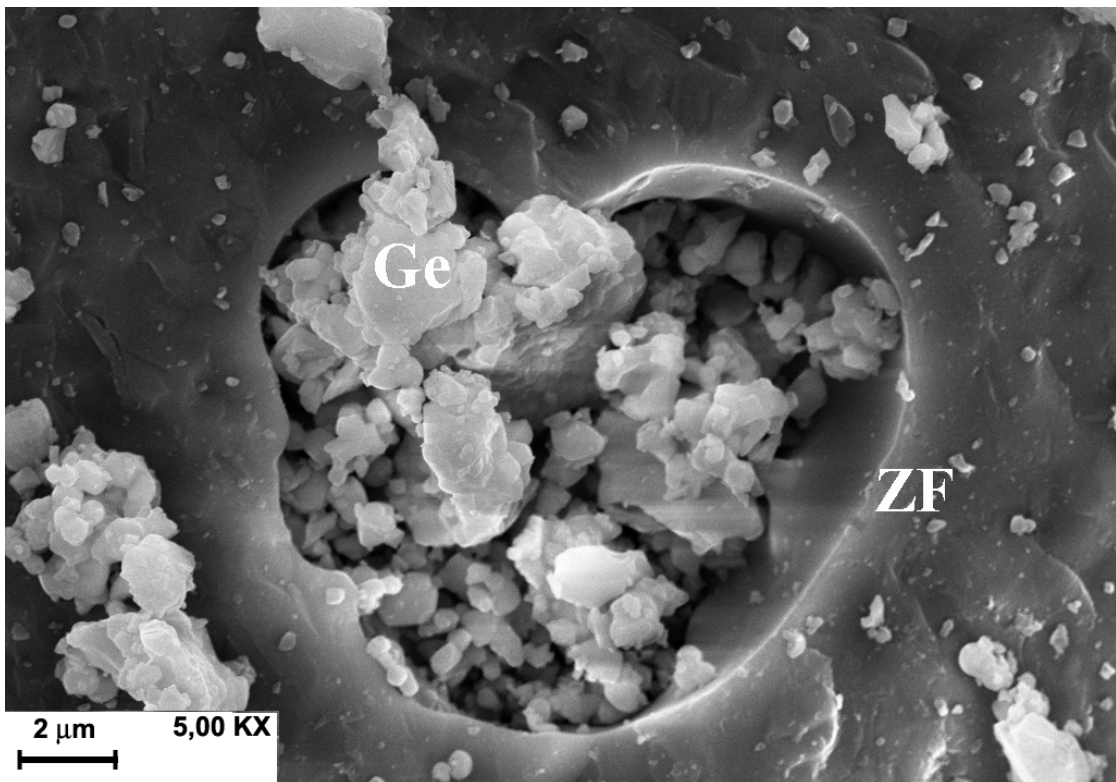


Figure II-6 : Pourcentage cumulatif de la porosité et celle incrémentielle des agrégats cuits à 1200°C.

(a) 5 et (b) 30 % masse de AG.



*Figure II-7 : Micrographie de MEB de BO chauffé à 1200°C.
G: Grains de fluorapatite et P: Précipitation fine.*



*Figure II-8 : Micrographie de MEB d'agréats contenant 30 % masse de AG.
(a) 900 et (b) 1100°C.
FA: Fluorapatite; ZF: Zone fusionnée et Ge: Gehlénite.*

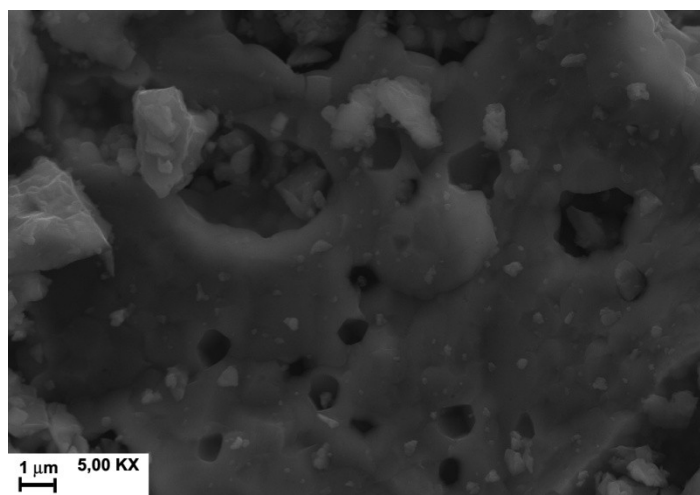


Figure II-9 : Micrographie de MEB montrant la ségrégation au sein des pores intergranulaires euhédraux d'agrégats de mélange BO-20%AG cuits à 1200°C.

La représentation des compositions chimiques (silice, alumine et chaux) des mélanges étudiés dans le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (Figure IV-10) montre que les échantillons doivent être le siège de formation de phases d'anorthite et de mullite. La divergence dans la nature de la phase formée et des phases susceptibles de se former peut être due au fait que la formation de telles phases nécessite des températures élevées ($T > 1200^\circ\text{C}$) [23]. Par ailleurs, il peut être noté que Al_2O_3 participe à la formation de la gehlénite et qu'une quantité en SiO_2 contribue au développement de la phase amorphe [24].

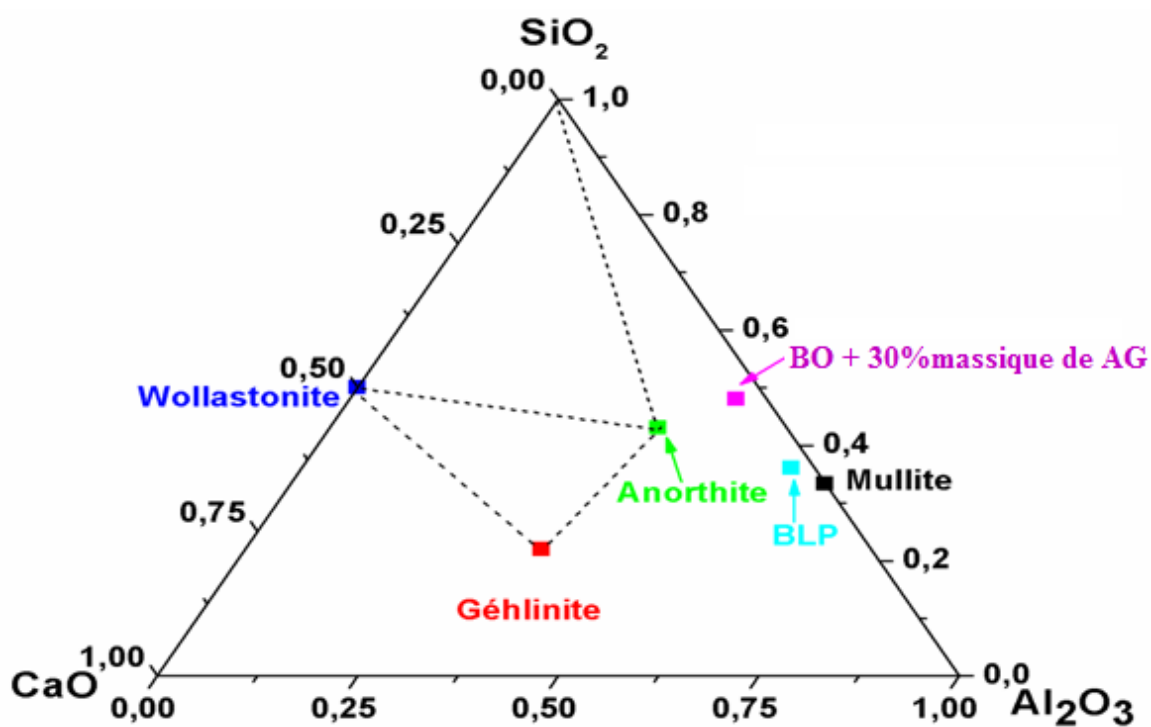


Figure II-10 : Diagramme de phases $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ montrant les points représentatifs de certains échantillons étudiés.

II.3.2. Propriétés physiques des agrégats

a. Retrait à la cuisson

Le retrait à la cuisson des agrégats augmente avec l'élévation de la température, en particulier pour les agrégats contenant plus de 5 % masse d'argile chauffés à 1200°C (figure II-11). Cette évolution est essentiellement due à l'élimination des pores et à une fusion partielle comme précédemment indiqué. Par ailleurs, le retrait à la cuisson varie de manière irrégulière avec la quantité ajoutée d'argile. L'effet de l'argile est moins prédominant en raison de sa faible influence sur la formation des phénomènes cités précédemment.

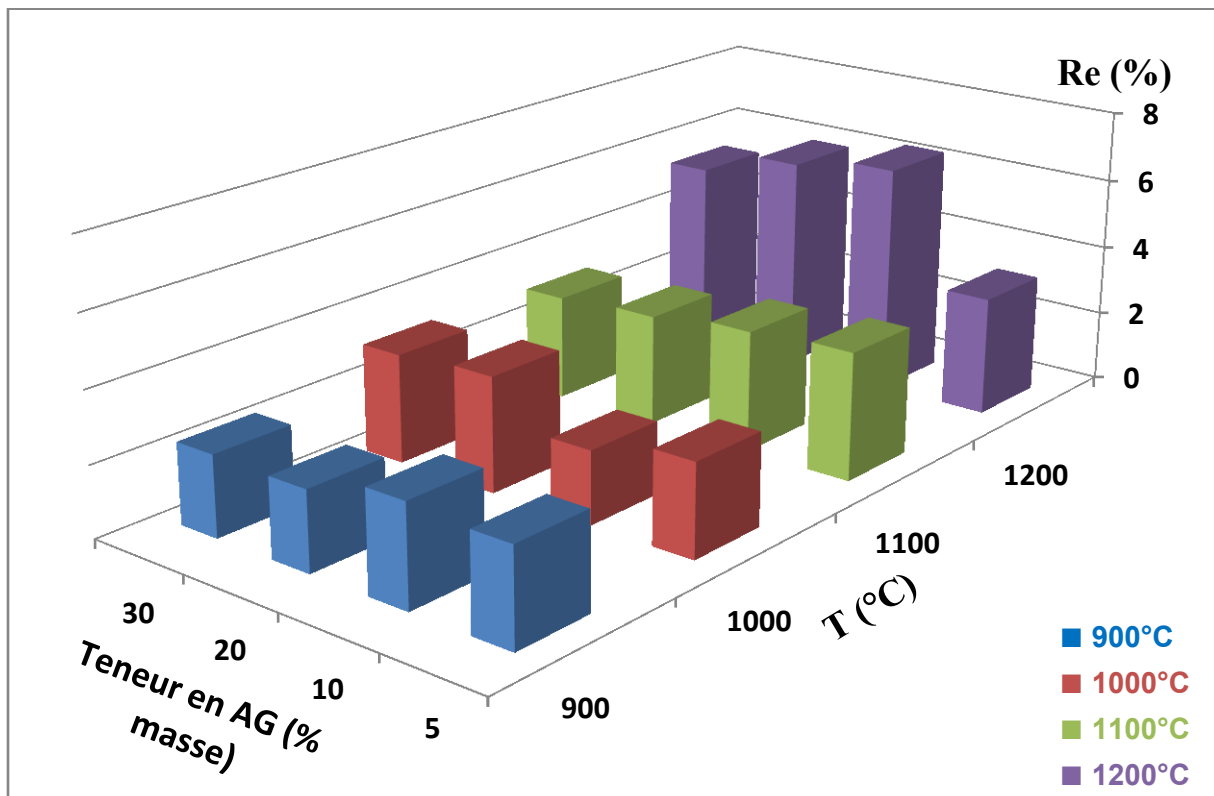


Figure II-11 : Variation du retrait à la cuisson des agrégats avec la température et la quantité ajoutée en argile.

b. Absorption d'eau

L'absorption d'eau augmente avec l'addition d'argile ; toutefois une augmentation marquée se manifeste à 1200°C (figure II-12). Cette dernière peut être essentiellement reliée à l'abondance des pores, due probablement à la formation de géhlénite.

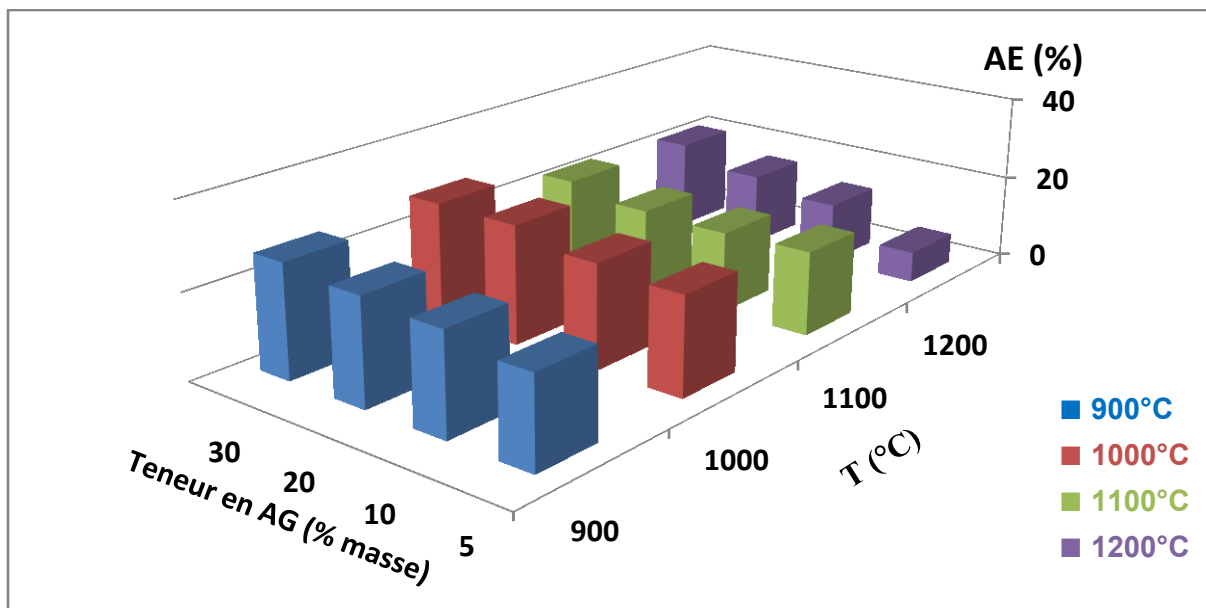


Figure II-12 : Évolution de l'absorption d'eau des agrégats cuits avec la température et l'argile additionnée.

c. Densité (d)

La densité des agrégats cuits ne montre pas une évolution évidente avec la quantité ajoutée d'argile (figure II-13). A ce propos, il peut être noté que les agrégats cuits à 1000 et 1200°C ne pouvaient pas être considérés comme des agrégats légers en raison du fait que leurs densités dépassent 2 g/cm³. Par contre, les agrégats préparés à 900 et 1100°C présentent des densités relativement faibles (< 2 g/cm³) et peuvent être donc considérés comme des agrégats légers.

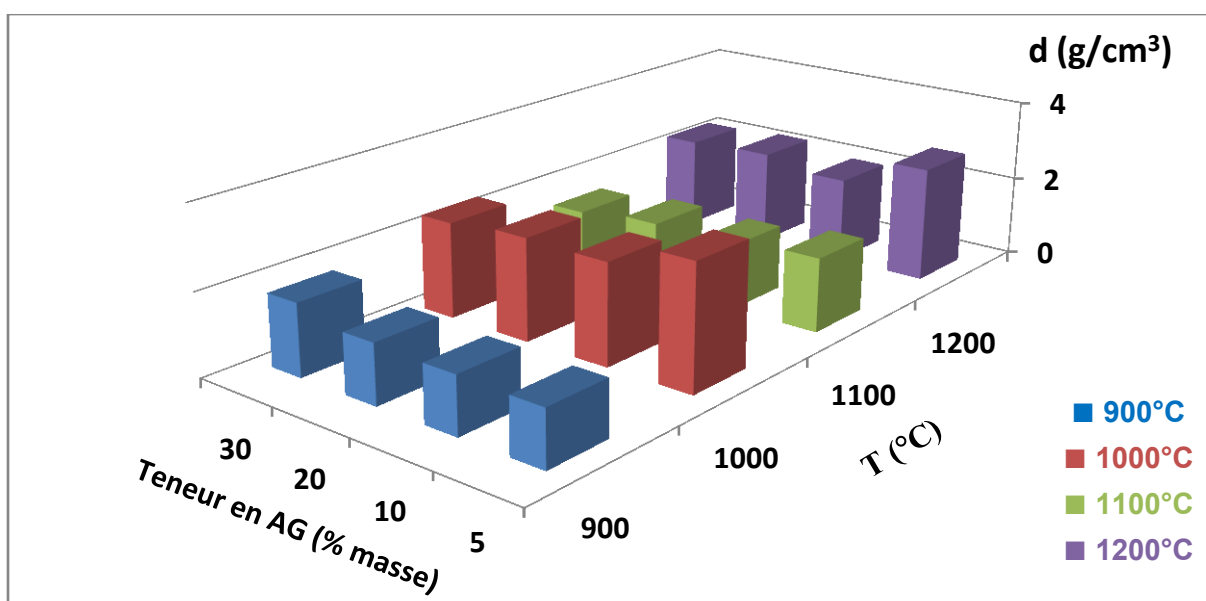


Figure II-13 : Évolution de la densité en fonction de la température de cuisson et de la quantité ajoutée en argile.

d. Résistance à la compression

Comme il peut être déduit du tracé de la figure II-14, la résistance à la compression augmente fortement avec l'augmentation de la température. En effet, le processus de frittage est positivement influencé par la quantité en masse fondue, laquelle augmente avec l'augmentation de la température. Par ailleurs, l'addition d'argile a peu d'effets sur la résistance à la compression et ce pour les raisons données ci-haut.

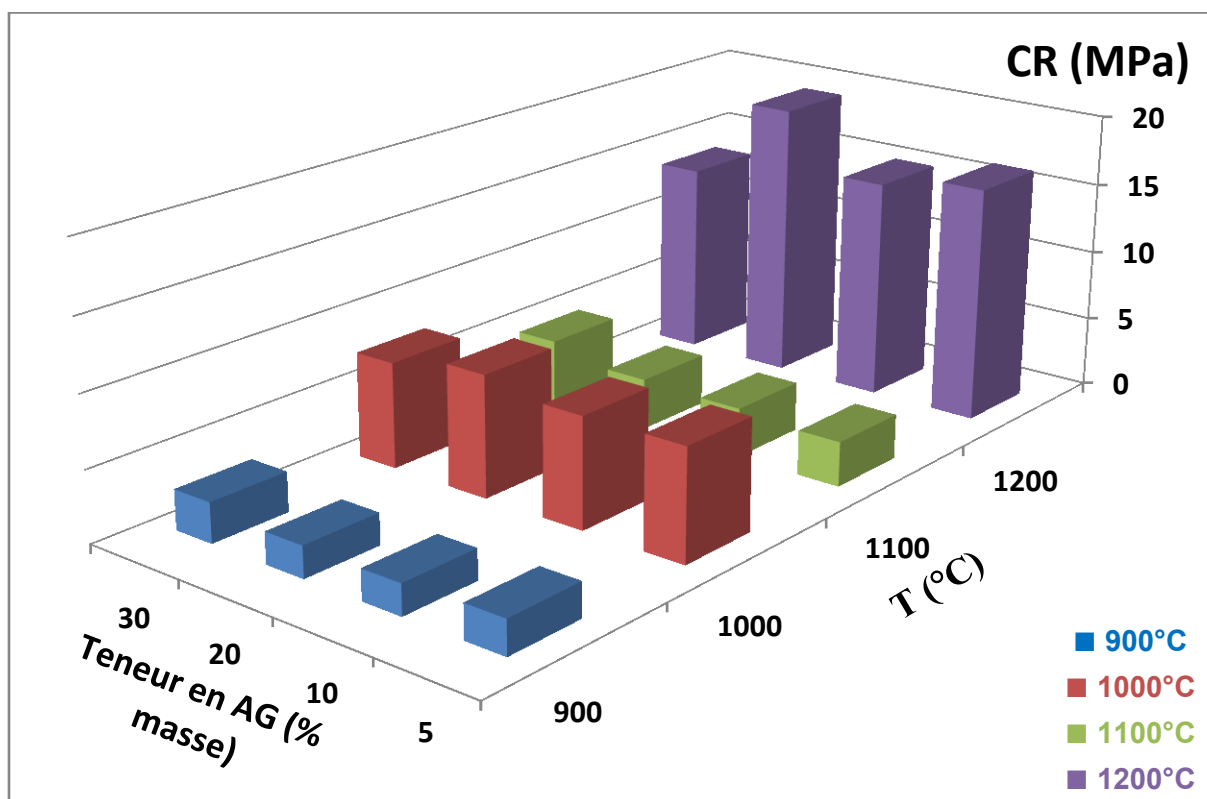


Figure II-14 : Variation de la résistance à la compression des agrégats cuits en fonction de la température et la quantité en argile.

II.4. Mélange AK-BO

II.4.1. Etude microstructurale

Les résultats des analyses DRX des agrégats de mélange AK-BO chauffés ont montré la disparition de la kaolinite, de la chlorite et des carbonates à $T < 900^{\circ}\text{C}$ (Figure II-15.A). En effet, la déshydroxylation de la kaolinite et de la couche de brucite de chlorite se produit à $T < 600^{\circ}\text{C}$, et les carbonates se décomposent dans l'intervalle $700\text{-}850^{\circ}\text{C}$ [25,26]. L'illite déshydroxylée était présente à 900°C , mais disparaissait aux températures élevées. La présence du quartz n'est pas affectée par le changement de la température. Toutefois, sa quantité diminue en raison de sa transformation partielle en silice amorphe. La labradorite est l'unique phase formée dans le domaine de température considéré (Figure II-15.B et II-15.C). Sa quantité a augmenté avec la température. Elle s'est formée des produits de décomposition de la kaolinite, de la chlorite et de la chaux libérée. Conformément aux résultats de Hajjaji et Khalfaoui (2009) [27,28], la présence de quantités quantitatives de calcium, provenant de la chaux, a favorisé la néoformation de phases calco-aluminosilicate. Dans cette condition, Mg et K ont principalement contribué à la formation de la masse fondue.

Les grains de forme cellulaire de fluorapatite observés à basse température en MEB ont presque disparu à haute température (Figure II-16). Toutefois, des particules isolées comme le montre la figure sont observées. En outre, la masse fondue est devenue abondante, particulièrement à 1100°C . L'abondance de la phase vitreuse semble être reliée à la fusion partielle de la fluorapatite et de l'illite, considéré comme un agent auto-fondant (Khalfaoui et Hajjaji, 2009). La labradorite qui a apparu aux faibles températures proviendrait, essentiellement des produits amorphes de la kaolinite, de la chlorite et de la chaux libérée suite à la décarbonatation. En effet, les courbes DSC ont montré un pic endothermique vers 871°C attribuable à la néominéralisation (Figure II-17).

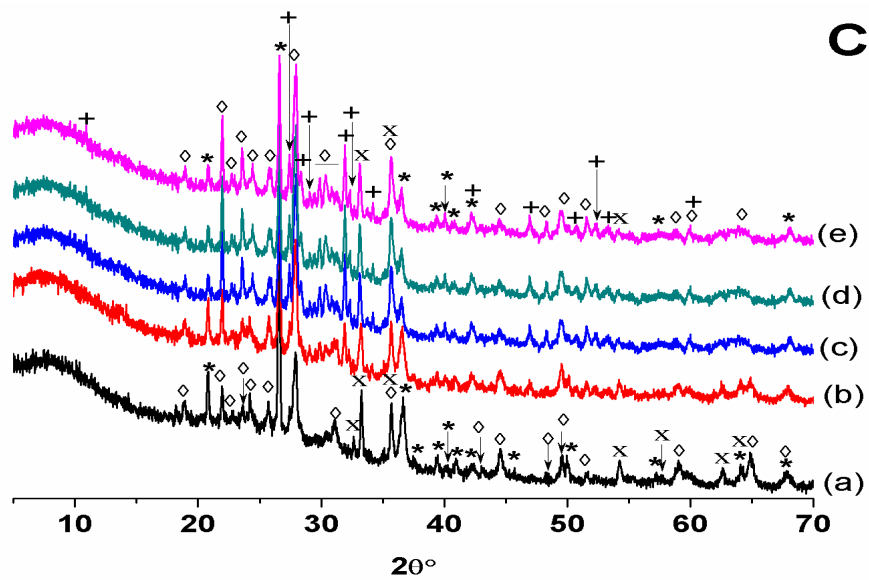
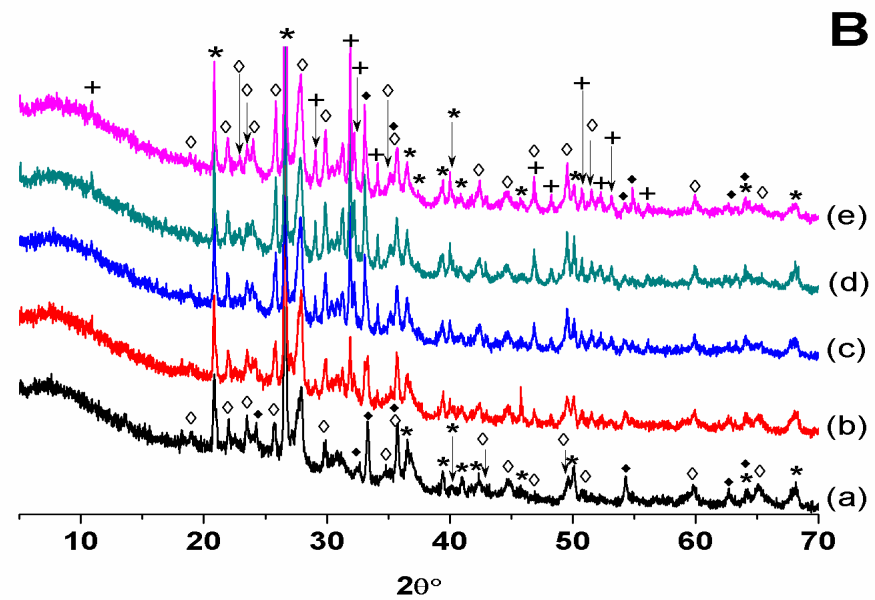
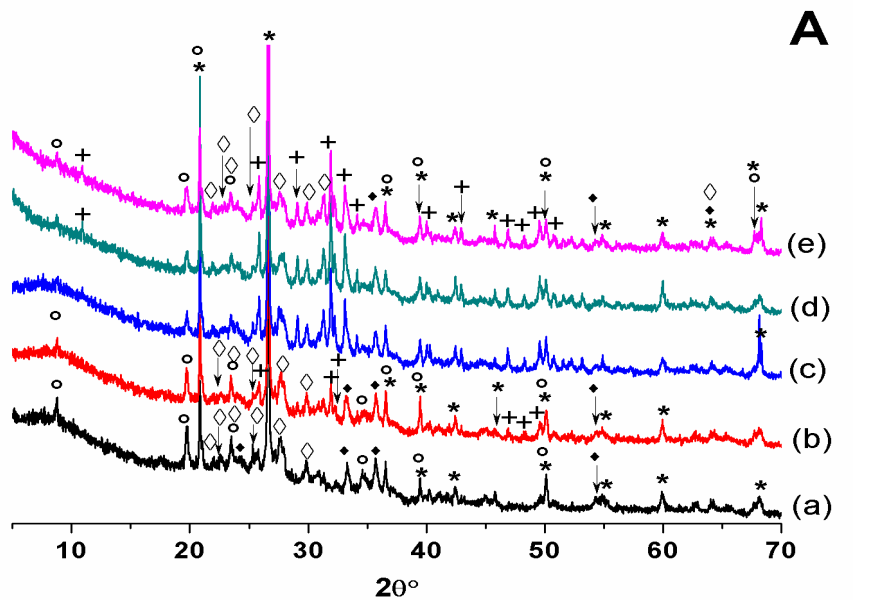


Figure II-15 : Diffractogrammes des rayons X d'agrégats

cuits à (A) 900 (B) 1000 et (C) 1100°C.

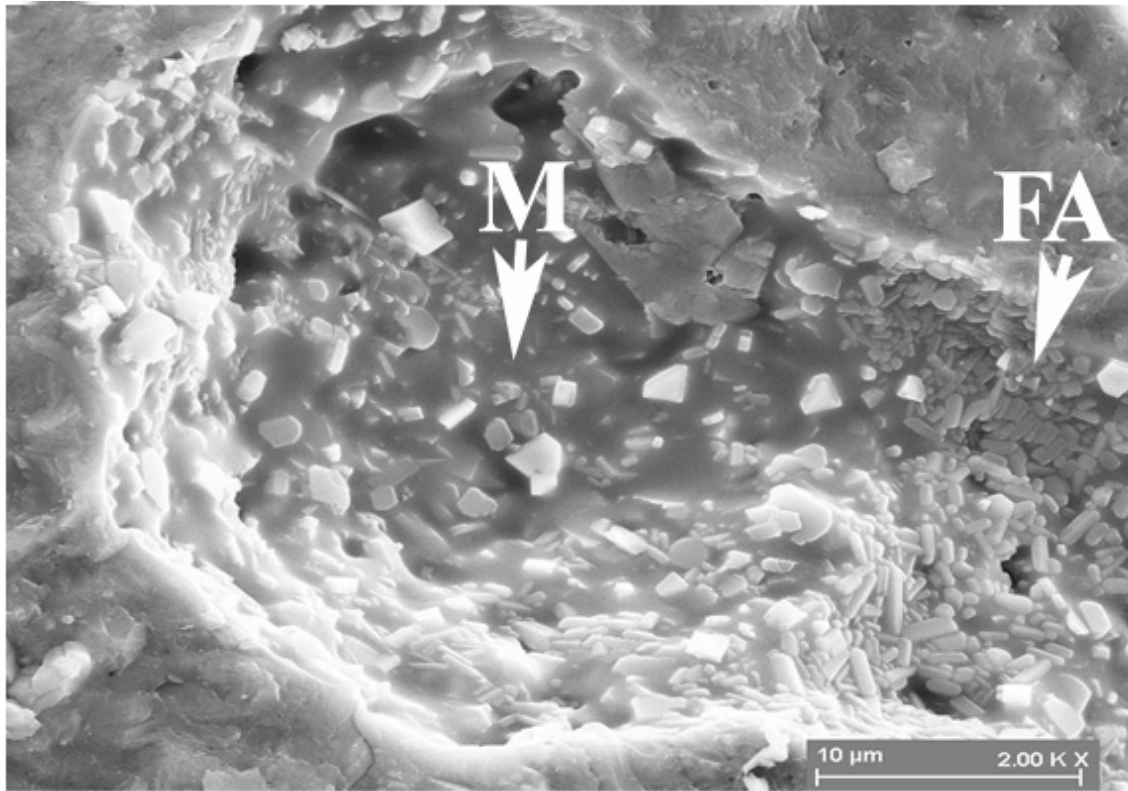
(a) : 0, (b) : 10, (c) : 20, (d) : 30 et (e) : 40 %

masse de BO. (+) Fluorapatite (PDF # 71-

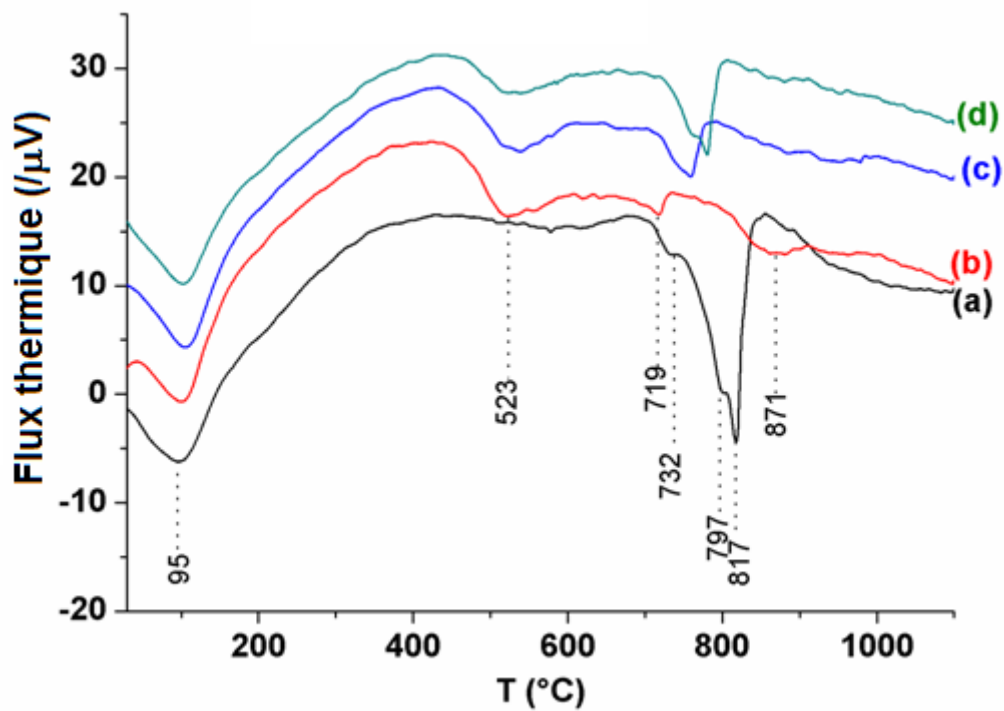
0880) ; (x) Hématite (PDF # 77-1146) ; (*)

Quartz (PDF#5-0490) et (◇) Labradorite (PDF #

31-0966).



*Figure II-16 : Micrographie de MEB montrant la microstructure typique d'agrégats AK-BO (40 % masse) chauffé à 1100°C.
F: Particules de fluorapatite; M: Masse fondue (phase vitreuse).*



*Figure II-17 : Courbes d'analyse thermique différentielle de BO, de AK et de mélange BO-AK à 20% et 40% masse de BO.
(a) : BO, (b) : AK, (c) : AK-20%BO et (d) : AK-40%BO.*

La labradorite s'est surtout développée aux seins des crevasses qui renfermaient des grains de carbonates (figure IV-18). En effet, ces dernières sont considérées comme une source de chaux pour la formation de cette phase.

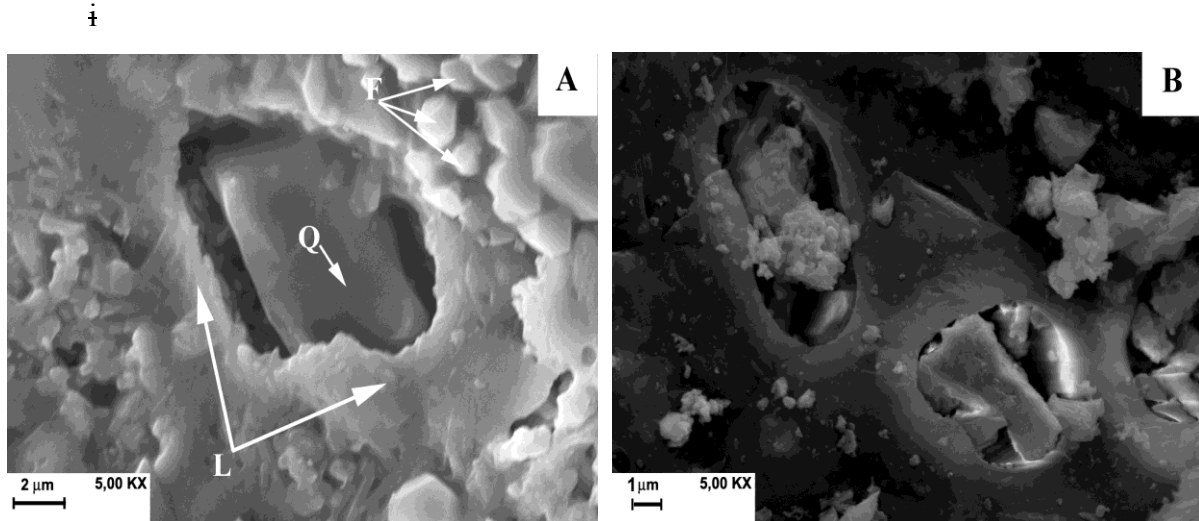


Figure I-18 : Micrographies de MEB d'agrégats AK-BO cuits à 1100°C.
A : AK-0%BO et *B* : AK-30%BO.
F : Particules de fluorapatite ; *L* : Labradorite ; *Q* : Grain de quartz.

En tenant compte du diagramme de phases $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de la composition en CaO , SiO_2 et Al_2O_3 des mélanges étudiés (figure II-19), les phases prévues sont : l'anorthite / plagioclase, la mullite et la silice. L'écart entre les assemblages de phases prévues et observées pourrait être relié à l'utilisation de basses températures, à la distribution inégale de la chaux et de quartz, et / ou à la présence de minéralisateurs. A cet égard, il peut être signalé que la formation de mullite dépend bien de la nature de minéralisateurs [29], de la température de frittage et du procédé de mise en forme [30], et que la formation de la wollastonite nécessiterait un contact intime entre les particules de quartz et de chaux [31].

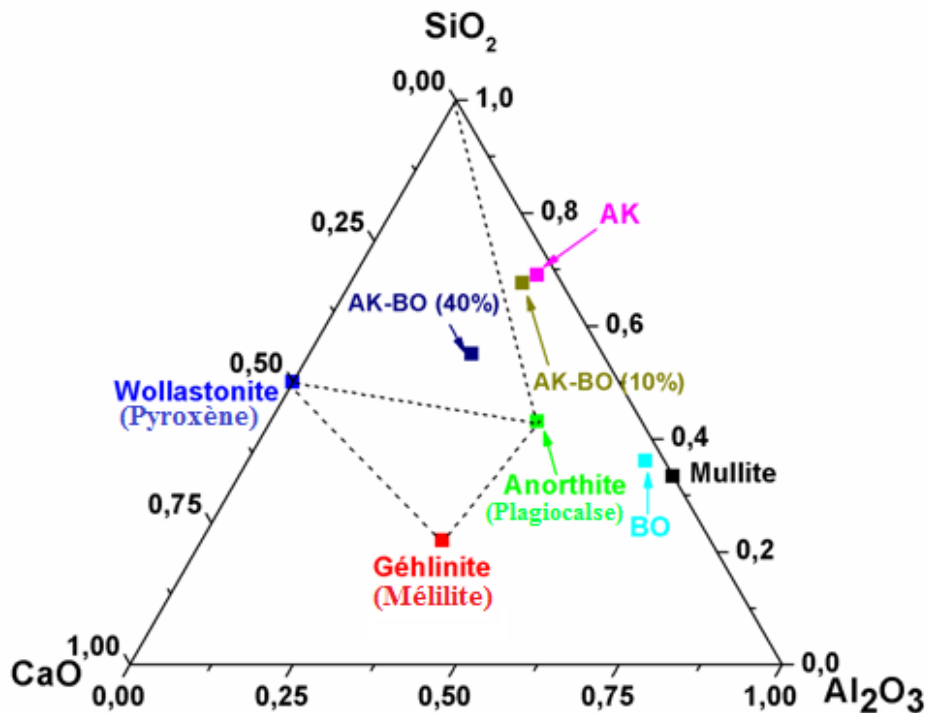


Figure II-19 : Diagramme de phases CaO-SiO₂-Al₂O₃ montrant les points représentatifs des échantillons étudiés dans le cas du mélange AK-BO.

II.4.2. Propriétés physiques des agrégats

a. Retrait à la cuisson

Les variations du retrait à la cuisson avec la température et la boue additionnée sont reportées sur la figure II-20. Globalement, deux évolutions sont à distinguer :

La première est observée pour $T < 1000^{\circ}\text{C}$. Dans ce domaine de température, la propriété mesurée présente une légère augmentation avec la teneur en boue à 900°C . Cet accroissement modéré peut être due au départ de CO_2 piégé au sein de l'échantillon et qui provient de la décomposition des carbonates. Apparemment, la faible évolution du retrait à la cuisson à cette température serait due aux effets opposés entre le début de formation de phases cristallisées et l'amorçage du processus de frittage.

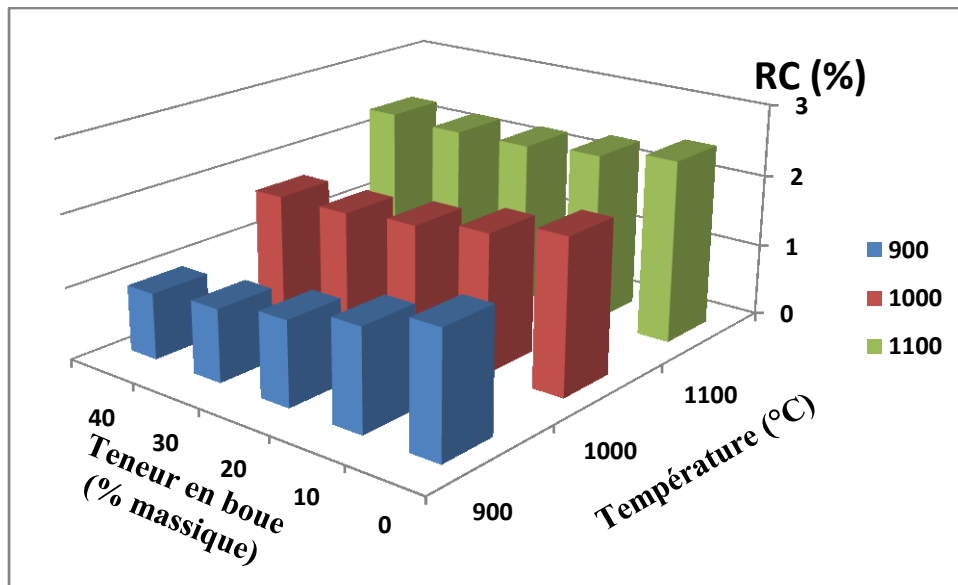


Figure II-20. Variations du retrait à la cuisson des agrégats de mélange AK-BO frittés avec la température et l'argile additionnée.

La deuxième évolution survient pour $T \geq 1000$ °C. Dans ce cas, l'évolution du retrait en fonction de la température est très marquée, tandis que son développement reste quasi-constant avec le changement de la teneur en boue additionnée. A ce stade de frittage ($T=1000$ °C), la stabilité de la propriété est probablement due au faible développement de la phase amorphe. Au delà de cette température ($T=1100$ °C), nous observons une densification et une consolidation des matériaux céramiques cuits. Ces évolutions peuvent être liées au développement quantitatif de la phase vitreuse. En effet, les analyses par DRX montrent que la quantité de quartz diminue considérablement. En parallèle, la teneur en phase visqueuse augmente.

b. Absorption d'eau

Les résultats de l'absorption d'eau de différentes séries d'agrégats sont reportés sur la [figure II-21](#). Nous remarquons que l'absorption d'eau diminue en fonction de la température et atteint des valeurs de l'ordre de 3,6 % à 1100 °C. Ceci peut être expliqué par la densification de la structure, la diminution de la porosité sous l'effet de l'augmentation de la température. Les variations de l'absorption d'eau avec la teneur en BO étaient moins marquées. Effectivement, il y a une légère augmentation des propriétés avec la teneur en boue pour la même température. Cette élévation est due au fait que l'addition de la boue engendre une augmentation de la quantité de carbonates dans le corps des échantillons ce qui se traduit avec la croissance de la température par plus de porosité produite par le CO_2 libéré par décarbonatation.

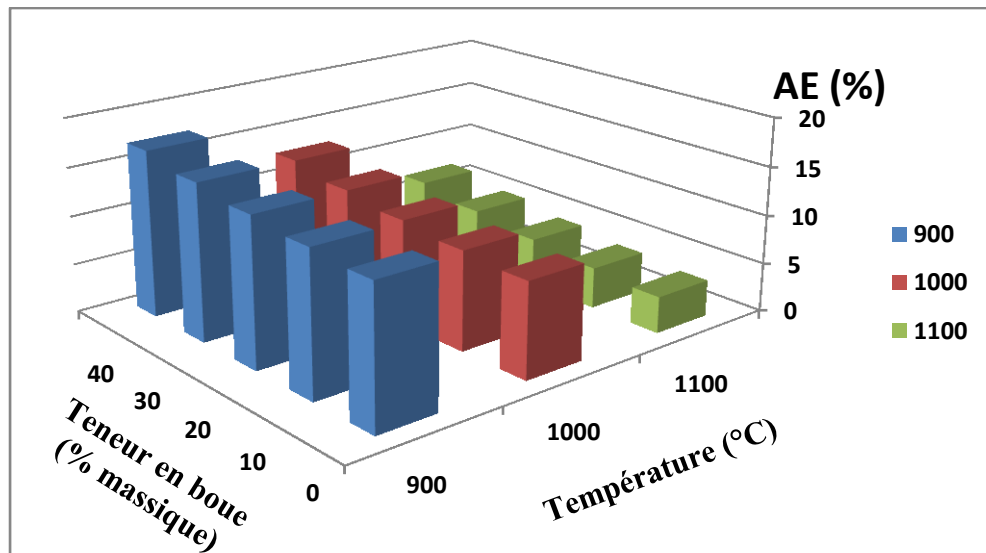


Figure II-21 : Variation de l'absorption d'eau (AE) des agrégats de mélange AK-BO frittés avec la température et l'argile additionnée.

c. Résistance à la compression

La figure II-22 montre que la résistance à la compression exhibe un comportement antagoniste pour les températures considérées. En effet, à 900 °C, la résistance à la compression augmente avec l'addition de la boue, alors qu'elle reste constante et diminue après à 1000 et 1100 °C respectivement. D'un autre côté, la propriété mécanique présente un comportement croissant avec la température. Ceci va avec le fait que l'augmentation de la température engendre la densification du matériau céramique au cours du traitement thermique ce qui conduit généralement à l'augmentation de la résistance mécanique.

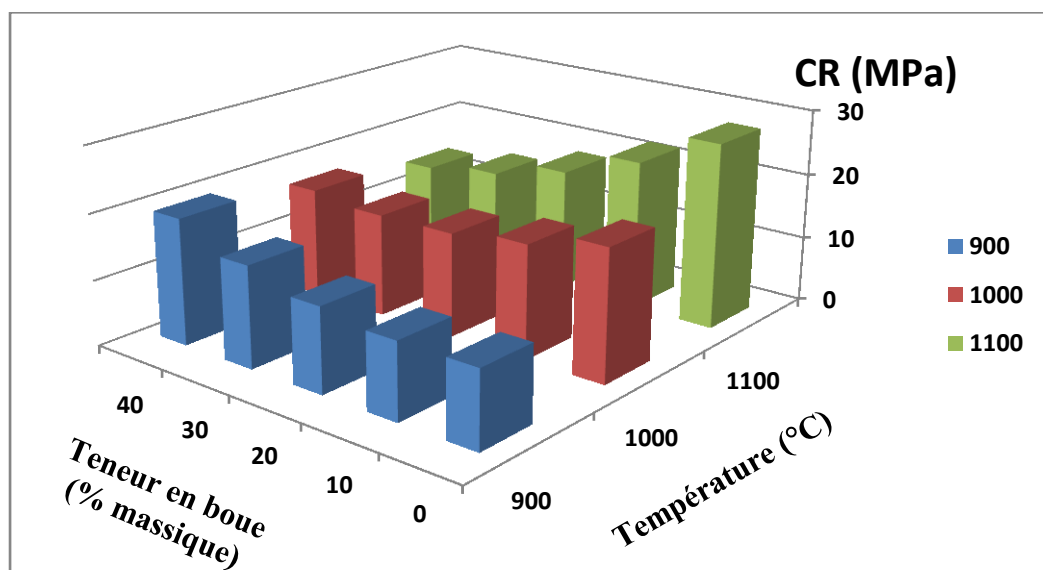


Figure II-22. Variation de la résistance à la compression des agrégats de mélange AK-BO frittés avec la température et l'argile additionnée.

II.5. Mélange CV-BO

II.5.1. Investigation microstructurale

Comme il peut être déduit des diffractogrammes de la figure II-23, les agrégats de mélange CV-BO sont composés de mullite, de quartz, de fluorapatite et de labradorite. L'évolution des teneurs de ces phases en fonction de la température de cuisson est montrée dans la figure II-24. En se basant sur ces résultats, il semble que la labradorite s'est formée à partir de la chaux libérée par les carbonates et des produits de décomposition de la montmorillonite et elle s'est développée au détriment de quartz, de la mullite et de la fluorapatite.

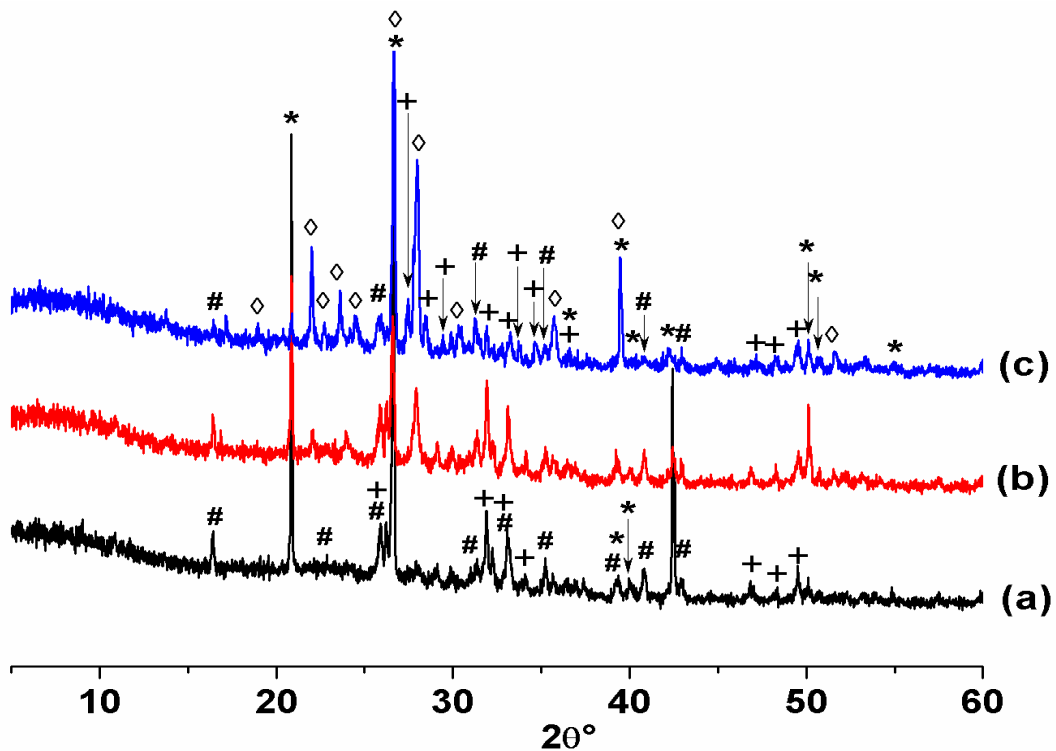


Figure II-23 : Diffractogrammes des rayons X des agrégats de mélange 65,5%CV-BO cuits à (a) 900 (b) 1000 et (c) 1100°C.

(+) Fluorapatite (PDF # 71-0880) ; (#) Mullite (PDF # 84-1205) ; (*) Quartz (PDF # 5-0490) et (◇) Labradorite (PDF # 31-0966).

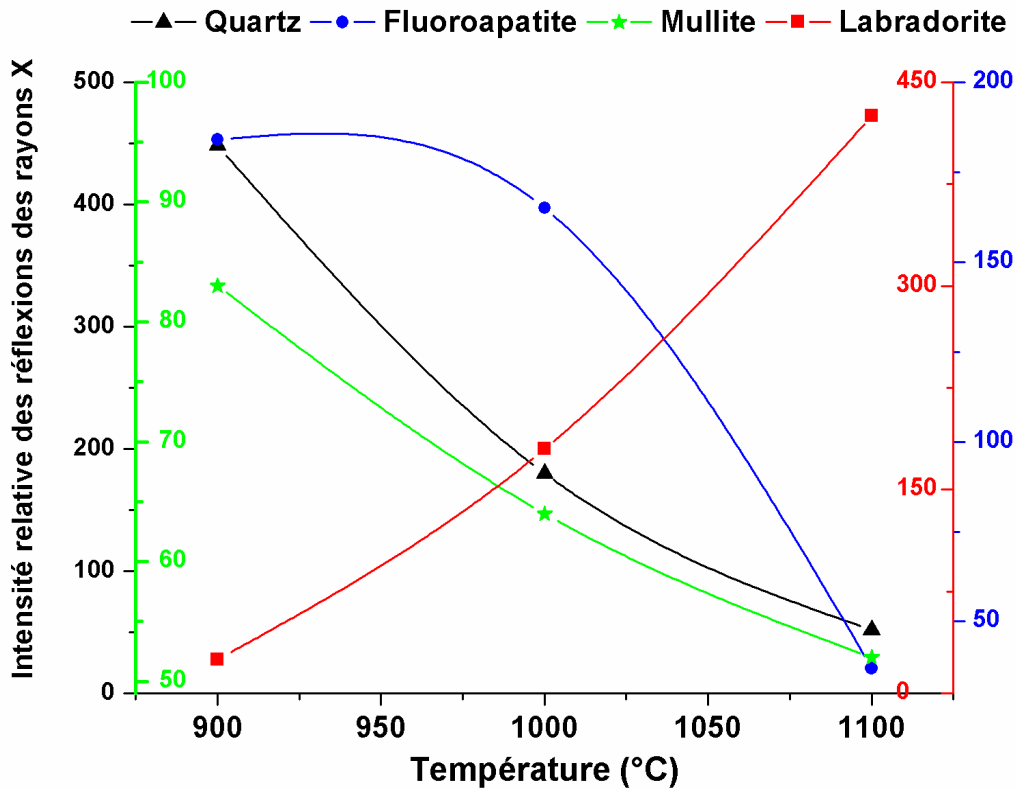


Figure II-24 : Intensité relative des principales réflexions des rayons X des phases présentes dans les agrégats du mélange 65,5%CV-BO cuits à différentes températures.

Sous l'effet de l'augmentation de la température, les grains de forme sphérique issus de la cendre ont développé des jonctions comme le montre les figure II-25.a, II-25.b et II-25.b'. En outre, une masse fondue abondante s'est formée (figure II-25.c et II-25.c'). Il est probable qu'elle provenait de la fusion partielle de la mullite, comme décrit par Jund (1979) [32].

En considérant le point représentatif du mélange étudié dans le digramme de phases (figure II-26), les agrégats devraient être constitués de wollastonite et d'anorthite/plagioclase. L'absence de la wollastonite peut être expliquée par le manque de contact intime entre les particules de quartz et de chaux [31].

Egalement, on remarque des amas de particules globulaires de MgO, qui ont été identifiés seulement par MEB. Cet oxyde est issu de la décomposition de la dolomite.

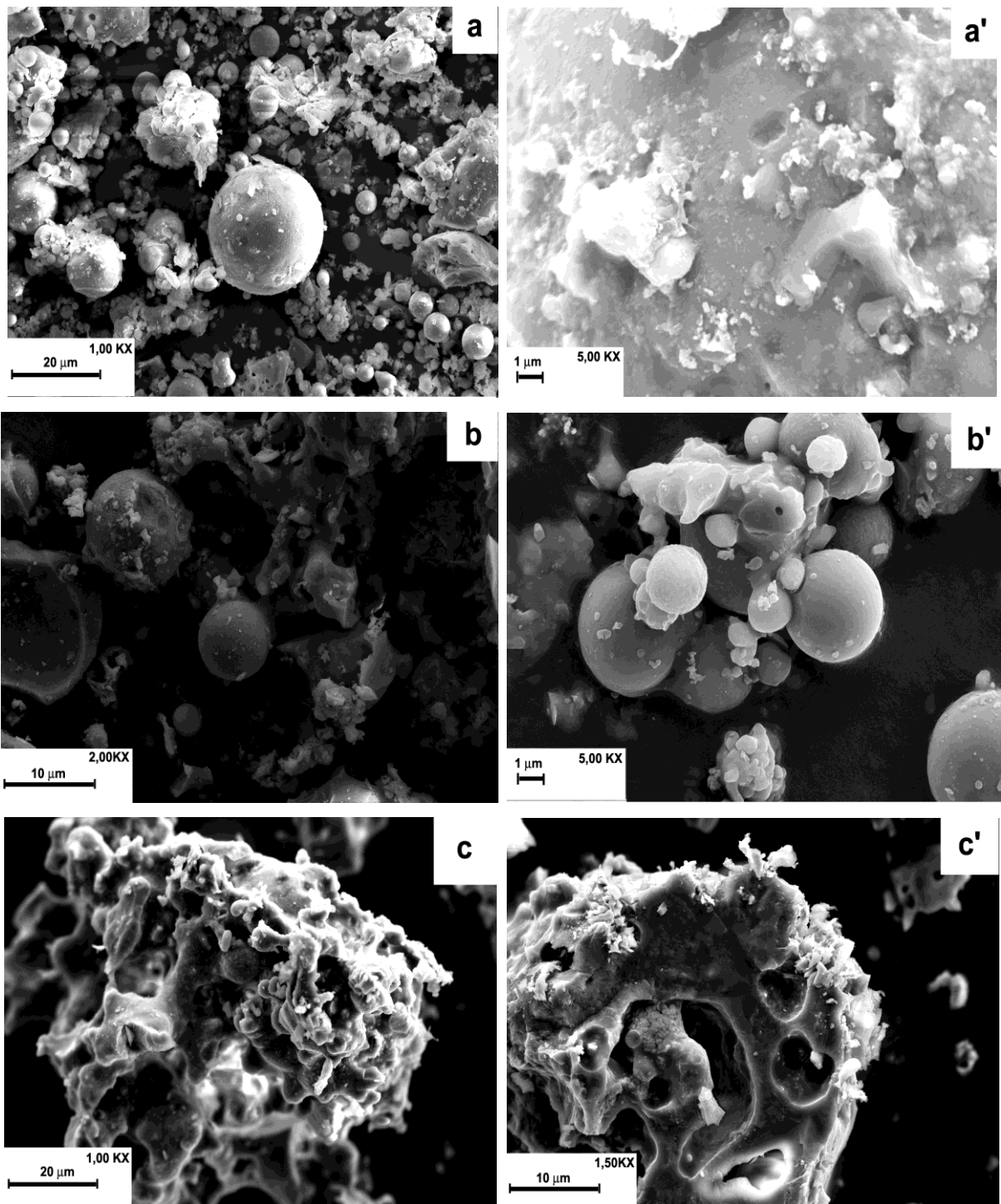


Figure II-25 : Micrographies de MEB d'agrégats de mélange 65,5%CV-BO à 900°C (a et a') ; 1000°C (b et b') et 1100°C (c et c').

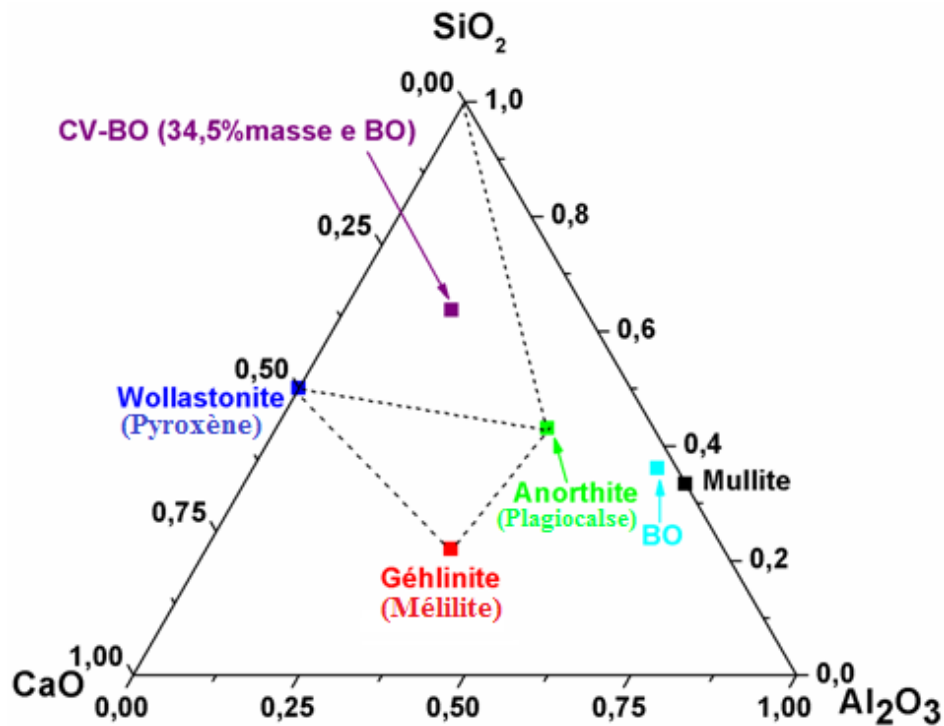


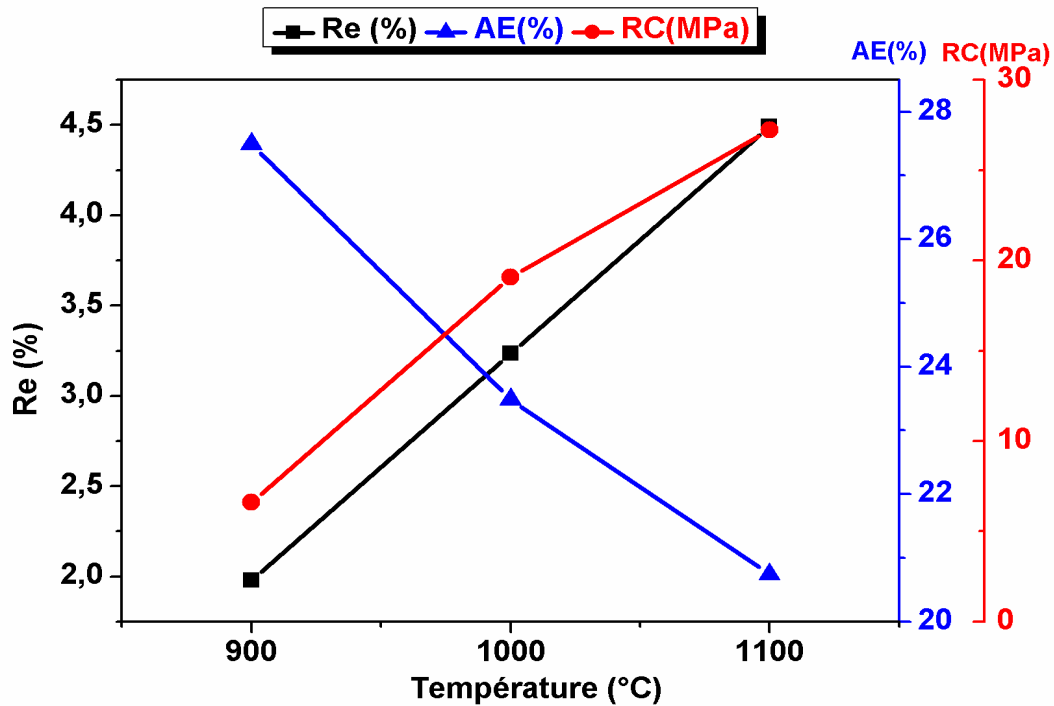
Figure II-26 : Diagramme de phases CaO-SiO₂-Al₂O₃ montrant les points représentatifs des échantillons étudiés dans le cas du mélange 65,5%CV-BO.

II.5.2. Propriétés physiques céramiques

Les variations des propriétés technologiques des agrégats cuits (absorption d'eau (AE) ; retrait à la cuisson (Re) et résistance à la compression (RC)), en fonction de la température de cuisson, sont reportées sur la figure II-27.

Les courbes des deux derniers paramètres (Re et RC) présentent une tendance similaire et manifestent deux parties distinctes. Jusqu'à environ 1000°C, les deux propriétés Re et RC augmentent de façon linéaire et parallèle, mais modérément tandis que l'absorption d'eau diminue brusquement. En revanche, dans l'intervalle 1000-1100°C un retrait prononcé et une forte densification se produit pendant que la compression adopte une cadence moindre. L'absorption quant à elle continue à diminuer mais faiblement.

La diminution de l'absorption d'eau observée dans le cas des faibles températures (900-1000°C) laisse penser qu'elle pourrait être due à un partial blocage des pores ou à la formation prématurée de masse fondue ou à l'accumulation des deux effets. La 2^{ème} hypothèse est à rejeter car les examens par MEB n'ont pas permis d'observer des zones de masse fondue que jusqu'à 1100°C.

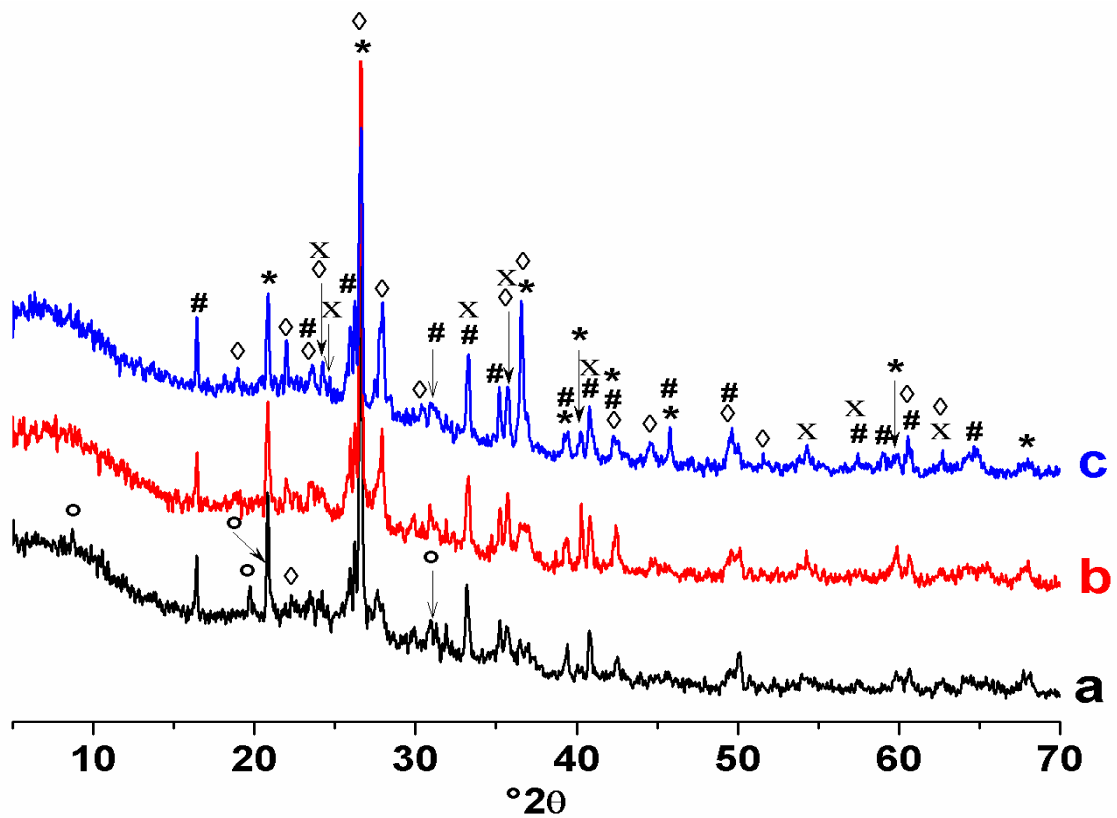


*Figure II-27 : Evolution des propriétés technologiques des agrégats de mélange CV-BO (65,5 % en masse de CV) en fonction de la température de cuisson. Avec **Re** : Retrait à la cuisson ; **AE** : Absorption d'eau et **RC** : Résistance à la compression.*

II.6. Mélange ternaire CV-AK-BO

II.6.1. Investigation microstructurale

Les analyses radio-cristallographiques des agrégats du mélange ternaire (51,5%CV-43%AK-BO) cuits à différentes températures montrent l'absence de carbonates et la formation de la labradorite (figure II-28). Les examens microscopiques montrent que cette dernière est localisée préférentiellement dans les crevasses qui semblaient être des sites de carbonates (figure II-29). Les analyses de DRX montrent la présence de la mullite, de l'hématite et de l'illite deshydroxylée, qui disparaît à $T > 900^{\circ}\text{C}$. Les teneurs en hématite, en mullite et en labradorite ont augmenté avec l'accroissement de la température. Par contre, la quantité en quartz a diminué. Les quantités supplémentaires en mullite et en hématite semblent provenir des produits de décomposition des minéraux argileux et du fer structural [33].



*Figure II-28 : Diffractogrammes des rayons X des agrégats du mélange 65,5%CV-43%AK-BO cuits à (a) 900 (b) 1000 et (c) 1100°C.
 (*) Quartz (PDF # 5-0490); (#) Mullite (PDF # 84-1205) ; (x) : Hématite (PDF #87-1166) et (◊) Labradorite (PDF # 31-0966).*

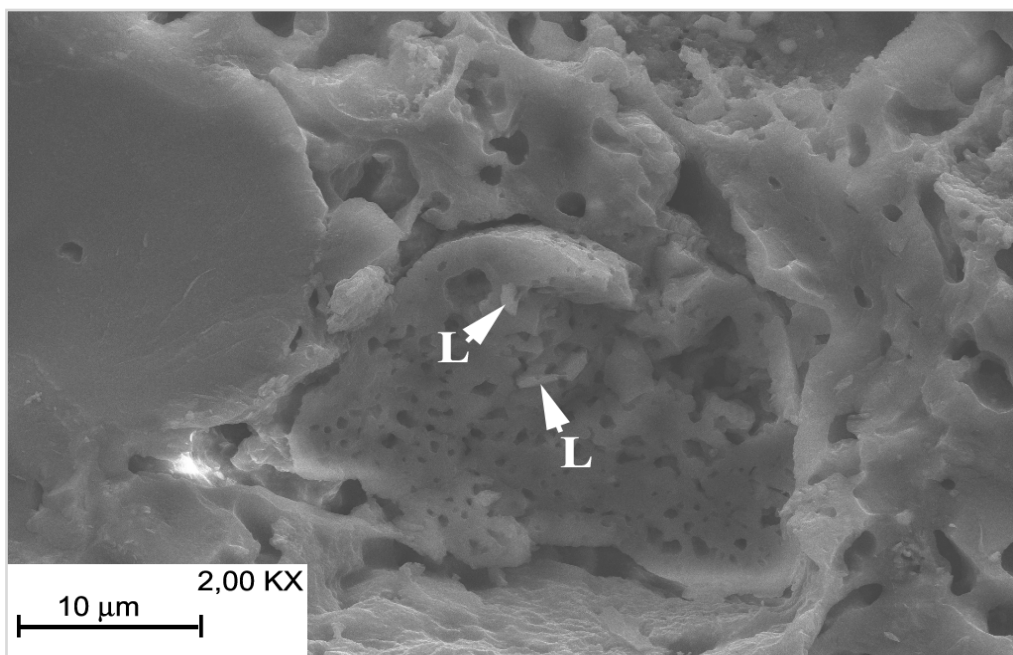


Figure II-29 : Micrographies de MEB d'agrégats de mélange ternaire CV-AK-BO cuit à 1100°C l'emplacement de la formation de la labradorite.

En considérant le diagramme de phases $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les teneurs en CaO , SiO_2 et en Al_2O_3 du mélange étudié les agrégats cuits devraient être constitués de mullite, de silice et d'anorthite (labradorite) (figure II-30). Ce résultat est en partiel accord avec les résultats donnés ci-haut. La présence d'une faible quantité de fluorapatite (figure II-31) peut être considérée comme une indication d'un état métastable de la microstructure des agrégats.

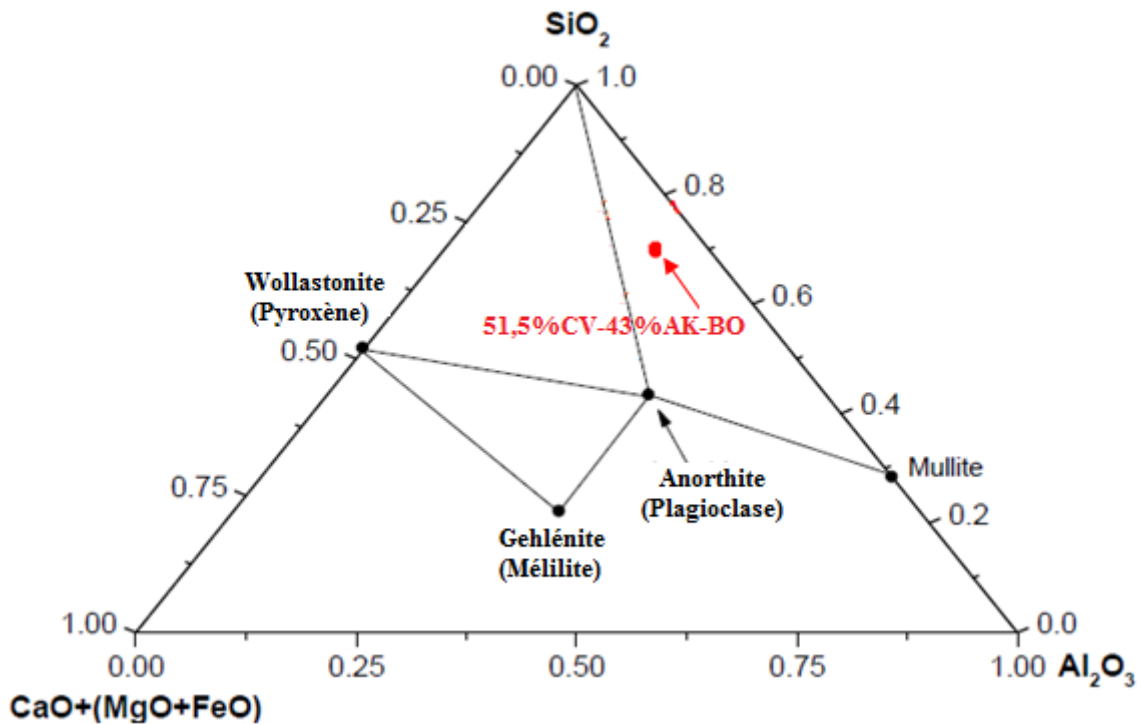


Figure II-30 : Diagramme de phases $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ incluant le point représentatif de la composition chimique du mélange étudié.

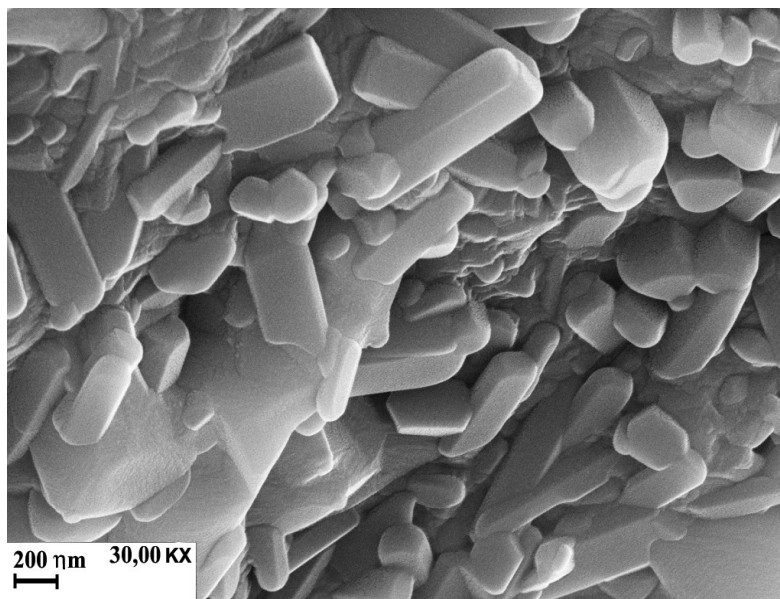


Figure II-31 : Micrographies de MEB d'agrégats de mélange ternaire CV-AK-BO cuit à 1100°C montrant les particules de fluorapatite.

Comme le montre les micrographies de la [figure II-32](#), les agrégats cuits à haute température ont été le siège de formation d'une phase vitreuse. Sous l'effet de l'augmentation de la quantité de la masse fondue (phase vitreuse), le taux des pores est réduit et leur forme est altérée. En plus, les particules sphériques de la cendre volante ont subi une réduction de taille, et ont développé des jonctions ([figure II-33](#)). En ce qui concerne les pores, il peut être remarqué que les pseudo-pores arrondis ([figure II-34.a](#)) sont le résultat de la coalescence de la porosité initiale, tandis que les pores de géométrie polygonale ([figure II-34.b](#)), correspondraient à des sites de grains de fluorapatite détachés.

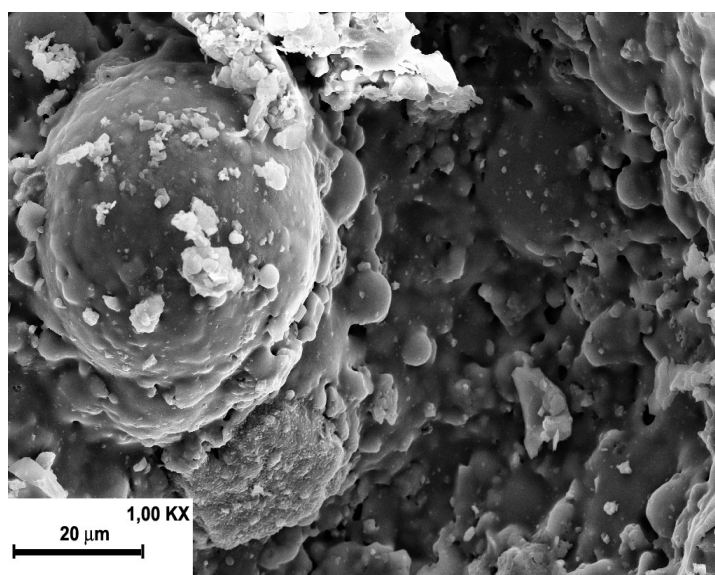


Figure II-32 : Micrographies de MEB d'agrégats de mélange ternaire CV-AK-BO cuit à 1100°C montrant la formation de phase vitreuse.

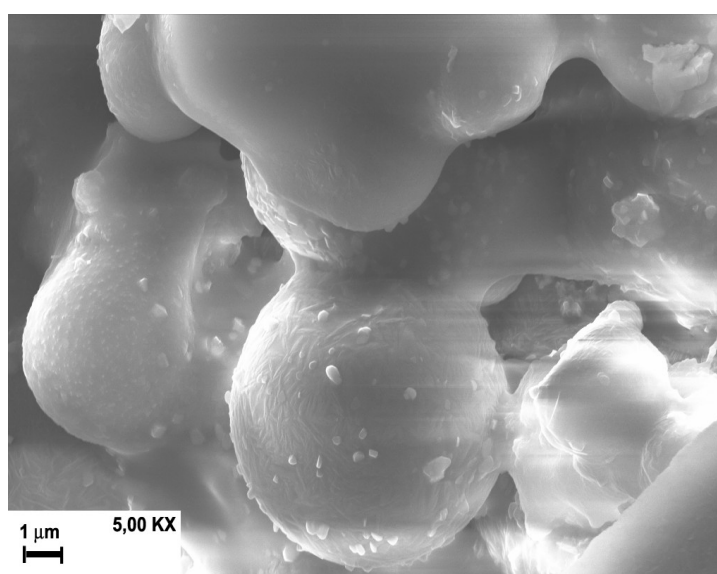


Figure II-33 : Micrographies de MEB d'agrégats de mélange ternaire CV-AK-BO cuit à 1100°C montrant la jonction des grains sphérique de la cendre.

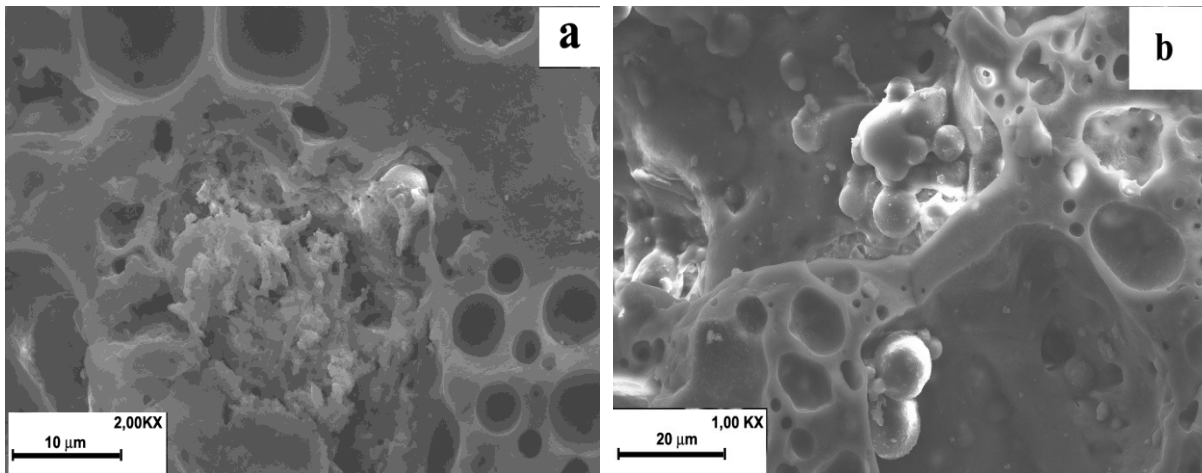


Figure II-34 : Micrographies de MEB d'agrégats de mélange ternaire CV-AK-BO cuit à 1100°C montrant la géométrie des pores formés.

II.6.2. Propriétés physiques

Les variations des propriétés technologiques des agrégats cuits (retrait à la cuisson (**Re**); absorption d'eau (**AE**) et résistance à la compression(**RC**)), en fonction de la température de cuisson, sont reportées dans [la figure II-35](#).

Jusqu'à environ 1000 °C, les propriétés Re et RC augmentent de façon linéaire et parallèle, mais modérément tandis que l'absorption d'eau diminue brusquement. En revanche, dans l'intervalle 1000-1100 °C un retrait prononcé et une forte densification se produit pendant que la compression adopte une cadence moindre.

L'absorption d'eau a subi une diminution notable. Cette décroissance est liée à la diminution de la porosité ouverte suite à une génération prématurée de masse fondue.

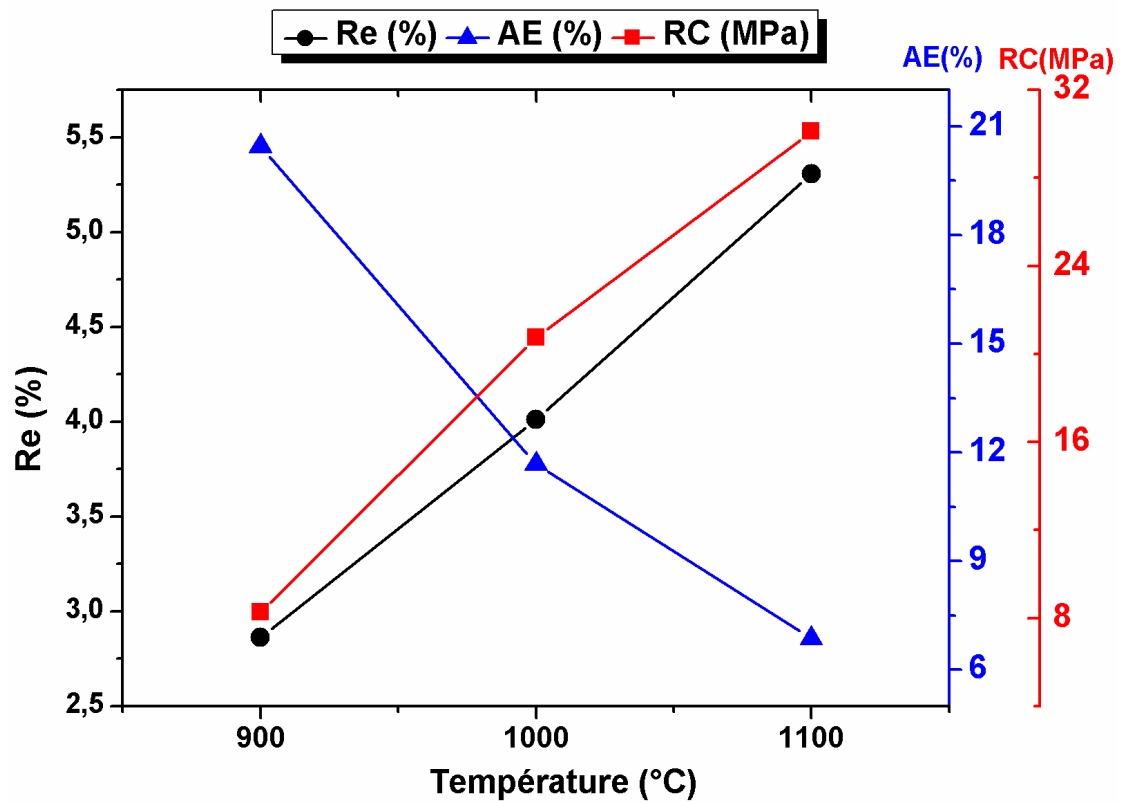


Figure II-35 : Evolution des propriétés technologiques des agrégats de mélange CV-AK-BO (51,5 % en masse de CV, 43 % en masse d'AK et 5,5 % en masse de BO) en fonction de la température de cuisson.

Re : Retrait à la cuisson ; *AE* : Absorption d'eau et *RC* : Résistance à la compression.

Conclusion

Le processus de néoformation au sein des agrégats cuits a été essentiellement contrôlé par la réaction des constituants de la boue : la calcite et la dolomite ont été impliquées dans la formation de la labradorite, et la fluorapatite a contribué à la formation d'une masse fondue pour les mélanges AK-BO, CV-BO et CV-AK-BO. Concernant le mélange AG-BO, les produits des minéraux argileux ont réagi avec la chaux provenant des carbonates pour donner lieu à la gehlénite. La fluorapatite a résisté au traitement thermique et a connu une ségrégation partielle aux hautes températures. De rares précipités essentiellement formés de calcium ont apparu à haute température.

Des agrégats légers ($1,02 < \text{densité} < 2,1 \text{ g/cm}^3$) et résistants ont été préparés avec succès dans certaines conditions expérimentales. Les agrégats du mélange ternaire CV-AK-BO ont le meilleur rapport (R): résistance / densité ($R = 29$) et ceux des mélanges binaires CV-BO et AK-BO se caractérisent par des valeurs de R très proches ($R = 16$).

Référence

1. E. El Ouardia, Étude de la calcination du phosphate clair de Youssoufia (Maroc). *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*, 4(2) (2008).
2. P. Blazy, J. C. Samama, *C. R. Acad. Sci. Paris, série 333* (2001) 271-276.
3. J. L. Lacout, *Ann. Chim. Sci Mat.*, 26 (6) (2001)1-3.
4. B. R. Stanmore, P. Gilot, *Fuel Processing Technology* (2005)
5. M. Ashraf, Z. I. Zafar, T. M. Ansari, *J. of research (Science)*, Pakistan, Vol. 18, N°2, (2007) 145-157.
6. M. Ziad, J.P. Garnier, M. Halim, *Fuel* 65 (1986) 715.
7. L., Bilali, M., Benchanaa, A., Outzourhit, A. Mokhlisse, Application of microwave technology to the heat treatment of natural Youssoufia (Morocco) phosphates. *The Journal of microwave power and electromagnetic energy: a publication of the International Microwave Power Institute*, 43(2), 31 (2009).
8. L., Bilali, M., Benchanaa, A., Mokhlisse, A. Outzourhit, A detailed study of the microwave pyrolysis of the Moroccan (Youssoufia) rock phosphate. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 73(1), 1-15(2005).
9. F. B., Ayed, J., Bouaziz, K. Bouzouita, Calcination and sintering of fluorapatite under argon atmosphere. *Journal of alloys and compounds*, 322(1), 238-245 (2001).
10. LG. Schultz, Lithium and potassium adsorption; déshydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. *Clays Clay Miner*, 17 (1969) 113-149.
11. O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet et P. Blanchart, "The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material", *Ceramics International* 27 (2001) 517-522.
12. Y. Chen, M. Wang, M. Hon, "Crystallization kinetics and growth mechanism of mullite formation in kaolin". *J. Eur. Ceram. Soc*, 24 (2004) 2389-2397.
13. D. N. Tudor, *Thermal Analysis of Minerals*, Ed. Abacus Press, 1976, 256.
14. J. L. Clarke, (Ed.). *Structural lightweight aggregate concrete*. CRC Press, (2002).
15. S. C. Huang, F. C. Chang, S. L. Lo, M. Y. Lee, C. F. Wang, & J. D. Lin, Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash. *Journal of hazardous materials*, 144(1), (2007) 52-58.
16. Clarke, J. L. (Ed.). *Structural lightweight aggregate concrete*. CRC Press (2002).
17. B., González-Corrochano, J., Alonso-Azcárate, M., Rodas, F. J., Luque, & J. F. Barrenechea, Microstructure and mineralogy of lightweight aggregates produced from

- washing aggregate sludge, fly ash and used motor oil. *Cement and Concrete Composites*, 32(9), (2010) 694-707.
18. B. González-Corrochano, J. Alonso-Azcárate, M. Rodas, J. F. Barrenechea, & F. J. Luque, Microstructure and mineralogy of lightweight aggregates manufactured from mining and industrial wastes. *Construction and Building Materials*, 25(8), (2011) 3591-3602.
 19. P. J. Gunning, C. D. Hills, & P. J. Carey, Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide. *Waste management*, 29(10), (2009) 2722-2728.
 20. B. K. Bardhan-Roy, Design considerations for prestressed lightweight aggregate concrete. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 2(4) (1980) 171-184.
 21. C. R. Adams, K. M. Bamford, M. P. Early, *Principles of horticulture*. Routledge, (2011).
 22. S. G. Barlow, D. A. C. Manning, Influence of time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica. *British ceramic transactions*, 98 (1999) 122-126.
 23. C. J. E. Kempster, H. D. Megaw, E. W. Radoslovich, The structure of anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. I. Structure analysis. *Acta Crystallographica*, 15 (1962) 1005-1017.
 24. C. A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. éd Septima. Paris, (1990) 675.
 25. I. Hasimoto, M. L. Jackson, Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clays Clay Miner*, 7 (1960) 102-113.
 26. R. C. Glenn, Weathering Relationships between Gibbsite, Kaolinite, Chlorite, and Expansile Layer Silicates in Selected Soils from the Lower Mississippi Coastal Plain*. *Clays and Clay Minerals*, 12 (1963) 529-548.
 27. A. Khalfaoui, M. Hajjaji, A Chloritic-illitic clay from Morocco: Temperature–time–transformation and neof ormation. *Applied Clay Science* 45 (2009) 83–89.
 28. M. Hajjaji, A. Khalfaoui, Oil shale amended raw clay: Firing transformations and ceramic properties. *Construction and Building Materials* 23, (2009) 959–966.
 29. J. Lemaître, A.J. Léonard, B. Delmon, Le mécanisme de la transformation thermique de la métakaolinite. *Bull. Minéral.* 185 (1982) 501-507.
 30. M. Echajia, S. Kacim, M. Hajjaji, Effect of forming methods on the firing transformations and some technical properties of an illitic-kaolinitic raw clay. *Industrial Ceramics* 27(3) (2007) 1-6.

31. M. Hajjaji, S. Kacim, Clay–calcite mixes: sintering and phase Formation. *British Ceramic Transactions* 103(1) (2003) 1-4.
32. J. Jund, Etude minéralogique et technique des céramiques de l’Alsace du nord: terre cuite vernissée de Soufflenheim et grès au sel de Betschdorf. Thesis (Thèse de spécialité). Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, (1979).
33. E. Murad, U. Wagner, Pure and impure clays and their firing products. *Hyperfine Interactions* 45 (1989) 161-177.
34. M. Lahrouni, K. Oufdou, M. Faghire, A. Peix, F. El Khalloufi, V. Vasconcelos, B. Oudra, Cyanobacterial extracts containing microcystins affect the growth, nodulation process and nitrogen uptake of faba bean (*Vicia faba* L., Fabaceae). *Ecotoxicology*. 328(21) (2012) 681–687.
35. T.E. Ameziane, Growth studies in *Lolium multiflorum* in a Mediterranean environment, PhD thesis, University of Reading, England, UK, (1986).
36. NF U 42-246, Spectrophotometric determination of phosphoric anhydride (vanadomolybdenum method). *Natural mineral phosphates and fertilizers*, AFRNOR, (2003).
37. S. Lissbrant, W.K. Berg, J. Volenec, S. Brouder, B. Joern, S. Cunningham, K. Johnson, Phosphorus and Potassium Fertilization of Alfalfa, Purdue University, Purdue Cooperative Extension Service Publication AY-331-W (2009).

Chapitre III

Méthodologie des plans d'expérience et étude de frittage

Introduction

Comme les propriétés physiques des produits céramiques dépendent de nombreux paramètres intrinsèques (compositions chimique et minéralogique, granulométrie, etc) et extrinsèques (paramètres du cycle thermique, nature de l'atmosphère, etc), il est fastidieux d'évaluer l'effet de chacun de ces paramètres sur les propriétés tout en adoptant un nombre réduit d'expériences. En outre, il est très difficile d'identifier les paramètres les plus influents. La méthodologie de la recherche expérimentale semble être une méthode qui permet de pallier à ces difficultés [1-4]. Dans le cadre de ce travail, nous avons adopté la méthodologie des surfaces de réponse (MRS) et ce pour les raisons sus-évoquées.

En plus de l'identification des paramètres expérimentaux contrôlant les propriétés physiques des mélanges cuits, nous avons essayé de distinguer les différentes étapes de leur frittage. A ce propos, il peut être noté que les processus de frittage sont communément mis en évidence par l'examen de la microstructure moyennant la DRX et l'analyses dilatométrique. La spectroscopie d'impédance complexe (SIC) s'avère une technique d'investigation récemment employée pour suivre les étapes de frittage de matériaux céramiques [6-8]. En utilisant cette technique, les changements de microstructure reliés aux transformations au sein des grains et aux défauts [9,10] (joints de grains, pores, etc) sont mis en exergue.

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons évalué les effets de certains paramètres du cycle thermique et la teneur en additif sur des propriétés physiques céramiques (retrait à la cuisson, absorption d'eau et résistance à la compression). En outre, nous avons suivi le frittage de mélanges argile-boue de phosphate en utilisant, entre autres, la spectroscopie d'impédance.

III.1. Construction et choix du plan d'expérience

La méthodologie de recherche expérimentale (plan d'expérience) est utilisée dans le but de déterminer l'influence des paramètres de cuisson et de la teneur en BO sur les propriétés technologiques (densité, retrait à la cuisson, absorption d'eau et résistance à la compression). A cet effet, nous avons adopté la matrice de Doehlert. Le nombre d'expériences (N) dépend de celui des facteurs (k) choisis selon la relation [2,11,12] :

$$N = k^2 + k + 1$$

Le modèle adopté est un polynôme de second degré. Dans le cas de 3 facteurs, le modèle est de la forme [13,14] :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_{11}^2 + a_{22}X_{22}^2 + a_{33}X_{33}^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3$$

Y est la propriété étudiée ; X_1 , X_2 et X_3 sont les variables codées reliées à τ , T et t comme suit :

$$X_1 = \frac{(\tau - \tau_0)}{\Delta\tau} ; X_2 = \frac{(T - T_0)}{\Delta T} ; X_3 = \frac{(t - t_0)}{\Delta t}$$

τ_0 , T_0 et t_0 sont les valeurs de la quantité de l'additif, de la température et du temps de séjour dans le four aux centres des domaines expérimentaux. $\Delta\tau$, ΔT et Δt sont des pas de variation des facteurs. a_0 est une constante ; a_1 , a_2 et a_3 représentent les poids des effets de τ , T et t, respectivement. a_{ij} est relié à la nature et le poids de l'interaction entre les facteurs i et j. a_{ij} est considéré comme un paramètre de forme de courbe. Les valeurs des constantes précédemment évoquées sont calculées moyennant un programme nommé NEMROD (New Efficient Methodology for Research using Optimal Design) [15].

III.2. Mélange binaire AK-BO

Les conditions des expériences proposées par le programme et les propriétés mesurées relatives auxdites conditions sont données dans le [tableau III-1](#) :

Tableau III-1 : Matrice du modèle expérimental (Doehlert) et valeurs mesurées des propriétés étudiées pour le mélange AK-BO.

X ₁	X ₂	X ₃	Taux d'argile (%)	Température (°C)	Temps de cuisson (h)	Retrait à la cuisson	Absorption d'eau	Résistance à la compression
						Y ₁ (%)	Y ₂ (%)	Y ₁ (MPa)
1	0	0	40,00	1000,00	2,00	1,90	9,88	17,66
-1	0	0	0,00	1000,00	2,00	2,00	7,17	25,85
0,5	0,866	0	30,00	1086,60	2,00	2,00	3,13	20,17
-1	-0,866	0	10,00	913,40	2,00	1,78	12,10	14,99
0,5	-0,866	0	30,00	913,40	2,00	1,60	14,17	14,57
-1	0,866	0	10,00	1086,60	2,00	1,93	1,05	29,99
0,5	0,288	0,816	30,00	1028,87	3,63	1,80	9,65	17,30
-1	-0,289	-0,817	10,00	971,13	0,37	1,78	10,13	17,84
0,5	-0,289	-0,817	30,00	971,13	0,37	1,80	12,06	16,42
0	0,577	-0,817	20,00	1057,74	0,37	1,38	6,15	21,06
-1	0,288	0,816	10,00	1028,87	3,63	2,00	7,93	18,48
0	-0,577	0,816	20,00	942,26	3,63	1,59	12,02	16,11
0	0	0	20,00	1000,00	2,00	1,85	8,08	19,29
0	0	0	20,00	1000,00	2,00	1,80	8,05	19,60
0	0	0	20,00	1000,00	2,00	1,78	7,95	19,03
0	0	0	20,00	1000,00	2,00	1,81	8,36	19,01

La signification du modèle a été évaluée par l'analyse de variance (ANOVA) ([Mathieu et Phan-Luu-Tan, 1996](#)) ([tableau III-2](#)). Les données calculées ont montré que le test-F >> 1 et les significations ont dépassé 99%.

Tableau III-2 : L'analyse de variance (ANOVA) pour les réponses étudiées pour le mélange AK-BO.

Y₁: Retrait à la cuisson; Y₂: Absorption d'eau; Y₃: Résistance à la compression.

AK-BO			
	Y ₁	Y ₂	Y ₃
Test F	47,7335	597,386	315,293
Signif	0,449 **	0,0129 ***	0,0294 ***

La validité du modèle a été également vérifiée par le tracé des courbes d'adéquation ([figure III-1](#)). On constate bien que les coefficients de corrélation sont proches de un (1) et que l'alignement des nuages de points est très proche de la première bissectrice (représentée par une droite).

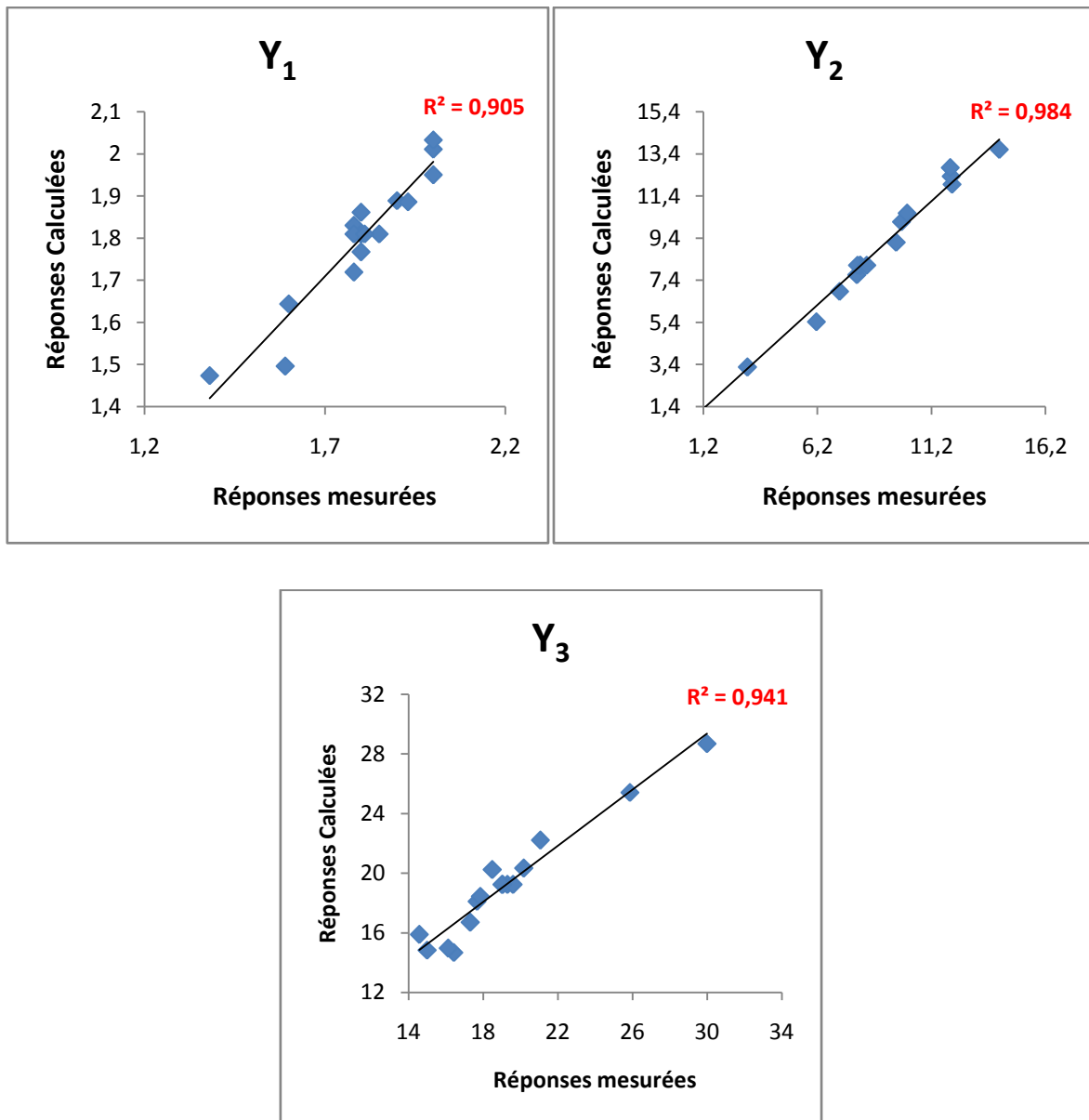


Figure III-1 : Graphe d'adéquation des propriétés étudiées.

Y₁: Retrait à la cuisson; Y₂: Absorption d'eau; Y₃: Résistance à la compression.

Les équations exprimant les variations du retrait à la cuisson (Y₁), de l'absorption d'eau (Y₂) et de la résistance à la compression (Y₃) en fonction des variables codées sont comme suite :

$$Y_1 = 1,81 - 0,061X_1 + 0,105X_2 + 0,088X_3 + 0,14X_1^2 - 0,023X_2^2 - 0,157X_3^2 + 0,144X_1X_2 - 0,186X_1X_3 + 0,451X_2X_3$$

$$Y_2 = 8,11 + 1,652X_1 - 5,963X_2 + 0,257X_3 + 0,415X_1^2 - 0,802X_2^2 + 2,417X_3^2 + 0,006X_1X_2 - 0,131X_1X_3 + 0,782X_2X_3$$

$$Y_3 = 19,232 - 3,652X_1 + 5,284X_2 - 0,7X_3 + 2,522X_1^2 - 0,089X_2^2 - 2,699X_3^2 - 5,427X_1X_2 + 2,066X_1X_3 - 2,38X_2X_3$$

La comparaison des valeurs des coefficients linéaires a permis de déduire que :

- L'importance des poids des effets des facteurs étudiés sur les propriétés considérées suit l'ordre suivant: $T > \tau > t$.
- L'augmentation de la température (T) a eu un effet positif sur les propriétés physiques. Sous l'effet de l'augmentation de T la quantité de la masse fondue a augmenté en raison de la fusion de l'illite deshydroxylées et de la fluorapatite. Ainsi, la matrice est consolidée et par conséquent les propriétés physiques se sont améliorées.
- L'addition de la boue de phosphates (τ) a un faible effet négatif sur les propriétés. Cet effet peut être relié à l'abondance de pores ([figure III-3](#)).
- L'augmentation du temps de cuisson (t) a eu un effet positif sur le retrait, mais il affecte négativement les deux autres propriétés. Apparemment, l'adoption des temps de cuisson longs favorise la diffusion de calcium, ce qui conduit à l'augmentation de la quantité de labradorite et de la porosité.
- L'effet des interactions entre un couple de facteurs expérimentaux change selon la propriété considérée. Considérons par exemple le cas de la résistance à la compression, la température et la teneur en boue présentent une interaction antagoniste. Autrement l'augmentation simultanée des facteurs précédents diminue la résistance mécanique ([figure III-2.a](#)). Le même effet d'interaction se produit dans le cas de l'accroissement simultané de la température et du temps de cuisson ([figure III-2.c](#)). Par contre, l'interaction entre le temps de cuisson et la teneur en boue était synergique. Cela signifie que l'augmentation simultanée de t et τ conduisait à la formation d'échantillons résistant mécaniquement ([figure III-2.c](#)).

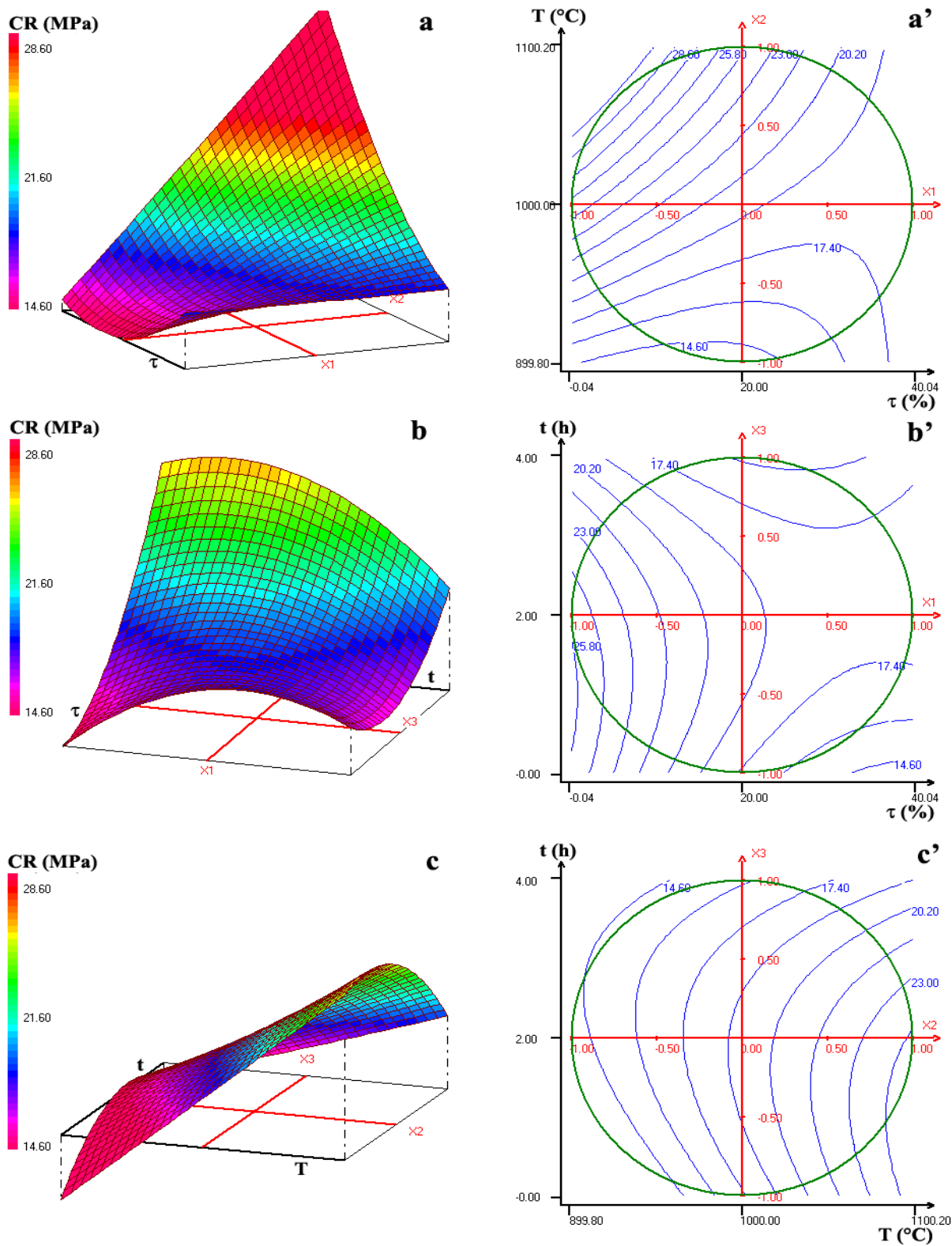


Figure III-2 : Variations de la résistance à la compression en fonction des facteurs de transformation pour le mélange AK-BO.

(a, b, c) : Courbes tridimensionnelles et (a', c', c') : Courbes bidimensionnelles.

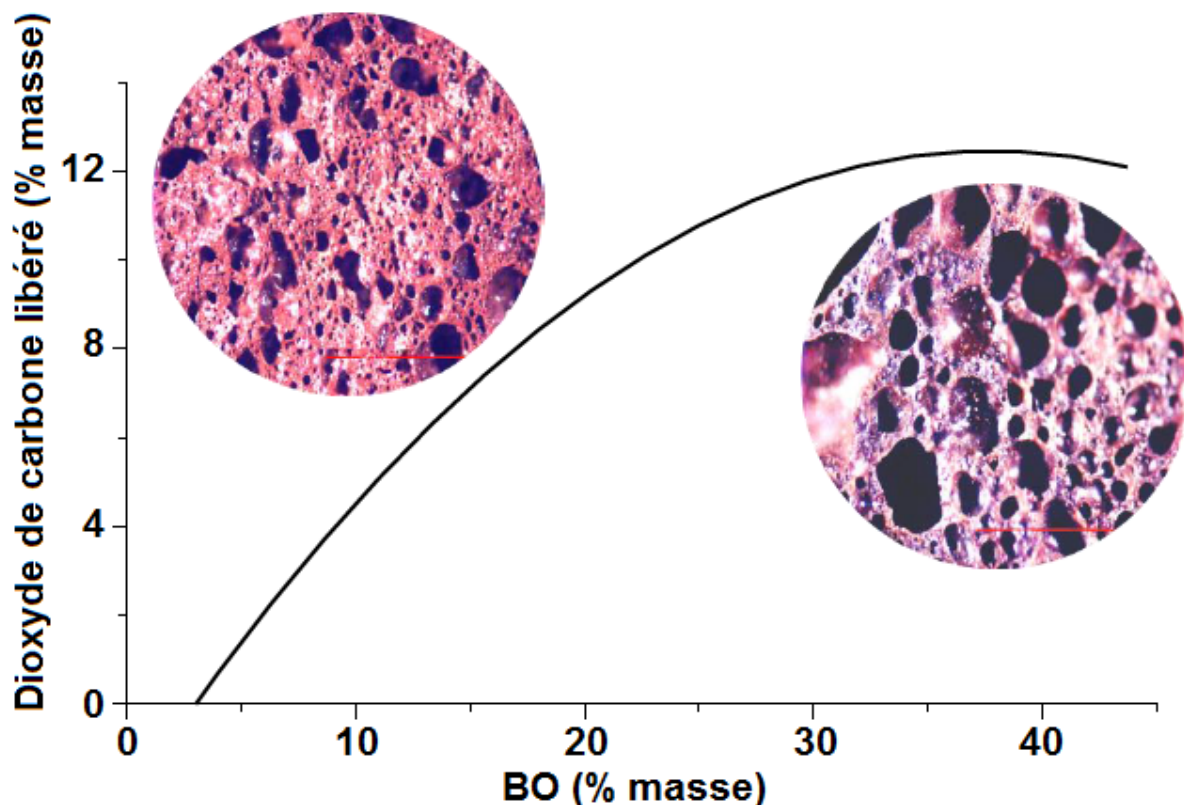


Figure III-3 : Evolution de la quantité de dioxyde de carbone susceptible d'être libéré à 1100°C en fonction de la teneur en BO. Les micrographies montrent la microstructure des agrégats chauffés renfermant des teneurs faibles et élevées de BO.

III.3. Mélange binaire CV-BO

Les résultats statistiques regroupés dans le [tableau III-3](#) montrent que le modèle adopté décrit bien les résultats expérimentaux ($F \gg 1$; signification $> 99\%$). La validité du modèle a été appuyée par les coefficients de corrélation qui sont proche de « 1 ».

Tableau III-3 : Analyse de variance (ANOVA) relative au modèle exprimant les variations de propriétés physiques en fonction de facteurs expérimentaux.

Y_1 : Retrait à la cuisson; Y_2 : Absorption d'eau; Y_3 : Résistance à la compression.

	Y_1	Y_2	Y_3
Test-F	47,5762	1020,5689	1808,4379
Signification	0,252 **	< 0,01 ***	< 0,01 ***
R^2	0,983	0,908	0,988

Les variations des propriétés physiques des agrégats en fonction des variables codées X_1 et X_2 , qui sont reliées à la température et le temps de cuisson respectivement sont régies par les équations suivantes :

$$Y_1 = 3,00 + 1,083X_1 + 0,202X_2 + 0,033X_2^2 + 0,173X_1X_2$$

$$Y_2 = 19,180 - 4,202X_1 + 0,678X_2 + 0,630X_1^2 + 3,627X_2^2 + 0,826X_1X_2$$

$$Y_3 = 19,125 + 10,710X_1 + 0,895X_2 - 2,17X_1^2 - 0,93X_2^2 - 0,393X_1X_2$$

En se basant sur les valeurs des termes linéaires, le poids de l'effet de T est supérieur à celui du temps de cuisson. En outre, l'augmentation de la température ou du temps de cuisson affecte positivement le retrait à la cuisson et la résistance à la compression. En effet, et comme précédemment évoqué, l'accroissement de T, conduit à l'augmentation de la masse fondue et par conséquent la résistance à la compression se trouve améliorée et le retrait à la cuisson devient important. Par ailleurs, il peut être signalé que l'augmentation simultanée de la température et du temps de cuisson affecte positivement le retrait et l'absorption d'eau. Par contre, les deux facteurs ont un effet antagoniste sur la résistance à la compression. L'ensemble de ces déductions peut être bien déduit de [la figure III-4](#).

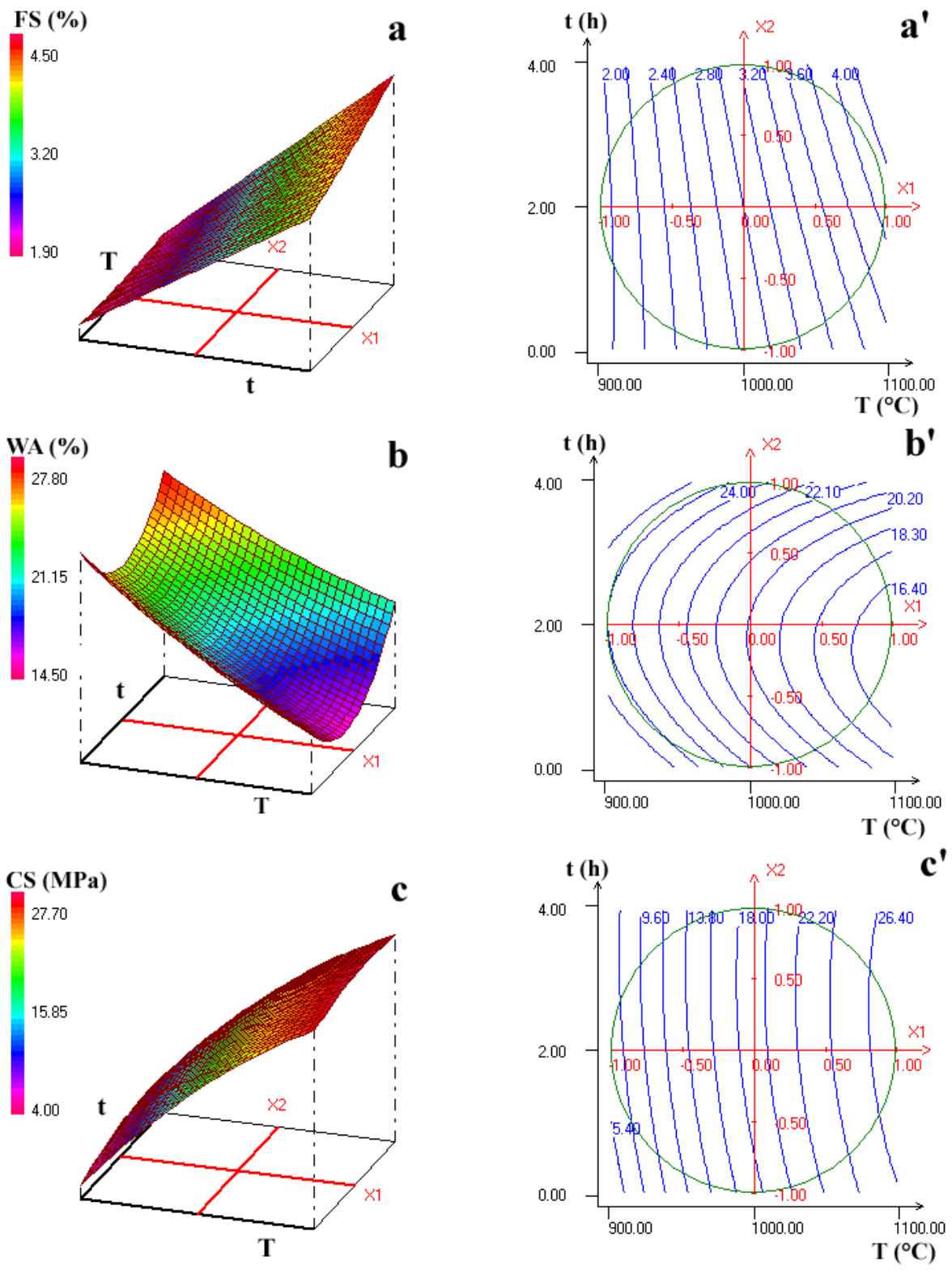


Figure III-4 : Variations des propriétés physiques des agrégats du mélange 65,5%CV-BO en fonction des facteurs expérimentaux considérés.

(a, b, c) : Représentations tridimensionnelles ; (a', b', c') : Représentations bidimensionnelles.

III.4. Mélange binaire AG-BO

Les effets de la température, du temps et de la quantité d'argile ajoutée sur les propriétés physiques de céramiques à base des boues de phosphate sont évalués par le biais de la méthodologie de la recherche expérimentale, comme décrit précédemment. Les résultats d'analyse de variance (tableau IV-1) ont montré que les valeurs du test-F $\gg 1$ et la signification a dépassé 99,9%. De plus, les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) sont proches de l'unité, et celles de l'écart type étaient faibles (tableau IV-1). Ces données ont montré que le modèle polynomial adopté décrit bien la variation du retrait, de l'absorption d'eau et de la résistance à la compression en fonction de la quantité d'argile ajoutée, de la température et du temps de cuisson.

Tableau III-4 : Analyse de variance (ANOVA) et valeurs du coefficient de corrélation (R^2) et de l'écart type (σ) relatives aux modèles polynomiaux adoptés.

Y1 : Retrait à la cuisson ; Y2 : Absorption d'eau ; Y3 : Résistance à la compression.

ANOVA						
	Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	moyenne des carrés	Rapport F	Signification
Y ₁	Régression	0,3191	9	0,0355	386,7572	0,0224 ***
	Résidus	0,0337	6	0,0056		
	Total	0,3528	15			
Y ₂	Régression	31,4145	9	3,4905	3013,3849	< 0,01 ***
	Résidus	0,0435	6	0,0073		
	Total	31,4580	15			
Y ₃	Régression	457,5526	9	50,8392	6199,8996	< 0,01 ***
	Résidus	3,9068	6	0,6511		
	Total	461,4594	15			
Y ₄	Régression	379,7036	9	42,1893	1642,1390	< 0,01 ***
	Résidus	3,3305	6	0,5551		
	Total	383,0341	15			
	Y ₁	Y ₂		Y ₃		Y ₄
R²	0,90	0,99		0,99		0,99
σ	0,10	0,034		0,091		0,16

*** Statistiquement significatif à l'ordre de 99,9% ($p < 0,001$).

Les équations obtenues pour le retrait (Y_1), l'absorption d'eau (Y_2) et la résistance à la compression (Y_3) sont:

$$Y_1 = 4,13 + 0,378X_1 + 2,757X_2 - 0,053X_3 + 0,097X_1^2 - 0,286X_2^2 - 0,009X_3^2 - 0,075X_1X_2 - 0,2X_1X_3 + 0,490X_2X_3$$

$$Y_2 = 20,49 + 0,96X_1 - 9,608X_2 + 0,498X_3 - 0,64X_1^2 - 6,96X_2^2 - 3,768X_3^2 - 2,74X_1X_2 - 1,656X_1X_3 + 0,397X_2X_3$$

$$Y_3 = 18,413 + 1,13X_1 + 9,415X_2 - 0,474X_3 + 0,33X_1^2 + 2,949X_2^2 + 2,546X_3^2 + 0,387X_1X_2 - 1,49X_1X_3 + 1,52X_2X_3$$

L'analyse de ces équations a montré que la température est le facteur le plus influant, et son augmentation affecte positivement toutes les propriétés. En effet, l'augmentation de la température favorise la formation de masse fondue et active le processus de diffusion; ainsi la matrice est consolidée. Le second facteur en terme d'influence est la teneur en argile. L'ajout d'argile a eu un impact négatif sur la résistance mécanique et a augmenté l'absorption d'eau probablement en raison de la formation des pores. En effet, l'addition de l'argile contribue à l'augmentation de la quantité de la gehlénite tout en limitant la formation de la masse fondue.

Le poids de l'effet du temps de cuisson sur le changement des propriétés étudiées a été moins important. En considérant la valeur algébrique du coefficient linéaire a_3 , l'augmentation du temps de séjour devrait contribuer à l'augmentation de l'absorption d'eau et à la réduction de la résistance mécanique et du retrait. Ces faits seraient liés à l'effet positif du temps de cuisson sur le développement de la gehlénite.

Les effets des interactions entre les facteurs sur les propriétés physiques étaient évalués en se basant sur les valeurs algébriques des coefficients a_{ij} . A cet égard, on peut noter que l'augmentation simultanée de la quantité d'argile et de la température avait un effet négatif important sur la résistance à la compression, peut-être en raison de l'abondance de la gehlénite. Les effets antagonistes de ces facteurs sur la résistance mécanique sont bien visualisés par la surface de réponse de la figure III-5.a., τ et T manifestent des effets synergiques vis-à-vis de l'absorption d'eau et le retrait. Autrement, l'augmentation simultanée de τ et T devrait contribuer à l'augmentation de l'absorption d'eau et du retrait. Les effets synergiques de τ et T sur ces propriétés physiques sont bien représentées dans la figure III-5 (b, c).

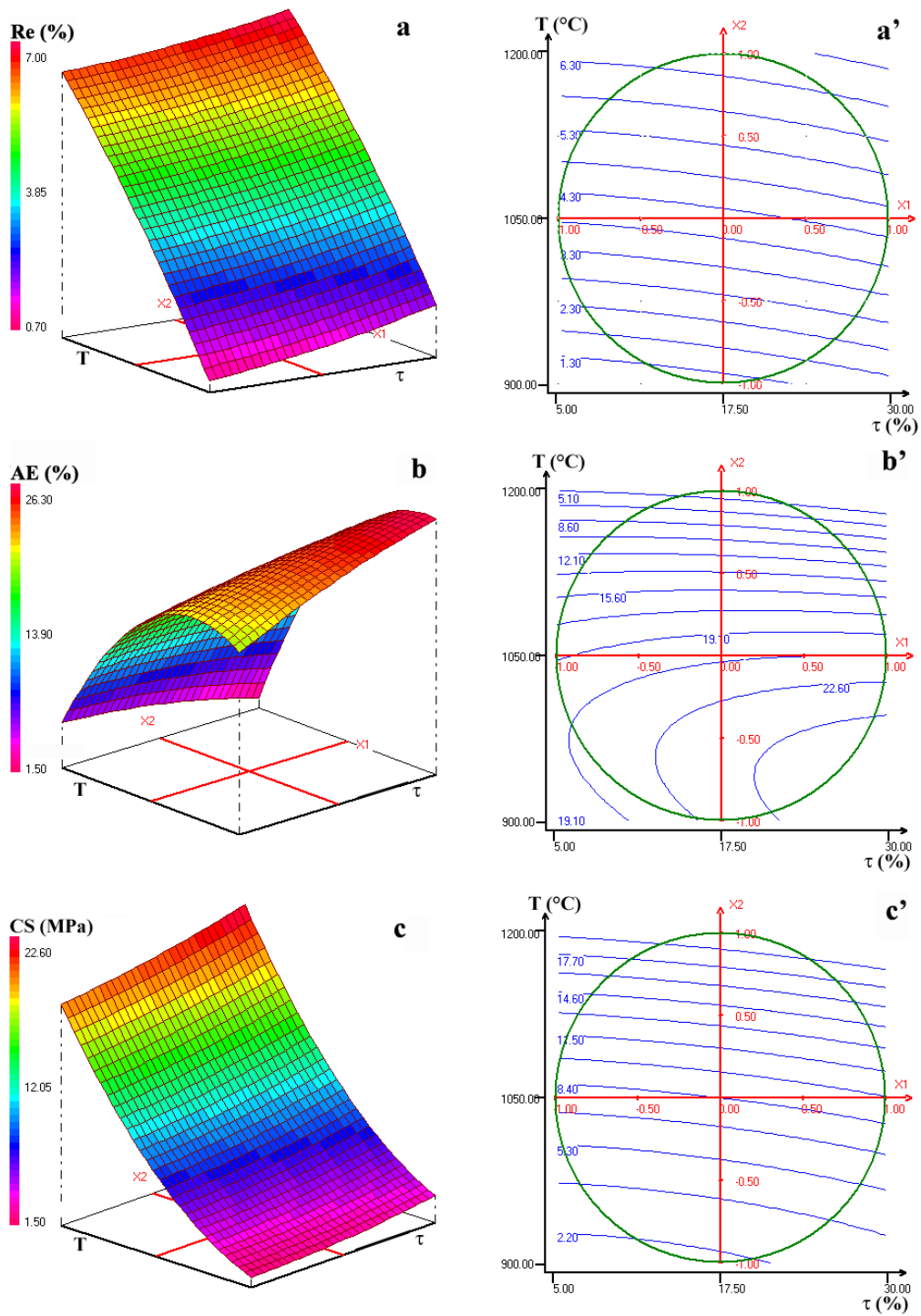


Figure III-5 : Evolution de la résistance à la compression (a, a'), de l'absorption d'eau (b, b') et du retrait à la cuisson (c, c') des mélanges de BO-30%AG en fonction de la température et la teneur en argile.

(a, b et c) Représentation tridimensionnelle ; (a', b' et c') Représentation bidimensionnelle.

III.5. Mélange ternaire CV-AK-BO

Les effets des facteurs expérimentaux évoqués ci-haut sur les propriétés physiques considérées sont déterminés par l'usage de la méthodologie expérimentale et en adoptant le modèle polynomial. Les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) et les données statistiques (tableau III-5) montrent que les équations données ci-après expriment bien les effets des facteurs expérimentaux sur les propriétés considérées.

Tableau III-5 : Analyse de variance (ANOVA) pour les réponses étudiées concernant le mélange CV-AK-BO.

Y_1 : Retrait à la cuisson; Y_2 : Absorption d'eau; Y_3 : Résistance à la compression.

	Y_1	Y_2	Y_3
Test-F	64,7059	76,9441	3506,0556
Signification	0,172 **	0,140 **	< 0,01 ***
R²	0,993	0,988	0,986

$$Y_1 = 3,025 + 1,050X_1 + 0,144X_2 + 0,075X_1^2 - 0,158X_2^2 + 0,173X_1X_2$$

$$Y_2 = 10,235 - 6,883X_1 + 0,508X_2 + 1,985X_1^2 + 0,925X_2^2 + 0,092X_1X_2$$

$$Y_3 = 20,185 + 11,222X_1 + 0,956X_2 - 1,565X_1^2 - 0,395X_2^2 - 0,294X_1X_2$$

L'examen de ces équations indique que la température est le facteur le plus influent et a un effet positif sur les propriétés mesurées. Le temps de cuisson a un effet positif sur le retrait et la résistance à la compression. Toutefois, son effet sur l'absorption d'eau est négatif. L'effet positif de T peut être associé à l'abondance de la masse fondue. Les effets simultanés des facteurs sont synergétiques pour le retrait à la cuisson et l'absorption d'eau, par contre ils sont antagonistes dans le cas de la résistance à la compression.

III.6. Détermination des processus de frittage

Comme il ressort des tracés de Nyquist montrés dans la figure III-6 les spectres sont composés d'un seul demi-cercle, dont le diamètre diminue avec l'augmentation de la température. Par conséquent, la résistance électrique des échantillons étudiés diminue lorsque la température augmente. En effet, il a été observé que l'augmentation de température réduit la résistance électrique par l'élimination des pores et la réduction des joints de grains. Ces phénomènes sont principalement tributaires de la quantité de la masse fondue.

A cet égard, le spectre d'impédance de matériau céramique est normalement composé de deux demi-cercles adjacents: l'un est relié aux grains et l'autre aux joints de grains. L'apparition d'un seul demi-cercle (figure III-6) permet de penser que le signal correspond à l'effet global de l'échantillon [16]. L'absence d'arcs distincts associés aux grains et joints de grains pourraient être due à la présence de chemins de conduction rapide tels que les surfaces de grains. Un tel phénomène est majoritaire dans le cas où la microstructure est constituée de grains de grande surface ainsi que des ions moins retenues.

La courbe décrivant la variation de $\ln(\sigma)$ en fonction de $1/T$ et qui doit suivre la relation $\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$; (σ est la conductivité des échantillons; σ_0 un terme pré-exponentiel; k : constante de Boltzmann; E_a : énergie d'activation) peut être scindée en trois branches (figure III-7). En se basant sur ce résultat, le processus de frittage faisait impliquer trois phénomènes différents se produisant dans les domaines de température suivants : 650-750°C, 750-1000°C et $T > 1000^\circ\text{C}$. Les énergies d'activation pour la conduction dans les gammes de températures définies sont données dans la figure III-7. A ce propos, il peut être remarqué que E_a était relativement faible dans l'intervalle intermédiaire de la température, qui est considéré comme le domaine principal de frittage. Par ailleurs, il a été observé qu'au cours de stade essentiel du frittage la perte diélectrique est substantielle (figure III-8). L'ensemble de ces phénomènes sont à relier à la présence de la masse fondue [17]

Le changement microstructural, qui a eu lieu entre $750 < T < 1000^\circ\text{C}$, était accompagné d'une réduction marquée des dimensions des échantillons (figure III-9). Cet effet appuie le résultat précité, à savoir que le stade principal de frittage a eu lieu à $750 < T < 1000^\circ\text{C}$. Par ailleurs, il peut être signalé que les dilatations des échantillons observées à $T < 600^\circ\text{C}$, et $T > 1000^\circ\text{C}$ sont respectivement dues au départ de l'eau d'hydratation et de la déshydroxylation du minéral argileux (montmorillonite), et aux processus de néoformation.

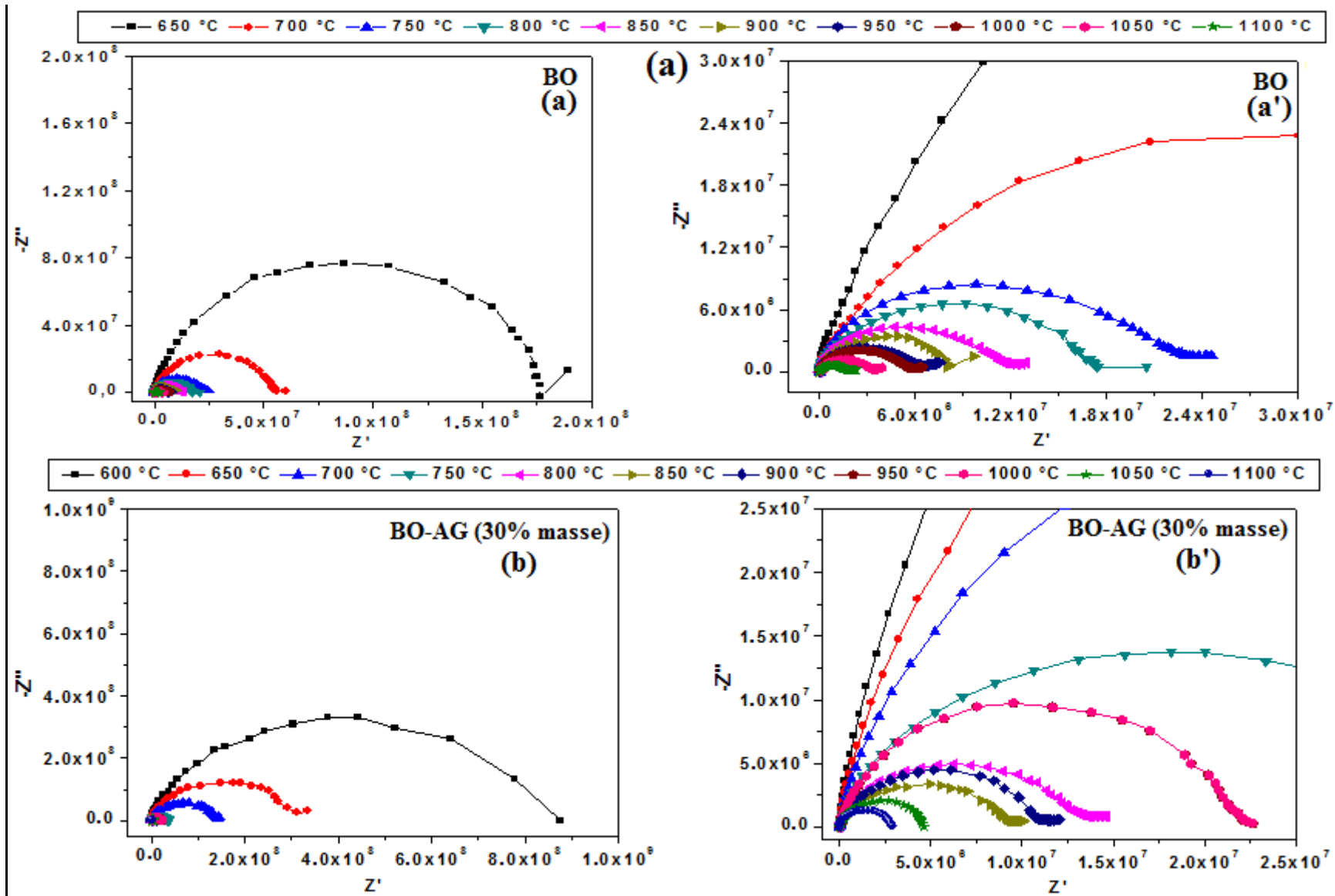


Figure III-6 : Tracés de Nyquist de BO (a) et BO-30%AG (b).

(a, a') : Vue d'ensemble ; (a, a') : Zoom 2 fois.

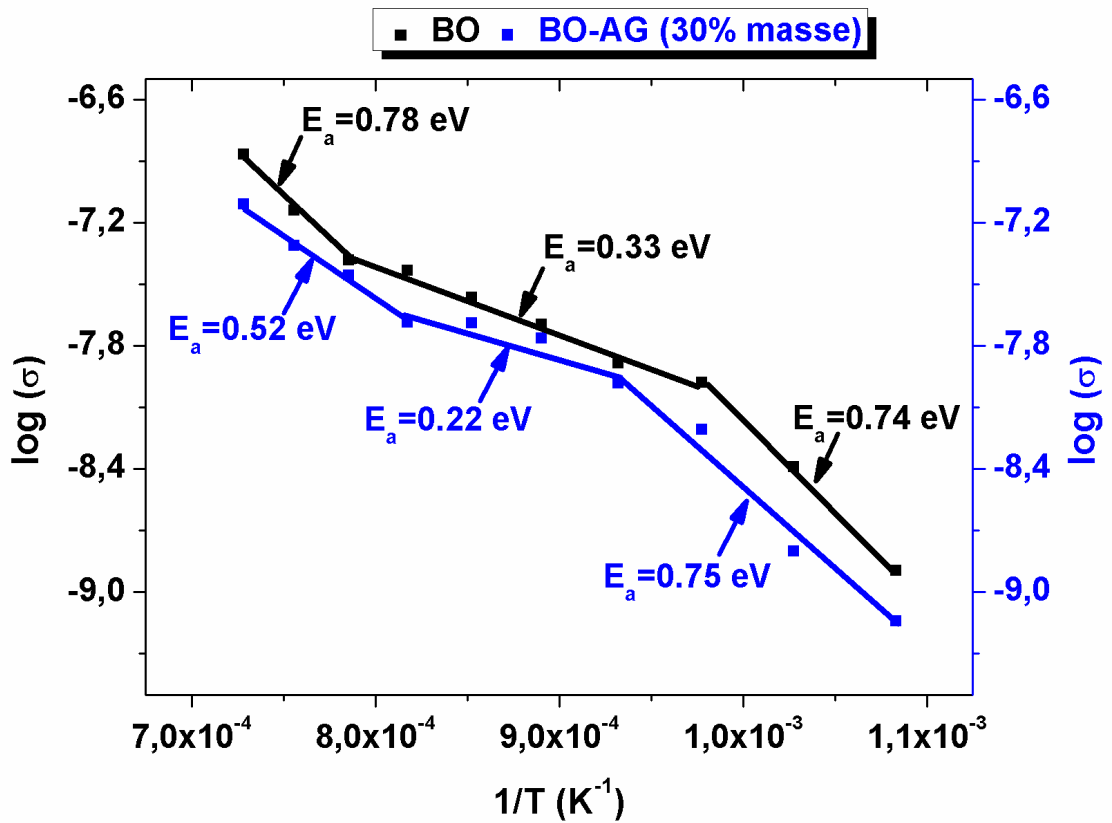


Figure III-7 : Variation de $\log(\sigma)$ en fonction de $1/T$ pour BO et de BO-30%AG.

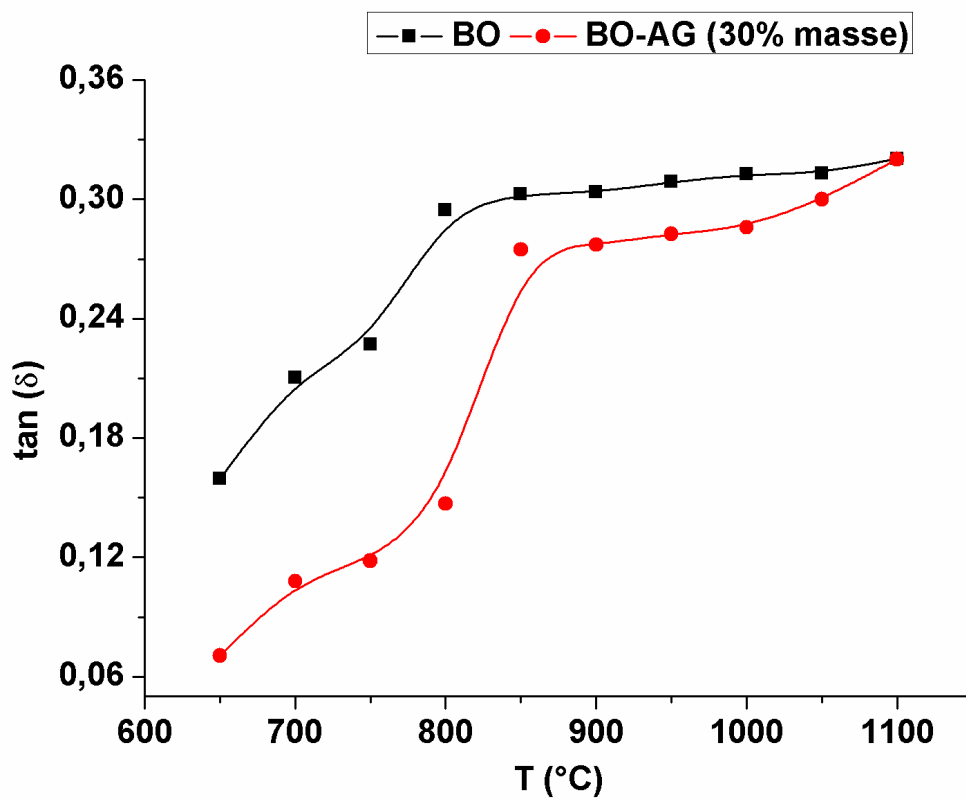


Figure III-8 : Courbes de perte diélectrique ($\tan(\delta)$) relatives aux échantillons BO et de BO-30%AG.

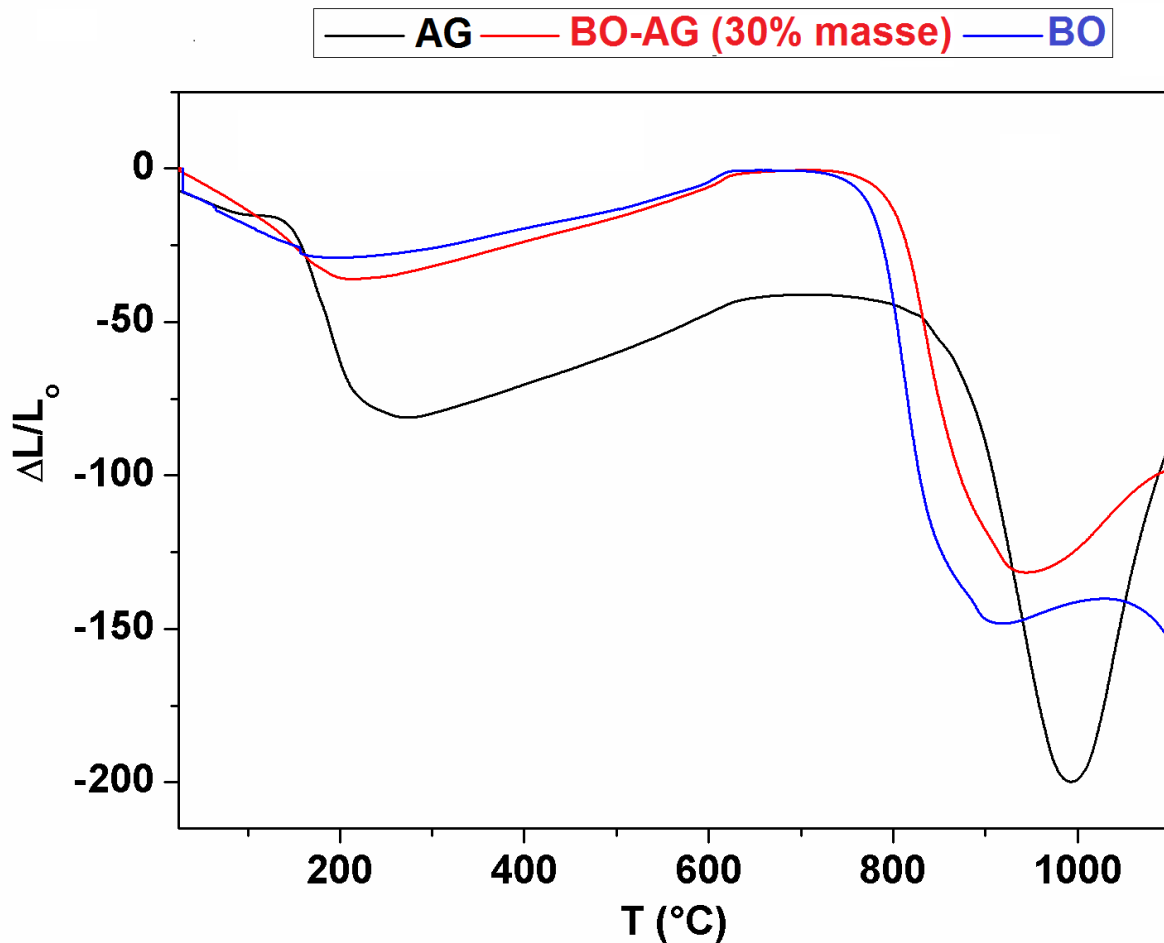


Figure III-9 : Courbes d'analyse dilatométrique d'échantillons étudiés.

En considérant les compositions minéralogiques des matériaux de base ([tableau I-1 et I-2 du chapitre 1](#)) et les résultats de DRX d'échantillons traités thermiquement ([Figure III-10](#)), la montmorillonite et les carbonates se sont décomposés à $T < 900^{\circ}\text{C}$, et la gehlénite s'est formée à $T > 900^{\circ}\text{C}$. Les résultats semi-quantitatifs montrent que la quantité de la gehlénite a augmenté avec l'augmentation de la température, tandis que celles du quartz et de la fluorapatite ont diminué ([figure III-11](#)).

En se basant sur les résultats précédents, la gehlénite s'est formée à partir des produits de décomposition de carbonates et du minéral argileux, et s'est développée au détriment du quartz et de la fluorapatite.

Les examens microscopiques ont montré, en plus des phases mentionnées ci-dessus, la présence d'une phase vitreuse et de MgO, qui semble dériver de la dolomite décomposée ([figure III-12.c](#)).

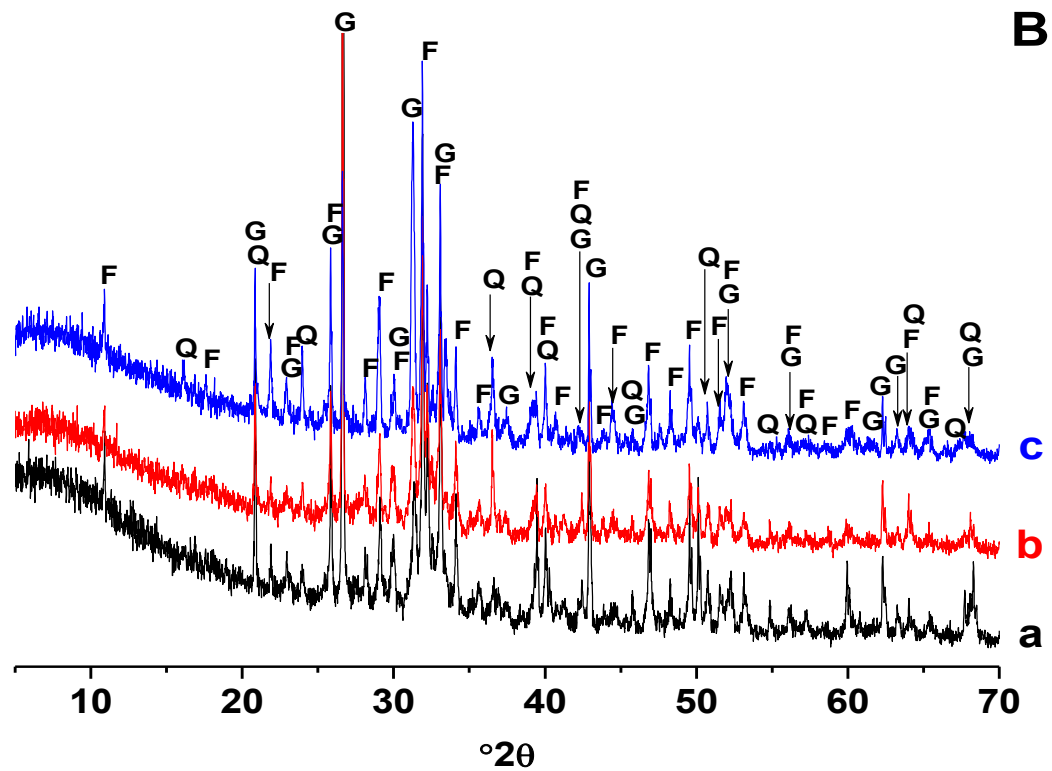
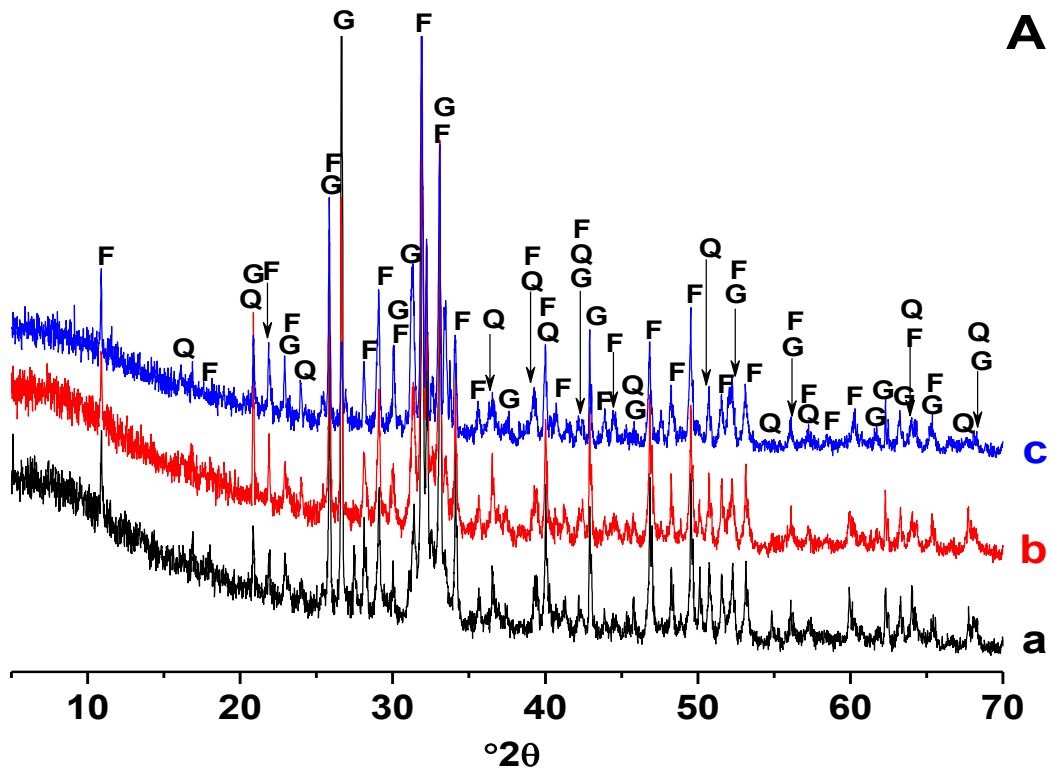


Figure III-10 : Diagrammes de diffraction des rayons X du mélange BO (A) et BO-30%AG (B) cuits à : 900 (a) 1000 (b) et 1100°C (c).

F: Fluorapatite (PDF # 71-0880), G: Gehlénite (PDF # 77-1146) et Q: Quartz (PDF # 5-0490).

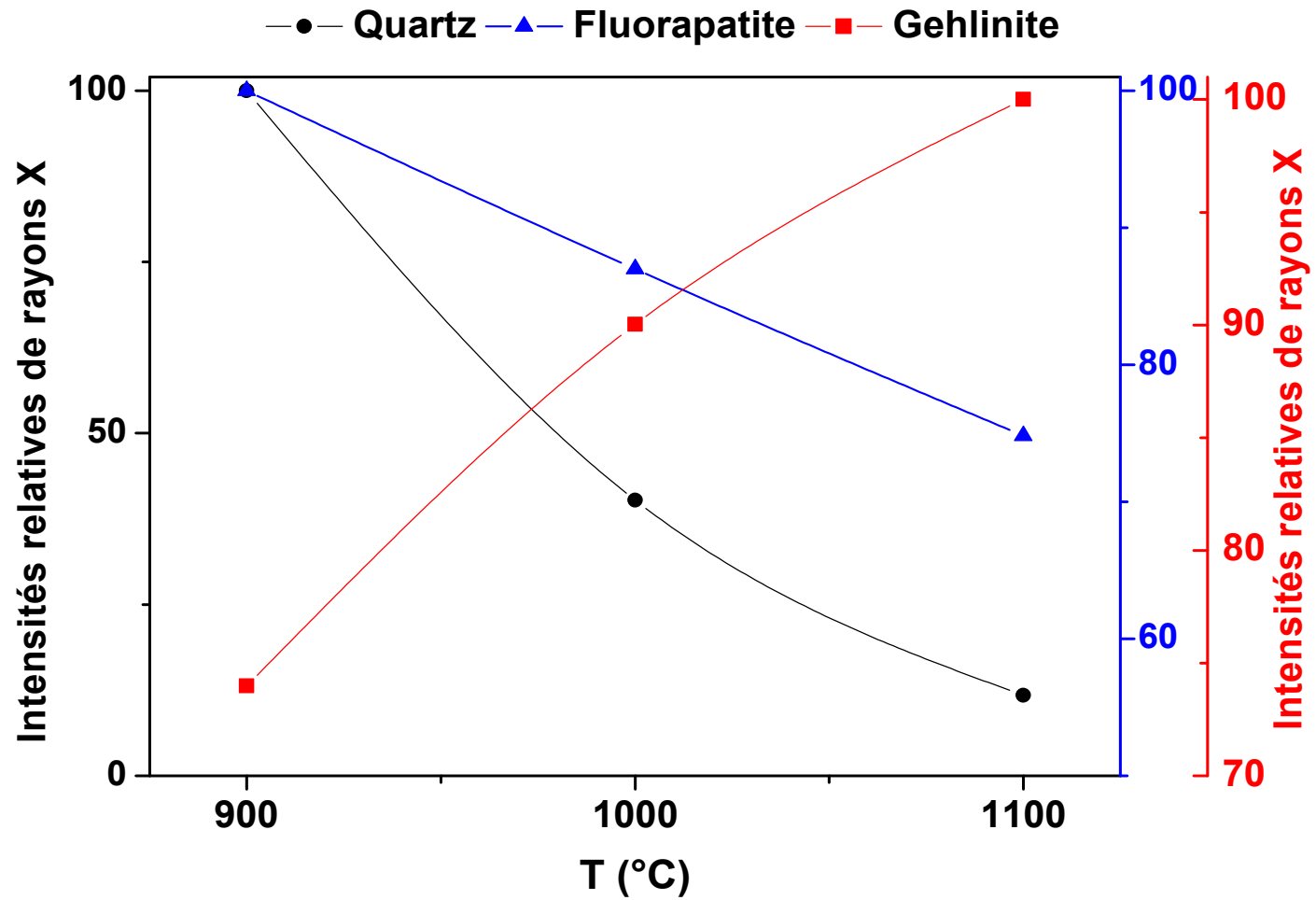


Figure III-11 : Intensités relatives des principales réflexions des rayons X de quartz, de fluorapatite et de la gehlénite.

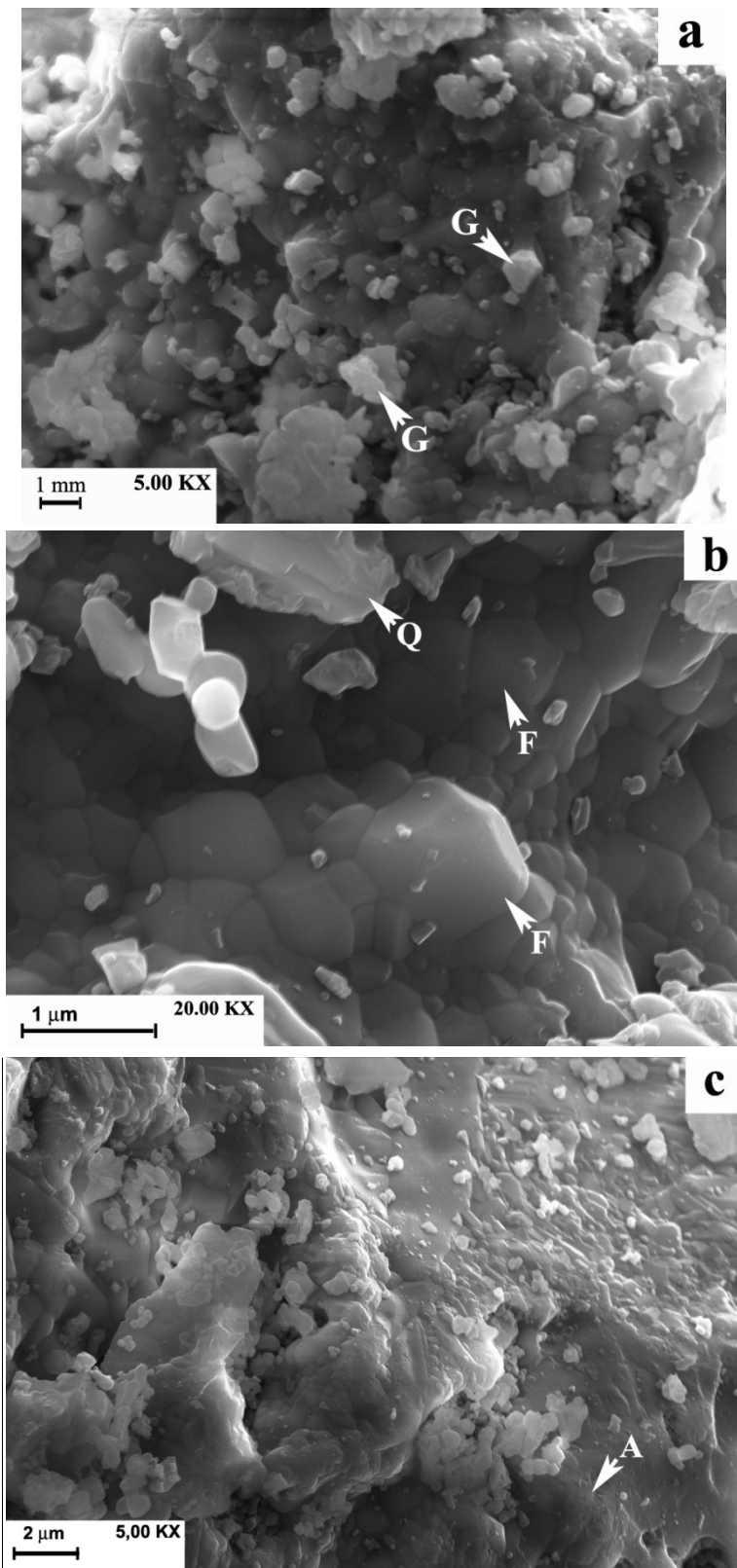


Figure III-12 : Micrographies de MEB montrant des particules de gehlénite (G), de quartz (Q), de la fluorapatite (F) et la phase vitreuse (A).

Conclusion

Les propriétés physiques sont bien corrélées aux paramètres de cycle de cuisson et des ajouts d'argile à l'aide de modèles polynomiaux. A cet égard, il peut être conclu que l'augmentation de la température avait un effet positif et fort sur la résistance mécanique et l'absorption, en raison de son influence favorable sur la formation de la masse fondue. L'ajout d'argile a eu un effet défavorable, car il a favorisé la formation de la gehlénite. Le changement de temps de séjour a eu un impact mineur. En ce qui concerne les effets des interactions mutuelles entre les éléments, on peut conclure que le poids de l'effet de l'augmentation simultanée de deux facteurs sur les propriétés étudiées ne pouvait pas être négligé, en particulier dans le cas de la résistance à la compression.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance et l'analyse de dilatométrie ont montré que l'étape principale du procédé de frittage de la boue de phosphate et les mélanges argile-boue commence au-delà de 750°C et se prolonge jusqu'à environ 1000°C. Pendant cette phase, la conductivité ionique est plus facile et l'énergie d'activation pour la conduction a été réduite d'un facteur de trois. Les examens de microstructure ont indiqué que le procédé de frittage est produit principalement par écoulement à l'état fondu, et la gehlénite s'est formé à basse température ($T < 900^{\circ}\text{C}$) à partir des produits de décomposition de l'argile et des carbonates. L'augmentation de la température de frittage a abouti à la réduction des quantités de quartz et de fluorapatite, en raison de leur implication dans le processus de néoformation de la gehlénite. La croissance de la gehlénite, qui a eu lieu à température élevée, limite la formation de la masse fondue.

Références

1. J. F. Roy, Approche méthodologique du frittage sous charge de céramiques (supraconducteur, alumine, système alumine-nitride d'aluminium-magnésie). Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, N° d'ordre : 93 ISAL 0038. Thèse. (1993).
2. F. Rabier, Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. Thèse. Institut National Polytechnique de Toulouse, N° d'ordre : 2509. (2007).
3. B. Wahdame, Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences. Thèse. Université de Franche-Comté; Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2006).
4. K. Khoder, Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses. Thèse. Université De Limoges, Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, Institut de Recherche XLIM, N ° d'ordre : 89-2011. (2011).
5. M., Loutou, M., Hajjaji, M., Mansori, C., Favotto and R. Hakkou, Phosphate sludge: Thermal transformation and use as lightweight aggregate material, *Journal of environmental management*, 130 (2013) 354-360.
6. M. C. Steil, J. Fouletier, M. Kleitz and P. Labrune, BICOVOX: Sintering and grain size dependence of the electrical properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 19(6) (1999) 815-818.
7. R. Muccillo, J. A. Cerri, E. R. Leite, E. Longo and J. A. Varela, Impedance spectroscopy of SnO₂:CoO during sintering, *Materials Letters*, 30(1) (1997) 125-130.
8. M. S. Rodrigues, J. A. Labrincha and F. M. B. Marques, Monitoring of the corrosion of YSZ by impedance spectroscopy, *Journal of the European Ceramic Society*, 18(2), (1998) 95-104.
9. L. Dessemond, R. Muccillo, M. Henault and M. Kleitz, Electric conduction-blocking effects of voids and second phases in stabilized zirconia, *Applied Physics A*, 57(1) (1993) 57-60.
10. M., Kleitz, L., Dessemond, R., Jimenez, F., Petitbon, R., Herbin and E. Marchand, Micromodelling of the cathode and experimental approaches. In *Proceedings of the Second European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Oslo, Norway, (1996) 317-324.
11. D.H. Doehlert, Uniform shell designs. *Journal of the Royal Statistical Society, serie C*, 19 (1970) 231-239.
12. J. Goupy, Plan d'expériences pour surface de réponse. Dunod, (1999).

13. D. Njoya, M. Hajjaji, D. Njopwouo, Effects of some processing factors on technical properties of a clay-based ceramic material. *Appl. Clay Sci.* 65–66 (2012) 106–113.
14. A. Khalfaoui, M. Hajjaji, S. Kacim, A. Baçaoui, Evaluation of the simultaneous effects of firing cycle parameters on technological properties and ceramic suitability of a raw clay using the response surface methodology. *Journal of the American Ceramic Society* 89 (5) (2006) 1563–1567.
15. D. Mathieu and R. Phan Tan Luu, Software NEMROD. Universite' d'Aix-Marseille III, France, (1980).
16. X. Wang, P. Xiao, Characterization of clay sintering process using impedance spectroscopy. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 471–478.
17. G. S. Murugan, K. B. R. Varma, Characterisation of lithium borate-bismuth tungstate glasses and glass-ceramics by impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, 239 (2001) 105–112.

Chapitre IV : Applications

IV.1. Applications des agrégats

IV.1.1. Potentiel d'application en construction

En se référant au diagramme de Riley (1951) (figure IV-1), des agrégats légers, tels que définis précédemment, pourraient bien être fabriqués si les teneurs en silice, en alumine et en fondants sont respectivement dans les domaines 50-75%, 7-28% et 8-30%. Comme le montre le graphe de la figure IV-1, la composition chimique du mélange ternaire 5,5%BO-43%AK-51,5%CV conviendrait parfaitement pour la préparation d'agrégats légers. En effet, et à la lumière des mesures de densité (figure IV-2), des agrégats ultralégers peuvent être fabriqués. En se basant sur des données bibliographiques [20,21], ce type d'agrégats peut bien servir comme matériaux d'isolation acoustique et thermique. En raison de leurs densités relativement élevées (figure IV-2), les mélanges 34%BO-66%CV et 40%BO-60%AK conviendraient comme matériaux de construction (béton en particulier).

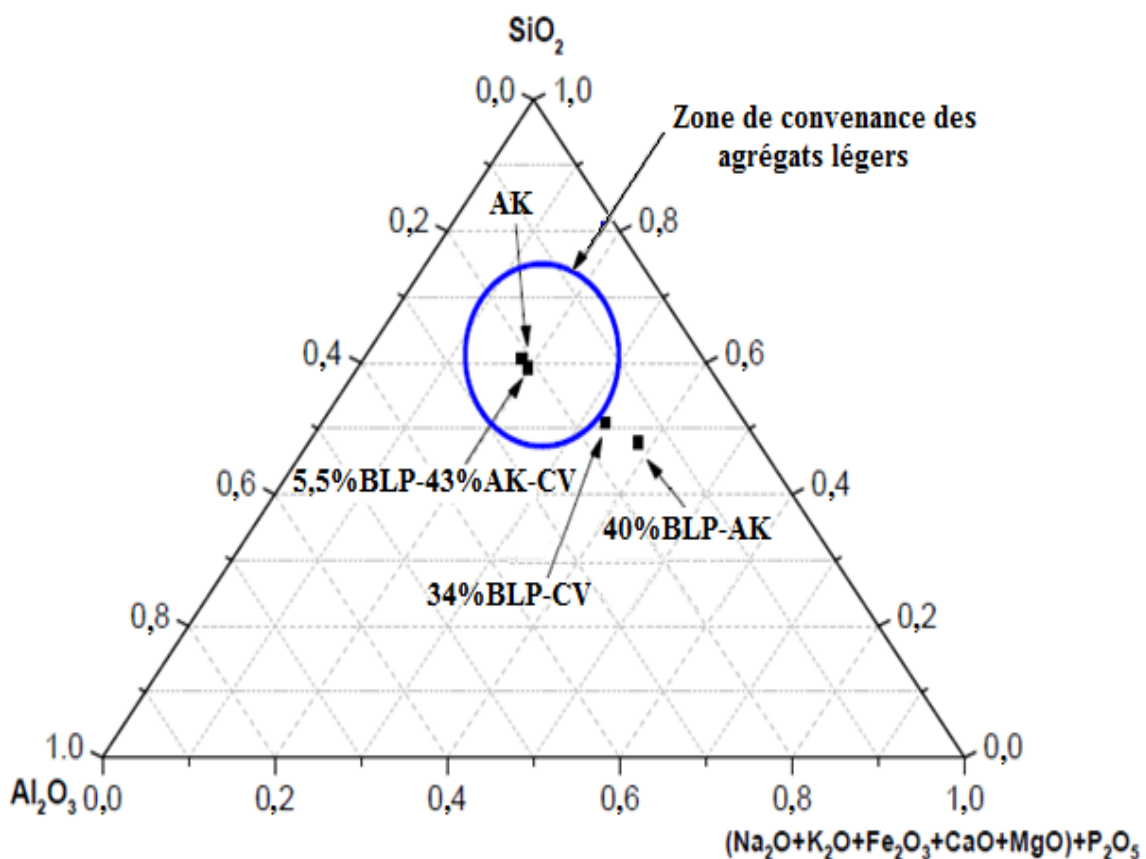


Figure IV-1 : Diagramme de Riley (1951) montrant compositions chimiques appropriées pour les agrégats conventionnels. Les points représentent les mélanges étudiés : AK : Argile Kaolinique ; CV : Cendre volant ; BO : Boue de lavage des phosphates.

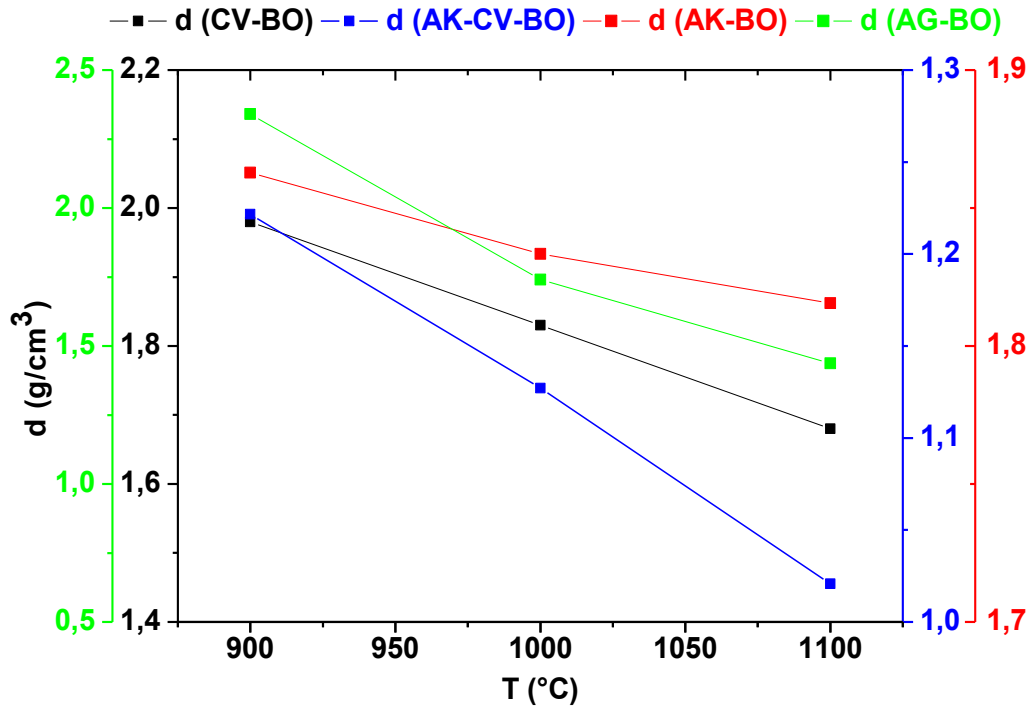


Figure IV-2 : Evolution de la densité des agrégats de mélange CV-BO, CV-AK-BO, AK-BO et AG-BO.

IV.1.2. Possibilités d'usage comme amendement de sol

L'étude du potentiel d'utilisation des agrégats comme amendement de sols a été menée sur les mélanges de 40%AK-BO, 34,5%CV-BO et 5,5%CV-43%AK-BO chauffés à 1100°C. A cet effet, quatre couches constituées chacune de 10 agrégats chauffées et des couches de sable stérilisé (2 cm d'épaisseur) ont été alternativement placés dans un pot en plastique (15,5 cm de hauteur, 11 cm de diamètre), dans lequel les graines de luzerne (*Medicago sativa* ou Alfa alfa) ont été semées. Le pot a été maintenu dans une pièce sombre à 25°C pendant 3 jours, et pulvérisé avec de l'eau distillée. Ensuite, il a été placé dans une chambre de plexiglas dans des conditions environnementales ordinaires, et arrosé avec une solution nutritive commune [34]. Quand les feuilles sont apparues, dix des plantes ont été transplantées dans un pot similaire à celui ci-dessous (figure IV-3). Un essai à blanc a été réalisé en utilisant un pot avec du sable stérilisé. Les parties aériennes ont été mesurées tous les jours selon le mode opératoire adopté par Ameziane (1986) [35]. Après 32 jours de croissance, comme les premières fleurs sont produites, les plantes ont été déracinées et séchées à 40°C pendant 48 h. La teneur en phosphore dans les parties aériennes et les racines des plantes séchées a été déterminée selon la norme NF U 42-246 [36].

Les résultats de la figure IV-4 ont montré que la croissance des plants de la luzerne est meilleure en présence des agrégats, et suit l'ordre : AK-BO > CV-BO > CV-AK-BO >

Témoin. L'amélioration de la croissance pourrait être reliée à la microstructure des agrégats (porosité, nature des phases, etc.) et / ou à l'aptitude de libération des nutriments, en particulier le phosphore.

En considérant la courbe de la figure IV-5, la croissance des parties aériennes semble être indépendante de la microstructure des agrégats. Cependant, elle varie légèrement avec la teneur en phosphore : plus la quantité de phosphore est grande, meilleure est la croissance de la plante. En se référant aux tracés de la figure IV-6 l'absorption du phosphore par les racines était plus élevée pour les mélanges composés d'argile. Ceci pourrait être en partie relié à la composition chimique de l'argile. Par ailleurs, il peut être noté que la différence entre les quantités de phosphore absorbées par les parties aériennes et racinaires est importante surtout pour les agrégats constitués d'argile. En outre la quantité absorbée du phosphore ($0,12 \pm 0,01\%$) était faible par rapport aux valeurs communément reportées ($0,26- 0,70\%$) [37].

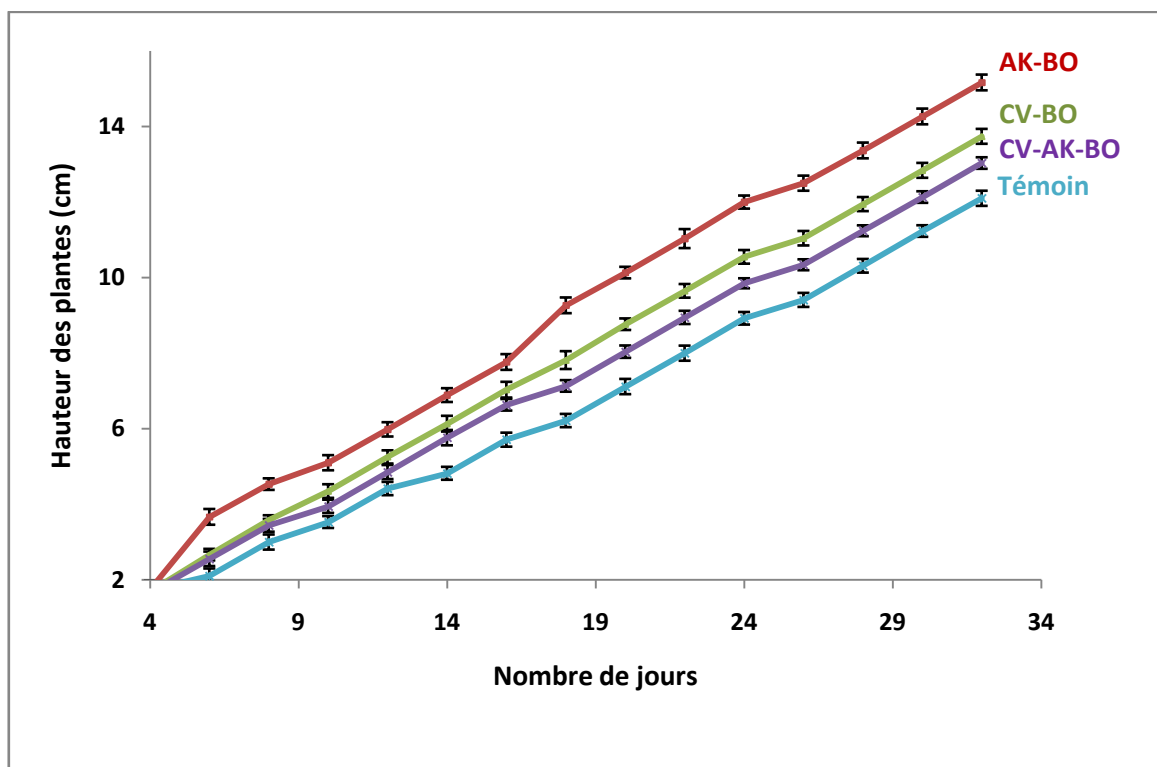


Figure IV-3 : Cinétique de croissance des plantes de luzerne dans les sols constitués de sable et d'agrégats des mélanges étudiés. Le témoin correspond à du sable exempt d'agrégats.

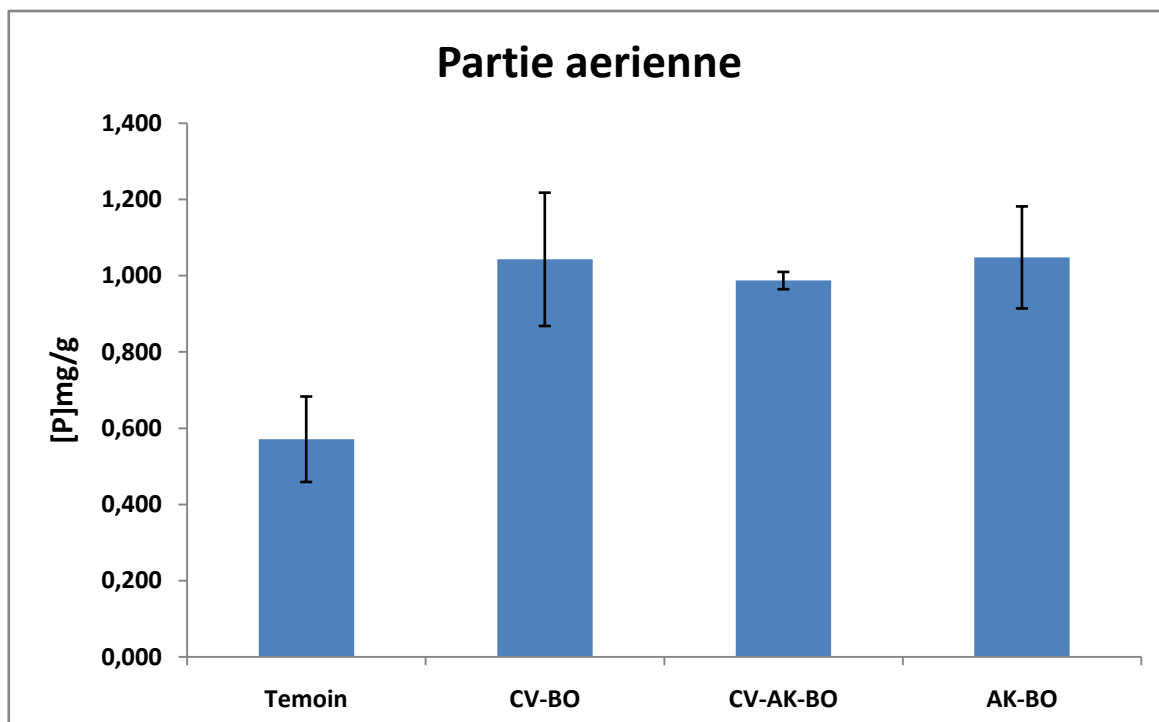


Figure IV-4 : Quantités de phosphore présentent dans les parties aériennes des plants de luzerne après 32 jours de croissance dans les sols contenant des agrégats cuits de AK-BO, CV-BO et CV-AK-BO.

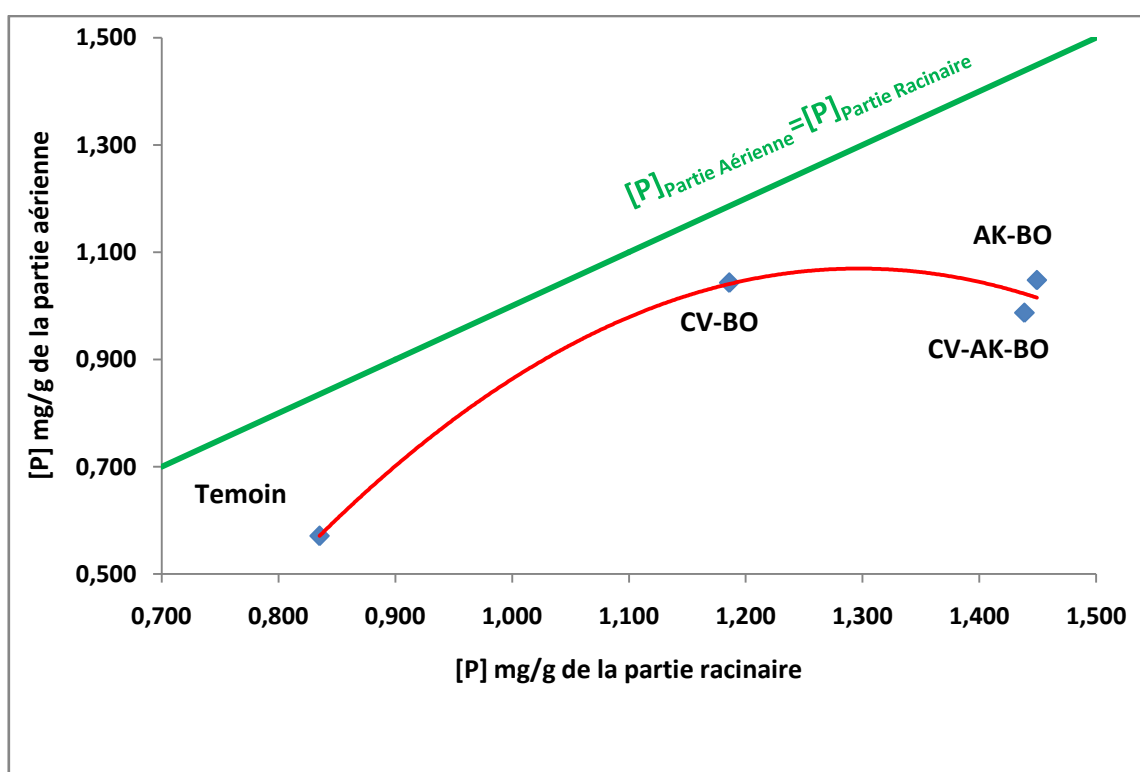


Figure IV-5 Variations des quantités de phosphore dans les parties aérienne et racinaire de la plante de luzerne cultivée dans des sols contenant des agrégats cuits de AK-BO, CV-BO et CV-AK-BO. La ligne droite est donnée pour des raisons comparatives.

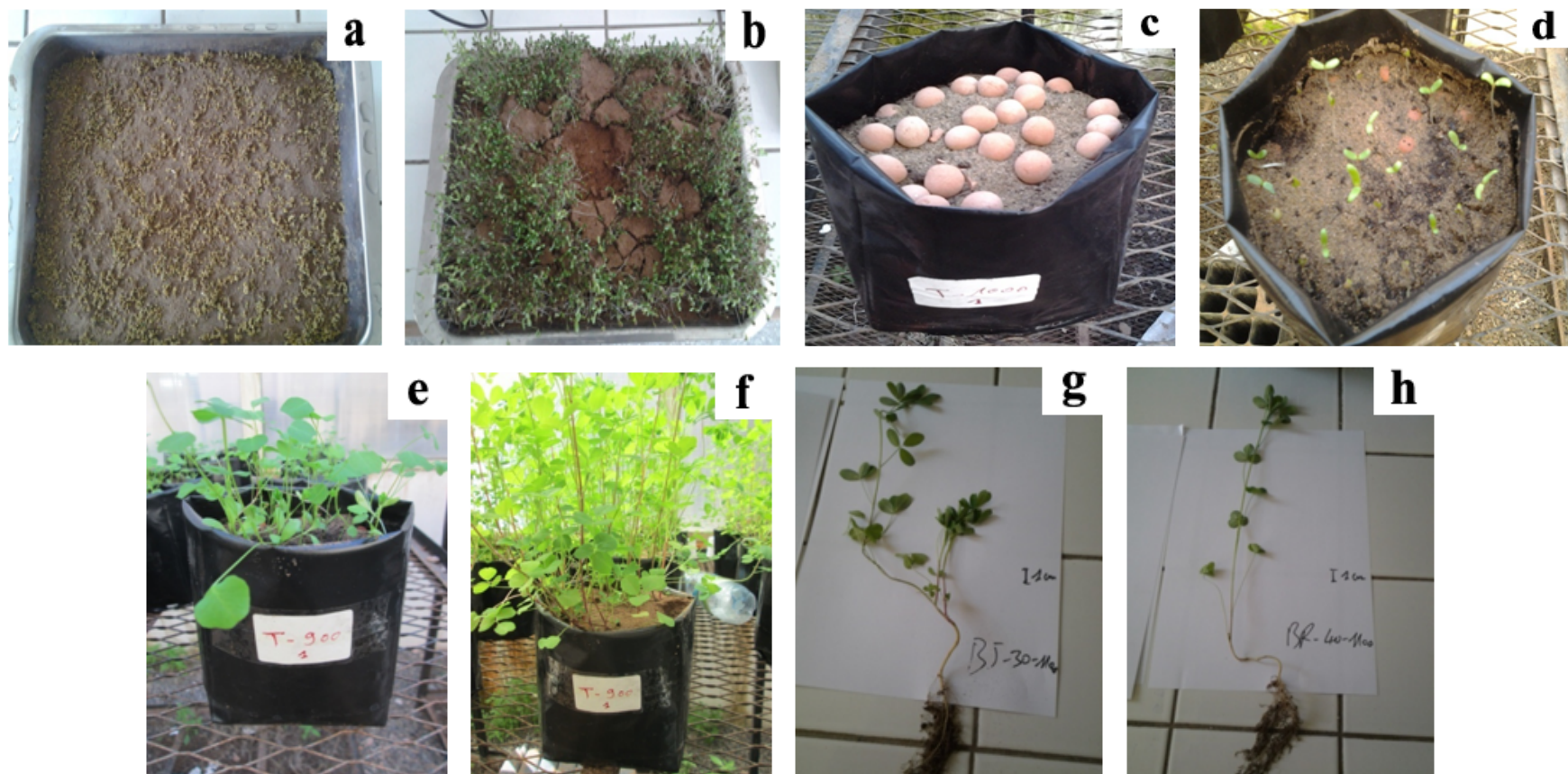


Figure IV-6 : Photos montrant les étapes de la culture.
(a et b) : la germination, **(c et d) :** le transfert **(e et f) :** la croissance et **(g et h) :** la récolte.

Conclusion

Les agrégats du mélange ternaire CV-AK-BO ont le meilleur rapport (R): résistance / densité ($R = 29$) et conviendrait pour l'isolation acoustique et thermique. Les agrégats des mélanges binaires CV-BO et AK-BO se caractérisent par des valeurs de R très proches ($R = 16$) et peuvent servir comme additifs pour le béton.

L'utilisation de certains agrégats légers en tant d'amendement de sol a montré que ces derniers ont été bien des sources de phosphore, et ont activé la croissance des plantes de luzerne. La présence d'argile dans les agrégats a amélioré l'absorption du phosphore par les racines (1,45 mg/g maximum).

Référence

38. E. El Ouardia, Étude de la calcination du phosphate clair de Youssoufia (Maroc). *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*, 4(2) (2008).
39. P. Blazy, J. C. Samama, *C. R. Acad. Sci. Paris, série 333* (2001) 271-276.
40. J. L. Lacout, *Ann. Chim. Sci Mat.*, 26 (6) (2001)1-3.
41. B. R. Stanmore, P. Gilot, *Fuel Processing Technology* (2005)
42. M. Ashraf, Z. I. Zafar, T. M. Ansari, *J. of research (Science)*, Pakistan, Vol. 18, N°2, (2007) 145-157.
43. M. Ziad, J.P. Garnier, M. Halim, *Fuel* 65 (1986) 715.
44. L., Bilali, M., Benchanaa, A., Outzourhit, A. Mokhlisse, Application of microwave technology to the heat treatment of natural Youssoufia (Morocco) phosphates. *The Journal of microwave power and electromagnetic energy: a publication of the International Microwave Power Institute*, 43(2), 31 (2009).
45. L., Bilali, M., Benchanaa, A., Mokhlisse, A. Outzourhit, A detailed study of the microwave pyrolysis of the Moroccan (Youssoufia) rock phosphate. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 73(1), 1-15(2005).
46. F. B., Ayed, J., Bouaziz, K. Bouzouita, Calcination and sintering of fluorapatite under argon atmosphere. *Journal of alloys and compounds*, 322(1), 238-245 (2001).
47. L.G. Schultz, Lithium and potassium adsorption; déshydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. *Clays Clay Miner*, 17 (1969) 113-149.
48. O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet et P. Blanchart, "The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material", *Ceramics International* 27 (2001) 517-522.
49. Y. Chen, M. Wang, M. Hon, "Crystallization kinetics and growth mechanism of mullite formation in kaolin". *J. Eur. Ceram. Soc*, 24 (2004) 2389-2397.
50. D. N. Tudor, *Thermal Analysis of Minerals*, Ed. Abacus Press, 1976, 256.
51. J. L. Clarke, (Ed.). *Structural lightweight aggregate concrete*. CRC Press, (2002).
52. S. C. Huang, F. C. Chang, S. L. Lo, M. Y. Lee, C. F. Wang, & J. D. Lin, Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash. *Journal of hazardous materials*, 144(1), (2007) 52-58.
53. Clarke, J. L. (Ed.). *Structural lightweight aggregate concrete*. CRC Press (2002).
54. B., González-Corrochano, J., Alonso-Azcárate, M., Rodas, F. J., Luque, & J. F. Barrenechea, Microstructure and mineralogy of lightweight aggregates produced from

- washing aggregate sludge, fly ash and used motor oil. *Cement and Concrete Composites*, 32(9), (2010) 694-707.
55. B. González-Corrochano, J. Alonso-Azcárate, M. Rodas, J. F. Barrenechea, & F. J. Luque, Microstructure and mineralogy of lightweight aggregates manufactured from mining and industrial wastes. *Construction and Building Materials*, 25(8), (2011) 3591-3602.
56. P. J. Gunning, C. D. Hills, & P. J. Carey, Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide. *Waste management*, 29(10), (2009) 2722-2728.
57. B. K. Bardhan-Roy, Design considerations for prestressed lightweight aggregate concrete. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 2(4) (1980) 171-184.
58. C. R. Adams, K. M. Bamford, M. P. Early, *Principles of horticulture*. Routledge, (2011).
59. S. G. Barlow, D. A. C. Manning, Influence of time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica. *British ceramic transactions*, 98 (1999) 122-126.
60. C. J. E. Kempster, H. D. Megaw, E. W. Radoslovich, The structure of anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. I. Structure analysis. *Acta Crystallographica*, 15 (1962) 1005-1017.
61. C. A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. éd Septima. Paris, (1990) 675.
62. I. Hasimoto, M. L. Jackson, Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clays Clay Miner*, 7 (1960) 102-113.
63. R. C. Glenn, Weathering Relationships between Gibbsite, Kaolinite, Chlorite, and Expansive Layer Silicates in Selected Soils from the Lower Mississippi Coastal Plain*. *Clays and Clay Minerals*, 12 (1963) 529-548.
64. A. Khalfaoui, M. Hajjaji, A Chloritic-illitic clay from Morocco: Temperature–time–transformation and neof ormation. *Applied Clay Science* 45 (2009) 83–89.
65. M. Hajjaji, A. Khalfaoui, Oil shale amended raw clay: Firing transformations and ceramic properties. *Construction and Building Materials* 23, (2009) 959–966.
66. J. Lemaître, A.J. Léonard, B. Delmon, Le mécanisme de la transformation thermique de la métakaolinite. *Bull. Minéral.* 185 (1982) 501-507.
67. M. Echajia, S. Kacim, M. Hajjaji, Effect of forming methods on the firing transformations and some technical properties of an illitic-kaolinitic raw clay. *Industrial Ceramics* 27(3) (2007) 1-6.

68. M. Hajjaji, S. Kacim, Clay–calcite mixes: sintering and phase Formation. *British Ceramic Transactions* 103(1) (2003) 1-4.
69. J. Jund, Etude minéralogique et technique des céramiques de l’Alsace du nord: terre cuite vernissée de Soufflenheim et grès au sel de Betschdorf. Thesis (Thèse de spécialité). Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, (1979).
70. E. Murad, U. Wagner, Pure and impure clays and their firing products. *Hyperfine Interactions* 45 (1989) 161-177.
71. M. Lahrouni, K. Oufdou, M. Faghire, A. Peix, F. El Khalloufi, V. Vasconcelos, B. Oudra, Cyanobacterial extracts containing microcystins affect the growth, nodulation process and nitrogen uptake of faba bean (*Vicia faba* L., Fabaceae). *Ecotoxicology*. 328(21) (2012) 681–687.
72. T.E. Ameziane, Growth studies in *Lolium multiflorum* in a Mediterranean environment, PhD thesis, University of Reading, England, UK, (1986).
73. NF U 42-246, Spectrophotometric determination of phosphoric anhydride (vanadomolybdenum method). *Natural mineral phosphates and fertilizers*, AFRNOR, (2003).
74. S. Lissbrant, W.K. Berg, J. Volenec, S. Brouder, B. Joern, S. Cunningham, K. Johnson, Phosphorus and Potassium Fertilization of Alfalfa, Purdue University, Purdue Cooperative Extension Service Publication AY-331-W (2009).

Conclusion générale

Les résultats de l'étude portant sur l'évaluation du potentiel d'utilisation des boues de phosphate de la région de Gantour (Youssoufia, Maroc) pour la fabrication d'agrégats ont permis de conclure que : i) Des additions (jusqu'à 30 % masse) d'une argile naturelle smectitique amélioreraient la cohésion des agrégats crus ; ii) Sous l'effet de traitement thermique, les agrégats sont le siège de formation de la gehlénite (l'unique phase néoformée). Cette dernière dérivait des produits de décomposition des minéraux argileux et des carbonates, en particulier la chaux. La formation quantitative de cette phase contribuait à l'augmentation de la porosité ; iii) La présence de la fluorapatite (constituant des boues de phosphates) n'est pas affectée par le traitement thermique ; toutefois, elle a subi une ségrégation partielle localisée. Dans ce cas, des grains de CaF_2 et/ou CaO semblaient se former ; iv) Les propriétés physiques mesurées étaient essentiellement contrôlées par la température. Les valeurs du retrait, de l'absorption d'eau, de la densité et de la résistance à la compression dans l'intervalle de température 900-1200°C étaient dans les domaines 2-6,5%, 7,2-27,8 %, 1,34-3,02 g/cm^3 et 2,1-19,5 MPa, respectivement ; v) En se basant sur les valeurs de la densité, les granulats préparés à 900 et à 1100°C se considèrent comme des agrégats légers. Toutefois, il a été montré que pour la préparation d'agrégats plus légers, les teneurs en silice, en alumine et en fondants devraient être dans les intervalles 50-75, 7-28 et 8-30 % masse, respectivement. Ce qui nécessite des quantités très importantes en argile.

Les études menées sur les agrégats des mélanges : argile kaolinique-boues, cendre-boues et argile kaolinique-cendre-boues ont permis de conclure que : i) Les carbonates présentes dans les boues de phosphates étaient surtout impliquées dans la formation de la labradorite, et la fluorapatite a contribué à la formation de la masse fondue ; ii) L'utilisation de la méthodologie de la recherche expérimentale a permis d'évaluer les poids des effets des facteurs expérimentaux sur les propriétés physiques des agrégats. A ce propos, il pouvait être retenu que la température de cuisson était le facteur le plus influant et son augmentation a eu un effet positif sur les propriétés étudiées. L'augmentation du temps de cuisson a eu un effet mitigé, et l'addition des boues à l'argile avait un impact légèrement négatif ; iii) Des agrégats légers ($1,02 < \text{densité} < 2,1 \text{ g/cm}^3$) et résistants sont préparés avec succès dans les conditions expérimentales adoptées. Les agrégats du mélange ternaire ont le meilleur rapport (R): résistance / densité ($R = 29$). Les valeurs de R dans le cas des agrégats des mélanges binaires étaient presque similaires ($R = 16$); iv) Le mélange d'agrégats légers et de sol a activé la croissance des plantes de la luzerne. Toutefois, l'absorption du phosphore par les racines (1,45 mg/g maximum) des plantes était meilleure dans le cas du mélange contenant l'argile. En

présence de cendres volantes, et une quantité aussi faible que 6% masse d'argile kaolinitique, les agrégats pouvaient jouer le rôle de fertilisant.

Les résultats des mesures d'impédance et de l'analyse dilatométrique effectués sur des agrégats de boues et de l'argile naturelle à caractère smectitique ont montré que l'étape principale du frittage débute au voisinage de 750°C et se prolonge jusqu'à environ 1000°C. Pendant ce stade, la conductivité électrique est rendue facile et l'énergie d'activation a été réduite de 30% environ. Le frittage est accompli par écoulement de la masse fondue. Toutefois, la formation de la masse fondue a régressé à haute température en raison de la formation quantitative de la gehlénite.

**Annexe I : Compléments aux travaux de la méthodologie des
plans d'expérience**

A.1. Rappel bibliographique :

A.2.1. Problématique et définitions des objectifs :

La formalisation de la problématique permet de rassembler, compléter et préciser les expériences à insérer dans l'expérimentation. Plus cette étape préliminaire est faite avec soin, plus les résultats seront fructueux. L'objectif visé lors d'une étude d'un plan d'expérience ou surface de réponse peut être de différentes natures [44] :

- Optimiser (maximiser ou minimiser) un ou tous les variables de réponse,
- Rechercher dans quelles proportions on peut mélanger des constituants préalablement choisis,
- Trouver un compromis satisfaisant entre ces variables de réponse,
- Construire une cartographie de la variation d'une réponse dans un plan [37].

Dans notre cas nous nous intéressons aux 2 derniers points.

A.2.2. Définitions de la/les repenses et des facteurs

La troisième étape de ce processus étant la définition de la ou les repenses. Ces repenses (Y) souvent appelés variables de sortie par les statisticiens. La création d'une surface de réponse nécessite de disposer de réponses représentatives, quantifiable, à variation continu si possible et le moins dispersées possible pour des variables d'entrée maîtrisées et constantes.

L'étape suivante consiste à définir les facteurs (X). Il s'agit de variables d'entrée qui constitue une cause possible de variation de la repense Y. Dans notre étude on s'intéressera aux facteurs quantitatifs mesurables.

Une notion importante à citer est celle d'interaction entre deux facteurs d'entrée. On parle d'interaction entre deux facteurs 1 et 2 quand l'effet du facteur 1 sur une réponse donnée va dépendre de la valeur du facteur B. Cette interaction peut être synergique comme elle peut être antagoniste.

Tout comme dans la plupart des études statistique visant l'analyse de données, la méthodologie des surfaces de réponse utilise une relation de codage.

A.2.3. Codage de la matrice d'expériences

Souvent, les paramètres de l'expérience traduisent des grandeurs exprimées dans des unités différentes ou bien présentant des étendues différentes. Pour y remédier, il convient de standardiser les variations de ces paramètres pour qu'ils possèdent la même importance (le même « poids »).

Le codage des variables revient à les étirer, les compresser et les centrer autour d'une même moyenne. Pour cela on utilise une relation de codage unique définie à partir de la transformation bijective définissant la valeur x_i à partir de la relation suivante [37,39]:

$$x_i = \frac{U_i - \left(\frac{U_{max} - U_{min}}{2}\right)}{\left(\frac{U_{max} - U_{min}}{2}\right)}$$

Avec : u_{max} et u_{min} étant les bornes définies par l'utilisateur et u_i le niveau réel donné au facteur i lors de l'expérimentation.

Le facteur codé x , transformé du facteur u , est sans dimension et ses valeurs sont comprises dans l'intervalle borné [-1 ; 1] (Fig.7).

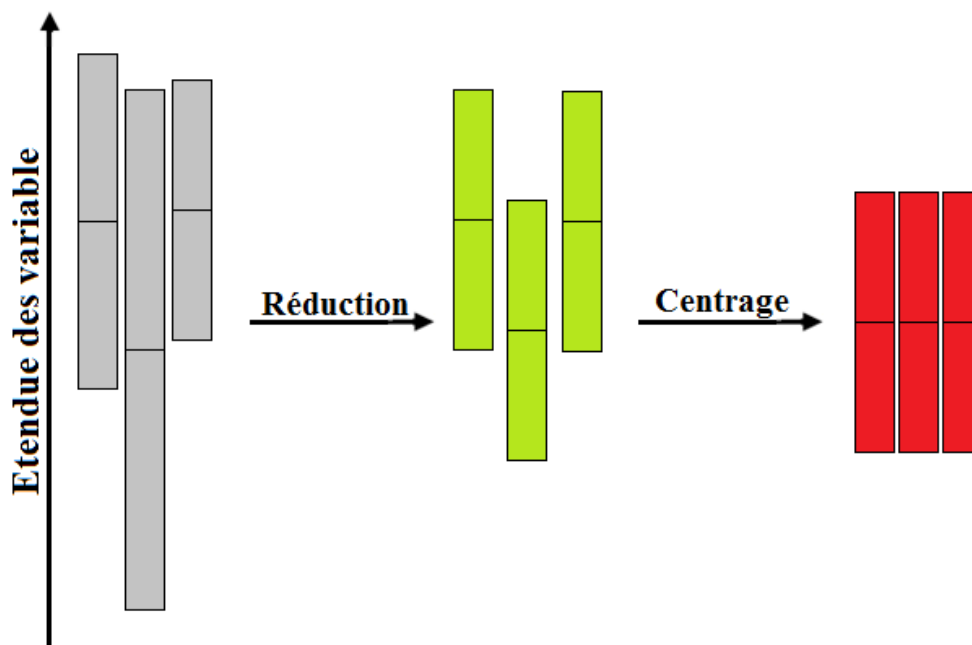


Figure 7 : Opération de codage (Réduction-Centrage).

Ce formalisme conduit à délimiter un domaine expérimental pour chacune des causes soulevées et aide par la suite dans le choix de la stratégie expérimentale.

A.2.4. Choix d'une stratégie expérimentale :

Une fois que la problématique, les facteurs et les réponses bien définies, il faut adopter une démarche pour aboutir aux objectifs souhaités de la manière la moins compliqué et la plus efficace possible.

Dans le cas où on n'est pas amené à optimiser mais à observer les variations d'une ou plusieurs réponses dans un domaine expérimental, comme c'est le cas ici, il convient d'utiliser les méthodes indirectes et de traduire ces variations à travers un modèle bien défini [44].

Le modèle que nous avons choisi à utiliser pour nos analyses est celui basé sur les réseaux uniformes de Doehlert. Il s'agit d'un modèle de conception qui décrit un domaine expérimental sphérique. Il souligne l'uniformité dans le remplissage de l'espace. Pour deux facteurs, la conception de Doehlert pour deux facteurs se compose d'un point central et six points formant un hexagone (Fig.8), c'est à dire également situés sur un cercle (Fig.9.a). En trois dimensions il est constitué d'un dodécaèdre centré (Fig.9.b). On peut vérifier que les distances entre tous les points expérimentaux voisins dans une conception de Doehlert sont les mêmes [46].

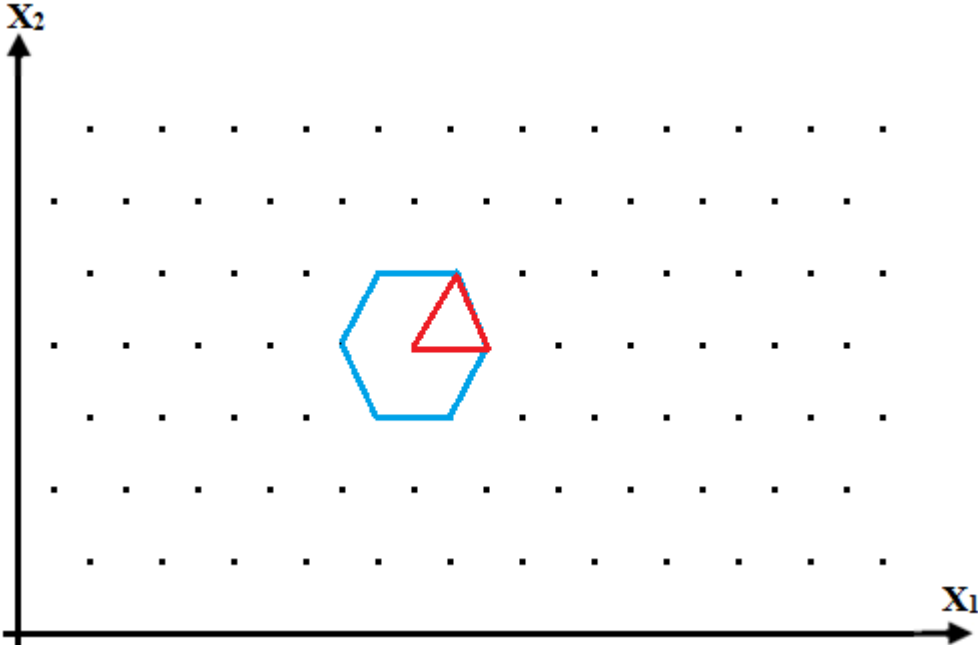


Figure 8 : Représentation du plan de Doehlert avec son simplexe initial (le triangle équilatéral en rouge)

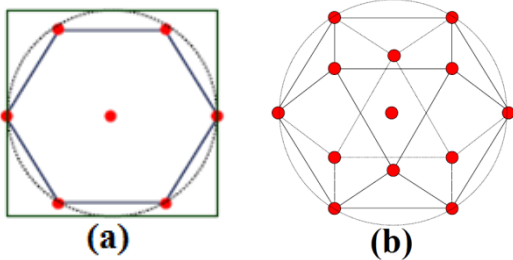


Figure 9 : Représentation d'un plan sphérique de Doehlert

Les réseaux de Doehlert permettent avant tout de générer des points uniformément séparés dans l'espace. Cela est particulièrement utile lorsque l'on veut explorer la totalité du domaine (bornes et intérieur) sans proposer de modèle a priori représentant la réponse.

Une de leurs autres caractéristiques importantes est de permettre une démarche séquentielle dans l'étude d'une surface de réponse. Par exemple, si la zone expérimentale la plus intéressante ne se trouve pas dans le domaine préalablement choisi mais plutôt située au voisinage de celui-ci ; il est possible de construire autour de l'un des points du plan initial, un nouvel ensemble d'expériences qui comprend une partie des simulations déjà effectuées sans pour autant détruire l'uniformité préexistante. A noter que cette propriété est par exemple non valable concernant les plans factoriels [47].

A.2.5. Définition du domaine expérimental

La définition des facteurs et de leurs niveaux et des contraintes relationnelles pouvant exister entre ces facteurs permet de délimiter un domaine expérimental. La nature quantitative et continue de ces facteurs induit un nombre de combinaison infini pour le domaine expérimental.

A.2.6. Définition du modèle empirique

Le modèle recherché en appliquant la méthode des plans d'expériences pour l'étude de surface de réponse est du second degré. Les modèles recherchés sont des modèles polynomiaux tels que ceux définis par l'équation suivante [37] :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k a_{ij} X_i X_j$$

Avec : x_i variable codée et a_i représente les coefficients du modèle à identifier (a_0 la constante, et a_i les coefficients associés aux facteurs, a_{ii} les coefficients associés aux termes quadratiques et a_{ij} les coefficients associés aux interactions d'ordre 1), k désigne le nombre de facteurs x_i pris en considération dans le modèle.

A.2.7. Construction du plan d'expérience

La construction du plan d'expériences est basée sur la sélection des N expériences qui vont composer la matrice d'expérience. La matrice de Doehlert, utilisée dans notre cas, obéit à la relation suivante : $N = k^2 + k + 1$, avec N le nombre d'expériences à réaliser et k le nombre de facteurs imposés.

L'application de cette formule lorsque $k = 3$ facteurs, donne un total de 13 expériences à réaliser. Simultanément, lorsque $k=2$ facteurs, on obtient une valeur de 7 expériences à exécuter.

A.2.8. Expérimentation

Avant l'expérimentation, il est préférable d'indiquer pour chacun des essais, les modalités des facteurs à respecter. De plus, il convient d'effectuer une randomisation des essais si cela est possible. Cette randomisation permet de limiter une éventuelle influence perturbatrice de facteurs non contrôlés. Toutefois, ce n'est parfois pas possible d'effectuer une randomisation à cause des difficultés engendrées par la modification des modalités des facteurs.

A.2.9. Analyse statistique du modèle

L'estimation des coefficients de ce modèle s'effectue par la méthode des moindres carrés. L'analyse statistique des résultats générés consiste à évaluer la qualité descriptive et prédictive des modèles obtenues. Ceci est étroitement lié à la connaissance de plusieurs grandeurs à savoir : l'écart type (σ), appelés aussi parfois résidu par les statisticiens, et les coefficients de corrélation (R^2) ou de détermination.

La qualité descriptive est évaluée en visualisant le coefficient R^2 . Plus R^2 est grand, plus les repenses expérimentales sont fortement corrélées aux repenses calculées et donc meilleur est le modèle. Le coefficient de corrélation est toujours compris entre 0 et 1 ($0 \leq R^2 \leq 1$).

La qualité prédictive est appréciée par l'analyse de la variance (ANNOVA). Cette analyse permet de comparer les variances de valeurs calculées par le modèle et les résidus. Ceci donnera des repense aux questions comme : Est-ce que le modèle représente bien le phénomène ou pas. Plus les écarts entre les valeurs observés sont faibles plus le modèle décrit de façon significative la propriété [44].

A.2.10. Analyse graphique du modèle

Il y a divers sorte de graphiques fournis par les logiciels de statistique. Ces graphes permettent d'exprimer de manière claire et simple l'équation du modèle empirique et de fournir de manière communicative des conclusions qui permettront d'orienter les recherches. Dans notre cas nous nous intéressons aux 2 formes les plus utilisés : les surfaces de réponses (courbes tridimensionnelles) et les courbes iso-réponses (courbes bidimensionnelles) (Fig.11).

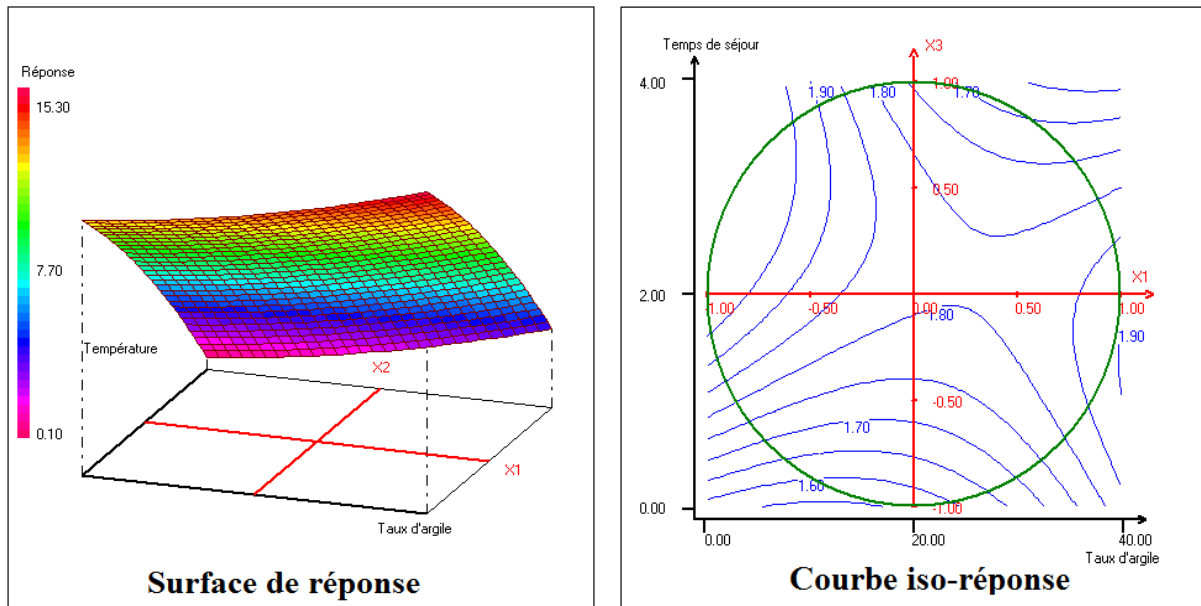


Figure 11 : Exemple de surface de réponse et courbe iso-réponse.

a. Surface de réponse

Les surfaces de réponse reproduisent les variations d'un phénomène donné dans un espace à trois dimensions. Le plan horizontal de cet espace matérialise le domaine de variation de 2 facteurs alors que l'axe vertical matérialise la variation de la réponse à partir du modèle empirique. Si on a plus que 2 facteurs, il faut dans ce cas fixer à un niveau constant les autres facteurs qui ne figurent pas dans le plan horizontal.

b. Courbe iso-réponse

Les courbes iso-réponse sont une sorte de projection d'une surface tridimensionnelle (surface de réponse) sur un plan à deux dimensions. Ces courbes sont présentées comme des courbes de niveaux, dessinées sur une carte topographique. Tout comme pour les surfaces de réponse, cette représentation ne fait intervenir que 2 facteurs à la fois, les autres devant être fixés à un niveau constant.

A.2.11. Validation des hypothèses et recherche de solutions au problème

L'analyse des résultats de la méthodologie des surfaces de réponse permet d'accéder à une combinaison optimale des facteurs. Ceci permettra par la suite de capitaliser les résultats et les conclusions du modèle :

- Soit le modèle aura confirmé les hypothèses déjà établie et donc il aura joué un rôle de certification.

- Soit il aura abjuré ces hypothèses ce qui poussera l'expérimentateur à révérifier les conditions expérimentales pour voir s'il y a oublié d'un facteur, d'une interaction ou d'autre chose.
- Soit il aura apporté une nouvelle information totalement inconnue, et à ce stade il faut décider qu'elles sont les nouvelles stratégies à entreprendre.

Les conclusions obtenues seront rassemblés dans un rapport de synthèse ou il devra figurer la solution optimale retenue, les influences mise en œuvre et aussi les perspectives prévues.