



**HAL**  
open science

# Transformations physico-chimiques et comportement thermomécanique de mélanges argileux lors de la cuisson

Aissatou Ndong

► **To cite this version:**

Aissatou Ndong. Transformations physico-chimiques et comportement thermomécanique de mélanges argileux lors de la cuisson. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2020. Français. NNT : 2020EMAC0016 . tel-03867727

**HAL Id: tel-03867727**

**<https://theses.hal.science/tel-03867727>**

Submitted on 23 Nov 2022

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

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



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT – École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

---

présentée et soutenue par

**Aissatou NDONG**

le 25 novembre 2020

### **Transformations physico-chimiques et comportement thermomécanique de mélanges argileux lors de la cuisson**

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

MEGEP : Génie des Procédés et de l'Environnement

**Unités de recherche :**

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi  
Institut Clément Ader, UMR CNRS 5312, IMT Mines Albi

**Directeurs de thèse :**

Ange NZIHOU, Professeur, IMT Mines Albi  
Thierry CUTARD, Professeur, IMT Mines Albi

**Autres membres du jury :**

Gisèle LECOMTE NANA, Maître de conférences, ENSIL – ENSCI Limoges, Rapporteur  
Vincent GOETZ, Directeur de recherche CNRS, Université de Perpignan, Rapporteur  
Anne LERICHE, Professeur, Université Polytechnique Hauts-de-France, Présidente  
Doan PHAM MINH, Maître de conférences, IMT Mines Albi, Examineur  
Martin PIOTTE, Directeur Technologie et Innovation, TERREAL, Invité  
Jean-Christophe CADOT, Responsable Pôle Géologie et Valorisation, TERREAL, Invité



## Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Étude bibliographique sur les voies d'utilisation de matières premières alternatives dans la fabrication de produits de terre cuite.....	5
I.1. Introduction.....	6
I.2. Synthèse critique des articles de revue existants.....	6
I.3. Production de produits de terre cuite à partir de matières premières alternatives.....	9
I.3.1. Incorporation d'agents porosants provenant des déchets.....	9
I.3.2. Incorporation d'agents fondants provenant de déchets.....	15
I.3.3. Incorporation d'agents fondants provenant de ressources naturelles.....	21
I.4. Conclusion.....	23
I.5. Méthodologie de recherche.....	24
Chapitre II : Matériaux et méthodes de caractérisation.....	36
II.1. Introduction.....	38
II.2. Matériaux.....	38
II.2.1. Matériaux de base de l'étude : deux mélanges argileux et un mélange de fabrication industriel.....	38
II.2.2. Additifs.....	39
II.2.3. Préparation des échantillons sous forme de plaquettes.....	40
II.3. Méthodes de caractérisation.....	41
II.3.1. Méthodes ex-situ.....	41
II.3.2. Méthodes in-situ.....	47
II.4. Résultats de la caractérisation des mélanges argileux et des additifs à l'état de matières premières pulvérulentes.....	51
II.4.1. Caractérisation chimique et minéralogique.....	51
II.4.2. Propriétés physiques.....	54
II.4.3. Analyses thermiques.....	57
II.5. Conclusions.....	60
Chapitre III : Évolutions de la microstructure des mélanges argileux : étude par couplage de techniques in-situ.....	65
III.1. Contexte bibliographique et objectifs de l'étude.....	66
III.2. Matériaux et procédures expérimentales.....	66
III.3. Résultats et discussion.....	68
III.3.1. Suivi des transformations minéralogiques au cours de la cuisson.....	68
III.3.2. Nature de la phase visqueuse: cas du mélange de fabrication de référence MF LUD.....	84
III.4. Conclusion.....	93
Chapitre IV : Modélisation des mécanismes au cours du frittage d'un mélange de fabrication industriel.....	100



IV.1. Introduction .....	101
IV.2. Méthodes expérimentales.....	102
IV.2.1. Méthode non-isotherme.....	102
IV.2.2. Méthode isotherme.....	102
IV.3. Résultats expérimentaux .....	102
IV.3.1. Méthode isotherme.....	102
IV.3.2. Méthode non-isotherme.....	103
IV.3.3. Approche de modélisation.....	104
IV.4. Résultats du modèle cinétique.....	107
IV.4.1. Étude en isotherme.....	107
IV.4.2. Décomposition des modèles de réactions : Résultats d'une déconvolution de Fraser-Suzuki .....	109
IV.4.3. Détermination de l'énergie d'activation apparente .....	111
IV.4.4. Mécanismes réactionnels.....	114
IV.5. Conclusion.....	115
Chapitre V : Étude de l'influence de l'utilisation de différents additifs dans le comportement d'un mélange de fabrication industriel au cours de la cuisson .....	121
V.1. Introduction .....	122
V.2. Matériaux et procédures expérimentales .....	123
V.3. Résultats et discussion.....	123
V.3.1. Transformations minéralogiques au cours de la cuisson .....	124
V.4. Cas particulier de l'effet de l'ajout d'un additif de type illite (mélange argileux CO Les Paleinnes) sur la formation de phase visqueuse.....	141
V.5. Synthèse.....	144
V.6. Conclusion.....	146
Conclusion générale et perspectives.....	152
Annexes.....	157
VI.1. Annexe 1 : Essais de répétabilité.....	157
VI.1.1. Répétabilité des analyses thermiques et thermomécaniques .....	157
VI.2. Annexe 2 : Second cycle des essais de résonance acoustique.....	158
VI.2.1. Suivi de l'amortissement du signal au cours de la deuxième chauffe.....	158
VI.2.2. Suivi du module d'élasticité au cours du second cycle thermique.....	159
VI.3. Annexe 3 : Communications en relation avec ce sujet.....	162
Abstract .....	163
Résumé.....	164



## Introduction générale

Les produits de terre cuite font partie des matériaux les plus utilisés dans le secteur du bâtiment. La Fédération Française des Tuiles et Briques a estimé leur production européenne annuelle à environ 4 millions de tonnes en 2018. Par ailleurs, d'après la coalition pour le climat et l'air pur, environ 1500 milliards de briques sont produits mondialement chaque année. L'utilisation importante des produits de terre cuite est favorisée par l'abondance des matières premières (argile, sable, etc.) d'origine naturelle, par leur excellente résistance au feu et parce qu'ils ne sont pas combustibles.

Cependant, le procédé conventionnel de fabrication de ces produits se heurte à des barrières environnementales telles que l'épuisement des ressources, des procédés énergivores (environ 2939 MJ/tonne sur 4 136 864 tonnes de produits fabriqués en 2018 en Europe) et l'émission de gaz à effet de serre (environ 157 kg CO<sub>2</sub>/tonne sur 4 136 864 tonnes en 2018) [1]. D'après le rapport du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat établi en 2006, le CO<sub>2</sub> a été identifié comme indicateur important d'émissions de gaz à effet de serre dans l'industrie de la terre cuite [2]. Ces émissions proviennent essentiellement de l'utilisation du gaz naturel comme combustible, de la décarbonatation des minéraux argileux, et de l'électricité utilisée sur les sites de production.

Toutefois, des solutions innovantes ont été envisagées afin de rendre les produits de terre cuite plus compétitifs sur le marché à la fois par une réduction de leur impact environnemental et par une amélioration de leurs performances. À l'échelle européenne, une feuille de route a été établie visant, à l'horizon 2030, à la fois une réduction d'au moins 30% de la consommation spécifique d'énergie fossile, d'au moins 20% de la consommation de matières premières non renouvelables et aussi une amélioration de l'empreinte CO<sub>2</sub> d'au moins 40% [1].

Parmi les actions envisagées et mises en œuvre, l'utilisation de sources d'énergie alternatives et la cuisson à basse température par l'utilisation de fondants sont des leviers les plus prometteurs dont disposent les industriels du secteur pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub>. L'objectif est d'intégrer des solutions innovantes en tenant compte des évolutions du secteur de la construction et des réglementations en cours. À cet effet, plusieurs projets de recherche ont été effectués ou sont en cours dans le but de remplacer partiellement le gaz naturel notamment par l'utilisation de la biomasse ou de coproduits afin de réduire les émissions, tout en améliorant les performances. Les projets BIO-CLAY et LabCom RESPECTc (Laboratoire Commun Ressources et Énergies par des Sous-Produits pour la Cuisson de Terre cuite) financé par l'ANR, dont la société Terreal ainsi que les laboratoires RAPSODEE (UMR CNRS 5302) et ICA (UMR CNRS 5312) sont partenaires, en sont des exemples.

Le projet BIO-CLAY s'inscrit dans une démarche visant à obtenir des matériaux aux performances énergétiques et mécaniques les plus optimales tout en employant un procédé de fabrication le plus respectueux de l'environnement avec l'incorporation de matières végétales agissant notamment comme porosants.

Dans sa première phase, le projet LabCom RESPECTc visait à élargir le choix des agents porosants en l'ouvrant à des coproduits issus de l'industrie qui devraient être disponibles dans un rayon économique de 50 km. De plus, leur élaboration et transformation devraient permettre une substitution jusqu'à une hauteur de 75% du combustible nécessaire à la production.

Ce projet de thèse s'inscrit dans le contexte de la deuxième phase du projet LabCom RESPECTc. Ces travaux sont ainsi menés au sein des laboratoires RAPSODEE et ICA de l'IMT Mines Albi, en partenariat avec la société Terreal, et portent sur des matériaux argileux pour des produits de terre cuite. L'aspect scientifique de ce projet vise tout particulièrement la compréhension fine des transformations physico-chimiques et du comportement thermomécanique de mélange de fabrication industriel lors de la cuisson et en lien avec le développement d'une phase visqueuse. Un objectif applicatif à terme est de voir dans quelle mesure les températures d'apparition des phases visqueuses pourront être diminuées

pour abaisser la température de cuisson des produits et par conséquent, le coût énergétique et les émissions de CO<sub>2</sub> associés à cette cuisson.

Pour atteindre ces objectifs, cette étude a fait appel à des méthodes et techniques de caractérisation in-situ complémentaires comme l'analyse thermomécanique (TMA, dilatométrie), la résonance acoustique en température (suivi du module l'élasticité et de l'amortissement), les analyses thermogravimétrique, thermodifférentielle (ATG-ATD) et par spectrométrie de masse couplées. De plus, l'étude a été structurée en deux parties principales.

La partie A a pour objectif d'améliorer la compréhension des transformations physico-chimiques et du comportement thermomécanique de trois mélanges argileux industriels lors de la cuisson et en lien avec le développement d'une phase visqueuse.

Deux mélanges argileux industriels ont été considérés. Ils ont été fournis par Terreal et sont nommés *Shale* et *Fire Clay*. Leur choix a été basé sur leurs caractères relativement peu complexes comparés aux autres mélanges argileux industriels, leur différence de comportement et leur minéralogie qui se rapprochent le plus possible des minéraux argileux connus (kaolinite et muscovite et/ou illite). Un troisième mélange, nommé *MF LUD* et composé des mélanges argileux *Shale* (80%mass.) et *Fire clay* (20%mass.), a également été défini et considéré comme mélange de fabrication de référence et a fait l'objet d'une étude plus approfondie. Dans le but d'établir des relations entre les évolutions de la microstructure, des propriétés physico-chimiques, des propriétés thermomécaniques et la phase visqueuse, une méthode de suivi en continu de sa cinétique de développement a été mise en place localement à partir d'un suivi global de l'évolution des transformations. En effet, plusieurs études ont montré que la nature, la chimie et les caractéristiques d'une phase visqueuse vont influencer la microstructure, de même que les propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques du matériau. Ainsi, l'étape portant sur l'étude de la phase visqueuse est conjointement liée à l'étude des évolutions de la microstructure et des propriétés des mélanges argileux.

Compte tenu de la complexité de l'étude approfondie dans le domaine haute température, il a également été fait le choix d'adopter une approche de modélisation basée sur les résultats expérimentaux pouvant contribuer à une meilleure compréhension de la cinétique et des mécanismes mis en œuvre lors de la cuisson et plus spécifiquement lors du frittage du mélange de fabrication de référence *MF LUD*.

La partie B a pour objectif d'étudier de l'influence de différents additifs sur la nature et la cinétique de développement de la phase visqueuse. L'aspect applicatif de cette partie est orienté sur la diminution de la température de début de frittage du mélange de fabrication de référence, tout en conservant les mêmes propriétés (contrainte à la rupture en flexion : 28 MPa, absorption d'eau totale : 2,6%, et retrait à la cuisson : 6,6%).

Elle a consisté en une étude de trois différents additifs, notamment de l'impact de différents oxydes fondants, sur la cinétique de développement de la phase visqueuse. Les trois additifs ont été choisis à partir des résultats d'une recherche bibliographique concentrée sur des agents fondants, de type oxydes, susceptibles d'être des accélérateurs de la formation de la phase visqueuse.

L'objectif visé a été d'obtenir une compréhension des mécanismes physico-chimiques induits par l'incorporation de ces additifs et d'établir des relations entre les propriétés physico-chimiques, thermomécaniques, l'évolution de la microstructure et le développement de la cinétique et/ou la nature de la phase visqueuse.

Ce mémoire de thèse dresse une synthèse des résultats obtenus au cours de ces 3 années de recherche et est organisé suivant cinq chapitres.

Le premier chapitre (Chap. I) présente une synthèse bibliographique portant sur l'utilisation de différents additifs dans la fabrication de produits de terre cuite, notamment sur le rôle des additifs sur les propriétés

finale des produits. Deux principales catégories d'additifs ont été considérées : ceux provenant de déchets et ceux provenant de ressources naturelles (des minéraux). L'objectif est de compléter les articles de revue bibliographique existants avec l'ajout des études portant sur l'utilisation possible d'additifs provenant de ressources naturelles dans la fabrication des produits de terre cuite.

Le deuxième chapitre (Chap. II) présente une description des matières premières (mélanges argileux) utilisés tout au long de ces travaux. Les moyens d'investigation et méthodes expérimentales mis en œuvre sont aussi été présentés, tout particulièrement les méthodes de suivi en continu (in-situ), ainsi que les techniques plus conventionnelles ex-situ.

Les chapitres III et IV portent sur l'étude des évolutions de la microstructure des deux mélanges argileux et du mélange de fabrication de référence au moyen d'un couplage de techniques de caractérisation in-situ (Chap. III), ainsi que sur une démarche de modélisation cinétique et de transfert lors du frittage (Chap. IV) afin de compléter la compréhension des mécanismes physico-chimiques qui sont associés à la phase visqueuse de même que les mécanismes de densification du mélange de fabrication de référence.

Le dernier chapitre (Chap. V) porte sur l'étude de l'influence de l'incorporation de trois différents additifs sur le comportement d'un mélange de fabrication industriel, ainsi que l'impact de la variation de la nature de l'additif sur les propriétés thermomécaniques, physico-chimiques et sur la microstructure.

Pour terminer, une dernière partie sera consacrée une conclusion générale de ces travaux de recherche, ainsi qu'à la présentation de perspectives.

## Références

- [1] Rapport de développement durable, Fédération Française des Tuiles et Briques. (2018). [http://www.fftb.org/wp-content/uploads/2019/09/FFTB\\_\\_Developpement-durable\\_2018.pdf](http://www.fftb.org/wp-content/uploads/2019/09/FFTB__Developpement-durable_2018.pdf).
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change, Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories - Stationary Combustion, in: 2006. [https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/2\\_Volume2/V2\\_2\\_Ch2\\_Stationary\\_Combustion.pdf](https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/2_Volume2/V2_2_Ch2_Stationary_Combustion.pdf).



# Chapitre I : Étude bibliographique sur les voies d'utilisation de matières premières alternatives dans la fabrication de produits de terre cuite

I.1. Introduction.....	6
I.2. Synthèse critique des articles de revue existants.....	6
I.3. Production de produits de terre cuite à partir de matières premières alternatives.....	9
I.3.1. Incorporation d'agents porosants provenant des déchets .....	9
I.3.1.1 Déchets issus de l'agriculture.....	10
I.3.1.2 Déchets issus de l'activité industrielle .....	10
I.3.1.3 Conclusion partielle .....	15
I.3.2. Incorporation d'agents fondants provenant de déchets .....	15
I.3.2.1 Déchets contenant du bore .....	15
I.3.2.2 Résidus vitreux.....	16
I.3.2.3 Autres types de déchets.....	18
I.3.2.4 Conclusion partielle .....	20
I.3.3. Incorporation d'agents fondants provenant de ressources naturelles .....	21
I.3.3.1 Conclusion partielle .....	23
I.4. Conclusion .....	23
I.5. Méthodologie de recherche.....	24

## I.1. Introduction

Les produits de terre cuite font partie des matériaux largement utilisés dans l'industrie de la construction, à petite comme à grande échelle, dans le monde entier. Cependant, la méthode conventionnelle de fabrication de ces produits s'est heurtée à plusieurs obstacles dont un procédé énergivore et polluant, l'épuisement des matières premières (argiles), le poids élevé des produits finis et leurs propriétés d'isolation thermique limitées. Par conséquent, il existe un besoin de développer des solutions alternatives durables pour ces matériaux. L'utilisation de matières premières alternatives est une voie pour l'obtention de telles améliorations, non seulement pour conduire à une conservation des ressources d'argiles, mais aussi à une augmentation des performances thermiques et mécaniques. Ces améliorations pourraient par exemple être envisagées soit par la création de nouveaux types de réseaux poreux au cours de la cuisson modifiant positivement les propriétés thermiques, soit par la formation d'une phase liquide à faible viscosité au cours de la cuisson diminuant ainsi la température de début de frittage. Cette phase visqueuse conduit à une amélioration des propriétés mécaniques des produits finis. Il faut tenir compte du fait que l'incorporation de matières premières alternatives a très souvent un impact sur le procédé de fabrication des produits.

Le but de ce chapitre est de fournir des informations sur les voies d'utilisation de matières premières alternatives dans la fabrication de produits de terre cuite, sous forme d'une synthèse bibliographique. Cette revue de la littérature permettra d'indiquer et de justifier les choix et axes de recherche adoptés dans ce projet de recherche. À cet effet, le chapitre est structuré en 2 sections.

La section I.2 est consacrée à une synthèse critique des articles de revue existants dans ce domaine, et permet d'orienter la deuxième partie de cette étude bibliographique.

La section I.3 présente alors l'utilisation de matières premières alternatives dans la fabrication de produits de terre cuite. Dans un premier temps, les matériaux provenant des déchets les plus couramment utilisés en tant qu'agents fondants et/ou porosants dans la fabrication de produits de terre cuite sont présentés et discutés. Dans un second temps, une attention particulière est accordée aux matériaux alternatifs provenant de ressources naturelles minérales.

## I.2. Synthèse critique des articles de revue existants

Plusieurs équipes de recherche ont étudié la faisabilité de l'utilisation de matériaux alternatifs de diverses natures dans la production de produits de terre cuite. Les additifs considérés ont généralement été des déchets, en vue d'évaluer le potentiel de ces derniers pour remplacer des matières premières conventionnelles.

Dondi *et al.* [1] ont réalisé une synthèse bibliographique portant sur cinq catégories différentes de déchets en fonction de leurs effets au cours du procédé de fabrication. Ils ont constaté que certains types de déchets contenant des matières organiques et/ou des substances carbonées peuvent contribuer à une réduction de l'énergie nécessaire pour la cuisson des produits et peuvent remplacer partiellement le principal combustible, le gaz naturel. Une autre catégorie de déchets contenant majoritairement des matières inorganiques peut être considérée comme des additifs qui permettent une amélioration des propriétés finales des produits en raison d'une formation de phase liquide à faible viscosité. D'autres peuvent être classés dans la catégorie des cendres volantes et la dernière catégorie contient ceux qui jouent le rôle de plastifiants. Cependant, ces recherches se sont seulement basées sur des travaux effectués dans certains pays, sans considérer d'autres travaux pertinents. C'est notamment le cas de la synthèse bibliographique des travaux entre 2000 et 2015, réalisée par Boltakova [2], sur l'utilisation des déchets inorganiques industriels dans la conception de produits de terre cuite en Russie.

Par ailleurs, l'étude bibliographique de Vieira *et al.* [3] a apporté des modifications plus récentes sur les travaux de Dondi *et al.* [1], pour ainsi prendre en considération une plus large variété de déchets.

Zhang [4] a fait une synthèse bibliographique des matières premières alternatives utilisables dans la fabrication des briques, en orientant la discussion sur les différentes méthodes de fabrication telle que la géo-polymérisation, la cuisson et la cimentation. Cette revue bibliographique a révélé que la cuisson est couramment utilisée dans la fabrication de produits argileux de construction comme les briques, bien que ce procédé soit énergivore et émette une quantité considérable de gaz à effet de serre. Cela entraîne



un changement de tendance vers d'autres méthodes alternatives comme la géopolymérisation qui est beaucoup plus respectueuse de l'environnement. Plus récemment, Zhang *et al.* [5] ont confirmé cette même conclusion.

La filière de la terre cuite utilise une large variété d'additifs. Toutefois, toutes les études de synthèse bibliographique existantes ne couvrent qu'un seul type de déchets ou d'approche de fabrication, tels que les déchets organiques ou agro-déchets [5–7], les déchets inorganiques industriels [1–3,8] et les briques cuites [4,5,9–12]. Ces articles de synthèse n'apparaissent pas suffisamment étendus. Les matériaux issus de ressources naturelles potentiellement utilisables n'ont par exemple jamais été abordés.

La Table I.2-1 présente une synthèse des études bibliographiques existantes, avec leur critère de classification, la période couverte, ainsi que leurs conclusions majeures.

Pour une couverture plus large, ce chapitre présente en section I.3 une synthèse en incorporant les additifs d'origine naturelle, pour compléter les études existantes. Pour cela, la discussion portera sur les deux catégories d'additifs : ceux issus de ressources naturelles d'une part et ceux provenant des déchets d'autre part. Les avantages et les inconvénients des différents additifs y seront décrits et discutés.

Table I.2-1: Synthèse des articles de revue existants sur l'utilisation de déchets dans la fabrication de produits de terre cuite [1–12]

Référence	Date de publication	Critère(s) de classification	Principales conclusions
Rehman <i>et al.</i> [8]	2020	Effet des déchets fondants	<ul style="list-style-type: none"> <li>- étude de 14 types de déchets fondants.</li> <li>- diminution de la température de cuisson en fonction de la quantité d'oxydes fondants dans les déchets.</li> <li>- déchets fondants contribuent à améliorer les propriétés mécaniques des briques sans compromettre les propriétés physiques.</li> <li>- optimisation de la quantité de déchets pour la fabrication de briques de bonne qualité.</li> </ul>
Al-Fakih <i>et al.</i> [9]	2019	Méthodes de fabrication; types de déchets	<ul style="list-style-type: none"> <li>- méthode de fabrication des briques en 2 catégories : cuites et non cuites.</li> <li>- paramètres examinés : résistance à la compression, absorption d'eau et densité apparente.</li> <li>- nécessité de normes et code pratique pour la fabrication de briques incorporées de déchets.</li> <li>- nécessité de travaux de recherche supplémentaires.</li> </ul>
Zhang <i>et al.</i> [5]	2018	Méthodes de fabrication ; types de déchets	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 2 types de briques alternatives : orientés matériaux (déchets) et orientés procédé (cimentation, cuisson, géopolymérisation).</li> <li>- géopolymérisation, un moyen préférable de production de briques.</li> <li>- défi principal : améliorer la réactivité de l'argile à faible coût.</li> </ul>
Boltakova <i>et al.</i> [2]	2017	Études en Russie ; déchets industriels inorganiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- essais : résistance à la compression et absorption d'eau.</li> <li>- discussion : avantages offerts par la fabrication de briques avec des déchets : amélioration des propriétés, réduction des coûts de fabrication, baisse de la température de cuisson.</li> <li>- inconvénient : toxicité des déchets</li> </ul>

Référence	Date de publication	Critère(s) de classification	Principales conclusions
Monteiro <i>et al.</i> [13]	2014	Fonction des déchets	<ul style="list-style-type: none"> <li>- déchets divisés en deux groupes selon leur fonction: combustibles et agents fondants.</li> <li>- critique de l'argument de Zhang [4] sur les inconvénients importants de la cuisson des briques incorporées de déchets.</li> <li>- diminution de la consommation énergétique avec l'ajout de déchets carbonés (par leur apport énergétique lors de la cuisson)</li> <li>- géopolymérisation : méthode acceptable pour fabriquer des briques, mais les types de déchets appropriés pour cette méthode sont limités.</li> </ul>
Velasco <i>et al.</i> [12]	2014	Briques cuites; types de déchets	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 4 catégories : déchets organiques, résidus inorganiques, cendres et boues.</li> <li>- différences entre les études : procédé de mise en forme, de séchage et de cuisson.</li> <li>- propriétés examinées : résistance à la compression et absorption d'eau.</li> <li>- une augmentation de la quantité de déchets a entraîné une diminution de la résistance à la compression et une augmentation de l'absorption d'eau.</li> <li>- suggestion : examen des autres propriétés.</li> </ul>
Bories <i>et al.</i> [6]	2014	Types de déchets; agents porosants	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 2 catégories d'agents porosants selon leur provenance : issus de ressources renouvelables ou minérales.</li> <li>- propriétés des briques affectées par l'ajout des déchets.</li> <li>- nécessité de trouver un compromis entre les propriétés mécaniques et thermiques.</li> </ul>
Zhang [4]	2013	Méthodes de fabrication	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 3 méthodes de production de briques : cuisson, cimentation, géopolymérisation.</li> <li>- propriétés examinées : résistance à la compression et absorption d'eau.</li> <li>- production commerciale des briques à partir de déchets encore très limitée.</li> <li>- raison : contamination potentielle des déchets, absence de norme pertinente, lente acceptation par l'industrie et le public.</li> </ul>
Madurwar <i>et al.</i> [7]	2013	Agro-déchets	<ul style="list-style-type: none"> <li>- propriétés examinées : résistance à la compression et absorption d'eau.</li> <li>- résistance à la compression satisfaites dans tous les articles, contrairement à l'absorption d'eau.</li> </ul>
Kadir <i>et al.</i> [14]	2012	Types de déchets	<ul style="list-style-type: none"> <li>- catégories : cendre volante, boue, autres.</li> <li>- déchets solides considérés comme un des matériaux alternatifs les plus rentables dans la fabrication de briques de terre cuite.</li> </ul>

Référence	Date de publication	Critère(s) de classification	Principales conclusions
Raul <i>et al.</i> [10]	2011	Méthodes de fabrication	- études classées selon les traitements : pressage, séchage à température ambiante, séchage au four, durcissement et séchage au four et cuisson. - ajout de résidus de traitement du papier et de pâte à papier a entraîné une résistance à la compression relativement élevée par rapport aux autres déchets.
Vieira <i>et al.</i> [3]	2009	Fonction des déchets	- articles non couverts par Dondi <i>et al.</i> [1] - meilleure classification des types de déchets. - 3 catégories de déchets en fonction de leur effet : combustibles, fondants, affectant les propriétés des déchets.
Dondi <i>et al.</i> [1]	1997	Fonction des déchets	- matériaux riches en matière organique et/ou en substance carbonée : économie d'énergie (par leur combustion lors de la cuisson) - cependant, le recyclage des déchets n'est pas économiquement avantageux (coût de transport + coût additionnel et toxicité)

### I.3. Production de produits de terre cuite à partir de matières premières alternatives

De nombreuses équipes de recherche ont exploré l'incorporation de différentes matières premières alternatives dans la production de produits de terre cuite, avec comme objectif d'améliorer les performances des produits.

Deux catégories suivantes de matières premières alternatives seront traitées sur la base de leur fonction principale : les agents fondants et les combustibles.

#### I.3.1. Incorporation d'agents porosants provenant des déchets

Les agents porosants ont la particularité d'avoir un pouvoir calorifique élevé, en raison d'une quantité élevée en substances organiques. En principe, à l'échelle laboratoire, les additifs dans ce groupe contribuent de manière significative aux besoins en chaleur, lors de leur combustion au cours de la cuisson des produits de terre cuite en raison de leur apport énergétique. À l'échelle industrielle, cet apport énergétique reste difficilement exploitable en sa totalité. Ces additifs permettent aussi une amélioration des performances. En particulier, la porosité ouverte, résultant de la décomposition de la matière organique lors de la cuisson, augmente l'absorption d'eau, un paramètre important pour les produits de terre cuite. De plus, ces additifs agissant notamment comme des porosants permettent ainsi une diminution de la conductivité thermique.

Les matières végétales, les déchets de roches ornementales (granite et marbre) [15–21], les résidus de l'industrie du papier [22,23], du bois [24], du pétrole [25], du charbon [26], du textile [27,28], les cendres (de bois, de cosse de riz,...), les déchets agricoles [29–34], les mégots de cigarettes recyclés [35], les boues d'épuration [36–41], les résidus de tabac [42], la sciure de bois [24,43], le charbon, le polystyrène, l'herbe [42], les combustibles solides de récupération [44] et la diatomite [45] sont quelques exemples d'agents porosants les plus fréquemment considérés en vue de leur utilisation dans la fabrication de produits de terre cuite.

La Table I.3-1 présente une synthèse de différents déchets organiques considérés comme matières premières alternatives dans la fabrication de produits de terre cuite dans la littérature.

### 1.3.1.1 Déchets issus de l'agriculture

Les déchets issus de la combustion de produits agricoles ont été utilisés comme porosants dans la fabrication de produits de terre cuite [29,31,32,34]. À cet effet, Eliche-Quesada *et al.* [46] ont étudié la faisabilité de l'utilisation des cendres de combustion de biomasse (entre 10 – 30 %mass. de cosse de riz et bois) comme matériaux alternatifs dans la production de briques cuites à 900 ou 1000°C. Les résultats ont montré que l'ajout de cendre de combustion de biomasse augmente à la fois le retrait à la cuisson, la porosité ouverte (jusqu'à 10,8 % pour la cosse de riz et 7,3 % pour le bois) et l'absorption d'eau (jusqu'à 32 % pour la cosse de riz et 21 % pour le bois). D'autre part, il a été constaté une diminution de la densité apparente jusqu'à 25 % et 9,8 % pour la cosse de riz et le bois respectivement, et de la résistance à la compression jusqu'à 74,7 % et 35,7 % pour la cosse de riz et le bois respectivement après une cuisson à 900°C. Il a été conclu que l'ajout de 10 %mass de cendres de cosse de riz et 20 %mass de cendres de bois est la proportion optimale répondant aux propriétés spécifiques des normes standards des briques.

Sur la base de l'étude réalisée par Barbieri *et al.* [32], il a été montré que les noyaux de cerises et graines de raisin incorporés à 5 %mass dans une formulation de brique présentent de meilleurs résultats par rapport à la sciure de bois. Les auteurs ont constaté une conservation des propriétés mécaniques de la brique cuite en ce qui concerne des résistances mécaniques de l'ordre de 21 – 23 MPa avec un allègement de la brique de 7 à 10 %. Ce qui confirme leurs rôles d'agents porosants.

Concernant les cendres de canne à sucre, leur incorporation à 5 %mass provoque une légère diminution du retrait. Par contre, aucune diminution du poids de la brique n'a été observée et les propriétés mécaniques sont améliorées (les résistances à la flexion des briques cuites à 1000°C sont d'environ 28 MPa).

Nigay [33,34] a étudié l'utilisation de matières végétales dans la fabrication de briques. Il a constaté que l'incorporation des résidus agricoles comme la farine de noyau d'olive et de paille de blé a entraîné une augmentation de la porosité. De plus, la morphologie de ces pores correspond à celle des additifs organiques. Par ailleurs, cette étude a permis de mettre en évidence l'impact de la variation de la taille des particules sur les propriétés finales des produits. En effet, l'auteur a constaté que les résidus agricoles à particules fines (cas de la farine de noyau d'olive) réduisaient la taille moyenne des pores, ce qui entraîne une amélioration des propriétés mécaniques de près de 40%. En revanche, les résidus agricoles à particules fibreuses (cas de la paille de blé) augmentaient l'anisotropie originelle de la microstructure, améliorant ainsi de 40% les propriétés thermiques. Ce travail a aussi montré que la combustion des matières végétales pouvait susciter un apport énergétique important. Cet apport pouvait atteindre 80 % pour une incorporation de 8 %mass de paille de blé et 90 % pour incorporation de 8 %mass de farine de noyau d'olive.

Par conséquent, l'utilisation des déchets agricoles peut présenter des avantages évidents tels que la réduction de la consommation de matières premières, l'obtention de briques à caractère isolant, etc. Cependant, il a été conclu que l'addition de déchets agricoles est limitée à 5 %mass afin d'atteindre un équilibre entre les effets positifs (diminution du poids et augmentation de la porosité) et négatifs (augmentation de l'absorption d'eau et diminution de la résistance mécanique).

### 1.3.1.2 Déchets issus de l'activité industrielle

Mohajerani *et al.* [47] ont étudié l'incorporation de mégots de cigarette recyclée (2,5, 5, 7,5 et 10 %mass.) dans la production de briques cuites à 1050°C. Les résultats ont montré une diminution de la densité apparente des briques (jusqu'à 30 % par rapport à la référence) avec l'augmentation du taux de mégots de cigarette, accompagnée d'une augmentation considérable de l'absorption d'eau (jusqu'à 18 %). Cependant, l'augmentation de la teneur en mégots de cigarette a entraîné l'apparition de fissures et l'augmentation de la taille et du nombre de pores. Ce qui conduit à une diminution considérable de la résistance à la compression (de 25,6 MPa avec 0% à 3 MPa avec 10 % de mégots de cigarette) et de la résistance à la flexion (de 2,8 MPa avec 0% à 1,2 MPa avec 10 % de mégots de cigarette). Les résultats ont aussi montré que jusqu'à 58 % d'énergie pourrait être économisée lors de la cuisson des briques.

Finalement, les auteurs ont recommandé un ajout de 1 %mass pour une résistance à la compression optimale (19,5 MPa). Plus récemment, Halenur *et al.* [48,49] ont montré que l'ajout de 1 %mass de mégots de cigarette conduit à une économie d'énergie jusqu'à 10,2 % lors de la cuisson des briques. Les résultats ont aussi révélé une diminution de la résistance à la compression (de 40 à 30,8 MPa) et de la conductivité thermique (de 1,1 à 0,8 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

Les déchets provenant des boues d'épuration de l'industrie du textile et du papier ont aussi été étudiés dans différents travaux comme matières premières alternatives dans la fabrication de briques de terre cuite [25,28]. Dans leur travail, Herek *et al.* [38] ont montré que l'ajout jusqu'à 20 %mass de boue issue de station d'épuration de l'industrie du textile permet d'obtenir des briques de bonnes qualités.

Les travaux de Sutcu *et al.*[23,50] ont montré que les résidus issus des usines de traitement du papier peuvent être utilisés comme matériaux porosants dans la fabrication de briques. Ces résidus ont conduit à une diminution de la conductivité thermique jusqu'à 50 %, tout en maintenant les propriétés mécaniques.

Les divers déchets issus de l'industrie tels que les boues d'épuration urbaines, la bagasse, les eaux usées des pressoirs à olive, les résidus de café moulu, les résidus huileux, les boues des usines de traitement des effluents pétroliers et les boues de l'industrie de brassicole ont aussi été étudiés comme matériaux alternatifs porosants dans la fabrication de briques [25,25,28,30,51–56]. La densité apparente des briques cuites a diminué avec l'ajout des déchets en raison de l'augmentation de la porosité ouverte créée par la combustion des déchets. Comme dans le travail d'Eliche-Quesada *et al.* [57], les auteurs ont montré que l'incorporation de boues d'épuration urbaines, de l'industrie brassicole et de bagasse a diminué la résistance à la compression, augmentant légèrement les propriétés thermiques des briques. L'incorporation d'eaux usées des pressoirs à olive et des résidus de café moulu a aussi légèrement augmenté la porosité ouverte et la proportion de porosité fermée, tout en maintenant la résistance à la compression et en améliorant les propriétés thermiques des briques de 19 %.

Les travaux de Sani [44] ont porté sur les coproduits issus de différentes activités industrielles et d'ordures ménagères, les combustibles solides de récupération (CSR), composés de papier, de plastique et de morceaux de bois. Ces coproduits sont à la fois riche en matière organique et inorganique. Les résultats ont montré des interactions entre la matrice argileuse et les inorganiques du CSR conduisant à une diminution de la température usuelle de cuisson, donnant lieu à un gain énergétique allant jusqu'à 40%. Ce qui entraîne une amélioration des propriétés mécaniques du mélange de fabrication de référence allant jusqu'à 32%. De plus, l'ajout de CSR a aussi permis d'améliorer les propriétés thermiques. Cependant, les résultats ont aussi montré une augmentation des émissions de CO<sub>2</sub> et de CO lors de la cuisson des mélanges argileux contenant du CSR et que moins de 50%mass du chlore a été transformé en HCl.

Table I.3-1 : Incorporation d'agents porosants dans la fabrication de produits de terre cuite

Déchet	Ajout (%mass.)	Température de cuisson (°C)	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Absorption d'eau (%)	Résistance mécanique (MPa)	Conductivité thermique (W/k.m)	Énergie économisée (%)	Référence
Paille de blé	0 – 3 – 7	950	*	*	11,45 – 7,65 <sup>f3</sup>	0,5 – 0,35	25 – 58	[31]
Farine de noyau d'olive	0 – 4 – 8	1000	1,95 – 1,62	12,5 – 24,1	12,1 – 7,6 <sup>f3</sup>	0,51 – 0,33	*	[29]
Paille de blé	0 – 4 – 8	1000	1,95 – 1,64	12,5 – 22	12,1 – 9,2 <sup>f3</sup>	0,51 – 0,3	*	[29]
Tourteau de tournesol	0 – 4	1000	1,95 – 1,7	12,5 – 19,5	12,1 – 10,8 <sup>f3</sup>	0,51 – 0,3	*	[29]
Farine de noyau d'olive	0 – 4 – 8	950	*	*	11,45 – 8,50 <sup>f3</sup>	0,50 – 0,36	36 – 72	[31]
Résidus d'olive	0 – 5 – 10	950	1,86 – 1,45	16,6 – 24,7	36,9 – 10,26 <sup>c</sup>	0,64 – 0,43	*	[58]
Pépin de raisin	0 – 5 – 8	1000	*	8,9 – 14,4	32,63 – 14,53 <sup>f3</sup>	*	*	[32]
Graine de cerise	0 – 5 – 8	1000	*	8,9 – 12,7	32,63 – 17,22 <sup>f3</sup>	*	*	[32]

\* Données non disponibles

<sup>f3</sup> Flexion 3 points<sup>c</sup> Compression

Déchet	Ajout (%mass.)	Température de cuisson (°C)	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Absorption d'eau (%)	Résistance mécanique (MPa)	Conductivité thermique (W/k.m)	Énergie économisée (%)	Référence
Cosse de riz	0 – 5 – 10 - 15	1000	*	16 – 37,5	17,5 – 1,9 <sup>c</sup>	0,55 – 0,18	*	[59]
Cendre de cosse de riz	0 – 2 – 4 – 6 – 8 - 10	600 – 850	1,45 – 1,22	22 – 27,5	3,7 – 1,9 <sup>c</sup>	*	*	[60]
Terre de filtration usée	0 – 5 – 10 – 15 – 20 – 25 – 30	950	1,76 – 1,48	16,29 – 22,5	48 – 22 <sup>c</sup>	0,99 – 0,78		[61]
Mégots de cigarette recyclée	0 – 0,5 – 2,5 – 5 – 10	1050	2,11 – 1,96	9 – 13,1	48,6 – 27,2 <sup>c</sup>	1,08 – 0,88	5,27 – 14,71	[47,49]
Résidu de tabac	0 – 0,5 – 2,5 – 5 – 10	900	1,53 – 1,42	21,8 – 29,1	11,5 – 8,1 <sup>c</sup>	*	*	[42]
Sciure de bois	0 – 0,5 – 2,5 – 5 – 10	900	1,80 – 1,35	16,65 – 31,25	15,5 – 9,85 <sup>c</sup>	*	*	[42]
Herbe	0 – 0,5 – 2,5 – 5 – 10	900	1,55 – 1,43	21,65 – 29,21	12,35 – 8,6 <sup>c</sup>	*	*	[42]
Résidu pâte de kraft	0 – 2,5 – 5 – 10	900	1,82 – 1,40	14,46 – 37,14	15,2 – 9,32 <sup>c</sup>	*	*	[62]
Thé transformé	0 – 2,5 – 5	900	1,67 – 1,50	17,95 – 27,30	15,5 – 22,7 <sup>f4</sup>	*	*	[63]
Résidus de diatomée	0 – 3 – 7 – 10	1050	1,87 – 1,64	32 – 36,75	16,4 – 11,7 <sup>f3</sup>	0,68 – 0,45	*	[45]

<sup>f4</sup> Flexion 4 points

Déchet	Ajout (%mass.)	Température de cuisson (°C)	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Absorption d'eau (%)	Résistance mécanique (MPa)	Conductivité thermique (W/k.m)	Énergie économisée (%)	Référence
Boue de tannerie	0 – 10 – 20 – 30	1000	2,2 – 1,25	9,8 – 40	12,5 – 4,8 <sup>c</sup>	*	*	[64]
Cendre volante	0 – 5 – 10 – 15 – 20 – 25	800	1,61 – 1,53	15 – 20	19 – 8 <sup>f3</sup>	*	*	[65]



### *1.3.1.3 Conclusion partielle*

D'une manière générale, les agents porosants les plus fréquemment utilisés dans la littérature pour la fabrication de produits de terre cuite peuvent être classés en deux groupes : organiques (sciure de bois, boue de papier, polystyrène, etc.) et inorganiques (minéraux : diatomée, calcite, etc.). Contrairement aux agents porosants inorganiques, à l'échelle laboratoire, les organiques ont l'avantage d'assurer un apport énergétique plus important lors de la cuisson. Cependant, les émissions de gaz sont les principaux inconvénients des agents porosants issus des déchets. Pour cette raison, certains auteurs comme Galán-Arboledas *et al.* [45] et Mymrine *et al.* [66] ont montré que les agents porosants inorganiques provenant de minéraux, comme les diatomées, ont moins de problèmes environnementaux mais peuvent modifier négativement la plasticité du mélange de fabrication.

### *1.3.2. Incorporation d'agents fondants provenant de déchets*

Dans la littérature, le principal rôle d'un agent fondant est de favoriser la densification du matériau et le frittage lors de la cuisson, qui dans les produits de terre cuite se produisent en présence d'une phase liquide. De ce fait, un agent fondant idéal doit permettre la formation d'une phase liquide suffisamment fluide pour avoir une cinétique de densification compatible avec les temps de cuisson industriels, et en même temps suffisamment visqueuse pour éviter des déformations [67].

Dans l'industrie de la terre cuite, ces agents fondants sont des matières premières présentant une quantité relativement élevée d'oxydes alcalins et/ou alcalino-terreux ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ), qui favorisent la formation d'une phase liquide à faible viscosité à base de  $SiO_2$  au cours de la cuisson, facilitant ainsi la densification du matériau [68]. La densification est notamment obtenue par écoulement visqueux d'une quantité suffisante de phase liquide, qui aide à la fermeture des pores entre les particules solides. Lors du refroidissement, la phase liquide à faible viscosité se solidifie favorisant ainsi la formation d'une structure plus dense et résistante. La phase visqueuse ainsi formée conduit finalement à un frittage à basse température et aussi à une amélioration des propriétés mécaniques par la fermeture de la porosité ouverte. En effet, les propriétés mécaniques dépendent de la microstructure du matériau comme la porosité, les microfissures et les changements de phase au cours de la cuisson.

Ces déchets proviennent généralement de l'exploitation minière, des industries de la métallurgie, des roches ornementales, etc. Ils ont une forte faisabilité en tant que matériaux alternatifs dans la filière de la terre cuite. L'influence de ces agents fondants sur les propriétés mécaniques (résistances à la compression et à la flexion) et physiques (absorption d'eau, densité apparente, retrait à la cuisson, porosité) a été largement étudiée dans plusieurs travaux de recherche.

#### *1.3.2.1 Déchets contenant du bore*

Les déchets de bore sont générés lors de l'extraction des minéraux de la famille des borates (la colémanite, l'uléxite, et la tincalconite) ou lors de la production de différents composés (borax et acides boriques). De nombreux travaux scientifiques ont étudiés l'incorporation des déchets de bore dans la production de produits de terre cuite [69–75]. Ces produits sont bien connus pour leur caractère fondant. Le  $B_2O_3$  se combine avec la silice et les oxydes alcalins pour abaisser la température de formation d'une phase liquide à faible viscosité à base de  $SiO_2$  contenant à la fois du bore et des alcalins et aussi pour favoriser la formation de phases cristallines telle que la B-mullite (une mullite avec du bore sous la forme  $Al_2BSi_2O_{19}$ ) [76].

Les déchets de bore se composent principalement de minéraux argileux, utilisés comme matières premières dans la production de produits de terre cuite et de trioxyde de bore ( $B_2O_3$  jusqu'à 15 – 20 %). Les principaux oxydes présents dans ces déchets sont  $B_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  et les oxydes minoritaires sont  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ , et  $K_2O$ . Les déchets de bore sont d'excellents agents fondants en raison d'une teneur élevée en oxydes alcalins et alcalino-terreux, qui conduisent à de meilleures propriétés mécaniques à travers les mécanismes de frittage et de densification.

Uslu *et al.* [69] ont étudié la faisabilité de l'ajout de déchets de bore, issu de l'exploitation des carrières de minéraux de bore, dans la production de briques rouges. Il a été constaté que l'ajout jusqu'à 30 % mass de mélange argileux riche en bore, issu de ces déchets, permet une amélioration de la qualité des briques en ce qui concerne la résistance à la compression, l'absorption d'eau et la densité apparente. Les auteurs ont aussi constaté que des ajouts plus élevés réduisent la résistance à la compression et rendent rugueuse la surface des matériaux. Kavas [70] rapporte qu'une incorporation de minéraux argileux et de déchets fins issus de carrières d'extraction de bore (jusqu'à 15 % mass) dans des mélanges de boue rouge cause une diminution considérable de la température de cuisson et une amélioration des propriétés mécaniques des briques de boue rouge. De plus, l'utilisation d'argile et de déchets fins de bore réduit la consommation d'énergie lors de la cuisson, en particulier au cours du frittage en raison de la formation d'une phase visqueuse. La composition chimique de cette phase n'a pas été étudiée. Cependant, dans les travaux d'Abi *et al.* [76] les diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante des échantillons contenant du bore ont montré la présence de phases à base de SiO<sub>2</sub> cristallines (par la méthode de Bail) et non cristallines. Kurama *et al.* [71] ont étudié le mélange de déchets de tamis d'assèchement lors de la production de borax (partie non dissoute de la tincalconite) avec de l'argile et des déchets sanitaires pour la production de produits de terre cuite. L'ajout de ces déchets permet une amélioration des propriétés physiques (diminution absorption d'eau) et mécaniques (résistance à la flexion). Cela est attribué non seulement à la présence de bore, mais aussi à la teneur élevée en oxydes alcalino-terreux dans ces déchets. Ces oxydes favorisent la formation d'une phase liquide à faible viscosité. Mais parfois, une formation excessive de phase visqueuse peut provoquer des fissures, occasionnant ainsi une réduction des propriétés mécaniques. Dans ce sens, Christogerou *et al.* [73] ont constaté que l'ajout de 15 % mass de déchets de bore dans un mélange argileux pressé à sec a entraîné une réduction de la résistance à la flexion à des températures de cuisson élevées ( $T > 950^{\circ}\text{C}$ ), en raison d'une déformation des échantillons liée à une formation de phase liquide précoce. Au contraire, un ajout de 5 % mass de déchets de bore entraîne une amélioration de la résistance à la flexion. Plus récemment, dans un autre travail, Christogerou *et al.* [77] ont rapporté que le rôle des déchets de bore (borates) est intensifié pour une cuisson à  $1000^{\circ}\text{C}$  avec une incorporation de 3 % mass de déchets de bore tamisés. L'absorption d'eau est réduite de 16 % et la résistance à la flexion augmentée de 27 % par rapport à la formulation de référence.

D'un autre côté, l'utilisation de déchets de production d'acide borique, le borogypse, comme agent fusible dans la fabrication de brique a été étudiée par Abi [75] pour améliorer le caractère isolant du produit. Il a constaté que l'ajout de borogypse dans le mélange argileux a entraîné une diminution de la densité apparente de la brique. Par exemple, l'ajout de cet additif à 10 % mass a réduit la densité de 2,46 et 16,47 % après une cuisson à  $800^{\circ}\text{C}$  et  $1100^{\circ}\text{C}$  respectivement. De plus, l'ajout de 10 % mass de borogypse a conduit à une augmentation de la résistance à la compression avec la température de cuisson de 4,98 à 38,8 %. Outre la durabilité améliorée et la densité plus faible, l'utilisation de borogypse dans les briques a également entraîné une amélioration des propriétés thermiques des briques. Ce travail a montré que le borogypse pourrait être une option viable pour la fabrication de produits de terre cuite.

Par conséquent, les études portant sur l'incorporation des déchets contenant du bore dans les produits de terre cuite ont montré que non seulement cela pourrait limiter les problèmes environnementaux mais aussi améliorer la qualité des produits et/ou abaisser la température de cuisson. Cela entraînerait une réduction des coûts, de l'énergie et/ou des émissions de gaz. Cependant, un ajout maximal de 10 % mass de déchets contenant du bore est recommandé par Rehman *et al.* [8] pour la fabrication de briques avec de meilleures propriétés.

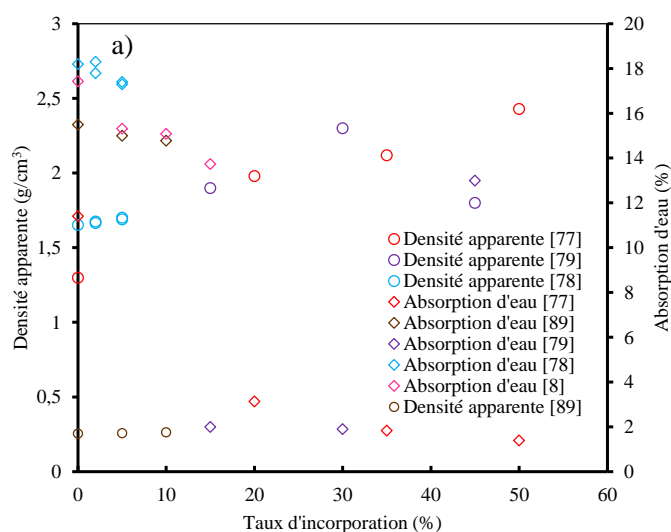
### 1.3.2.2 Résidus vitreux

Au cours de ces dernières années, l'utilisation des résidus vitreux comme agents fondants dans la fabrication des produits de terre cuite a été étudiée pour réduire la consommation d'énergie lors de la cuisson par la diminution de la température de cuisson [78–89]. Il existe une grande variété de source de résidus vitreux : les résidus provenant des verres sodocalciques utilisés dans de nombreux produits à

usage alimentaire ou de vitrage industriel, des tubes cathodiques, des miroirs, d'ampoules, des bouteilles, etc. Les résidus vitreux se composent majoritairement de  $\text{SiO}_2$  (jusqu' 72 %mass.) et minoritairement de  $\text{CaO}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  (< 15 %mass) [8]. De nombreux travaux ont suggéré que pendant la cuisson, les déchets de poudre de verre accélèrent la densification, provoquant une diminution de la porosité ouverte qui produit des effets positifs sur les propriétés mécaniques et physiques (absorption d'eau, densité apparente, retrait).

PhonPhuak *et al.* [90] ont étudié l'utilisation de déchets de verre (0, 5, et 10 %mass) pour améliorer les propriétés physico-mécaniques de briques cuites à 900°C, 950°C et 1000°C. Les résultats ont montré que la résistance à la compression des briques augmente avec l'augmentation de la quantité de déchets de verre de 0 à 10 %mass. La porosité apparente et l'absorption d'eau des briques ont également diminué avec l'augmentation de l'ajout de déchets de verre. Les auteurs ont conclu qu'un ajout de 10 %mass de déchets de verre permettait une diminution de la température de cuisson de 100°C. Avec une teneur optimale de 10 %mass de déchets de verre, une brique cuite à 900°C présente une résistance à la compression similaire à celle d'une brique cuite à 1000°C sans ajout de déchets de verre. Chidiac *et al.* [81] ont examiné l'effet de l'ajout de déchets de verre non recyclés sur les propriétés mécaniques et la durabilité des briques cuites. Les résultats ont révélé que l'augmentation de la quantité d'ajout de déchets de verre de 0 à 15 %mass permettait une amélioration de la résistance à la compression et la durabilité des briques cuites. De plus, l'augmentation de la quantité d'ajout a aussi permis une diminution de la température de cuisson des briques de 10 à 20°C.

La Figure I.3-1 présente l'influence du taux d'ajout des résidus vitreux sur les propriétés physiques et mécaniques des briques pour des articles sélectionnés [8,78–81,86,90]. En se basant sur les résultats des études précédentes, on peut constater qu'une incorporation d'environ 20 %mass permet d'obtenir des produits aux propriétés satisfaisantes. En effet, à partir des données disponibles, on peut constater qu'à 20 %mass, les produits présentent en moyenne une résistance à la compression de 34 MPa, une densité apparente égale à 1,98 g/cm<sup>3</sup> et une absorption d'eau de 3,14%, ce qui constitue un bon compromis entre performances thermiques et mécaniques. Cependant, Yao *et al.* [88] ont, dans leur revue critique sur le recyclage de résidus de tubes cathodiques dans les matériaux de construction, observé une volatilisation du plomb lors de la cuisson et une lixiviation du strontium dans certains travaux portant sur les mélanges argileux riches en carbonates. Ils ont aussi constaté que les résidus vitreux n'ont pas été impliqués dans les réactions à l'état solide lors de la cuisson.



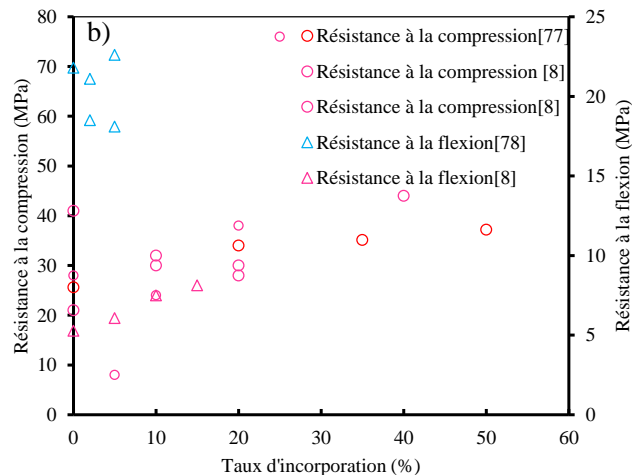


Figure 1.3-1 : Influence de l'incorporation de déchets de verre sur a) les propriétés physiques et b) les propriétés mécaniques de matériaux de terre cuite [8,77–80,89]

### 1.3.2.3 Autres types de déchets

**Les cendres** - Selon leurs compositions chimiques, les cendres volantes et/ou résiduelles peuvent contenir des quantités élevées d'oxydes fondants ( $K_2O$ ,  $MgO$ , et  $CaO$ ) qui jouent un rôle important dans la formation d'une phase visqueuse. Les cendres volcaniques, celles provenant de la combustion de la biomasse (olive, riz, bois, café, sucre de canne, etc.) et de boues d'épuration ont été étudiées comme matériaux alternatifs [41,51,68,91–98]. Ces études ont montré que ces cendres peuvent aussi jouer le rôle d'agents porosants, détériorant ainsi les propriétés mécaniques. Par conséquent, leurs incorporations doivent être limitées afin de trouver un bon compromis entre les performances mécaniques et thermiques des produits finis. À cet effet, le travail d'Eliche-Quesada *et al.* [68] a montré qu'un ajout de cendres résiduelles de grignons d'olive de 10 %mass constitue un bon compromis entre son rôle d'agents porosants et d'agents fondants [52]. Plus récemment, Pérez-Villarejo *et al.* [53] ont montré que la résistance à la compression des briques incorporées de cendres volantes diminue avec l'augmentation du taux d'incorporation. Ils ont aussi constaté que les échantillons présentent une grande proportion de phase liquide à faible viscosité à  $1000^\circ C$ , générant ainsi une porosité fermée élevée, ce qui conduit à une augmentation de la densité apparente et de la résistance à la compression. La microanalyse EDX à température ambiante a montré une forte présence de potassium et de calcium dans la phase vitreuse après une cuisson à  $1000^\circ C$ .

**Les déchets de roches ornementales** – Les déchets de roches ornementales peuvent aussi être utilisés pour remplacer les agents fondants traditionnels, par exemple les feldspaths, avec l'avantage supplémentaire de contrôler la plasticité et le retrait à la cuisson [15–18,18–21,99]. Acchar *et al.* [100] ont constaté que les déchets de granit et de marbre, pour une incorporation de 30 %mass, peuvent jouer le rôle d'agents fondants. Des taux d'ajouts plus élevés, jusqu'à environ 70 %mass, conduisent à une augmentation de la phase liquide créée, qui constituera le liant du matériau. Par conséquent, la résistance à la flexion s'améliore.

**Les boues** – Différentes équipes de recherche ont étudié le rôle des boues rouges, produites lors de la fabrication d'alumine par le procédé Bayer, comme agent fusible dans la fabrication de produits de terre cuite. En effet, ces boues contiennent de hautes teneurs en  $Fe_2O_3$  et en  $Na_2O$  qui agissent comme des oxydes fondants [101–105]. Par conséquent, la teneur en  $Fe_2O_3$  et  $Na_2O$  augmente avec l'augmentation de l'incorporation du taux de boues rouges, conduisant à une augmentation de la quantité de la phase visqueuse. Ces derniers remplissent les pores dans le matériau. Cela conduit à une augmentation de la densité apparente et une diminution de l'absorption d'eau. Cependant, deux préoccupations liées à l'utilisation de boues rouges dans la fabrication de produits de terre cuite ont été soulevées : la réactivité modérée de la boue jusqu'à  $950^\circ C$  [103,104] et la radioactivité de ces déchets [105]. Les travaux de

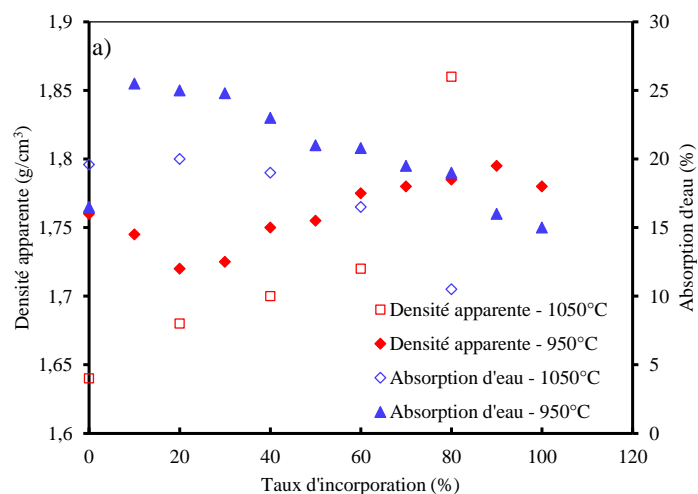
Sglavo *et al.* [103,104] ont montré qu'en dessous de 900°C, une boue rouge pouvait être considérée comme un composant inerte dans les mélanges de fabrication riches en carbonate, de sorte que la résistance mécanique diminue à mesure que le taux d'incorporation augmente. Par contre, elle devient une source de silicates de sodium à bas point de fusion, favorisant ainsi le frittage, à partir de 950 – 1000°C.

L'étude de la radioactivité des boues rouges est un facteur important en raison de la présence de radionucléides d'origine naturelle ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$ ) dont les concentrations dépassent considérablement la moyenne mondiale des matériaux de construction [105].

La Figure I.3-2 présente les propriétés physiques et mécaniques des briques ayant différentes quantités de déchets de boues rouges, propriétés obtenues à partir de publications sélectionnées [101–104,106]. On peut conclure des résultats des études antérieures que le rôle d'agent fusible des boues rouges n'est visible qu'à partir de 1050°C. En effet, on observe une augmentation de la résistance à la compression et une diminution de l'absorption d'eau. Ce qui se traduit par une fermeture de la porosité ouverte en raison d'une création d'une phase visqueuse. Par ailleurs, il a été montré en [101] que la teneur optimale de boue rouge pour l'obtention de briques performantes était limitée à 40 %mass.

D'un autre côté, d'autres types de boues ont également été étudiés. Le travail de Little *et al.* [107] a montré qu'une incorporation de 10 %mass de boues de finition de métal séchées, générées lors de la phosphatation tri-cationique, dans la fabrication de briques a réduit la température de frittage d'environ 75°C pour atteindre la densité maximale.

L'incorporation de boue galvanique dans la fabrication de briques a aussi été étudiée. Comme dans le travail de Sukharnikova *et al.* [108], il a été constaté une réduction des propriétés mécaniques des briques avec l'ajout de boue galvanique. Afin d'augmenter la résistance mécanique, l'introduction de 5 %mass de sulfate de lithium et d'acide borique dans le mélange de fabrication de briques contenant de la boue galvanique limitée à 5 % mass a été explorée.



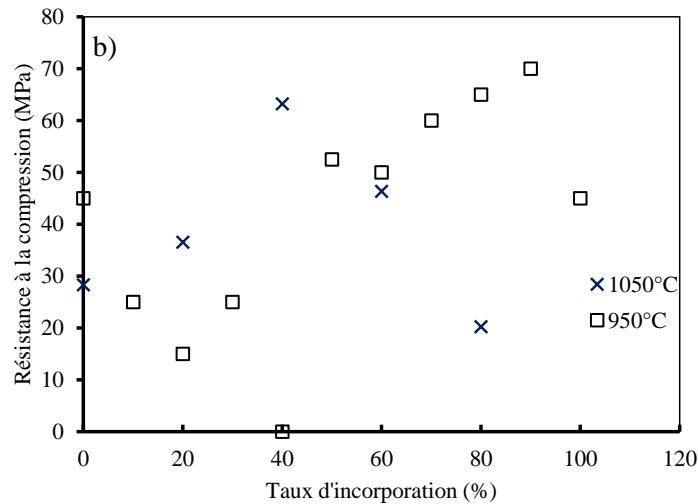


Figure 1.3-2 : Influence de l'incorporation de boue rouge sur les propriétés : a) physiques et b) mécaniques de matériaux de terre cuite [101–104,106]

#### 1.3.2.4 Conclusion partielle

Sur la base des études précédentes, il ressort que les déchets fondants peuvent contribuer à améliorer les propriétés mécaniques des produits de terre cuite sans pour autant compromettre les propriétés physiques. Ils peuvent également abaisser la température de cuisson en raison de la formation d'une phase visqueuse donnant lieu à un frittage à basse température. Par exemple, une réduction de la température de frittage de 100 et 75°C a été observée pour les déchets de verre et les déchets de boue de bains de phosphate, respectivement.

Cependant, la lixiviation des métaux et les émissions de gaz sont des facteurs importants à prendre en compte dans l'étude des déchets fondants en raison de la présence de métaux lourds. Le travail de synthèse bibliographique de Rehman *et al.* [8], a montré que l'étude du facteur d'émission est très rarement réalisée dans la littérature disponible (cf. Figure 1.3-3). Le travail de Cusidó *et al.* [109] a montré que les briques incorporées de boues d'épuration présentent des émissions de métaux lourds vingt fois plus élevées que celles non incorporées.

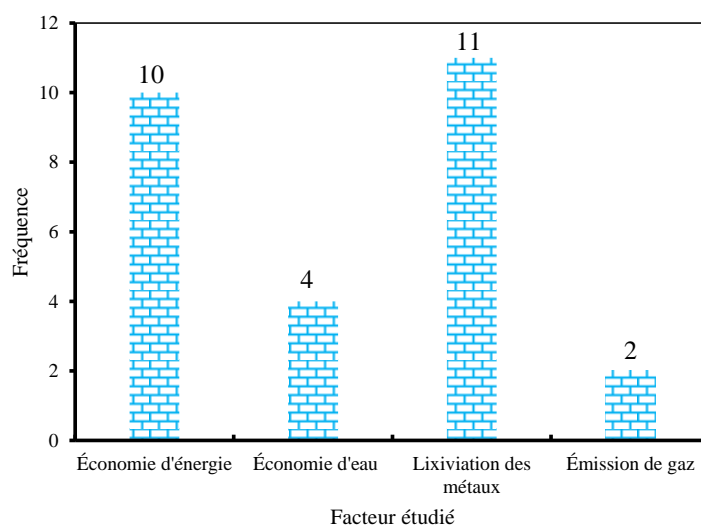


Figure 1.3-3 : Fréquence des études couvrant les différents facteurs à considérer dans la fabrication de produits de terre cuite durables [8]

Un bref résumé de quelques composés, de leurs avantages et des éventuels récepteurs de déchets utilisés dans les mélanges de fabrication de briques de meilleure qualité en assurant une exploitation optimisée des déchets est présenté dans la Table I.3-2.

Table I.3-2 : Avantages de certains composés contenus dans des déchets dans la fabrication de produits de terre cuite [8]

Composé	Récepteurs	Avantages	Référence
Acide borique	Déchets boues galvaniques	Augmente la résistance mécanique	[108]
Sulfate de lithium	Déchets boues galvaniques	Augmente la résistance mécanique	[108]
Triphosphate pentasodique	Déchets de cendres volantes	Agent de défloculation, Abaisse la température de cuisson	[110]
Déchets riches en métaux	Déchets de cendres volantes	Meilleur frittage, Abaisse la température de cuisson	[111]
Bain de phosphate	Déchets de cendres volantes	Meilleur frittage, Augmente l'utilisation des déchets	[107]
Glaçures	Déchets de marbre ou cendres de boues d'épuration	Améliorent la résistance mécanique et réduisent l'absorption d'eau	[112,113]
Déchets de verre	Déchets de marbre ou cendres de boues de papeterie	Améliorent la vitrification et la résistance mécanique	[114]
Cosse de riz/ Déchets forestiers	Déchets de verre ou agents fondants	Agissent comme barrière de retrait due à une phase visqueuse abondante	[80]

### I.3.3. Incorporation d'agents fondants provenant de ressources naturelles

De nombreuses études sur l'utilisation d'additifs d'origine naturelle dans la production de produits de terre cuite, et de céramique dans le cas général, pour réduire la température de cuisson et améliorer les propriétés des produits ont été rapportées [115–123]. Traditionnellement, les feldspaths ont toujours été considérés comme les fondants idéaux dans l'industrie de la terre cuite. Ils sont des aluminosilicates alcalins ou alcalino-terreux et forment le groupe de minéraux le plus important de l'écorce terrestre (environ 60 %). Il a été constaté un impact significatif de l'augmentation de l'ajout de feldspaths sur les propriétés des produits de terre cuite, en ce qui concerne la résistance à la flexion, le retrait à la cuisson et l'absorption d'eau. Le travail de Njoya *et al.* [122] a par exemple montré que l'augmentation de l'ajout de 10 à 30 % mass de feldspath conduit à une augmentation du retrait à la cuisson (de 2,7 à 5,1 %) et de la résistance à la flexion (de 7,8 à 17,8 MPa). Par contre l'absorption d'eau diminue (de 8,13 à 3,88 %), ceci est lié à la formation d'une phase visqueuse provenant de la transformation thermique de l'illite contenue dans l'argile, de l'albite et du microcline contenu dans le feldspath. L'augmentation de la teneur en feldspath a donné lieu à un développement abondant de phases visqueuses.

Les feldspaths les plus fondants ont une influence à partir de 1100°C et ils sont très couteux [124]. Par conséquent, de nombreuses études scientifiques ont convergé vers un remplacement total ou partiel des feldspaths. Ainsi, des minéraux comme la néphéline, la syénite à néphéline, les minéraux de lithium (spodumène, etc.), les zéolithes, le talc, la magnésite, l'hématite et l'illite peuvent aussi être utilisés comme matériaux alternatifs [115,116,118–120,125–128].

En pratique, il a été constaté que la couche tétraédrique de la structure de l'illite se combine avec les oxydes alcalins présents pour former une phase liquide vers 950°C [129–132], ceci est à l'origine de son caractère fondant recherché dans la littérature. Ainsi, Wattanasiriwech *et al.* [126] ont constaté que le remplacement partiel d'un feldspath potassique par de l'illite conduisait à un gain de l'ordre de 50 à 100°C dans la température de densification.

De la même manière, Aras *et al.* [121] ont constaté une augmentation de la résistance à la flexion et du retrait à la cuisson avec l'augmentation du taux d'ajout d'une argile riche en magnésite (de 3, 6, 9, 11, 12, 15 % mass).

Mukhopadhyay *et al.* [117] ont rapporté que le talc contribue grandement à la formation d'une phase visqueuse. Ils ont conclu qu'un remplacement partiel du feldspath par 3 % mass de talc a conduit à une réduction de la température du frittage de 50°C, entraînant aussi une augmentation de la résistance à la flexion et la densité relative.

La néphéline (formule :  $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{KNa})_2\text{O}$ ) est plus riche en alcalis et en alumine que les feldspaths, ce qui lui assure un point de fusion relativement bas, d'où son utilisation dans la littérature. Dans le même registre, la syénite à néphéline, un minéral de la famille des feldspathoïdes (néphéline naturellement associée au feldspath), présente un pouvoir fondant supérieur à celui des feldspaths. Ce minéral permet une amélioration de la cinétique de croissance de la mullite, résultant de la formation d'une phase visqueuse à une température de cuisson de 1100°C [133], ce qui conduit à une amélioration de la résistance mécanique [122].

Jiang *et al.* [134] ont rapporté que l'augmentation de la teneur (de 20 à 70 % mass) d'une argile riche en CaO (16,8 % mass) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6 % mass) a significativement affecté la température de frittage, en raison d'une diminution de 60°C (de 1190°C à 1130°C). Le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a favorisé la formation précoce d'une phase liquide à faible viscosité, ce qui a ensuite facilité la densification. En raison de sa capacité à se convertir en phases cristallines tels que l'anorthite et le diopside à basse température, le CaO s'est aussi révélé bénéfique.

Les minéraux contenant du bore sont aussi largement privilégiés dans l'industrie du verre et de la céramique comme agents fondants. Pour cette raison, les incorporations de composés de bore comme l'acide borique, la colémanite, la tincalconite et la colémanite ont été étudiées dans différents travaux de recherche [76,135–139]. Les travaux de Decterov *et al.* [140] ont montré que le système binaire  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$  présente une température eutectique à environ 500°C. Ainsi, l'incorporation de composés de bore affecte le frittage. En fait, la phase liquide à faible viscosité formée, améliore le frittage et les oxydes fondants (alcalins et alcalino-terreux) présents dans le mélange argileux se dissolvent dans le liquide visqueux, qui est responsable du frittage à plus basse température. Par la suite, Hernández *et al.* [76] ont constaté qu'une fraction du  $\text{B}_2\text{O}_3$  introduite fait partie de la phase visqueuse à base de  $\text{SiO}_2$  et l'autre fraction est incorporée dans la mullite formant ainsi une phase cristalline B-mullite ( $\text{Al}_2\text{BSi}_2\text{O}_{19}$ ). Par conséquent, l'ajout de  $\text{B}_2\text{O}_3$  conduit à un changement dans le mécanisme de formation de la mullite ayant ainsi une conséquence sur le comportement mécanique des matériaux à base d'argile. D'autre part, Kokunešoski *et al.* [135] ont montré que le frittage du  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  en présence d'oxydes alcalino-terreux au-delà de 1000°C produit une phase visqueuse en raison des réactions à basse température. Ceci améliore la coalescence des pores et conduit à une diminution de la porosité ouverte.

L'incorporation de l'uléxite (de 0,5 à 6 % mass) dans la fabrication de tuiles a aussi été étudiée [137]. L'ajout de l'uléxite diminue la température de cuisson des tuiles, conduisant à une augmentation de la résistance en flexion et du retrait à la cuisson. Cela est dû au fait que l'uléxite est un matériau fortement fondant et de ce fait fond facilement et forme une phase visqueuse qui s'écoule pour remplir la porosité.



Il a aussi constaté qu'une augmentation du taux d'incorporation d'uléxite (de 1 à 6 %mass) provoque une augmentation de la quantité de phase visqueuse, diminuant ainsi la résistance en flexion. L'auteur a conclu que des produits avec des caractéristiques standard peuvent être obtenus à basse température de cuisson avec l'ajout de 0,5 %mass d'uléxite. D'un autre côté, Akpinar et al. [139] ont constaté une diminution de la température de cuisson de l'ordre de 50°C, sans compromettre la qualité du produit fini, pour une incorporation de 1 %mass de colémanite calcinée dans une formulation de porcelaine.

#### *1.3.3.1 Conclusion partielle*

Cette synthèse a montré qu'une large gamme de minéraux peut jouer le rôle de fondant à la place des feldspaths alcalins, qui sont ceux qui répondaient jusqu'ici le mieux aux exigences de l'industrie de la céramique. Ces minéraux présentent un effet fondant à plus basse température que ceux des feldspaths, pouvant conduire à une diminution de l'ordre de 50 à 100°C et de 50°C respectivement dans le cas d'un minéral argileux illitique et d'un minéral contenant du bore par exemple [126,139]. Outre la quantité de liquide, la composition chimique de l'additif a une très grande importance car il contrôle la viscosité et la tension superficielle à haute température du liquide [141–143]. Ce dernier point n'a pas été développé dans cette étude du fait du manque d'information dans la littérature.

Par ailleurs, les caractéristiques chimiques de la phase liquide dépendent principalement de la nature et de la quantité de l'additif utilisé [115,144,145].

Le travail de Dondi [67] a montré que les additifs (minéraux) dans cette catégorie en plus de contribuer à la diminuer la température de frittage et à améliorer les propriétés finales des produits, facilitaient l'enrichissement et l'aptitude au broyage avant la cuisson, ce qui fait que ces additifs constituent de bons candidats.

### I.4. Conclusion

Cette étude bibliographique a pour objectif de présenter une synthèse des différentes études portant sur la fabrication de produits de terre cuite à partir de matières premières alternatives. Dans ce domaine, il a été noté une tendance croissante de nouveaux travaux de recherche au cours de ces dernières années, en réponse aux efforts considérables engagés par l'industrie de la terre cuite pour ralentir l'épuisement des réserves naturelles d'argiles et réduire à la fois la forte consommation d'énergie et les émissions de gaz à effet de serre au cours du procédé de fabrication.

Les matières premières alternatives ont été classées suivant leur provenance et leurs fonctions. Sur la base des études analysées, il a été constaté que les produits de terre cuite incorporés de matières premières alternatives subissent un ensemble de transformations physico-chimiques spécifiques au cours de la cuisson. Ces transformations conduisent à des évolutions importantes de la microstructure en termes de porosité, d'évolutions de phases, etc., ce qui modifie les performances finales des produits. D'une part l'incorporation de matières premières alternatives comme combustibles et/ou fondants contribue à une économie d'énergie au cours de l'étape de la cuisson, soit par un apport énergétique (pour les additifs riches en matières organiques et/ou substances carbonées) soit par une diminution de la température de cuisson avec un frittage à basse température. D'autre part, cette incorporation peut aussi contribuer à l'amélioration des propriétés des produits finis.

Cette étude a aussi montré que les oxydes alcalins doivent être les composés majoritaires pour qu'une matière première ait une fonction d'agent fusible. Leur présence permet la formation d'une phase visqueuse à base de SiO<sub>2</sub>, conduisant à une meilleure densification et à de meilleures propriétés mécaniques. Par ailleurs, certaines études ont étudié l'aspect économique, qui n'est pas traité dans cette étude bibliographique, de l'utilisation des déchets comme matières premières alternatives et ont montré que leur utilisation n'est pas toujours économiquement avantageuse. En outre, à ces facteurs s'ajoutent les risques de toxicité des produits en fonction de la composition de polluants contenus dans les déchets. De plus, en fonction des matières premières, les émissions de gaz au cours de la cuisson peuvent être

considérablement réduites. Dès lors, il convient d'envisager l'utilisation de matières premières alternatives provenant de ressources naturelles dans la fabrication de produits de terre cuite. À cet effet, l'un des objectifs du présent travail de thèse consiste à limiter le risque d'émissions de CO<sub>2</sub> par une diminution de la température de cuisson des produits. Cela nécessite une meilleure compréhension de la cinétique de développement de la phase visqueuse dans un mélange de fabrication industriel et l'impact de la variation de sa nature sur les propriétés finales des produits. Il s'agira de voir, en d'autres termes, dans quelle mesure les températures d'apparition des phases visqueuses pourront être diminuées pour abaisser la température de cuisson des produits et par conséquent, le coût énergétique et limiter le risque d'émissions de CO<sub>2</sub>.

### I.5. Méthodologie de recherche

Dans l'approche qui a été retenue dans cette étude, dans l'objectif de maîtriser l'impact de l'ajout de matières premières alternatives sur la formation de phase visqueuse et sur les produits finis de terre cuite, il est nécessaire d'améliorer la connaissance des mécanismes survenant au cours d'un premier cycle thermique dans un mélange argileux industriel. Une attention toute particulière a été portée sur les phases visqueuses, ainsi que sur les mécanismes associés à leur présence. Ce sont, en effet, ces mécanismes qui permettront de mettre en évidence la nature des composés recherchés dans les additifs et ainsi aider à identifier le moment où les additifs agiront avec la matrice argileuse. Dans la présente étude, il a donc été choisi de développer une approche de suivi in-situ des transformations physico-chimiques et microstructurales survenant au cours de la cuisson des mélanges argileux de base (*Shale*, *Fire clay* et *MF LUD*) aux moyens de techniques de caractérisations dynamiques et complémentaires telles que l'analyse thermique (thermogravimétrie et thermique différentielle), l'analyse thermomécanique, la résonance acoustique, ainsi que des observations à la platine chauffante au microscope électronique à balayage environnemental. Compte tenu de cette étude bibliographique, trois matières premières alternatives ont été choisies comme additifs pour ces travaux : (i) un mélange argileux riche en illite, (ii) une colémanite : un minéral riche en bore et (iii) une poudre de verre recyclé. Ainsi, la première étape de ce travail consistera à caractériser les matières premières retenues. Cette caractérisation, présentée au chapitre II, a pour objectif de mettre en évidence la contribution individuelle de chaque matière première, ce qui aboutira à la fois à la compréhension et à la maîtrise des interactions avec tous les autres constituants du mélange.

### Références

- [1] M. Dondi, M. Marsigli, B. Fabbri, Recycling of industrial and urban wastes in brick production - a review, *Tile & Brick International - TBI*. 13 (1997) 218–225.
- [2] N.V. Boltakova, G.R. Faseeva, R.R. Kabirov, R.M. Nafikov, Yu.A. Zakharov, Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015, *Waste Management*. 60 (2017) 230–246. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.008>.
- [3] C.M.F. Vieira, S.N. Monteiro, Incorporation of solid wastes in red ceramics: an updated review, *Matéria (Rio de Janeiro)*. 14 (2009) 881–905.
- [4] L. Zhang, Production of bricks from waste materials – A review, *Construction and Building Materials*. 47 (2013) 643–655. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043>.
- [5] Z. Zhang, Y.C. Wong, A. Arulrajah, S. Horpibulsuk, A review of studies on bricks using alternative materials and approaches, *Construction and Building Materials*. 188 (2018) 1101–1118. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.152>.

- [6] C. Bories, M.-E. Borredon, E. Vedrenne, G. Vilarem, Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review, *Journal of Environmental Management*. 143 (2014) 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.006>.
- [7] M.V. Madurwar, R.V. Ralegaonkar, S.A. Mandavgane, Application of agro-waste for sustainable construction materials: A review, *Construction and Building Materials*. 38 (2013) 872–878. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.011>.
- [8] M.U. Rehman, M. Ahmad, K. Rashid, Influence of fluxing oxides from waste on the production and physico-mechanical properties of fired clay brick: A review, *Journal of Building Engineering*. 27 (2020) 100965. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2019.100965>.
- [9] A. Al-Fakih, B.S. Mohammed, M.S. Liew, E. Nikbakht, Incorporation of waste materials in the manufacture of masonry bricks: An update review, *Journal of Building Engineering*. 21 (2019) 37–54. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2018.09.023>.
- [10] S.P. Raut, R.V. Ralegaonkar, S.A. Mandavgane, Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste-create bricks, *Construction and Building Materials*. 25 (2011) 4037–4042. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.038>.
- [11] A.A. Kadir, A. Mohajerani, Bricks: An Excellent Building Material for Recycling Wastes – A Review, in: ACTA Press, 2011. <https://doi.org/10.2316/P.2011.736-029>.
- [12] P. Muñoz Velasco, M.P. Morales Ortíz, M.A. Mendivil Giró, L. Muñoz Velasco, Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review, *Construction and Building Materials*. 63 (2014) 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.045>.
- [13] S.N. Monteiro, C.M.F. Vieira, On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update, *Construction and Building Materials*. 68 (2014) 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.006>.
- [14] A.A. Kadir, AN OVERVIEW OF WASTES RECYCLING IN FIRED CLAY BRICKS, *International Journal of Integrated Engineering*. 4 (2012). <https://publisher.uthm.edu.my/ojs/index.php/ijie/article/view/224> (accessed October 10, 2019).
- [15] C.M.F. Vieira, T.M. Soares, R. Sánchez, S.N. Monteiro, Incorporation of granite waste in red ceramics, *Materials Science and Engineering: A*. 373 (2004) 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.038>.
- [16] W. Acchar, F.A. Vieira, D. Hotza, Effect of marble and granite sludge in clay materials, *Materials Science and Engineering: A*. 419 (2006) 306–309. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.021>.
- [17] A.M. Segadães, M.A. Carvalho, W. Acchar, Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products, *Applied Clay Science*. 30 (2005) 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.03.004>.
- [18] N. Bilgin, H.A. Yeprem, S. Arslan, A. Bilgin, E. Günay, M. Marşoglu, Use of waste marble powder in brick industry, *Construction and Building Materials*. 29 (2012) 449–457. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.011>.
- [19] F. Saboya, G.C. Xavier, J. Alexandre, The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic, *Construction and Building Materials*. 21 (2007) 1950–1960. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.029>.

- [20] P. Torres, H.R. Fernandes, S. Olhero, J.M.F. Ferreira, Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles, *Journal of the European Ceramic Society*. 29 (2009) 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.045>.
- [21] A.R.G. Azevedo, D. Cecchin, N.F. Luiz, V.F. Cruz, M.T. Marvila, E.B. Zanelato, S.N. Monteiro, G. Morais, J. Alexandre, Characterization of Clay Mix with Incorporation of Granite Waste for the Production of Ceramic Tiles, in: J. Li, M. Zhang, B. Li, S.N. Monteiro, S. Ikhmayies, Y.E. Kalay, J.-Y. Hwang, J.P. Escobedo-Diaz, J.S. Carpenter, A.D. Brown (Eds.), *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2020*, Springer International Publishing, Cham, 2020: pp. 469–475. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-36628-5\\_46](https://doi.org/10.1007/978-3-030-36628-5_46).
- [22] S.P. Raut, R. Sedmake, S. Dhunde, R.V. Ralegaonkar, S.A. Mandavgane, Reuse of recycle paper mill waste in energy absorbing light weight bricks, *Construction and Building Materials*. 27 (2012) 247–251. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.053>.
- [23] M. Sutcu, S. Akkurt, Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 30 (2010) 1785–1793. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.038>.
- [24] P. Turgut, H. Murat Algin, Limestone dust and wood sawdust as brick material, *Building and Environment*. 42 (2007) 3399–3403. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.08.012>.
- [25] B.C.A. Pinheiro, J.N.F. Holanda, Processing of red ceramics incorporated with encapsulated petroleum waste, *Journal of Materials Processing Technology*. 209 (2009) 5606–5610. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.05.018>.
- [26] V.Z. Abdrakhimov, E.S. Abdrakhimova, Promising use of waste coal in the production of insulating material without the use of traditional natural materials, *Inorg. Mater. Appl. Res.* 8 (2017) 788–794. <https://doi.org/10.1134/S2075113317050021>.
- [27] J. Balasubramanian, P.C. Sabumon, J.U. Lazar, R. Ilangovan, Reuse of textile effluent treatment plant sludge in building materials, *Waste Management*. 26 (2006) 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.01.011>.
- [28] Sengupta Pinaki, Saikia Nabajyoti, Borthakur Prakash C., Bricks from Petroleum Effluent Treatment Plant Sludge: Properties and Environmental Characteristics, *Journal of Environmental Engineering*. 128 (2002) 1090–1094. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:11\(1090\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:11(1090)).
- [29] C. Bories, L. Aouba, E. Vedrenne, G. Vilarem, Fired clay bricks using agricultural biomass wastes: Study and characterization, *Construction and Building Materials*. 91 (2015) 158–163.
- [30] L. Aouba, C. Bories, M. Coutand, B. Perrin, H. Lemerrier, Properties of fired clay bricks with incorporated biomasses: Cases of Olive Stone Flour and Wheat Straw residues, *Construction and Building Materials*. 102 (2016) 7–13.
- [31] R. Sani, A. Nzihou, Production of clay ceramics using agricultural wastes: Study of properties, energy savings and environmental indicators, *Applied Clay Science*. 146 (2017) 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.032>.
- [32] L. Barbieri, F. Andreola, I. Lancellotti, R. Taurino, Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks, *Waste Management*. 33 (2013) 2307–2315. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.014>.
- [33] P.M. Nigay, R. Sani, T. Cutard, A. Nzihou, Modeling of the thermal and mechanical properties of clay ceramics incorporating organic additives, *Materials Science and Engineering: A*. 708 (2017) 375–382.

- [34] P.-M. Nigay, Study of microstructural transformations of clay/biomass mixtures on the firing and relations with the mechanical and thermal properties, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2015.
- [35] A. Abdul Kadir, A. Mohajerani, F. Roddick, J. Buckeridge, Density, strength, thermal conductivity and leachate characteristics of light-weight fired clay bricks incorporating cigarette butts, Proceedings of the World Academy of Science, Engineering and Technology 2009. 53 (2009) 1035–1040.
- [36] K.-Y. Chiang, P.-H. Chou, C.-R. Hua, K.-L. Chien, C. Cheeseman, Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks, Journal of Hazardous Materials. 171 (2009) 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.144>.
- [37] M.A. Montero, M.M. Jordán, M.S. Hernández-Crespo, T. Sanfeliu, The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic tile bodies, Applied Clay Science. 46 (2009) 404–408. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.10.013>.
- [38] L.C.S. Herek, C.E. Hori, M.H.M. Reis, N.D. Mora, C.R.G. Tavares, R. Bergamasco, Characterization of ceramic bricks incorporated with textile laundry sludge, Ceramics International. 38 (2012) 951–959. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.015>.
- [39] S.N. Monteiro, J. Alexandre, J.I. Margem, R. Sánchez, C.M.F. Vieira, Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic, Construction and Building Materials. 22 (2008) 1281–1287. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.01.013>.
- [40] C.-H. Weng, D.-F. Lin, P.-C. Chiang, Utilization of sludge as brick materials, Advances in Environmental Research. 7 (2003) 679–685. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00037-0).
- [41] B. Wiebusch, C.F. Seyfried, Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry, Water Science and Technology. 36 (1997) 251–258. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00688-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00688-4).
- [42] I. Demir, Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks, Waste Management. 28 (2008) 622–627. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.019>.
- [43] D. Eliche-Quesada, F.A. Corpas-Iglesias, L. Pérez-Villarejo, F.J. Iglesias-Godino, Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing, Construction and Building Materials. 34 (2012) 275–284. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.079>.
- [44] R. Sani, Study of microstructural transformations of clay/Solid Recovered Fuels (SRF) mixtures during firing: relationships between physico-chemical, mechanical and thermal properties, Theses, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2018.
- [45] R.J. Galán-Arboledas, M.T. Cotes-Palomino, S. Bueno, C. Martínez-García, Evaluation of spent diatomite incorporation in clay based materials for lightweight bricks processing, Construction and Building Materials. 144 (2017) 327–337.
- [46] D. Eliche-Quesada, M.A. Felipe-Sesé, J.A. López-Pérez, A. Infantes-Molina, Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks, Ceramics International. 43 (2017) 463–475. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.181>.
- [47] A. Mohajerani, A.A. Kadir, L. Larobina, A practical proposal for solving the world's cigarette butt problem: Recycling in fired clay bricks, Waste Management. 52 (2016) 228–244. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.012>.
- [48] H. Kurmus, A. Mohajerani, A continuation study on recycling cigarette butts in fired clay bricks, WEC2019: World Engineers Convention 2019. (2019) 687.

- [49] H. Kurmus, A. Mohajerani, Recycling of Cigarette Butts in Fired Clay Bricks: A New Laboratory Investigation, *Materials*. 13 (2020) 790. <https://doi.org/10.3390/ma13030790>.
- [50] M. Sutcu, S. Akkurt, The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity, *Ceramics International*. 35 (2009) 2625–2631. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.02.027>.
- [51] K.C.P. Faria, R.F. Gurgel, J.N.F. Holanda, Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks, *Journal of Environmental Management*. 101 (2012) 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.032>.
- [52] W. Acchar, E.J.V. Dutra, A.M. Segadães, Untreated coffee husk ashes used as flux in ceramic tiles, *Applied Clay Science*. 75–76 (2013) 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.009>.
- [53] L. Pérez-Villarejo, D. Eliche-Quesada, B. Carrasco-Hurtado, P.J. Sánchez-Soto, Valorization of Olive Biomass Fly Ash for Production Eco Friendly Ceramic Bricks, in: S. Hashmi, I.A. Choudhury (Eds.), *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, Elsevier, Oxford, 2020: pp. 285–294. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11547-4>.
- [54] A. Manni, A. El Haddar, I.-E. El Amrani El Hassani, A. El Bouari, C. Sadik, Valorization of coffee waste with Moroccan clay to produce a porous red ceramics (class BIII), *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 58 (2019) 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.03.001>.
- [55] J.A. de la Casa, M. Lorite, J. Jiménez, E. Castro, Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production, *Journal of Hazardous Materials*. 169 (2009) 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.095>.
- [56] H. Mekki, M. Anderson, M. Benzina, E. Ammar, Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks, *Journal of Hazardous Materials*. 158 (2008) 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.104>.
- [57] D. Eliche-Quesada, C. Martínez-García, M.L. Martínez-Cartas, M.T. Cotes-Palomino, L. Pérez-Villarejo, N. Cruz-Pérez, F.A. Corpas-Iglesias, The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks, *Applied Clay Science*. 52 (2011) 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.03.003>.
- [58] M. Sutcu, S. Ozturk, E. Yalamac, O. Gencel, Effect of olive mill waste addition on the properties of porous fired clay bricks using Taguchi method, *Journal of Environmental Management*. 181 (2016) 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.023>.
- [59] G. Görhan, O. Şimşek, Porous clay bricks manufactured with rice husks, *Construction and Building Materials*. 40 (2013) 390–396. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.110>.
- [60] G.H.M.J.S. De Silva, B.V.A. Perera, Effect of waste rice husk ash (RHA) on structural, thermal and acoustic properties of fired clay bricks, *Journal of Building Engineering*. 18 (2018) 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2018.03.019>.
- [61] D. Eliche-Quesada, F.A. Corpas-Iglesias, Utilisation of spent filtration earth or spent bleaching earth from the oil refinery industry in clay products, *Ceramics International*. 40 (2014) 16677–16687. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.030>.
- [62] I. Demir, M. Serhat Baspınar, M. Orhan, Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production, *Building and Environment*. 40 (2005) 1533–1537. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.11.021>.
- [63] I. Demir, An investigation on the production of construction brick with processed waste tea, *Building and Environment*. 41 (2006) 1274–1278. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.05.004>.

- [64] T. Basegio, F. Berutti, A. Bernardes, C.P. Bergmann, Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products, *Journal of the European Ceramic Society*. 22 (2002) 2251–2259. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00024-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00024-9).
- [65] S. Abbas, M.A. Saleem, S.M.S. Kazmi, M.J. Munir, Production of sustainable clay bricks using waste fly ash: Mechanical and durability properties, *Journal of Building Engineering*. 14 (2017) 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2017.09.008>.
- [66] V. Mymrine, M.J.J.S. Ponte, H.A. Ponte, N.M.S. Kaminari, U. Pawlowsky, G.J.P. Solyon, Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication, *Construction and Building Materials*. 41 (2013) 360–364. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.041>.
- [67] M. Dondi, Feldspars and other Fluxes for Ceramic Tiles: Sources, Processing, Composition and Technological Behavior, (2018) 260.
- [68] D. Eliche-Quesada, J. Leite-Costa, Use of bottom ash from olive pomace combustion in the production of eco-friendly fired clay bricks, *Waste Management*. 48 (2016) 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.042>.
- [69] T. Uslu, A.I. Arol, Use of boron waste as an additive in red bricks, *Waste Management*. 24 (2004) 217–220. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00031-X](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00031-X).
- [70] T. Kavas, Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick, *Building and Environment*. 41 (2006) 1779–1783. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.07.019>.
- [71] S. Kurama, A. Kara, H. Kurama, The effect of boron waste in phase and microstructural development of a terracotta body during firing, *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (2006) 755–760. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.039>.
- [72] Y. Abalı, M.A. Yurdusev, M.S. Zeybek, A.A. Kumanlıoğlu, Using phosphogypsum and boron concentrator wastes in light brick production, *Construction and Building Materials*. 21 (2007) 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.07.009>.
- [73] A. Christogerou, T. Kavas, Y. Pontikes, S. Koyas, Y. Tabak, G.N. Angelopoulos, Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics, *Ceramics International*. 35 (2009) 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.12.001>.
- [74] S. Kurama, A. Kara, H. Kurama, Investigation of borax waste behaviour in tile production, *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) 1715–1720. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.014>.
- [75] C.B. Emrullahoglu Abi, Effect of borogypsum on brick properties, *Construction and Building Materials*. 59 (2014) 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.02.012>.
- [76] M.F. Hernández, M.A. Violini, M.F. Serra, M.S. Conconi, G. Suarez, N.M. Rendtorff, Boric acid (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) as flux agent of clay-based ceramics, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> effect in clay thermal behavior and resultant ceramics properties, *J Therm Anal Calorim*. 139 (2020) 1717–1729. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08563-4>.
- [77] A. Christogerou, T. Kavas, Y. Pontikes, C. Rathossi, G.N. Angelopoulos, Evolution of microstructure, mineralogy and properties during firing of clay-based ceramics with borates, *Ceramics International*. 36 (2010) 567–575. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.039>.
- [78] U.S. Akhtar, M.M. Zaman, M.S. Islam, F. Nigar, M.K. Hossain, Effect of different types of glasses as fluxing agent on the sintering temperature of bricks, *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 76 (2017) 128–132. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2016.1278402>.

- [79] M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, C. Zanelli, Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles, *Waste Management*. 29 (2009) 1945–1951. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.12.003>.
- [80] V. Loryuenyong, T. Panyachai, K. Kaewsimork, C. Siritai, Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks, *Waste Management*. 29 (2009) 2717–2721. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.05.015>.
- [81] S.E. Chidiac, L.M. Federico, Effects of waste glass additions on the properties and durability of fired clay brick, *Can. J. Civ. Eng.* 34 (2007) 1458–1466. <https://doi.org/10.1139/L07-120>.
- [82] P.N. Lemougna, J. Yliniemi, H. Nguyen, E. Adesanya, P. Tanskanen, P. Kinnunen, J. Roning, M. Illikainen, Utilisation of glass wool waste and mine tailings in high performance building ceramics, *Journal of Building Engineering*. (2020) 101383. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101383>.
- [83] S.M.S. Kazmi, S. Abbas, M.L. Nehdi, M.A. Saleem, M.J. Munir, Feasibility of Using Waste Glass Sludge in Production of Ecofriendly Clay Bricks, *J. Mater. Civ. Eng.* 29 (2017) 04017056. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001928](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001928).
- [84] V.A. Leshina, A.L. Pivnev, Ceramic Wall Materials Using Glass Waste, *Glass and Ceramics*. 59 (2002) 356–358. <https://doi.org/10.1023/A:1022090814669>.
- [85] L. Mao, Y. Wu, W. Zhang, Q. Huang, The reuse of waste glass for enhancement of heavy metals immobilization during the introduction of galvanized sludge in brick manufacturing, *Journal of Environmental Management*. 231 (2019) 780–787. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.120>.
- [86] P. Turgut, Limestone dust and glass powder wastes as new brick material, *Mater Struct.* 41 (2008) 805–813. <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9284-3>.
- [87] Y. Pontikes, L. Esposito, A. Tucci, G.N. Angelopoulos, Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture, *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) 1657–1663. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.068>.
- [88] Z. Yao, T.-C. Ling, P.K. Sarker, W. Su, J. Liu, W. Wu, J. Tang, Recycling difficult-to-treat e-waste cathode-ray-tube glass as construction and building materials: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 81 (2018) 595–604. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.027>.
- [89] K.-L. Lin, L.-S. Huang, J.-L. Shie, C.-J. Cheng, C.-H. Lee, T.-C. Chang, Elucidating the effects of solar panel waste glass substitution on the physical and mechanical characteristics of clay bricks, *Environmental Technology*. 34 (2013) 15–24. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.679693>.
- [90] N. Phonphuak, S. Kanyakam, P. Chindapasirt, Utilization of waste glass to enhance physical–mechanical properties of fired clay brick, *Journal of Cleaner Production*. 112 (2016) 3057–3062. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.084>.
- [91] M. Aineto, A. Acosta, I. Iglesias, The role of a coal gasification fly ash as clay additive in building ceramic, *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (2006) 3783–3787. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.01.011>.
- [92] G. Cultrone, E. Sebastián, Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks, *Construction and Building Materials*. 23 (2009) 1178–1184. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.07.001>.
- [93] M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, I. Venturi, Orimulsion fly ash in clay bricks—part 2: technological behaviour of clay/ash mixtures, *Journal of the European Ceramic Society*. 22 (2002) 1737–1747. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00494-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00494-0).



- [94] D. Eliche-Quesada, J.A. Sandalio-Pérez, S. Martínez-Martínez, L. Pérez-Villarejo, P.J. Sánchez-Soto, Investigation of use of coal fly ash in eco-friendly construction materials: fired clay bricks and silica-calcareous non fired bricks, *Ceramics International*. 44 (2018) 4400–4412. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.039>.
- [95] C. Fernández-Pereira, J.A. de la Casa, A. Gómez-Barea, F. Arroyo, C. Leiva, Y. Luna, Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing, *Fuel*. 90 (2011) 220–232. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.057>.
- [96] J.N.F. Holanda, 5 - The properties and durability of clay fly ash-based fired masonry bricks, in: F. Pacheco-Torgal, P.B. Lourenço, J.A. Labrincha, S. Kumar, P. Chindapasirt (Eds.), *Eco-Efficient Masonry Bricks and Blocks*, Woodhead Publishing, Oxford, 2015: pp. 85–101. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-305-8.00005-X>.
- [97] Z. Haiying, Z. Youcai, Q. Jingyu, Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in ceramic brick: Product characterization and environmental toxicity, *Waste Management*. 31 (2011) 331–341. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.017>.
- [98] A. Olgun, Y. Erdogan, Y. Ayhan, B. Zeybek, Development of ceramic tiles from coal fly ash and tincal ore waste, *Ceramics International*. 31 (2005) 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.04.007>.
- [99] A.J.M. Araújo, A.R.O. Sousa, D.A. Macedo, R.P.S. Dutra, L.F.A. Campos, Effects of granite waste addition on the technological properties of industrial silicate based-ceramics, *Mater. Res. Express*. 6 (2020) 125205. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab62e8>.
- [100] W. Acchar, F.A. Vieira, A.M. Segadães, Using ornamental stone cutting rejects as raw materials for red clay ceramic products: Properties and microstructure development, *Materials Science and Engineering: A*. 435–436 (2006) 606–610. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.091>.
- [101] H. He, Q. Yue, Y. Qi, B. Gao, Y. Zhao, H. Yu, J. Li, Q. Li, Y. Wang, The effect of incorporation of red mud on the properties of clay ceramic bodies, *Applied Clay Science*. 70 (2012) 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.022>.
- [102] L. Pérez-Villarejo, F.A. Corpas-Iglesias, S. Martínez-Martínez, R. Artiaga, J. Pascual-Cosp, Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry, *Construction and Building Materials*. 35 (2012) 656–665. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.133>.
- [103] V.M. Sglavo, R. Campostrini, S. Maurina, G. Carturan, M. Monagheddu, G. Budroni, G. Cocco, Bauxite ‘red mud’ in the ceramic industry. Part 1: thermal behaviour, *Journal of the European Ceramic Society*. 20 (2000) 235–244. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00088-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00088-6).
- [104] V.M. Sglavo, S. Maurina, A. Conci, A. Salviati, G. Carturan, G. Cocco, Bauxite ‘red mud’ in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 20 (2000) 245–252. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00156-9).
- [105] J. Somlai, V. Jobbágy, J. Kovács, S. Tarján, T. Kovács, Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive, *Journal of Hazardous Materials*. 150 (2008) 541–545. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.004>.
- [106] Y. Pontikes, P. Nikolopoulos, G.N. Angelopoulos, Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) 1645–1649. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.067>.

- [107] M.R. Little, V. Adell, A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman, Production of novel ceramic materials from coal fly ash and metal finishing wastes, *Resources, Conservation and Recycling*. 52 (2008) 1329–1335. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.07.017>.
- [108] M.A. Sukharnikova, E.S. Pikalov, O.G. Selivanov, É.P. Sysoev, V.Yu. Chukhlanov, Development of a Batch Composition for the Production of Construction Ceramic Based on Raw Material from Vladimir Oblast: Clays and Galvanic Sludge, *Glass Ceram.* 73 (2016) 100–102. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9834-7>.
- [109] J.A. Cusidó, L.V. Cremades, M. González, Gaseous emissions from ceramics manufactured with urban sewage sludge during firing processes, *Waste Management*. 23 (2003) 273–280. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00060-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00060-0).
- [110] R. Sokolar, L. Smetanova, Dry pressed ceramic tiles based on fly ash–clay body: Influence of fly ash granulometry and pentasodium triphosphate addition, *Ceramics International*. 36 (2010) 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.009>.
- [111] K. Koseoglu, M. Polat, H. Polat, Encapsulating fly ash and acidic process waste water in brick structure, *Journal of Hazardous Materials*. 176 (2010) 957–964. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.133>.
- [112] D.F. Lin, W.C. Chang, C. Yuan, H.L. Luo, Production and characterization of glazed tiles containing incinerated sewage sludge, *Waste Management*. 28 (2008) 502–508. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.01.018>.
- [113] D.-F. Lin, H.-L. Luo, H.-L. Luo, Y.-N. Sheen, Glazed Tiles Manufactured from Incinerated Sewage Sludge Ash and Clay, *Journal of the Air & Waste Management Association*. 55 (2005) 163–172. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464614>.
- [114] L. Asquini, E. Furlani, S. Bruckner, S. Maschio, Production and characterization of sintered ceramics from paper mill sludge and glass cullet, *Chemosphere*. 71 (2008) 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.037>.
- [115] L. Esposito, A. Salem, A. Tucci, A. Gualtieri, S.H. Jazayeri, The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles, *Ceramics International*. 31 (2005) 233–240.
- [116] E.D. Lynch, A.W. Allen, Nepheline Syenite-Talc Mixtures as a Flux in Low-Temperature Vitrified Bodies, *Journal of the American Ceramic Society*. 33 (1950) 117–130. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1950.tb12773.x>.
- [117] T.K. Mukhopadhyay, M. Das, S. Ghosh, S. Chakrabarti, S. Ghatak, Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay, *Ceramics International*. 29 (2003) 587–597. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00206-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00206-7).
- [118] R. Sokolář, M. Šveda, The Use of Zeolite as Fluxing Agent for Whitewares, *Procedia Engineering*. 151 (2016) 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.396>.
- [119] O. Gencel, M. Sutcu, E. Erdogmus, V. Koc, V.V. Cay, M.S. Gok, Properties of bricks with waste ferrochromium slag and zeolite, *Journal of Cleaner Production*. 59 (2013) 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.055>.
- [120] R. de' Gennaro, P. Cappelletti, G. Cerri, M. de' Gennaro, M. Dondi, G. Guarini, A. Langella, D. Naimo, Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, *Journal of the European Ceramic Society*. 23 (2003) 2237–2245. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00086-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00086-4).

- [121] A. Aras, H. Demirhan, Firing Behavior of Alkaline Earth Flux in Ceramic Bodies: The Effect of Magnesite on Firing Mineralogy and Physical Properties, *Key Engineering Materials*. 264–268 (2004) 1523–1526. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.1523>.
- [122] D. Njoya, F.S. Tadjuidje, E.J.A. Ndzana, A. Pountouonchi, N. Tessier-Doyen, G. Lecomte-Nana, Effect of flux content and heating rate on the microstructure and technological properties of Mayouom (Western-Cameroon) kaolinite clay based ceramics, *Journal of Asian Ceramic Societies*. 5 (2017) 422–426. <https://doi.org/10.1016/j.jascers.2017.09.004>.
- [123] A. Manni, A. Elhaddar, A. El Bouari, I.-E. El Amrani El Hassani, C. Sadik, Complete characterization of Berrechid clays (Morocco) and manufacturing of new ceramic using minimal amounts of feldspars: Economic implication, *Case Studies in Construction Materials*. 7 (2017) 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.07.001>.
- [124] Sokolář R., Vodová L., Sintering of feldspar rocks from czech quarries, *J. Ceram. Soc. Japan*. 123 (2015) 62–67. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.62>.
- [125] O. Turkmen, A. Kucuk, S. Akpınar, Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain, *Ceramics International*. 41 (2015) 5505–5512. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.126>.
- [126] D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, Fluxing action of illite and microcline in a triaxial porcelain body, *Journal of the European Ceramic Society*. 31 (2011) 1371–1376. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.025>.
- [127] M. Dondi, G. Guarini, S. Conte, C. Molinari, R. Soldati, C. Zanelli, Deposits, composition and technological behavior of fluxes for ceramic tiles, *Periodico Di Mineralogia*. 88 (2019). <https://doi.org/10.2451/2019PM861>.
- [128] M. Dondi, G. Guarini, I. Venturi, Assessing the fusibility of feldspatic fluxes for ceramic tiles by hot stage microscope, *Industrial Ceramics*. 21 (2001). [https://www.researchgate.net/publication/268803720\\_Assessing\\_the\\_fusibility\\_of\\_feldspatic\\_fluxes\\_f\\_or\\_ceramic\\_tiles\\_by\\_hot\\_stage\\_microscope](https://www.researchgate.net/publication/268803720_Assessing_the_fusibility_of_feldspatic_fluxes_f_or_ceramic_tiles_by_hot_stage_microscope) (accessed April 20, 2020).
- [129] C.J. McConville, W.E. Lee, Microstructural Development on Firing Illite and Smectite Clays Compared with that in Kaolinite, *Journal of the American Ceramic Society*. 88 (2005) 2267–2276. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00390.x>.
- [130] M. Knapek, J. Kušnír, T. Húlan, P. Minárik, Š. Csáki, F. Lukáč, P. Dobroň, F. Chmelík, Mechanical properties of illite-based ceramics with controlled porosity studied by modern in situ techniques, *Journal of the American Ceramic Society*. 103 (2020) 2780–2790. <https://doi.org/10.1111/jace.16940>.
- [131] A. Khalfaoui, S. Kacim, M. Hajjaji, Sintering mechanism and ceramic phases of an illitic–chloritic raw clay, *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (2006) 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.10.030>.
- [132] J. Ranogajec, M. Djuric, M. Radeka, P. Jovanic, Influence of particle size and furnace atmosphere on the sintering of powder for tiles production, *Ceram.-Silik*. 44 (2000) 71–77.
- [133] T. Tarvornpanich, G.P. Souza, W.E. Lee, Microstructural Evolution in Clay-Based Ceramics II: Ternary and Quaternary Mixtures of Clay, Flux, and Quartz Filler, *Journal of the American Ceramic Society*. 91 (2008) 2272–2280.

- [134] F. Jiang, Y. Li, L. Zhao, D. Cang, Novel ceramics prepared from inferior clay rich in CaO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Properties, crystalline phases evolution and densification process, *Applied Clay Science*. 143 (2017) 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.026>.
- [135] M. Kokunešoski, A. Šaponjić, V. Maksimović, M. Stanković, M. Pavlović, J. Pantić, J. Majstorović, Preparation and characterization of clay-based porous ceramics with boric acid as additive, *Ceramics International*. 40 (2014) 14191–14196. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.007>.
- [136] M. Kokunešoski, A. Šaponjić, M. Stanković, J. Majstorović, A. Egelja, S. Ilić, B. Matović, Effect of boric acid on the porosity of clay and diatomite monoliths, *Ceramics International*. 42 (2016) 6383–6390. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.034>.
- [137] S.U. Bayça, Effects of the addition of ulexite to the sintering behavior of a ceramic body, in: 2009.
- [138] Ö. Yildiz, The effect of heat treatment on colemanite processing: a ceramics application, *Powder Technology*. 142 (2004) 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.03.006>.
- [139] S. Akpınar, A. Evcin, Y. Ozdemir, Effect of calcined colemanite additions on properties of hard porcelain body, *Ceramics International*. 43 (2017) 8364–8371. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.178>.
- [140] S.A. Decterov, V. Swamy, I.-H. Jung, Thermodynamic modeling of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems, *IJMR*. 98 (2007) 987–994. <https://doi.org/10.3139/146.101555>.
- [141] S. Salem, A. Salem, Mechanisms of Momentum Transport in Viscous Flow Sintering, *Sintering Applications*. (2013). <https://doi.org/10.5772/53259>.
- [142] C.A. Jouenne, *Traité de céramique et matériaux minéraux*, Septima, Paris, 1984.
- [143] S.K. Das, K. Dana, Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies, *Thermochimica Acta*. 406 (2003) 199–206. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00257-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00257-0).
- [144] S. Ferrari, A.F. Gualtieri, The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics, *Applied Clay Science*. 32 (2006) 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.001>.
- [145] A. Salem, S.H. Jazayeri, E. Rastelli, G. Timellini, Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite, *Journal of Materials Processing Technology*. 209 (2009) 1240–1246. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.03.033>.



## Chapitre II : Matériaux et méthodes de caractérisation

II.1. Introduction .....	38
II.2. Matériaux.....	38
II.2.1. Matériaux de base de l'étude : deux mélanges argileux et un mélange de fabrication industriel.....	38
II.2.2. Additifs .....	39
II.2.3. Préparation des échantillons sous forme de plaquettes.....	40
II.3. Méthodes de caractérisation .....	41
II.3.1. Méthodes ex-situ.....	41
II.3.1.a. Composition chimique élémentaire : Fluorescence X .....	41
II.3.1.b. Composition chimique élémentaire : spectrométrie à émission optique couplée à l'ICP (ICP-OES) .....	42
II.3.1.c. Distribution granulométrique : Granulométrie laser .....	43
II.3.1.d. Propriétés mécaniques conventionnelles : flexion 3 points .....	43
II.3.1.e. Microscopie électronique à balayage couplée avec analyse dispersive en énergie des photons X : MEB-EDX .....	44
II.3.1.f. Microscopie électronique à transmission : MET et MET-EDX .....	45
II.3.1.g. Diffractomètre de rayons X : DRX.....	46
II.3.1.h. Densité à cru .....	47
II.3.1.i. Perte au feu .....	47
II.3.2. Méthodes in-situ .....	47
II.3.2.a. Analyses thermiques .....	47
II.3.2.b. Couplage ATG avec un spectromètre de masse .....	48
II.3.2.c. Couplage ATG et ATM : Taux de porosité .....	48
II.3.2.d. Analyse calorimétrique .....	48
II.3.2.e. Analyses thermomécaniques.....	49
II.3.2.f. Résonance acoustique.....	50
II.3.2.g. Microscopie électronique à balayage à haute température .....	51
II.4. Résultats de la caractérisation des mélanges argileux et des additifs à l'état de matières premières pulvérulentes .....	51
II.4.1. Caractérisation chimique et minéralogique .....	51
II.4.1.a. Mélanges argileux de base .....	51
II.4.1.b. Additifs .....	52
II.4.2. Propriétés physiques .....	54
II.4.2.a. Mélanges argileux de base .....	54
II.4.2.b. Additifs .....	55
II.4.3. Analyses thermiques.....	57
II.4.3.a. Mélanges argileux de base .....	57

II.4.3.b. Additifs ..... 58

II.5. Conclusions ..... 60

## II.1. Introduction

Ce chapitre présente, en première partie, les matières premières retenues dans ce projet en décrivant leur nature, leurs spécificités, ainsi que la technique utilisée pour la préparation des échantillons sous forme de plaquettes. Ensuite, les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des mélanges argileux et des additifs, à l'état de matières premières pulvérulentes, sont décrites de manière détaillée, ainsi que celles mises en œuvre pour évaluer le comportement des matériaux (*mélanges argileux* et *mélanges de fabrication*) et les évolutions de la microstructure au cours d'un cycle de cuisson. Enfin, les résultats de la caractérisation des mélanges argileux et des additifs à l'état de matières premières pulvérulentes y sont aussi traités.

Dans le cadre de ces travaux, certains termes tels que le mélange de fabrication et le mélange argileux sont définis au fur et à mesure de leur utilisation dans le corps du chapitre.

## II.2. Matériaux

### *II.2.1. Matériaux de base de l'étude : deux mélanges argileux et un mélange de fabrication industriel*

Deux mélanges argileux<sup>1</sup> naturels fournis par le partenaire industriel du projet (TERREAL), nommés *Shale* et *Fire clay*, ont été utilisés comme matières premières au cours de ces travaux de recherche. Connus pour leurs différences de comportement à la cuisson bien marquées et leurs compositions chimiques et minéralogiques assez simples, ces mélanges argileux sont utilisés chez TERREAL pour la fabrication de tuiles.

D'une part, le mélange argileux *Fire clay* est connu pour son caractère réfractaire par notre partenaire industriel. D'autre part, le mélange argileux *Shale* est considéré comme un limon de type illitique et est connu pour son caractère fondant. L'argile naturelle du mélange argileux *Shale* contenant ses propres inertes, il n'est ainsi pas nécessaire de procéder à d'autres ajouts d'inertes dans ce mélange au cours du procédé de fabrication. Ceci rend moins complexes les phénomènes d'interactions minéralogiques.

Le troisième mélange, nommé *MF LUD*, est un mélange de fabrication industriel composé de 80 % en masse du mélange argileux *Shale* et de 20 % en masse du mélange argileux *Fire clay*. Le mélange *Fire clay* permet de renforcer le caractère réfractaire du mélange *Shale* pour éviter que le mélange de fabrication *MF LUD* ne fonde à sa température de cuisson industrielle actuelle qui est de 1120°C. Ce mélange de fabrication est considéré par la suite comme mélange de fabrication de référence tout au long de ces travaux de thèse. La fabrication de tuiles est également l'application principale de ce mélange.

Les comportements lors d'un cycle de cuisson des deux mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et du mélange de fabrication de référence *MF LUD* ont été caractérisés et les résultats seront présentés dans le chapitre III.

---

<sup>1</sup> Mélange argileux : mélange de minéraux argileux et d'éléments inertes, directement prêt à être façonné



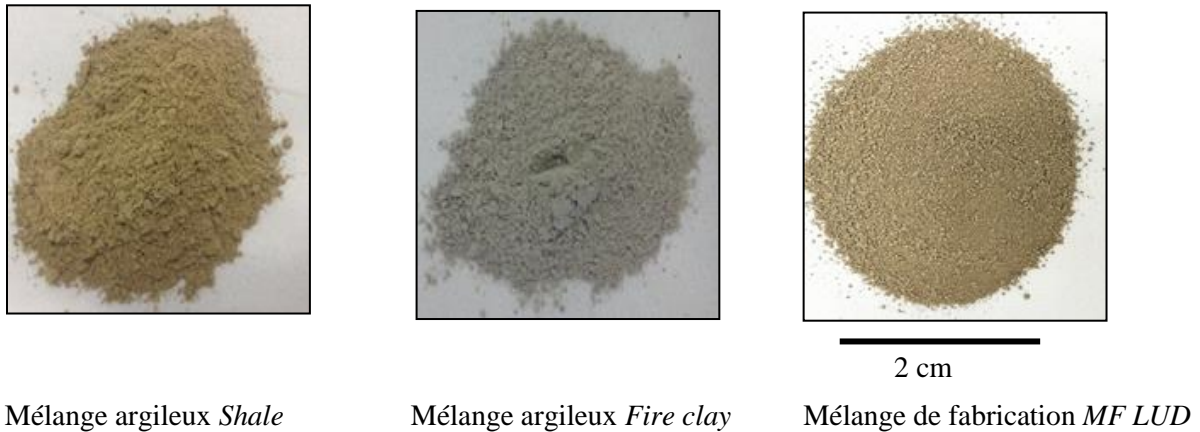


Figure II.2-1 : Apparence des mélanges argileux de l'étude

### II.2.2. Additifs

L'industrie de la céramique utilise des « fondants » de nature très variée. Trois additifs ont été retenus pour ces travaux. Ce choix a été fait suite à une étude bibliographique approfondie (cf. *Chapitre I, section I.2.2*), réalisée sur l'ensemble des additifs pouvant permettre un abaissement de la température de cuisson, par l'apparition précoce d'une phase visqueuse. À l'issue de l'étude bibliographique, une grille de sélection des potentiels fondants avait été établie sur la base d'une comparaison entre la nature des ressources. En particulier, un critère plus important était le choix de l'oxyde majoritaire dans la composition des additifs. Il a été démontré que les oxydes alcalins favorisent la diminution de la tension superficielle ainsi que la viscosité de la phase liquide créée. Ainsi, ce sont ces oxydes qui doivent être majoritaires car ils permettent à la fois une meilleure densification et de meilleures propriétés mécaniques.

Le premier additif est une *colémanite* commercialisée par l'entreprise GARROT CHAILLAC (France). Il s'agit d'un minéral formé de borate de calcium hydraté, donc riche en bore (environ 43 – 45 %mass.  $B_2O_3$ ). Un unique lot de 50 kg a été spécifiquement confectionné et utilisé pour garantir une homogénéité tout au long de l'étude.

Le second additif est un mélange argileux illitique industriel, nommé *CO Les Paleinnes*, fourni par TERREAL. Il est source d'alcalins (K et Na) et est utilisé par notre partenaire industriel comme additif dans certains de ses mélanges de fabrication.

Le troisième additif est une *poudre de verre* issue du recyclage et fournie par l'entreprise MALTA GLASS RECYCLING GLASS (France).

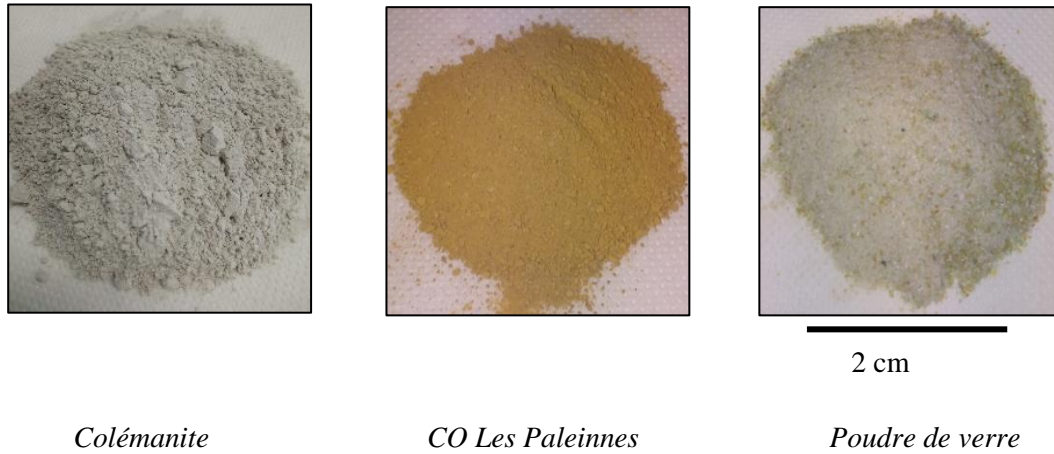


Figure II.2-2 : Apparence des additifs de l'étude

### II.2.3. Préparation des échantillons sous forme de plaquettes

L'étape de la préparation des échantillons sous forme de plaquettes permet d'obtenir des matériaux représentatifs des produits industriels car elle a été réalisée par des équipements à l'échelle industrielle du Centre de Recherche et de Développement (CRED) de TERREAL, suivant le protocole détaillé en Figure II.2-3. Les plaquettes obtenues seront utilisées pour les études sur la compréhension du comportement lors d'un premier cycle thermique et sur l'influence de l'ajout des additifs.

Le protocole de la préparation des éprouvettes comprend les différentes étapes suivantes. La première étape consiste à ajouter une quantité suffisante d'eau (voir Table II.2-1) pour obtenir une pâte semi-plastique avec un malaxeur, à vitesse progressivement croissante de 80 tr/min à 140 tr/min pendant 4 à 5 minutes, équipé d'un planétaire à fouet. Cette pâte est ensuite passée au laminoir à 1 mm afin de l'homogénéiser. Cette étape est suivie d'une macération d'une durée de 1 à 2 h. Ensuite, la pâte est réintroduite dans le malaxeur pour ajuster sa teneur en eau, puis repassée au laminoir à 1 mm. Enfin, l'étape de mise en forme par extrusion, avec une extrudeuse de la marque BONGIOANNI, est réalisée pour produire des plaquettes de  $175 \times 79 \times 13 \text{ mm}^3$ . La pression d'extrusion a été fixée à 7,5-8 bars en filière standard. Les plaquettes sont ensuite séchées selon un protocole spécifiquement établi comme montré en Figure II.2-3. À la fin du cycle de séchage, les éprouvettes sont conservées à  $75^\circ\text{C}$  dans une étuve pour éviter les reprises d'eau [1].

Table II.2-1 : Formulations et compositions des <sup>2</sup>mélanges de fabrication des plaquettes

Mélange argileux	Shale	Fire clay	MF LUD		MF LUD 20 CO		MF LUD 4 BO		MF LUD 7 VE	
Shale			80 %	6,4 kg	60 %	4,8 kg	76 %	6,08 kg	73 %	5,84 kg
Fire clay			20 %	1,6 kg	20 %	1,6 kg	20 %	1,6 kg	20 %	1,6 kg
<i>Additifs</i>										
CO Les Paleinnes					20 %	1,6 kg				
Colémanite							4 %	0,32 kg		
Poudre de verre									7 %	0,56 kg
Masse du mélange	8 kg	8 kg	8 kg		8 kg		8 kg		8 kg	
Masse d'eau	1,5 kg	1,45 kg	1,5 kg		1,3 kg		1,4 kg		1,3 kg	
Nombre de batchs	4	4	4		3		3		3	
	Laminage 1 mm deux fois : macération et préparation pâte									

<sup>2</sup> Mélange de fabrication : mélange complexe contenant des mélanges argileux et des additifs

La Table II.2-1 présente les formulations des mélanges considérés au cours de ces travaux. Il apparaît pour chaque incorporation pour les mélanges additivés, une diminution de la part du mélange argileux *Shale* considéré comme le fondant dans le mélange de fabrication de référence *MF LUD*.

Pour l'étude des mélanges additivés, un seul taux d'incorporation a été choisi (cf. Table II.2-1) en se basant sur les données de la littérature.

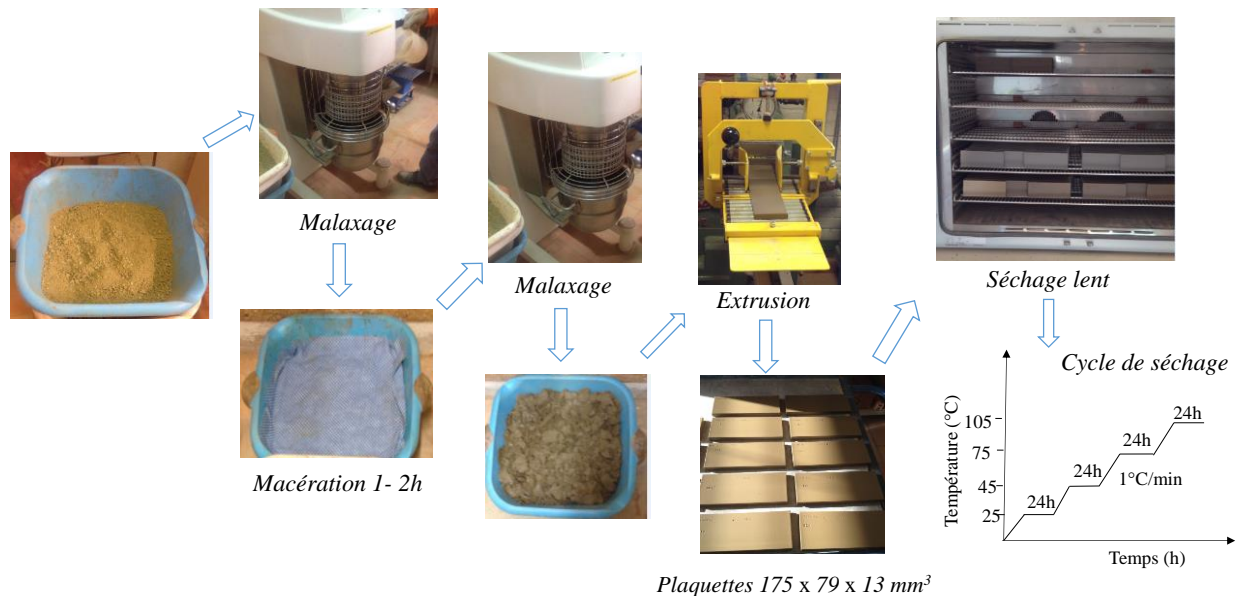


Figure II.2-3 : Procédé de mise en forme des mélanges au CRED de TERREAL

Compte tenu des objectifs de ce projet de recherche, il devient important de suivre l'évolution de la microstructure et du comportement au cours du premier cycle thermique à l'aide des techniques de caractérisation décrites dans la section II.3.

## II.3. Méthodes de caractérisation

### II.3.1. Méthodes ex-situ

#### II.3.1.a. Composition chimique élémentaire : fluorescence X

La composition chimique élémentaire des matières premières a été déterminée au moyen d'un spectromètre de fluorescence X (XRF) de marque Epsilon 3XL PAnalytical.

Le principe de l'analyse par fluorescence X repose sur une irradiation de l'échantillon par un rayonnement X [2]. La première étape consiste à une absorption du rayonnement X incident, ce qui conduit à une extraction d'électrons de couches proches du noyau. Le matériau va, par la suite, tendre à revenir à une stabilité due au processus de comblement des sites électroniques vacants par les électrons des couches supérieures. Ceci s'accompagne notamment d'une libération d'énergie sous forme de photons X, constituant ainsi le rayonnement de fluorescence X. Par la suite, le rayonnement de fluorescence X détecté à l'aide d'un compteur, a une valeur d'énergie constante pour un élément donné et est caractéristique pour chaque élément chimique. L'appareil utilisé dans cette étude permet d'analyser des éléments à partir du sodium dans la table périodique des éléments chimiques. Les échantillons peuvent soit être sous forme de poudre compressée (pastille), soit sous forme de perle de verre.

Cette technique permet une détermination semi-quantitative ou quantitative de la composition chimique élémentaire. Dans notre cas, les échantillons ont été préparés sous forme de perles de verre (Figure II.3-1), ce qui a ainsi permis de s'affranchir des contraintes liées à la taille des grains, au temps et à la pression de pastillage dans le cas de la poudre [3]. La réalisation d'une perle de verre se fait par un

mélange d'une masse de 2 g de matériau avec 10 g de fondant. Dans le cadre de ces travaux, le fondant utilisé est le tétraborate de lithium ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Le mélange est placé dans un creuset et mis dans un four à  $1100^\circ\text{C}$ . Le creuset est maintenu immobile jusqu'au commencement de la fusion de l'ensemble (matériau + fondant). Puis, il est remué pour homogénéiser et enlever les bulles d'air jusqu'à la fusion complète. Pour terminer, le liquide fondu est versé dans une coupelle de diamètre 4 cm.



Figure II.3-1 : Perles de verre pour mesures de fluorescence X

#### Conditions d'analyse :

La mesure, semi-quantitative, a été effectuée sous atmosphère d'hélium avec le module Omnian du logiciel PAnalytical. Il faut au préalable définir les paramètres de l'échantillon, la méthode de préparation, la liste des éléments à chercher et enfin les instructions de calcul.

La Table II.3-1 présente les conditions d'analyses pour la mesure des gammes des différents éléments détectables en fonction du filtre.

Table II.3-1 : Conditions d'analyses sur le spectromètre de fluorescence Epsilon 3XL

Nom condition	kV	Nom filtre	Gamme d'éléments	Milieu	Mode détecteur	Temps de mesure (s)
Omnian	50,0	Ag	Ni – Mo	Hélium	Normal	60
Omnian 1	50,0	Cu-500	Rh – Sb	Hélium	Normal	120
Omnian 2	20,0	Al-200	K – Cu	Hélium	Normal	60
Omnian 3	12,0	Al-50	S - Cr	Hélium	Haute résolution	180
Omnian 4	5,0	<none>	Na - Ca	Hélium	Haute résolution	180

#### *II.3.1.b. Composition chimique élémentaire : spectrométrie à émission optique couplée à l'ICP (ICP-OES)*

La composition chimique élémentaire de la colémanite a été déterminée au moyen du couplage du spectromètre à émission optique avec une technique analytique à plasma induit (ICP-OES) de la marque Horiba Jobin Yvon Ultima 2.

Cette technique utilise un spectromètre à émission optique pour détecter et quantifier la radiation émise par les atomes d'un échantillon, après qu'ils soient excités par un plasma induit d'argon à une température élevée (entre 6000 et 7000 K). À des températures aussi élevées, l'échantillon, mis en solution au préalable et vaporisé au cœur du plasma, subit une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Ainsi, les éléments présents dans l'échantillon sont identifiés en fonction des longueurs d'onde des rayons émis, caractéristiques de chaque atome, et de leurs intensités mesurées par un spectromètre. La concentration élémentaire est ensuite déterminée à partir d'une calibration externe [4].

#### Protocole de minéralisation :

La mise en solution s'est faite par digestion acide, assistée par bombe pour permettre la montée en température afin d'assurer la dissolution complète du solide. Un système fermé a été utilisé afin d'éviter la volatilisation de la silice.

L'attaque aux acides a été réalisée en mélangeant 1/3 d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>, en solution à 70 %), avec 1/3 d'acide chlorhydrique (HCl, en solution à 37 %) et 2/3 d'acide fluorhydrique (HF, en solution à 48 %). Le volume total d'acide était de 5 mL. Ensuite, une masse 38 mg a été dissoute dans le mélange d'acide dans un flacon de fluorocarbonate (téflon). La solution est portée à 220°C durant 24h. À la fin de la minéralisation, la solution obtenue est diluée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à obtenir un volume total de 50 mL.

Après l'analyse, la composition massique de l'échantillon peut être calculée pour chaque élément en appliquant la formule à l'équation (Eq II.3-1).

$$masse_{\text{élément}} = \frac{C_{\text{élément}} * V_{\text{sol}}}{masse_{\text{solide}}} * 100 \quad \text{Eq II.3-1}$$

où  $masse_{\text{élément}}$  est la quantité massique de chaque élément (en % mass),  $C_{\text{élément}}$  est la concentration de chaque élément présent dans la solution analysée (en mg/L),  $V_{\text{sol}}$  est le volume total de la solution (en L), et  $masse_{\text{solide}}$  est la masse initiale de produit utilisé pour la minéralisation (en mg).

#### *II.3.1.c. Distribution granulométrique : granulométrie laser*

La distribution granulométrique des matières premières a été évaluée au moyen d'un granulomètre laser Mastersizer 2000.

Le principe de cette technique consiste à disperser la poudre par ultrasons et à l'agiter avec un agitateur magnétique, puis cette suspension est transportée jusqu'à la cuve d'analyse où elle est traversée par un faisceau laser. Chaque particule diffuse la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille. La lumière diffusée est recueillie par un détecteur multi-éléments. Les petites particules diffusent la lumière à des angles élevés, alors que les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser incident. La mesure de l'angle et de l'intensité de la lumière diffusée par les particules permet ensuite de calculer la taille des particules en utilisant une procédure mathématique et un modèle optique. Le résultat est une distribution de particules en volume [5].

#### Conditions d'analyse :

La distribution de particules en volume a été déterminée en appliquant un flux d'air sur les échantillons, avec une pression de 3,5 bars afin d'assurer une bonne dispersion des particules.

#### *II.3.1.d. Propriétés mécaniques conventionnelles : flexion 3 points*

La technique de flexion 3 points a été utilisée afin d'évaluer les propriétés mécaniques conventionnelles des matériaux après cuisson. À cet effet, la contrainte à la rupture a été évaluée au moyen d'une machine électromécanique INSTRON-5800R munie d'un banc d'essai de flexion 3 points, avec une cellule de 500N et une vitesse de déplacement de traverse constante de 1mm/min. La technique de flexion 3 points consiste à placer une éprouvette, d'une dimension donnée, sur deux appuis inférieurs et d'y appliquer

une charge, via un appui central, jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Par la suite, la théorie de l'élasticité des poutres est appliquée en émettant comme hypothèse une homogénéité au sein de l'échantillon étudié et une rupture au droit de l'appui central. La contrainte maximale à la rupture en flexion ( $\sigma_{max}$ ) peut ainsi être déterminée en connaissant la charge à la rupture maximale ( $F_{max}$ ) suivant l'équation (Eq II.3-2)

$$\sigma_{max} = \frac{3 F_{max} L}{2 e^2 l} \quad \text{Eq II.3-2}$$

où  $L$  représente l'écart entre les appuis inférieurs,  $l$  et  $e$  la largeur et l'épaisseur moyenne de l'éprouvette, respectivement.

Conditions des essais :

Les essais ont été réalisés à la température ambiante sur des échantillons de dimension  $60 \times 30 \times 5 \text{ mm}^3$ . Avant les mesures, les échantillons sont cuits sous air à  $800 - 900 - 1000 - 1100 - 1120^\circ\text{C}$  dans un four électrique Controller C320 de marque NABERTHERM. Une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  a été appliquée lors de la cuisson, suivi d'un palier isotherme d'une heure à la température désirée. La vitesse de refroidissement a été de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La Table II.3-2 présente un résumé des conditions pour chaque essai de flexion.

Table II.3-2 : Conditions pour chaque essai de flexion 3 points

Cellule d'essai	500 N
Diamètre appui central	5 mm
Diamètre appuis inférieurs	5 mm
Écart entre les deux appuis inférieurs	40 mm
Vitesse de déplacement de la traverse	1 mm/min
Dimensions éprouvette	$60 \times 30 \times 5 \text{ mm}^3$
Nombre d'échantillons par condition	5

*II.3.1.e. Microscopie électronique à balayage couplée avec analyse dispersive en énergie des photons X : MEB-EDX*

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie et la microstructure d'un matériau. Le couplage de cette technique avec l'EDX permet d'obtenir la composition chimique du matériau au niveau de la surface de l'échantillon (profondeur d'analyse d'environ  $1 \mu\text{m}$ ). Le principe de cette technique repose sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant des interactions de ces électrons avec l'échantillon. Les électrons incidents qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent dans le matériau et provoquent des interactions dans un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents mais il est conventionnel d'indiquer que ce volume est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ . Dans ce volume, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par interactions multiples avec les atomes du matériau, générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires [2]. Le plus souvent, un microscope électronique à balayage (MEB) possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un

d'électrons rétrodiffusés et un de photons X, souvent de type EDX (Energy Dispersive Spectrometry) basé sur la mesure de l'énergie des photons X émis.

Un microscope électronique à balayage MEB ESEM FEG Philips, doté des 3 types de détecteurs mentionnés précédemment, a été l'équipement utilisé au cours de ces travaux de recherche. Ce MEB a notamment été utilisé pour observer à température ambiante la morphologie des matières premières et l'évolution de la microstructure sur des faciès de rupture des plaquettes rectangulaires testées en flexion 3 points.

### *II.3.1.f. Microscopie électronique à transmission : MET et MET-EDX*

La microscopie électronique à transmission (MET) a été utilisée pour obtenir des observations microstructurales et des analyses chimiques semi-quantitatives (MET-EDX) complémentaires, à fort grossissement, notamment concernant les phases résultant de la solidification des phases visqueuses après refroidissement, C'est ainsi que des observations post-mortem ont été effectuées sur un échantillon du mélange de fabrication de référence *MF LUD* ayant subi un cycle de cuisson à 1000°C.

Cette technique de microscopie repose sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection des électrons qui ont traversé l'échantillon. Ainsi, l'échantillon à analyser doit être suffisamment mince (environ 100 nm) pour être traversé par le faisceau d'électrons. Pour cela, la préparation des échantillons (lames minces) a été faite suivant un protocole qui va être présenté ci-après.

Lorsque le faisceau d'électrons incident traverse l'échantillon, il est divisé en un faisceau transmis et en un faisceau diffracté. Il est alors possible d'obtenir d'une part des images à fort grossissement et d'autre part des clichés de diffraction.

Le mode imagerie est fonction du faisceau sélectionné. En choisissant le faisceau transmis, on obtiendra une image dite en *champ clair* dans laquelle les parties sombres correspondent aux zones qui ont diffracté une importante partie des électrons incidents. Si le faisceau diffracté est sélectionné, l'image obtenue est dite en *champ sombre*, dans laquelle seules les zones possédant des plans cristallographiques en condition de diffraction sont claires [4,6]. Les clichés de diffraction permettent d'accéder à des informations complémentaires sur la structure cristallographique, l'orientation du cristal, etc.

Dans le cadre de ces observations, un microscope électronique à transmission JEOL 2010 a été utilisé, équipement dans lequel les électrons à haute énergie sont émis au moyen d'un filament LaB<sub>6</sub> et une tension d'accélération de 200 kV a été retenue.

Par ailleurs, le microscope utilisé permet une analyse chimique par EDX, soit ponctuelle, soit sous forme d'un profil établi suivant un segment de droite, ou encore sous forme des cartographies sur une surface rectangulaire. Ces informations peuvent être collectées soit en mode MET, soit en mode METB (microscopie électronique à balayage en transmission). Pour les analyses chimiques semi-quantitatives réalisées dans le cadre de ce travail, l'image a été formée point par point grâce à une collection d'événements individuels de diffusion, en phase avec le balayage de l'échantillon (mode METB).

#### Préparation de la lame mince :

La préparation de la lame mince a été réalisée sur un MEB équipé d'un dispositif de faisceau d'ions focalisé (FIB) de la marque Helios NanoLab 600i. Le MEB permet de visualiser toutes les étapes de la préparation et le FIB est une technique ciblée, qui permet d'effectuer une découpe avec une grande précision.

Le principe de la découpe est présenté à la Figure II.3-2 : Fabrication de la lame mince par FIB sur un faciès de rupture d'un échantillon du mélange MF LUD cuit à 1000°C. a) repérage de la zone à prélever, b) dépôt de couche protectrice de platine sur la zone, c) découpe de la lame, d) extraction de la lame découpée à l'aide d'un micromanipulateur, e) collage de la lame sur la grille MET, f) lame affinée.. La première étape consiste à repérer la zone à prélever. Une fois la zone de prélèvement repérée au MEB, un dépôt de couche protectrice de platine faisant que quelques centaines de nanomètre d'épaisseur est réalisé à l'aide d'un faisceau d'électron assisté par GIS (gaz injection system) avant d'effectuer un dépôt



aux ions. Puis, la zone est prélevée en creusant par un faisceau d'ions de part et d'autre aux abords du dépôt de platine. La lame découpée est extraite à l'aide d'un micromanipulateur pour être collée à une grille en cuivre qui sert de support pour les observations MET. La lame est par la suite amincie par faisceau d'ions jusqu'à une épaisseur inférieure à 100 nm.

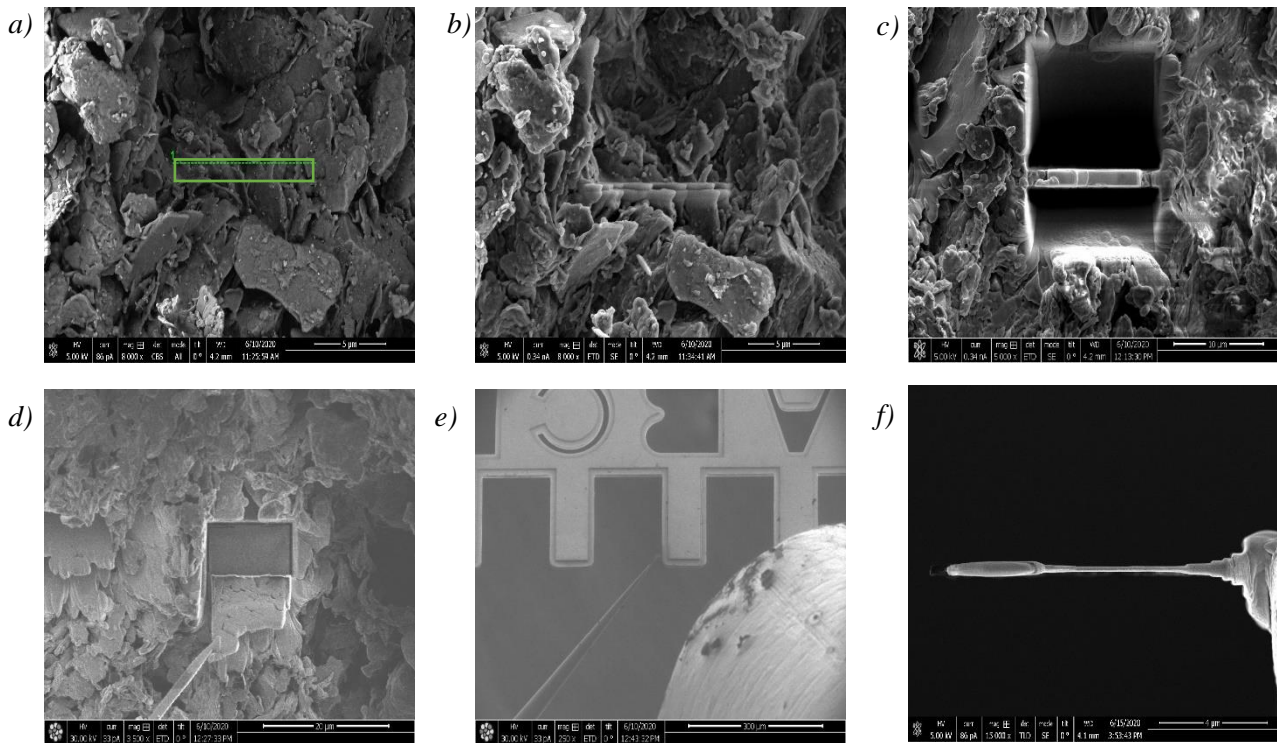


Figure II.3-2 : Fabrication de la lame mince par FIB sur un faciès de rupture d'un échantillon du mélange MF LUD cuit à 1000°C. a) repérage de la zone à prélever, b) dépôt de couche protectrice de platine sur la zone, c) découpe de la lame, d) extraction de la lame découpée à l'aide d'un micromanipulateur, e) collage de la lame sur la grille MET, f) lame affinée.

### II.3.1.g. Diffractomètre de rayons X : DRX

Les transformations minéralogiques des mélanges argileux *Shale*, *Fire clay*, *MF LUD*, ainsi que celles des mélanges additivés ont été suivies au moyen d'un diffractomètre de rayons X PanAlytical X'Pert Philips.

Cette technique a aussi permis de déterminer la composition minéralogique des matières premières. Le principe de la DRX est basé sur l'interaction entre le réseau cristallin du matériau étudié et les rayons X du faisceau incident, rendu possible par le fait que la longueur d'onde des rayons X est voisine des distances interatomiques. La configuration de Bragg-Brentano appelée configuration  $\theta$ - $2\theta$  a été utilisée durant ces travaux.

#### Conditions d'analyse :

Les rayons X sont émis par une anode en cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . L'appareil fonctionne sous une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. Le diffractomètre est équipé d'un filtre en nickel. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur la plage  $7 - 80^\circ$  en  $2\theta$ , avec un pas de  $0,067^\circ$  (en  $2\theta$ ) et



avec un pas de temps de 29,89 s. Les phases minéralogiques ont été identifiées à partir des bases de données JCPDS et COD du logiciel X'Pert HighScore.

En outre, dans le cadre de ces travaux de recherche, une attention particulière a été portée sur les transformations physico-chimiques se produisant après la déshydroxylation. Pour cela, les échantillons passés en DRX à température ambiante, pour l'étude de l'évolution des phases, sont ceux utilisés lors des essais mécaniques de flexion 3 points. Les échantillons ont été, au préalable, cassés et broyés afin d'obtenir une poudre homogène. Cette poudre a été, par la suite, utilisée pour l'identification des phases cristallines à la DRX.

#### *II.3.1.h. Densité apparente à cru*

La densité apparente à cru est le rapport entre la masse de l'échantillon et son volume. Elle a été mesurée sur des échantillons rectangulaires, sous forme de monolithes. Elle est donnée par l'équation (Eq II.3-3) :

$$d_0(g/cm^3) = \frac{masse}{longueur \times largeur \times hauteur} \quad Eq II.3-3$$

Afin de s'assurer que la densité à cru ( $d_0$ ) déterminée est bien représentative du matériau, une estimation a été effectuée sur 5 échantillons.

#### *II.3.1.i. Perte au feu*

La perte au feu a été déterminée en mesurant la différence entre la masse initiale de l'échantillon et celle mesurée après une cuisson. Pour ce faire, un creuset en quartz contenant une masse comprise entre 3 et 5 g a été placé dans un four électrique Controller C320 de marque NABERTHERM, puis chauffé à 10°C/min jusqu'à 550°C, 600°C et 1000°C pour la poudre de verre recyclé, la colémanite et les mélanges argileux respectivement. Un palier de 2h a été appliqué. Par la suite, le creuset a été refroidi dans le four jusqu'à 50°C, puis placé dans un dessiccateur afin d'éviter une reprise d'eau.

La perte au feu (P.F) a été obtenue suivant la formule à l'équation (Eq II.3-4):

$$P.F (\%) = \frac{masse_{\text{échantillon sec}} - masse_{\text{échantillon cuit}}}{masse_{\text{échantillon sec}}} \times 100 \quad Eq II.3-4$$

### *II.3.2. Méthodes in-situ*

#### *II.3.2.a. Analyses thermiques*

L'étude des transformations minéralogiques au cours de la cuisson, donnant lieu à un suivi du comportement thermique, a été effectuée au moyen d'un montage ATG – ATD. L'équipement utilisé lors de ces analyses est un ATG – ATD LabSys de la marque SETARAM.

Généralement, l'analyse thermogravimétrique (ATG) met en évidence les variations de masse d'un échantillon sous un régime de température et sous une atmosphère contrôlée. Le changement de masse peut être positif (gain) ou négatif (perte). Il est, dans tous les cas, associé à un phénomène thermique qui peut être endothermique ou exothermique. L'aspect thermique peut être suivi par l'analyse thermique différentielle (ATD). Le principe de l'ATD consiste à mesurer les différences de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon et un corps de référence [7]. Généralement, deux thermocouples sont placés dans les creusets sont utilisés pour déterminer cette différence de température.

#### Conditions d'analyse :

##### Sous forme de monolithes

Les courbes ATG-ATD ont été enregistrées au cours de la première montée en température de 30°C à 1120°C sous air (débit d'air = 3 L/h). Une vitesse de chauffe de 5°C/min a été appliquée au cours des

analyses thermiques. Pour chaque analyse, un creuset en platine, vide, est considéré comme référence et un autre creuset contenant l'échantillon dont la masse est comprise entre 100 et 200 mg ont été utilisés.

À l'état de matières premières, sous forme de poudres

Les courbes ATG-ATD ont été enregistrées au cours de la première montée en température sous air (débit 3L/h), en respectant la température de cuisson industrielle des mélanges argileux et des additifs (980°C, 1120°C pour les mélanges argileux *Shale* et *Fire clay* respectivement, 1120°C pour le mélange *CO Les Paleinnes* et 700°C pour la *colémanite* et la *poudre de verre recyclé*). Une vitesse de chauffe de 5°C/min a été appliquée au cours des analyses. Les échantillons utilisés étaient sous forme de poudre et ont une masse comprise entre 20 et 30 mg.

*II.3.2.b. Couplage ATG avec un spectromètre de masse*

En complément, les gaz émis lors de l'analyse ATG tels que CO<sub>2</sub>, CO, et H<sub>2</sub>O ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de masse (couplage ATG-MS). Son principe réside dans la séparation et la caractérisation (quantitative ou qualitative) d'ions formés. Chaque ion formé est caractérisé par son rapport masse/charge [8]. Par contre, ce couplage ATG-MS permet seulement l'analyse qualitative. Les équipements utilisés sont un ATG LabSys de la marque SETARAM couplé à un spectromètre de masse Omnistar de Pfeiffer Vacuum. Les échantillons ont été façonnés à la taille du creuset en alumine de 440 µL. Les essais ont été réalisés avec des monolithes de forme cylindrique de masse comprise entre 400 et 600 mg.

Un cycle thermique de 30°C à 1120°C a été appliqué. La vitesse de chauffe de 10°C/min a été choisie afin de pouvoir détecter les gaz dégagés. Les analyses ont été réalisées sous azote (débit 3L/h).

*II.3.2.c. Couplage ATG et ATM : Taux de porosité*

Le suivi de l'évolution du taux de porosité au cours de la première chauffe a été effectué au moyen du couplage des analyses ATG et ATM. Ainsi, le taux de porosité est obtenu en utilisant la formule à l'équation (Eq II.3-5).

$$\varepsilon_T = 1 - \frac{\rho_T}{\rho_{th}} \quad \text{Eq II.3-5}$$

Avec  $\varepsilon_T$ ,  $\rho_T$  et  $\rho_{th}$  le taux de porosité, la masse volumique apparente à la température T et la masse volumique théorique respectivement.

$$\text{Où} \quad \rho_T = \frac{m_T}{V_T} = \frac{m_0 - \Delta m}{V_0 - \Delta V} = \frac{m_0(1 - \frac{\Delta m}{m_0})}{V_0(1 - \frac{\Delta V}{V_0})} \quad \text{Eq II.3-6}$$

$$\text{Ainsi} \quad \rho_T = \frac{m_0(1 - \text{perte de masse})}{\pi R_0^2 h_0 (1 - \text{déformation})^3} \quad \text{Eq II.3-7}$$

Avec  $R_0$  et  $h_0$  le rayon et la hauteur de l'échantillon cylindrique utilisé pour les analyses thermomécaniques (ATM).

La masse volumique théorique, déterminée à l'aide d'un pycnomètre ACCUPYC II 1340 Micromeritics, est la masse volumique vraie des échantillons après une cuisson à 1120°C.

*II.3.2.d. Analyse calorimétrique*

La mesure de la capacité calorifique massique ( $C_p$ ) a été réalisée au moyen d'une calorimétrie différentielle à modulation sinusoïdale de température - DSC modulée Q200 de chez TA Instrument.

Cette mesure a été faite dans l'objectif d'évaluer la quantité de chaleur que peut absorber l'échantillon en fonction de la nature de l'additif et des mécanismes qui ont eu lieu. Par conséquent, la mesure de ce paramètre ( $C_p$ ) doit exclure l'énergie absorbée ou libérée associée aux événements thermiques, occasionnant une perte de masse, qui ont eu lieu au cours de la cuisson. En effet, les événements thermiques, donnant lieu à une variation de masse comme la déshydratation, la déshydroxylation, etc., constituent des sources d'erreur dans la détermination de la capacité calorifique massique.

Le principe de cette technique, MDSC, repose sur la mesure de la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et un corps de référence (généralement un creuset vide) en fonction d'une modulation sinusoïdale de la température autour d'une valeur linéaire constante (isotherme), selon une période et amplitude de modulation données [4,9]. Cela permet de découpler le flux de chaleur total obtenu comme en DSC classique en une composante inversible liée à un changement de capacité thermique et une composante non inversible lié à la cinétique de l'événement thermique.

#### Conditions d'analyse :

Les échantillons utilisés pour ces analyses sont de forme cylindrique de 2 mm de hauteur et de 4 mm de diamètre.

Avant les mesures, les échantillons ont été cuits sous air à 200 – 620 – 800°C dans un four électrique Controller C320 de marque NABERTHERM. Ces échantillons ont été placés, par la suite, dans un creuset en alumine. Un cycle thermique de 25 à 390°C a été appliqué. Un palier isotherme de 30 minutes à 25, 100, 200, 300 et 390°C avec une amplitude de  $\pm 1^\circ\text{C}$  sur une période de 100 secondes. Les analyses ont été réalisées sous une atmosphère contrôlée, sous azote dans le cas présent (débit 50 mL/min), et à pression constante.

#### *II.3.2.e. Analyses thermomécaniques*

L'analyse thermomécanique (ATM) a été utilisée afin d'évaluer les variations dimensionnelles (déformations) du matériau au cours de la cuisson (en fonction de la température et/ou du temps) en relation avec les changements se produisant sur les analyses ATG – ATD. Ces variations dimensionnelles se présentent sous forme de dilatation ou de retrait. En effet, les transformations structurales liées à des réactions physiques et chimiques sont généralement accompagnées par des changements volumiques, très souvent des retraits pour les mélanges argileux.

#### Conditions d'analyse :

Les analyses thermomécaniques ont été réalisées au moyen d'un TMA Setsys 16/18 de la marque SETARAM. Les échantillons sous la forme cylindrique de 13 mm de hauteur et 5 mm de diamètre en moyenne ont été utilisés. Ces échantillons ont été placés, par la suite, dans un creuset en alumine. Une charge de 10 g a été appliquée à l'aide d'un palpeur. Le cycle thermique de 30 – 1120 – 30°C a été appliqué et les analyses ont été réalisées sous air. La vitesse de chauffe a été fixée à 5°C/min et celle de refroidissement à 3°C/min.

En outre, les mesures de dilatométrie (déformations) rendent accessibles les paramètres de densification permettant d'identifier les mécanismes à chaque étape du frittage. Dès lors, les résultats d'ATM ont aussi été utilisés afin de modéliser le frittage au chapitre IV.

Dans le cadre de l'étude cinétique du frittage (Chap. IV), les mesures de déformations ont été réalisées en condition isotherme, aussi bien qu'en condition non-isotherme. En condition non-isotherme, quatre vitesses de chauffe ont été appliquées qui sont 2 – 5 – 8 – 10°C/min pour une meilleure précision dans l'identification des paramètres cinétiques. En condition isotherme, des paliers de 20h à 5 températures de 900 – 950 – 1000 – 1050 – 1100°C ont été réalisés.

### II.3.2.f. Résonance acoustique

Les propriétés mécaniques ont été mesurées sur des monolithes de forme rectangulaire (dimension  $60 \times 30 \times 5 \text{ mm}^3$ ) par excitation de vibrations par impulsion, au moyen d'un analyseur de résonance RFDA HT650 de la marque IMCE. Ce dispositif est utilisé pour suivre en continu l'évolution des propriétés élastiques des mélanges argileux afin de compléter les informations sur le comportement thermomécanique au cours de la cuisson. La technique consiste à imposer une excitation vibratoire à l'aide d'un marteau à une éprouvette montée en flexion, puis de récupérer son signal temporel de résonance avec un microphone (Figure II.3-3).

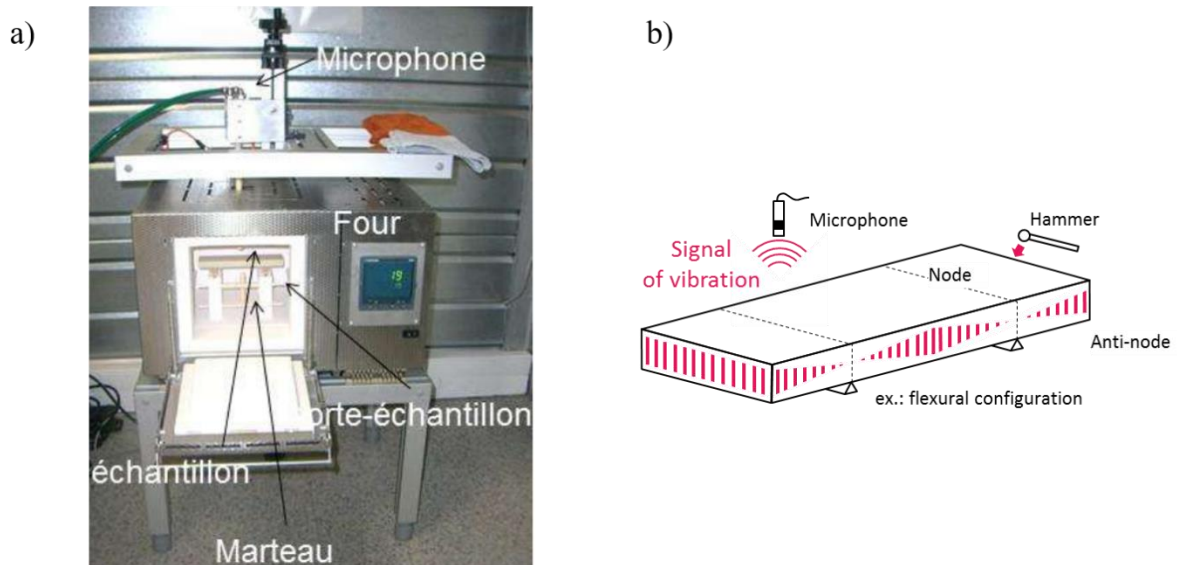


Figure II.3-3 : Montage RFDA HT650 (IMCE) (a) et représentation de l'analyse vibratoire en mode flexion (b)

L'éprouvette vibre, ainsi, à sa fréquence fondamentale de résonance. Le microphone utilisé, au cours de cette analyse, dispose d'une sensibilité allant de 20 Hz à 50 kHz. Le module d'élasticité (module de Young :  $E$ ) a été obtenu en connaissant les dimensions de l'éprouvette ( $L$  : longueur,  $l$  : largeur, et  $e$  : épaisseur), sa masse ( $m$ ), et sa fréquence fondamentale de résonance ( $f_f$ ) (Eq. II.3-8). Cette dernière est déterminée par une transformation de Fourier du signal de résonance enregistré.

$$E = 0,9645 \left( \frac{m \cdot f_f^2}{e} \right) \cdot \left( \frac{L}{l^3} \right) \cdot c_T \quad \text{Eq II.3-8}$$

avec  $c_T$ , un coefficient de correction, qui est un ajustement empirique donné par le constructeur.

Cette technique permet aussi d'obtenir l'amortissement du signal acoustique. En effet, la variation de cette grandeur peut mettre en évidence, en complément avec d'autres techniques expérimentales, des changements sur la microstructure [10]. Ainsi, l'amortissement du signal acoustique a été obtenu à partir de l'énergie dissipée (Eq II.3-9). En effet, l'amortissement du signal permet de quantifier le frottement interne de l'échantillon.

$$\text{Amortissement} = \frac{\text{Energie dissipée}}{\text{Energie totale}} \quad \text{Eq II.3-9}$$

#### Conditions d'analyse :

Les essais ont été réalisés en appliquant un cycle thermique de 20°C à 1050°C (niveau de température limite du four de l'équipement) sous air (rampe à la chauffe : 5°C/min, plateau isotherme d'une heure à

1050°C, rampe refroidissement 3°C/min), tout en respectant la norme standard ASTM-E1876-01. Le module de Young a été enregistré au cours de l'ensemble du cycle thermique, alors que l'évolution de l'amortissement n'a pu être enregistrée qu'à la chauffe.

### II.3.2.g. Microscopie électronique à balayage à haute température

Le MEB ESEM FEG Philips présenté en section II.2.1.e est équipé d'une platine chauffante (pouvant atteindre 1500°C), permettant ainsi un suivi in-situ de l'évolution des phases au cours de la chauffe. Un suivi des transformations a été effectué sur un monolithe du mélange argileux MF-LUD, prétraité à 800°C. Les images ont été enregistrées au cours d'un cycle thermique de 30 à 880°C. Une vitesse de chauffe de 10°C/min, de même qu'un palier isotherme d'une heure ont été appliqués.

## II.4. Résultats de la caractérisation des mélanges argileux et des additifs à l'état de matières premières pulvérulentes

### II.4.1. Caractérisation chimique et minéralogique

Dans l'objectif de mieux comprendre le rôle distinctif des matières premières utilisées au cours de ces travaux, il a été nécessaire de déterminer leurs compositions chimiques et minéralogiques. Les résultats de ces analyses chimiques et minéralogiques sont présentés dans la Table II.4-1, la Table II.4-2, la Figure II.4-1 et la Figure II.4-2 respectivement.

#### II.4.1.a. Mélanges argileux de base

Les deux mélanges argileux *Shale* et *Fire clay* ont la particularité d'être constitués par les espèces minéralogiques (minéraux argileux) les plus courantes. En effet, les diffractogrammes des rayons X des deux mélanges argileux ont permis d'identifier la kaolinite ( $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , Réf. JCPDS : 01-075-0938), la muscovite ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , Réf. JCPDS : 01-071-1049) et du quartz ( $\text{SiO}_2$ , Réf. JCPDS : 01-083-0539) comme composants principaux (Figure II.4-1).

La Table II.4-1 présente les compositions chimiques des mélanges argileux obtenues par fluorescence X.

Les mélanges argileux sont majoritairement composés de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  des mélanges argileux *Shale* et *Fire clay* est de 3,8 et 3,4. Dans la littérature, ce rapport est supérieur celui classique des minéraux argileux (habituellement égal à 1). Ceci indique la présence non négligeable de silice libre dans les mélanges de fabrication et les deux mélanges argileux présentent des quantités de quartz assez similaires [11]. Par ailleurs, le mélange argileux *Fire clay* a une faible teneur en oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et en oxydes fondants ( $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{MgO}$ ) comparé au mélange argileux *Shale*. Une quantité élevée en oxyde de fer (9,2 %mass.) dans le mélange argileux *Shale* lui confère une couleur orangée après traitement thermique.

Les teneurs élevées en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$  sont le résultat de la présence de muscovite ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , Réf. JCPDS : 01-071-1049), de montmorillonite ( $\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ , Réf. JCPDS : 00-002-0037), et de chlorite ( $\text{Mg}_{9,17}\text{Fe}_{1,02}\text{Al}_{3,46}\text{Si}_{6,35}\text{O}_{36}$ , Réf. JCPDS : 96-901-0165) principalement dans le mélange argileux *Shale* identifiés par DRX.

Table II.4-1 : Compositions chimiques élémentaires normalisées obtenues par fluorescence X des mélanges argileux

	<i>Shale</i>	<i>Fire clay</i>
	Composition chimique (%mass)	Composition chimique (%mass)
$\text{SiO}_2$	67,7	71,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17,2	21,3
$\text{K}_2\text{O}$	3,2	2,9
$\text{Na}_2\text{O}$	---	---

	<i>Shale</i>	<i>Fire clay</i>
MgO	0,8	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,5	2,0
TiO <sub>2</sub>	1,2	1,5
MnO	0,1	---
CaO	---	---
SrO	---	---
SO <sub>3</sub>	---	0,2
Cl	---	---
P. F <sup>3</sup>	2,0	2,1

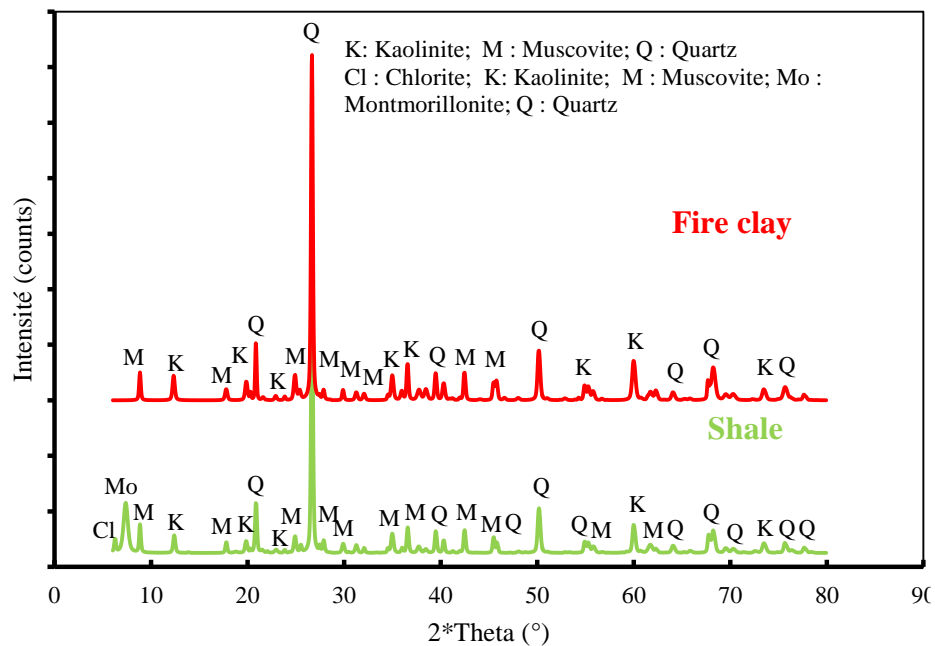


Figure II.4-1 : Diffractogrammes des mélanges argileux de base : Shale et Fire clay

#### II.4.1.b. Additifs

Le diffractogramme de rayons X de la colémanite commerciale (Figure II.4-2) montre que la composition minéralogique est essentiellement constituée de colémanite (Réf. JCPDS : 01 – 072 – 1264 : Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.5H<sub>2</sub>O), de calcite (Réf. JCPDS : 01 – 081 – 2027 : Ca(CO<sub>3</sub>)) et de boltonite (Réf. JCPDS : 01 – 087 – 2030 : Mg<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)). Ceci est bien en conformité avec l'analyse chimique élémentaire. Sa composition chimique déterminée par fluorescence X (Table II.4-2) reflète la composition minéralogique de la colémanite commerciale, qui est majoritairement composée de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CaO.

Le diffractogramme de rayons X du mélange argileux illitique choisi comme additif, nommé *CO Les Paleinnes*, (Figure II.4-2) a permis d'identifier les espèces minéralogiques suivantes : quartz (Réf. JCPDS : 01 – 083 – 0539 : SiO<sub>2</sub>), goéthite (Réf. JCPDS : 00 – 008 – 0097 : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O), illite (Réf. JCPDS : 00 – 026 – 0911 : (K,H<sub>3</sub>O)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), kaolinite (Réf. JCPDS : 00 – 001 – 0527 : Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) et feldspath orthose (Réf. JCPDS : 01 – 080 – 2107 : K(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)).

Les compositions chimiques élémentaires des additifs sont présentées dans la Table II.4-2.

<sup>3</sup> Perte au feu mesurée à 1000°C

Table II.4-2 : Compositions chimiques élémentaires normalisées des additifs obtenues par fluorescence X et ICP

	<i>CO Les Paleinnes</i>	<i>Poudre de verre</i>	<i>Colémanite</i>
	<i>Composition chimique (%mass)</i>	<i>Composition chimique (%mass)</i>	<i>Composition chimique<sup>4</sup> (%mass)</i>
SiO <sub>2</sub>	64,6	75,1	6,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,2	1,8	0,3
K <sub>2</sub> O	5,6	0,6	0,3
Na <sub>2</sub> O	---	9,8	---
MgO	1,1	0,7	4,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,1	0,5	0,6
TiO <sub>2</sub>	1,2	0,1	---
MnO	0,1	---	---
CaO	---	11,5	38,4
SrO	---	---	0,9
SO <sub>3</sub>	---	0,1	---
Cl	---	---	---
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	48,3
P.F	2,2 <sup>5</sup>	0,1 <sup>6</sup>	0,2 <sup>7</sup>

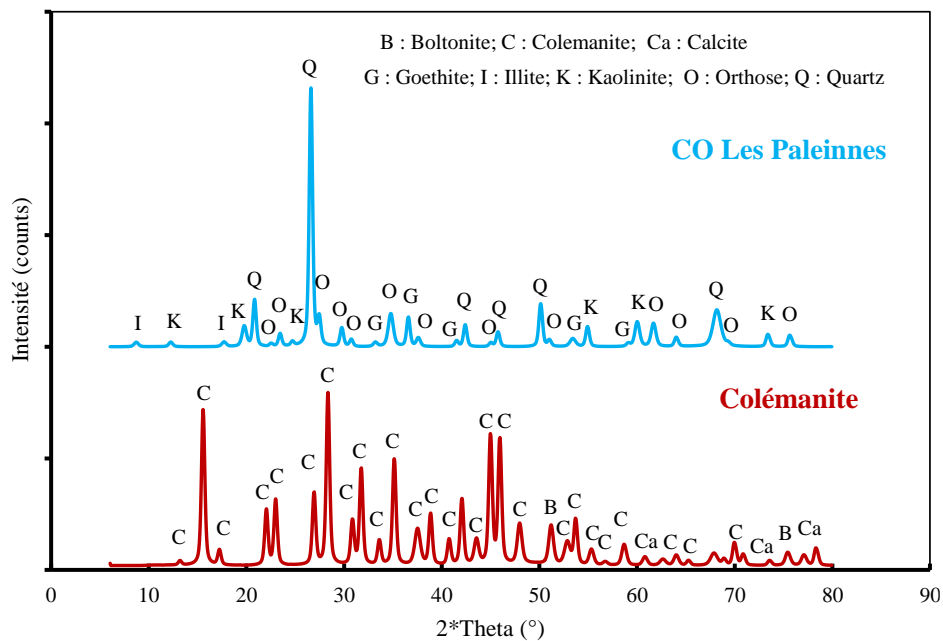


Figure II.4-2 : Diffractogrammes des additifs colémanite et CO Les Paleinnes

Un aspect important concernant la composition chimique des additifs choisis est la présence en grande quantité d'oxydes fondants K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et CaO, qui permettent la création précoce d'une

<sup>4</sup> Composition chimique obtenue par ICP

<sup>5</sup> Perte au feu mesurée à 1000°C

<sup>6</sup> Perte au feu mesurée à 550°C

<sup>7</sup> Perte au feu mesurée à 600°C

phase visqueuse pour diminuer la température de cuisson des produits finis. De plus, la composition en oxydes alcalins contrôle la viscosité du liquide créé.

#### II.4.2. Propriétés physiques

##### II.4.2.a. Mélanges argileux de base

La Figure II.4-3 présente des distributions granulométriques des particules des mélanges argileux *Fire clay* et *Shale*.

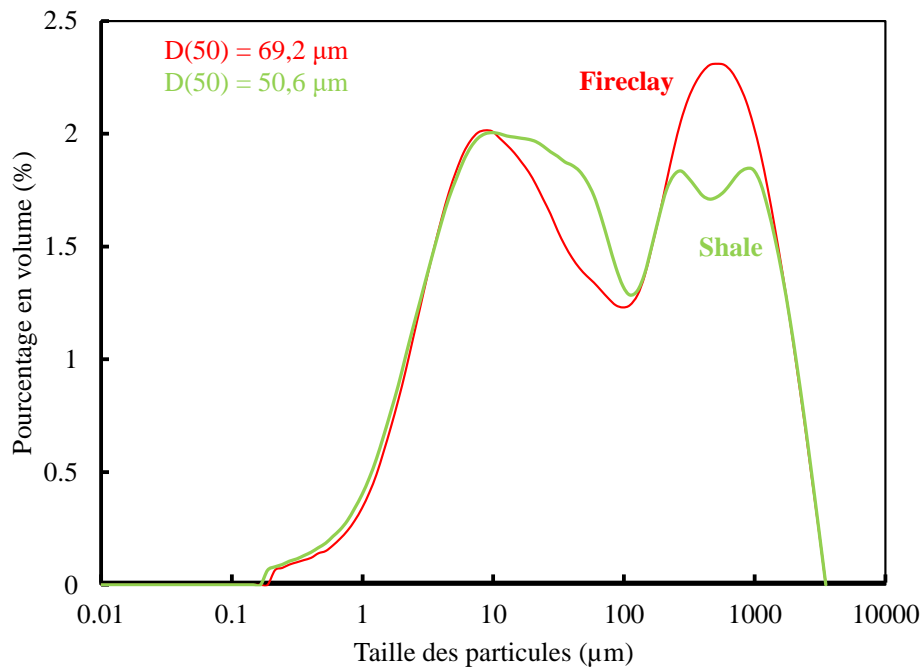


Figure II.4-3: Distributions granulométriques des mélanges argileux *Fire clay* et *Shale*.

D'une manière générale, les deux mélanges argileux sont caractérisés par une distribution multimodale. Les résultats sont détaillés dans la Table II.4-3.

Table II.4-3 : Distributions granulométriques des mélanges argileux *Shale* et *Fire clay* par granulométrie laser

Valeur cumulative (µm)	<i>Fire Clay</i>	<i>Shale</i>
D <sub>10</sub>	3,6	3,3
D <sub>50</sub>	69,2	50,6
D <sub>90</sub>	1130	1110
D [4,3]	357	329,5
D [3,2]	8,9	7,9



Il en découle que 50 % des particules des mélanges argileux *Shale* et *Fire clay* ont un diamètre inférieur à 50,6 et 69,2  $\mu\text{m}$  respectivement. Ceci est cohérent avec les observations réalisées au MEB (Figure II.4-4). Ces mélanges argileux sont constitués de différentes classes de particules. Certains aluminosilicates se présentent sous forme d'agrégats et d'autres sous forme de feuillets de tailles variées. Les morphologies de surface montrent des mélanges plutôt hétérogènes.

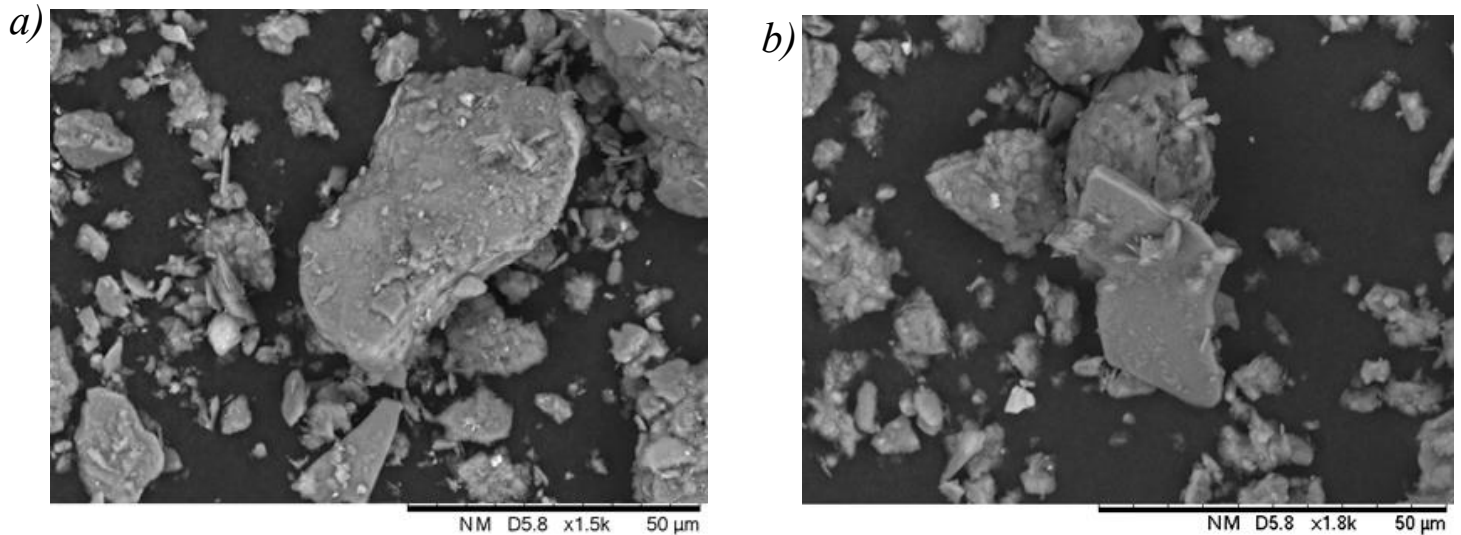


Figure II.4-4 : Images MEB des mélanges argileux a) *Shale* et b) *Fire Clay*

Le mélange argileux *Shale* présente plus de particules fines que le mélange argileux *Fire clay*. Les particules fines ont tendance à se fritter plus rapidement en formant des phases visqueuses. Cela pourrait conduire à un frittage à plus basse température pour le mélange argileux *Shale* comparé au mélange argileux *Fire Clay* [12–14]. Ce comportement sera vérifié dans le chapitre III.

#### II.4.2.b. Additifs

Les additifs sont caractérisés par une distribution multimodale (Figure II.4-5). Les résultats sont détaillés dans la Table II.4-4.

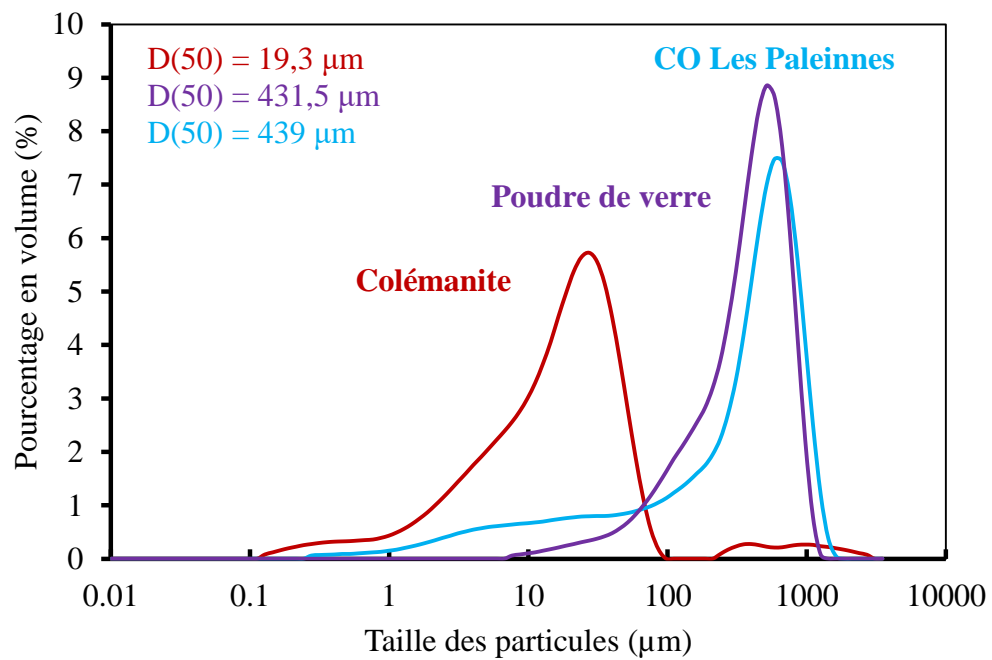


Figure II.4-5 : Distributions granulométriques des additifs

Table II.4-4 : Distributions granulométriques des additifs par granulométrie laser

Valeur cumulative (µm)	Colémanite	CO les Paleinnes	Poudre de verre
D <sub>10</sub>	2,7	12,8	106,5
D <sub>50</sub>	19,3	439	431,5
D <sub>90</sub>	53,4	937,5	811,5
D <sub>97</sub>	471	1170	983
D[4,3]	61,4	455	448
D[3,2]	4,6	21	203

La colémanite présente des particules de tailles plus petites ( $D_{50} = 19,3 \mu\text{m}$ ) que le mélange argileux illitique CO Les Paleinnes ( $D_{50} = 439 \mu\text{m}$ ) et la poudre de verre ( $D_{50} = 431,5 \mu\text{m}$ ). Les observations de morphologie de surface des additifs confortent la distribution granulométrique, dans la mesure où la morphologie apparaît constituer par différentes classes de taille de particules.

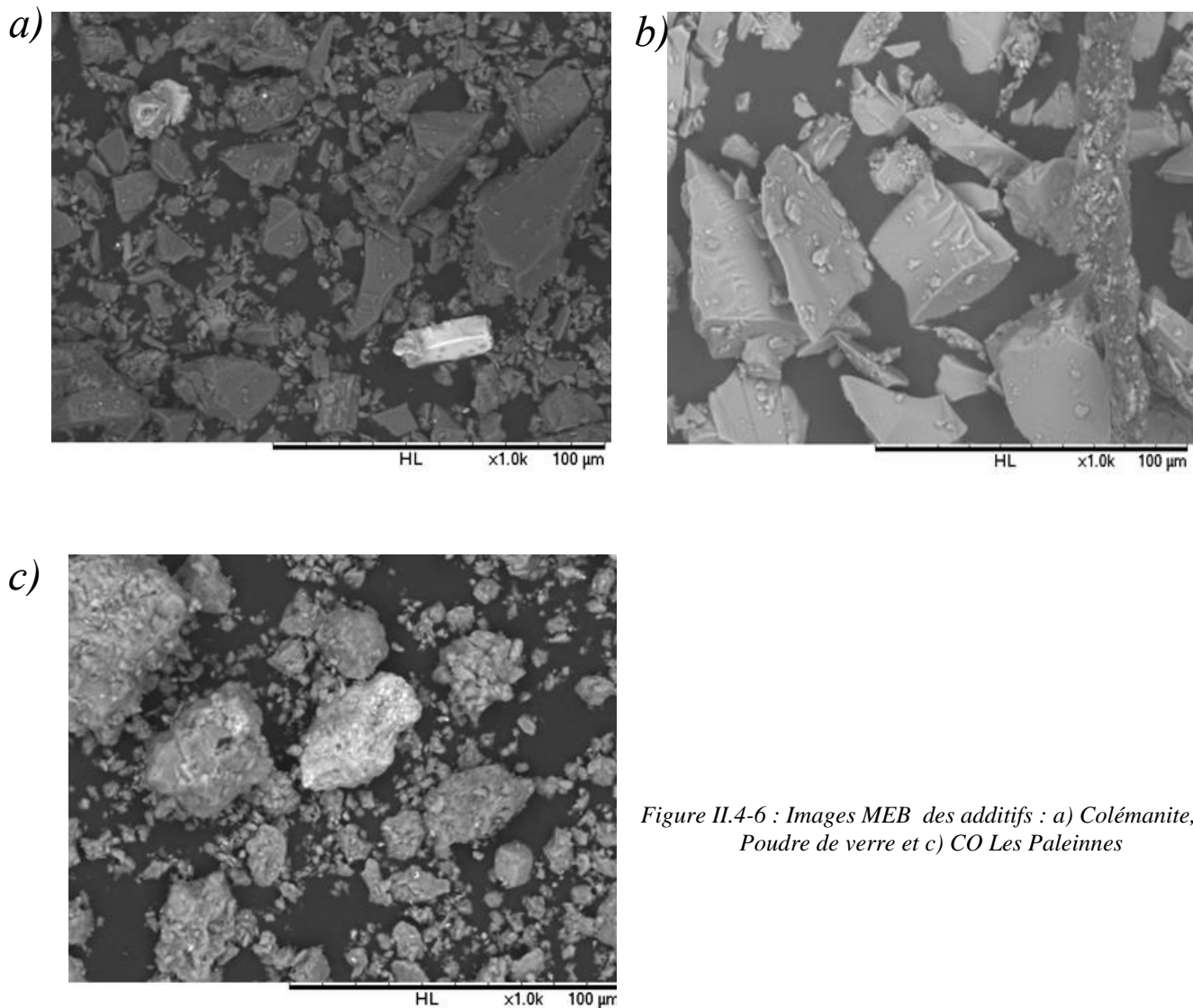


Figure II.4-6 : Images MEB des additifs : a) Colémanite, b) Poudre de verre et c) CO Les Paleinnes

Le mélange argileux illitique, *CO Les Paleinnes*, est constitué par des agrégats et de petites particules (Figure II.4-6-c), alors que la *poudre de verre recyclé* semble être majoritairement constituée par de grosses particules (Figure II.4-6-b). La colémanite commerciale (Figure II.4-6-a) est formée par des cristaux prismatiques allongés. L'analyse par EDX a montré la présence d'aluminosilicate de calcite, ainsi que la présence de certains autres éléments comme le magnésium, le strontium, etc.

Cependant, le travail de Chidiac et al. [15] a montré que la présence en grande quantité de particules fines peut favoriser un début de frittage à plus basse température. Par ailleurs, la présence de particules plus grossières peut provoquer une détérioration de la résistance mécanique. Sur la base de cette théorie, on peut en conclure que le mélange additivé contenant la *colémanite (MF LUD 4 BO)* pourrait conduire à un frittage à plus basse température. Ceci pourra être vérifié au chapitre V.

### II.4.3. Analyses thermiques

#### II.4.3.a. Mélanges argileux de base

La Figure II.4-7, représente les évolutions de perte de masse et de flux de chaleur pour les mélanges argileux *Fire clay* et *Shale* à l'état de matières premières, au cours de la première montée en température.

Le mélange argileux Shale subit une première perte de masse associée à un effet endothermique se produisant avant 100°C, probablement associée à un départ d'eau libre et d'eau hygroscopique. Ce phénomène se poursuit jusqu'à 300°C occasionnant une perte de masse de 1,7 % [16,17]. Ensuite, il se produit une deuxième perte de masse de 0,9 % entre 300°C et 450°C qui semble correspondre à une décomposition de matière organique [18]. En effet, la deuxième perte de masse est associée à un effet exothermique. Une troisième perte de masse importante de 3 % a été observée entre 450°C et 650°C, correspondant à un important pic endothermique. Ce pic correspond à un chevauchement de deux pics endothermiques. Le premier pic est partiellement attribué à la décomposition des groupements hydroxyles (OH) des minéraux argileux et le second à la transformation allotropique du quartz [19–21]. La dernière perte de masse entre 650°C et 980°C correspond sûrement à la décarbonatation qui se produit entre 650°C et 850°C (0,7 %), suivi du frittage avec une perte de masse négligeable de 0,1 % associée à un effet exothermique [20,22–25]. Le mélange argileux Shale présente une perte de masse totale de 6,3 %.

Le mélange argileux Fire clay, a un comportement assez similaire. En effet, le mélange argileux Fire clay subit une première perte de masse de 1% entre 150°C et 450°C associée à un effet endothermique, correspondant à la déshydratation. Ensuite, une deuxième perte de masse plus importante est enregistrée entre 450°C et 650°C de 4,4 % associée à un effet endothermique, il pourrait s'agir de la déshydroxylation des minéraux argileux. Une dernière perte de masse entre 650°C et 1120°C est partiellement attribuée à la décarbonatation entre 650°C et 850°C (0,8 %) et suivi du frittage avec une perte de masse négligeable de 0,2 % accompagnée d'un effet exothermique [20,22–25]. La perte de masse totale est de 6,5 %.

Sur la base des analyses thermiques, on peut souligner que la présence de matière organique constitue une différence majeure entre les deux mélanges argileux industriels. Par ailleurs, Galán-Arboledas et al. [26] ont constaté que la matière organique agit comme un liant au séchage, augmentant ainsi la cohésion entre les particules du mélange. Ce qui pourrait contribuer à une augmentation des propriétés mécaniques.

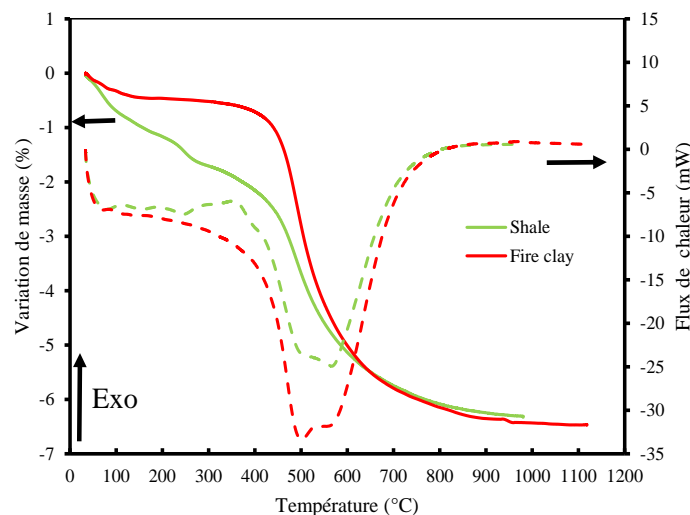


Figure II.4-7 : Résultats des analyses thermiques ATG-ATD des mélanges argileux Shale et Fire clay

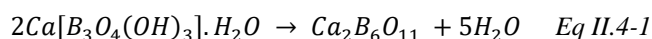
#### II.4.3.b. Additifs

La Figure II.4-8, représente les évolutions de perte masse et de flux de chaleur pour les additifs à l'état de matières premières, au cours de la première montée en température.

Le mélange argileux CO Les Paleinnes (Figure II.4-8-a) subit une première perte de masse de 2,8 % associée à un effet endothermique à 89°C, se produisant jusqu'à 148°C correspondant au départ de l'eau libre et hygroscopique. Une deuxième perte de masse (1 %) a été enregistrée entre 148 et 280°C, qui

semble être associée à un effet exothermique pouvant correspondre soit à une décomposition de matière organique, soit à une conséquence de la déshydratation. Une troisième perte de masse plus importante (3,2 %) est observée entre 280 et 765°C associée à un effet endothermique à 497°C qui semble sûrement être partiellement lié à la décomposition de la goethite se produisant entre 200 – 350°C, à la transformation allotropique du quartz à 573°C et à la déshydroxylation des minéraux argileux (kaolinite et illite) [19–21,27]. Entre 765 et 1120°C, il se produit une faible perte de masse de 0,2 % associée à un effet exothermique à 1020°C. Ceci pourrait correspondre au phénomène de frittage [20,22–25]. Une perte de masse totale de 7,2 % a été enregistrée à la fin de la chauffe.

La colémanite commerciale (Figure II.4-8-b) subit une première perte de masse de 0,7 % correspondant au départ de l'eau libre, se produisant jusqu'à 200°C [28–30]. Une deuxième perte de masse importante (19,5 %) est observée entre 200 et 600°C associée à un effet endothermique. Le pic endothermique correspond à un chevauchement de deux pics endothermiques à 370°C et 395°C. Le premier pic endothermique à 370°C correspond à la formation d'eau à partir des groupes hydroxyles (OH) dans la colémanite et le second à 395°C à la désintégration de l'eau de la structure de borate anhydre [28–30]. Ainsi, les deux pics endothermiques sont associés à l'élimination de l'eau physiquement et chimiquement liée (déshydratation et déshydroxylation de la colémanite) suivant la réaction à l'équation Eq II.4.1.



Une troisième perte de masse de 2,2 % a été enregistrée entre 600°C et 700°C associée à un effet endothermique (pic à 657°C) suivi d'un effet exothermique (685°C). L'effet endothermique apparaissant à 657°C correspond à la décomposition de la calcite et semble se terminer à 686°C [28]. Il a été précisé dans la littérature qu'il ne se produisait plus de perte de masse vers 800°C, provoquée par un effet exothermique vers 751°C, que l'on retrouve à 685°C dans le cas présent, correspondant à une cristallisation en-dessous du point de fusion de la colémanite (950°C) [28,30–32]. Ces observations sont comparables à celles de Waclawska *et al.* [30] où la formation de nouvelles phases cristallines ( $CaO \cdot B_2O_3$  et  $2CaO \cdot B_2O_3$ ) se produisait au-delà de 800°C et que la fusion de ces composés de borates de calcium apparaissait entre 950 – 1000°C. Cependant, des tests de traitement thermique effectués au préalable dans un four électrique ont montré que cette colémanite commerciale fond au-delà de 700°C, d'où l'arrêt du cycle thermique des analyses ATG – ATD à 700°C. Une perte de masse totale de 22,5 % a été enregistrée à la fin de la chauffe.

La poudre de verre recyclé (Figure II.4-8-c) subit une faible perte de masse (0,06 %) accompagnée d'un effet endothermique se produisant jusqu'à 185°C, correspondant à l'élimination d'eau libre et hygroscopique. Une dernière perte de masse de 0,4 % a été enregistrée entre 185 et 700°C associée à deux effets exothermiques à 290°C et à 587°C. Kazmi *et al.* [33] ont constaté, de 300 à 800°C, deux pics exothermiques (à 330°C puis à 765°C) résultant de la décomposition de matières organiques. Cependant, dans cette étude, les effets exothermiques ont été observés à plus basse température. Une perte de masse totale de 0,46 % a été enregistrée à la fin de la chauffe.

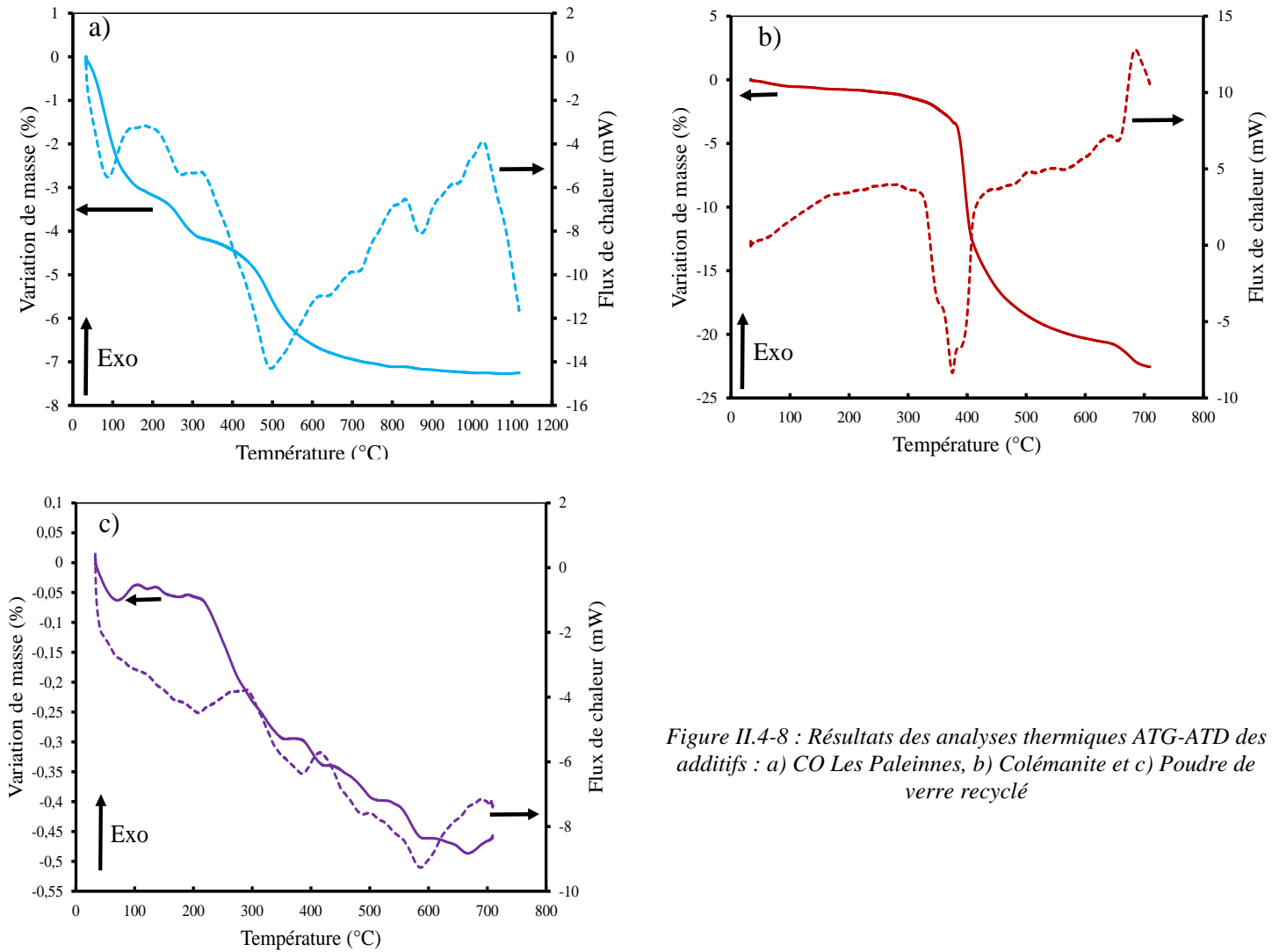


Figure II.4-8 : Résultats des analyses thermiques ATG-ATD des additifs : a) CO Les Paleinnes, b) Colémanite et c) Poudre de verre recyclé

## II.5. Conclusions

La caractérisation des matières premières est très importante dans la mesure où elle permet de comprendre et de maîtriser les interactions physiques et physico-chimiques avec tout autre constituant d'un mélange. Par ailleurs, les matières premières utilisées pour cette étude sont pour la plupart d'origine naturelle, des minéraux. Compte tenu de leur nature, les analyses ont été répétées deux fois pour chaque mélange argileux et additif afin de s'assurer de la bonne répétabilité des analyses et ainsi de la fiabilité des résultats expérimentaux.

Ainsi, sur la base des résultats de la caractérisation des mélanges argileux de base (*Shale* et *Fire clay*) et des additifs (*colémanite*, *CO Les Paleinnes*, et *poudre de verre recyclé*) à l'état de matières premières pulvérulentes, il a été conclu que :

- les mélanges argileux *Shale* et *Fire clay* présentent des compositions minéralogiques proches. Cependant, le mélange argileux *Shale* se distingue du mélange argileux *Fire clay* par la présence de matière organique et par une teneur élevée en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- les additifs sont caractérisés par des compositions chimiques riches en oxydes alcalins, alcalino-terreux et aussi en trioxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) dans le cas de la colémanite. De plus, la colémanite

présente des particules de tailles plus petites que la poudre de verre et le mélange argileux *CO Les Paleinnes*.

L'ensemble des techniques de caractérisations décrites dans ce chapitre vont permettre un suivi en continu des transformations physico-chimiques et du comportement thermomécanique. Ceci dans l'objectif d'améliorer la compréhension macroscopique, aussi bien que microscopique, des mécanismes au cours du premier cycle thermique, au moyen d'un couplage de méthodes expérimentales in-situ et plus conventionnelles ex-situ. Une attention particulière sera accordée au domaine haute température (entre 850°C – 1120°C) afin de parvenir à une compréhension plus approfondie des phases visqueuses et des mécanismes physico-chimiques qui leur sont associés. Ainsi, une démarche spécifique basée sur la complémentarité de techniques expérimentales in-situ (cf. Figure II.5-1) a été établie et fait l'objet des trois chapitres suivants.

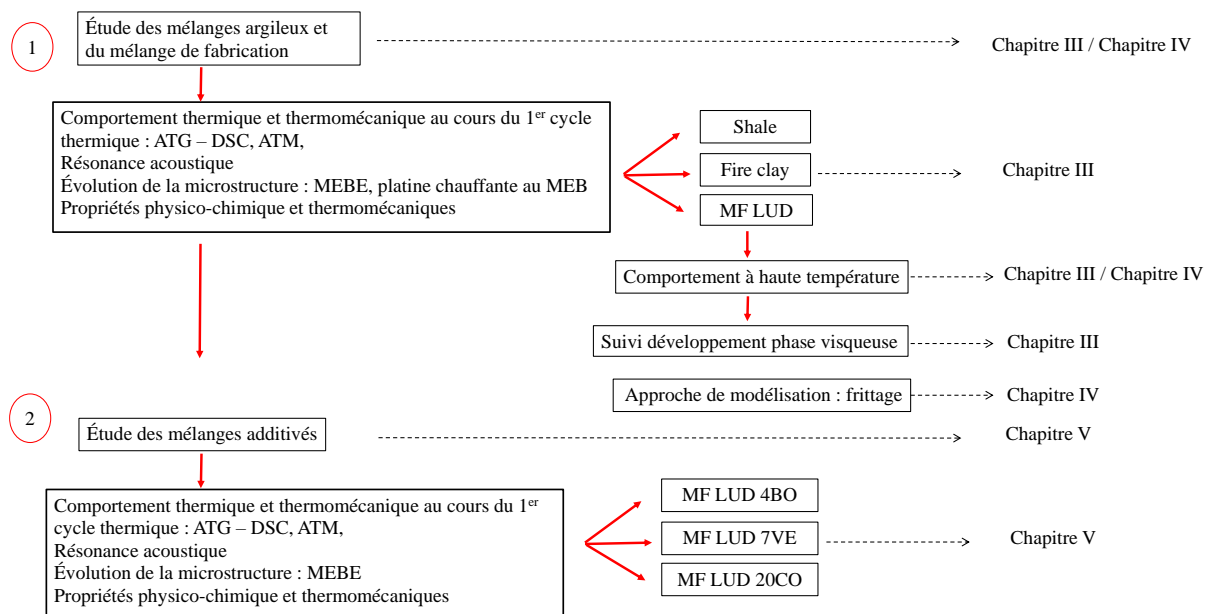


Figure II.5-1 : Représentation schématique de la démarche mise en place et utilisée pour l'étude et la structuration du mémoire

## Références

- [1] R.E. Grim, W.F. Bradley, Rehydration and dehydration of the clay minerals, *American Mineralogist*. 33 (1948) 50–59.
- [2] S. VALETTE, Techniques de caractérisation des céramiques, Ref : TIP630WEB - "Techniques d'analyse." (2015). <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/42383210-analyses-de-surface-et-de-matériaux/download/n4806/techniques-de-caracterisation-des-ceramiques.html> (accessed April 6, 2020).
- [3] V.V. THIRION-MERLE, Spectrométrie de fluorescence X, in: *Circulation et Provenance Des Matériaux Dans Les Sociétés Anciennes*, Editions des archives contemporaines, 2014. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01393984> (accessed April 6, 2020).
- [4] D. Pham Minh, P. Accart, C. Boachon, R. Calvet, A. Chesnaud, S. Del Confetto, J.-L. Dirion, J. Dong, A. Ephraïm, L. Haurie, N. Lyczko, R. Munirathinam, A. Nzihou, S. Patry, C. Rolland, L.M. Romero Millán, L. Roques, A.R. Sane, R. Sani, E. Weiss-Hortala, C.E. White, Generic and Advanced Characterization Techniques, in: A. Nzihou (Ed.), *Handbook on Characterization of Biomass, Biowaste*

- and Related By-Products, Springer International Publishing, Cham, 2020: pp. 31–497. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-35020-8\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-35020-8_2).
- [5] T. Grangeon, *Etude multi-échelle de la granulométrie des particules fines générées par érosion hydrique: apports pour la modélisation*, de Grenoble, 2012.
- [6] *École sur les méthodes d'étude des solides et de leur surface, Microcaractérisation des solides: méthodes d'observation et d'analyse*, CRAM LPSES CNRS, Valbonne (Alpes-Maritimes), 1989.
- [7] A.K. Chakraborty, *Phase Transformation of Kaolinite Clay*, Springer India, New Delhi, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-81-322-1154-9>.
- [8] M.-C. Menet, *Principes de la spectrométrie de masse*, *Revue Francophone des Laboratoires*. 2011 (2011) 41–53. [https://doi.org/10.1016/S1773-035X\(11\)71211-4](https://doi.org/10.1016/S1773-035X(11)71211-4).
- [9] J. GRENET, B. LEGENDRE, *Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)*, Ref: TIP630WEB - “Techniques d’analyse.” (2010). <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/42384210-methodes-thermiques-d-analyse/download/p1205/analyse-calorimetrique-differentielle-a-balayage-dsc.html> (accessed May 5, 2020).
- [10] A. Al Majid, *Dissipation de l'énergie en mécanique vibratoire: opérateur d'hystérésis, phénomène métrique*, thesis, Lyon, INSA, 2002. <http://www.theses.fr/2002ISAL0033> (accessed June 26, 2019).
- [11] G.P. Souza, S.J.G. Sousa, L. a. H. Terrones, J.N.F. Holanda, *Mineralogical analysis of Brazilian ceramic sedimentary clays used in red ceramic*, *Cerâmica*. 51 (2005) 382–387. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132005000400012>.
- [12] V.A. Leshina, A.L. Pivnev, *Ceramic Wall Materials Using Glass Waste*, *Glass and Ceramics*. 59 (2002) 356–358. <https://doi.org/10.1023/A:1022090814669>.
- [13] Y. Pontikes, L. Esposito, A. Tucci, G.N. Angelopoulos, *Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture*, *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) 1657–1663. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.068>.
- [14] S. Salem, A. Salem, *Mechanisms of Momentum Transport in Viscous Flow Sintering*, *Sintering Applications*. (2013). <https://doi.org/10.5772/53259>.
- [15] S.E. Chidiac, L.M. Federico, *Effects of waste glass additions on the properties and durability of fired clay brick*, *Can. J. Civ. Eng.* 34 (2007) 1458–1466.
- [16] P.-M. Nigay, *Study of microstructural transformations of clay/biomass mixtures on the firing and relations with the mechanical and thermal properties*, *Ecole des Mines d'Albi-Carmaux*, 2015.
- [17] R. Sani, *Study of microstructural transformations of clay/Solid Recovered Fuels (SRF) mixtures during firing: relationships between physico-chemical, mechanical and thermal properties*, *Theses, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux*, 2018.
- [18] L. Maritan, L. Nodari, C. Mazzoli, A. Milano, U. Russo, *Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter*, *Applied Clay Science*. 31 (2006) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.08.007>.
- [19] C.J. McConville, W.E. Lee, *Microstructural Development on Firing Illite and Smectite Clays Compared with that in Kaolinite*, *Journal of the American Ceramic Society*. 88 (2005) 2267–2276. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00390.x>.



- [20] S.Y. Reyes Lopez, J.S. Rodríguez, S.S. Sueyoshi, Microstructural characterization of sanitaryware, the relationship spinel and mullite, *Journal of Ceramic Processing Research*. 14 (2013) 492–497.
- [21] L. Beddiar, F. Sahnoune, M. Heraiz, D. Redaoui, Phase Transformation and Sintering of Algeria Clay Powder, *Acta Physica Polonica A*. 131 (2017) 566–568. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.566>.
- [22] M.R. Anseau, D. M. C. F., The separation of sintering mechanisms for clay-based ceramics, 80 (1981) 142–146.
- [23] F. Cambier, I. N'dala, M. Deletter, M.R. Anseau, Analysis of the influence of additives on the sintering of kaolinite based ceramics, *Silic. Ind.* 49 (1984) 219–225.
- [24] A. Christogerou, T. Kavas, Y. Pontikes, S. Koyas, Y. Tabak, G.N. Angelopoulos, Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics, *Ceramics International*. 35 (2009) 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.12.001>.
- [25] P.M. Nigay, T. Cutard, A. Nzihou, The impact of heat treatment on the microstructure of a clay ceramic and its thermal and mechanical properties, *Ceramics International*. 43 (2017) 1747–1754. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.084>.
- [26] R.J. Galán-Arboledas, M.T. Cotes-Palomino, S. Bueno, C. Martínez-García, Evaluation of spent diatomite incorporation in clay based materials for lightweight bricks processing, *Construction and Building Materials*. 144 (2017) 327–337.
- [27] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, C. Real, J. Šubrt, J. Boháček, The use of constant rate thermal analysis (CRTA) for controlling the texture of hematite obtained from the thermal decomposition of goethite, *Journal of Materials Chemistry*. 9 (1999) 1839–1846. <https://doi.org/10.1039/A901098J>.
- [28] A. Rusen, INVESTIGATION OF STRUCTURAL BEHAVIOR OF COLEMANITE DEPENDING ON TEMPERATURE, (n.d.) 7.
- [29] I. Kula, A. Olgun, Y. Erdogan, V. Sevinc, Effects of colemanite waste, cool bottom ash, and fly ash on the properties of cement, *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 491–494. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00486-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00486-5).
- [30] I. Waclawska, L. Stoch, J. Paulik, F. Paulik, Thermal decomposition of colemanite, *Thermochimica Acta*. 126 (1988) 307–318. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87276-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87276-9).
- [31] L. Stoch, I. Waclawska, Thermal decomposition of hydrated borates: Part 1. Thermal decomposition of pandermite  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Thermochimica Acta*. 215 (1993) 255–264. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80100-O](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80100-O).
- [32] S. Akpınar, A. Evcin, Y. Ozdemir, Effect of calcined colemanite additions on properties of hard porcelain body, *Ceramics International*. 43 (2017) 8364–8371. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.178>.
- [33] S.M.S. Kazmi, S. Abbas, M.L. Nehdi, M.A. Saleem, M.J. Munir, Feasibility of Using Waste Glass Sludge in Production of Ecofriendly Clay Bricks, *J. Mater. Civ. Eng.* 29 (2017) 04017056. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001928](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001928).



## Chapitre III : Évolutions de la microstructure des mélanges argileux : étude par couplage de techniques in-situ

III.1. Contexte bibliographique et objectifs de l'étude.....	66
III.2. Matériaux et procédures expérimentales.....	66
III.3. Résultats et discussion.....	68
III.3.1. Suivi des transformations minéralogiques au cours de la cuisson.....	68
III.3.1.1. Comportement thermique.....	68
III.3.1.2. Comportement thermomécanique.....	69
III.3.1.3. Transformations minéralogiques.....	72
III.3.1.4. Évolution de l'amortissement du signal de résonance acoustique et observations in-situ au MEBE à haute température au cours de la chauffe.....	77
III.3.1.5. Évolution des propriétés mécaniques au cours de la cuisson et après cuisson: suivi in- situ du module d'Young et contrainte à la rupture en flexion après cuisson.....	81
III.3.2. Nature de la phase visqueuse: cas du mélange de fabrication de référence MF LUD .....	84
III.4. Conclusion.....	93

### III.1. Contexte bibliographique et objectifs de l'étude

Les produits de terre cuite sont parmi les matériaux les plus utilisés dans le secteur de la construction. On les retrouve sous différentes formes : tuiles, briques, etc. Généralement, ils sont élaborés à partir de formulations de matières premières à caractères plastiques (mélanges argileux), de dégraissants (feldspaths, quartz) et souvent d'ajouts spéciaux (additifs de natures très variées). Le procédé d'élaboration des produits de terre cuite comporte quatre étapes principales : 1) la préparation des matières premières, 2) la mise en forme, généralement par extrusion puis éventuellement pressage, 3) le séchage et 4) la cuisson aussi connu sous la terminologie traitement thermique. Parmi elles, le traitement thermique conduit à la consolidation du matériau impliquant un processus de frittage. Lors du traitement thermique, d'importantes transformations physico-chimiques ont lieu au sein de ces matériaux. Ces transformations dépendent de plusieurs paramètres dont la nature et les proportions des matières premières, les conditions de séchage, les vitesses de chauffage et de refroidissement, la température et la durée de cuisson ainsi que la présence ou pas d'additifs [1–6]. Toutefois, les mécanismes mis en jeu au cours de la cuisson de ces matériaux sont encore assez méconnus sur certains points en raison de la complexité des mélanges de fabrication, notamment du fait qu'il s'agit de matières premières naturelles complexes. Ceci rend difficile le développement de nouvelles méthodologies. C'est notamment le cas pour l'optimisation du procédé de fabrication, important pour le secteur industriel, dans la mesure où elle peut permettre une meilleure compréhension des mécanismes donnant lieu à un meilleur contrôle de la microstructure des produits finis.

En dépit de cette complexité, certains travaux ont généralement utilisé la diffraction des rayons X (DRX) pour suivre les transformations minéralogiques au sein de ces matériaux [7–10]. À titre d'exemple, Miras *et al.* [10] ont montré que la technique de DRX à haute température permettait d'obtenir des informations plus précises sur l'évolution minéralogique comparée à la DRX classique à température ambiante. Cependant, ce travail a donné lieu à de nombreuses critiques concernant le manque d'informations sur les phases amorphes et les phases cristallines en faible teneur (< 1 %mass.). Par conséquent, les techniques d'analyses thermiques telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermomécanique (ATM) sont souvent utilisées afin de compléter les techniques de DRX pour l'étude des transformations physico-chimiques lors de la cuisson. Pontikes *et al.* [11], par exemple, ont étudié le comportement thermique de mélanges argile / résidus de bauxite au moyen des techniques ATG-ATD, ATM et DRX. Les auteurs ont constaté la formation précoce de phases visqueuses, qui a pour conséquence un abaissement de la température de début de frittage de leur mélange argileux de référence sans ajout. Cependant, ces techniques n'ont pas fourni d'information sur les interactions entre la matrice argileuse et les résidus de bauxite.

Malgré les nombreuses études mécanistiques existantes sur l'évolution des produits de terre cuite, la plupart d'entre elles se sont basées sur une approche utilisant des techniques d'analyse à température ambiante. À ce jour, il n'a pas encore été possible d'expliquer parfaitement les mécanismes gouvernant les transformations physico-chimiques et microstructurales de mélanges argileux au cours de la cuisson.

À cet effet, l'objectif de ce chapitre consiste à améliorer la compréhension des phénomènes physico-chimiques et microstructuraux se produisant au cours du premier cycle thermique dans les mélanges argileux du projet, à l'échelle microscopique. Pour cela, une approche originale a été développée au cours de ces travaux de recherche. Cette approche consiste à combiner différentes techniques de caractérisations dynamiques appropriées, comme l'ATG-ATD, l'ATM, la résonance acoustique, et le MEBE équipé d'une platine chauffante, pour un suivi *in-situ* des effets des évolutions microstructurales des mélanges argileux au cours de la cuisson et l'identification de ces évolutions.

### III.2. Matériaux et procédures expérimentales

Deux mélanges argileux ont été considérés comme matières premières : les mélanges argileux Shale et Fire clay, qui sont connus de notre partenaire industriel TERREAL comme étant des mélanges argileux

ayant des différences de comportements à la cuisson bien marquées et comme ayant des compositions chimiques et minéralogiques assez simples et adaptées à une telle étude. Leurs compositions chimiques et minéralogiques sont données dans le chapitre II et sont rappelées dans la Table III.2-1. Le troisième mélange considéré dans ce travail, nommé *MF LUD*, est composé à partir des mélanges argileux *Shale* et *Fire clay*, dans les proportions 80% mass de *Shale* et 20% mass de *Fire clay*.

Table III.2-1 : Compositions minéralogiques et chimiques élémentaires normalisées (en %mass) des mélanges argileux *Shale* et *Fire clay* obtenues par DRX et fluorescence X respectivement

Mélange argileux	Shale	Fire clay
Composition chimique		
SiO <sub>2</sub>	67,7	71,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,2	21,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,5	2,0
K <sub>2</sub> O	3,2	2,9
MgO	0,8	0,2
TiO <sub>2</sub>	1,2	1,5
MnO	0,1	---
SO <sub>3</sub>	---	0,2
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	3,3
Perte au feu	2,0	2,1
Composition minéralogique		
	Chlorite (Mg <sub>9,17</sub> Fe <sub>1,02</sub> Al <sub>3,46</sub> Si <sub>16,35</sub> O <sub>36</sub> ), Kaolinite (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ), Muscovite (KA <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ), Montmorillonite (AlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ) Quartz (SiO <sub>2</sub> )	Kaolinite ((Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ), Muscovite (KA <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH)), Quartz (SiO <sub>2</sub> )

Le mélange argileux *Shale* se distingue du mélange argileux *Fire clay* par sa forte teneur en oxyde de fer et sa composition en matière organique. Les deux matériaux sont riches en oxyde de potassium. Le rapport massique SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des mélanges argileux *Shale* et *Fire clay* est de 3,8 et 3,4. Dans la littérature, ce rapport est supérieur à celui classique des minéraux argileux (habituellement égal à 1). Ceci indique la présence non négligeable de silice libre dans les mélanges de fabrication et les deux mélanges argileux présentent des quantités de quartz assez similaires [12].

Les méthodes de caractérisation utilisées ont pour objectif de suivre le comportement lors d'un premier cycle thermique des mélanges argileux. Pour ce faire, des essais d'analyses thermiques ont été réalisés au moyen d'un ATG – ATD LabSys de la marque SETARAM, sous air, suivant les conditions d'analyse données dans le chapitre II (une masse de 100 à 200 mg est placée dans un creuset en platine avec un cycle thermique de 30-1120-30°C, la vitesse de chauffe est fixée à 5°C/min.). En outre, une analyse supplémentaire des gaz émis lors de l'analyse ATG tels que CO<sub>2</sub>, CO, et H<sub>2</sub>O a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse (couplage ATG-MS).

Les comportements thermomécaniques des mélanges argileux ont été évalués au moyen d'un TMA Setsys 16/18 de la marque SETARAM sous air, sur des échantillons cylindriques de 13 mm de hauteur et 5 mm de diamètre placés dans un creuset en alumine. Les conditions d'analyse sont données au

chapitre II. Pour compléter les informations sur le comportement thermomécanique des mélanges argileux, des mesures de l'évolution du module d'Young et de l'amortissement, au cours du premier cycle thermique allant jusqu'à 1050°C (température limite du four), ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de résonance HT650 de la marque IMCE, sur des éprouvettes de dimension 60 × 30 × 5 mm<sup>3</sup>. Les conditions d'analyses sont données dans le chapitre II.

Le suivi du taux de porosité au cours du premier cycle thermique a été réalisé au moyen du couplage des analyses thermogravimétrique et thermomécanique (voir chapitre II).

La contrainte maximale à la rupture a été évaluée au moyen d'une machine électromécanique INSTRON-5800R munie d'un banc d'essai de flexion 3 points, avec une cellule de 500N et une vitesse de déplacement de traverse constante de 1mm/min. Les essais ont été réalisés à la température ambiante sur des échantillons de dimension 60 × 30 × 5 mm<sup>3</sup>, préalablement cuits sous air à une température comprise entre 800 et 1120°C dans un four électrique Controller C320 de marque NABERTHERM. Le cycle thermique utilisé est présenté en détail dans le chapitre II. La mesure a été réalisée sur cinq échantillons pour chaque température de cuisson. Une étude des transformations minéralogiques par DRX et d'évolution de la microstructure au MEB, à température ambiante, a été effectuée sur les échantillons utilisés lors des essais mécaniques. Les techniques de préparation et d'analyse des poudres et des faciès sont décrites au chapitre II.

En complément, des observations en *in-situ* ont été réalisées sur le mélange argileux *MF LUD* à la platine chauffante au MEBE, au cours d'un palier isotherme d'une heure à 880°C (cf. chapitre II).

Localement, des observations complémentaires ont été réalisées au MET. En plus des observations à haute résolution, une analyse semi-quantitative a été faite par EDX complétée par une cartographie des éléments chimiques d'intérêt au moyen d'un dispositif à balayage (METB). De plus, des clichés de diffraction ont aussi été réalisés sur des zones sélectionnées de l'échantillon. Ces observations ont été faites sur des lames minces, préparées par faisceaux d'ions focalisés (FIB). Les conditions d'analyses et la préparation des lames minces sont présentées au chapitre II.

### III.3. Résultats et discussion

#### III.3.1. Suivi des transformations minéralogiques au cours de la cuisson

##### III.3.1.1. Comportement thermique

Le comportement thermique des mélanges argileux a été évalué au moyen de l'analyse couplée ATG – ATD, consistant en des mesures simultanées de la perte de masse et du flux de chaleur au cours de la première montée en température.

Les analyses ont été répétées deux fois pour chaque mélange argileux. Les courbes de perte de masse enregistrées au cours de ces mesures de répétabilité sont présentées en Annexe 1. Il peut être considéré que la répétabilité est tout à fait satisfaisante, notamment en considérant qu'il s'agit de matières premières naturelles complexes.

La Figure III.3-1 présente les évolutions de perte de masse et de flux de chaleur au cours de la première chauffe des mélanges argileux.

Les mélanges argileux subissent une première perte de masse jusqu'à 150°C (de 0,9 à 1,4 %), qui est un phénomène endothermique. Cette perte de masse peut être attribuée à la déshydratation comme indiqué dans la littérature [8,13–15]. Ensuite, une deuxième perte de masse a lieu de 150°C à 450°C, accompagnée d'une réaction exothermique. La perte de masse pour *Shale* et *MF LUD*, peut être due à la décomposition de la matière organique [8,15,16]. En effet, le couplage ATG-MS supplémentaire a permis l'identification de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O qui ont été formés dans cette plage de température au cours de la première chauffe de ces deux mélanges argileux *Shale* et *MF LUD*, et qui n'est pas le cas pour le mélange argileux *Fire clay*. Puis, une perte de masse significative accompagnée d'une réaction endothermique est observée au pic à 550°C. Elle peut être attribuée à la décomposition des groupements (OH<sup>-</sup>) de la kaolinite et de la muscovite [17]. La perte de masse de cette déshydroxylation atteint 3, 5 et 3,5 % pour

les mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et *MF LUD*, respectivement. L'événement thermique lié à cette déshydroxylation se superpose avec celui du changement de structure cristalline du quartz [13,14,18–20,20,21]. Le couplage ATG-MS a permis de détecter la libération de  $\text{CO}_2$  dans la plage de température de 650 à 850°C. Cela peut être attribué à la décarbonatation des sels de carbonate comme le  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{MgCO}_3$ . La perte de masse totale enregistrée au cours de la première chauffe est de 6,7 %, 7,5 % et 7 % pour les mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et *MF LUD*, respectivement.

Les résultats des analyses thermiques ATG - ATD révèlent également des pics exothermiques de faible intensité au-dessus de 800°C qui devraient être liés au phénomène de frittage [15,19,22–24]. Cela est dû à des réactions chimiques à l'état solide ou à la formation d'une phase liquide à faible viscosité, comme précédemment mise en évidence *in-situ* au microscope électronique à transmission par McConville *et al.* [18].

Les phénomènes physico-chimiques et les températures associées seront discutés plus en détails dans les sections III.3.1.2 et III.3.1.4.

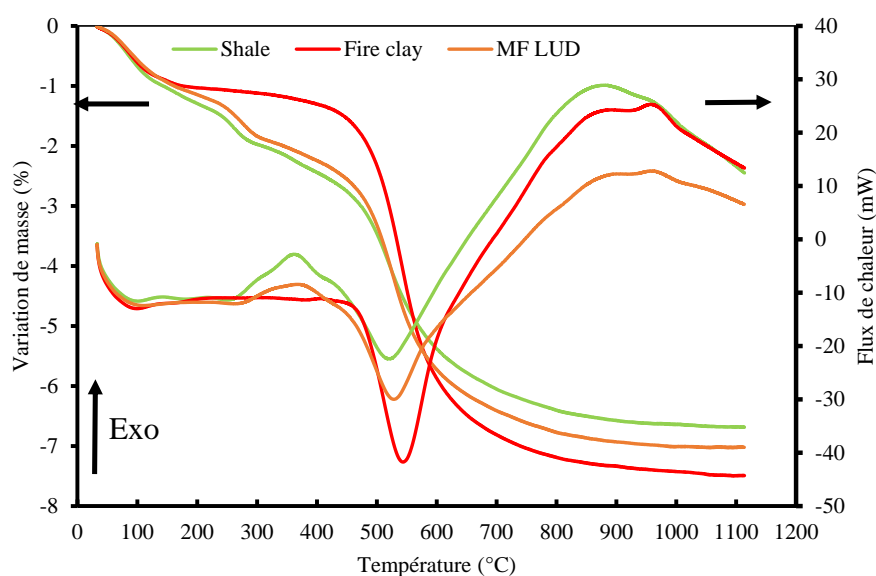


Figure III.3-1: Évolutions de la variation de masse et du flux de chaleur des mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et *MF LUD* au cours de la première chauffe.

### III.3.1.2. Comportement thermomécanique

Le comportement thermomécanique des mélanges argileux a été évalué au moyen du TMA. Cela consiste à mesurer les variations dimensionnelles du matériau au cours du 1<sup>er</sup> cycle thermique (chauffe et refroidissement).

Les analyses ont aussi été répétées deux fois (cf. annexe 1) et montrent une nouvelle fois une bonne répétabilité des résultats obtenus.

Les résultats du comportement thermomécanique des trois mélanges argileux sont présentés dans la Figure III.3-2. Afin de mieux caractériser les différents phénomènes de retrait et dilatation au cours de la chauffe, les courbes de dérivées de la déformation en fonction de la température ont été tracées sur la Figure III.3-3.

D'une manière générale, les mélanges argileux ont un comportement similaire. Sous l'action de la température, les matériaux ont tendance à se dilater lors de la première chauffe. Cependant, certains mécanismes se produisant au cours de cette chauffe s'opposent à cette dilatation. Jusqu'à 150°C, un faible retrait (Figure III.3-3) est observé et peut être lié à la perte de masse induite par la déshydratation. Ensuite, les mélanges argileux subissent une légère dilatation jusqu'à 900°C. Le phénomène de dilatation enregistré vers 600°C (cf. Figure III.3-3) peut être soit affecté aux conséquences de la transformation allotropique ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) du quartz à 573°C, du fait de son accroissement de volume, soit à

un décalage des mécanismes de libération d'eau en raison d'un changement de la pression partielle des ions OH<sup>-</sup> dans les mélanges argileux [20,21,25]. Au-delà de 900°C, les mélanges argileux présentent un retrait plus prononcé dès 936°C, 947°C et 933°C pour les mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et *MF LUD*, respectivement, jusqu'à la température maximale du cycle thermique (1120°C). Un retrait est aussi enregistré au début du refroidissement, où le retrait en fin de la chauffe n'est pas encore fini et la température est encore élevée. Ensuite, on observe un comportement linéaire classique en raison de la contraction thermique des mélanges argileux. Ce comportement linéaire au cours du refroidissement indique et confirme une irréversibilité de la transformation se produisant au cours de la chauffe. Par la suite, une non linéarité est observée en-dessous de 600°C et est attribuée à la transformation allotropique ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) du quartz. À la fin du 1<sup>er</sup> cycle thermique, les mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et *MF LUD* enregistrent un retrait final de 6,8 %, 3,8 % et 8,4 %, respectivement.

Les résultats des analyses ATG – ATD ont révélé des réactions exothermiques au-delà de 800°C pour les trois mélanges argileux, qui pourraient provoquer une densification accélérée comme indiqué dans la littérature [15,16,18]. Le retrait final le plus élevé est observé pour le mélange argileux *MF LUD*. Cela pourrait être attribué à une interaction significative entre les mélanges argileux *Shale* et *Fire clay*. Selon Pontikes *et al.*[11] et Leshina *et al.* [26], une quantité importante de particules fines dans un mélange argileux peut conduire à une accélération de la densification dans la mesure où elles assurent une plus grande surface spécifique pour améliorer la vitesse de densification. Ceci pourrait expliquer partiellement le comportement thermomécanique du mélange argileux *Shale* du fait qu'il contienne plus de particules fines que le mélange *Fire clay*. À cela s'ajoute, sa teneur élevée en oxyde de fer et en oxydes alcalins et alcalino-terreux comparé au mélange argileux *Fire clay*.



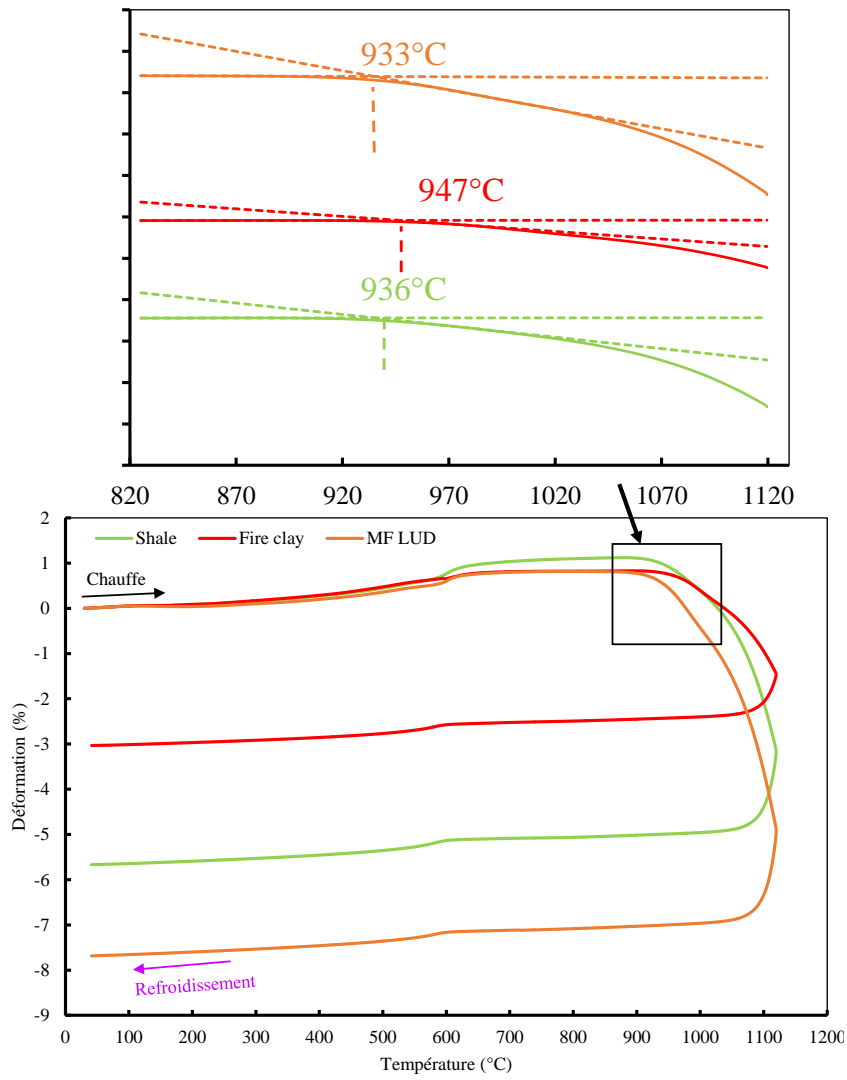


Figure III.3-2 : Évolution de la déformation des mélanges argileux Shale, Fire clay et MF LUD au cours d'un premier cycle thermique (dont un agrandissement sur le domaine haute température lors de la chauffe, après translation verticale des courbes pour faciliter la lecture des points de début de densification).

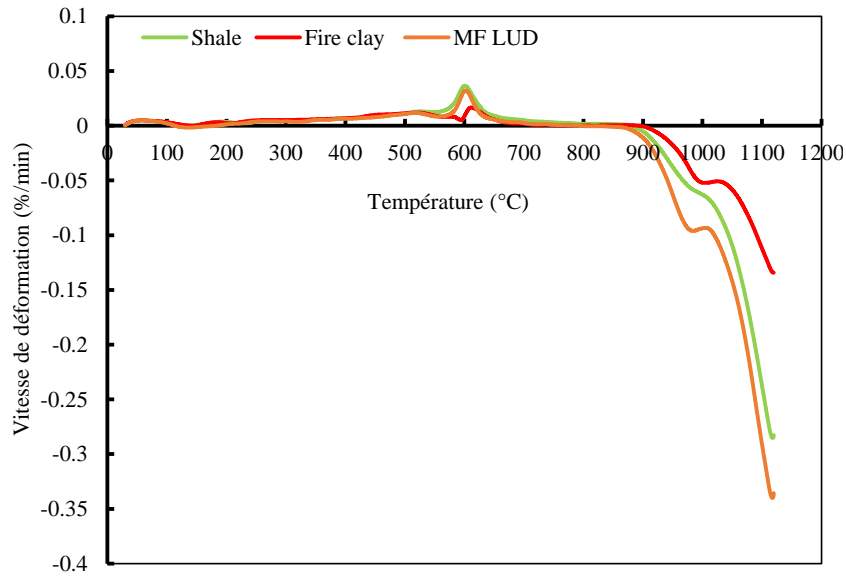
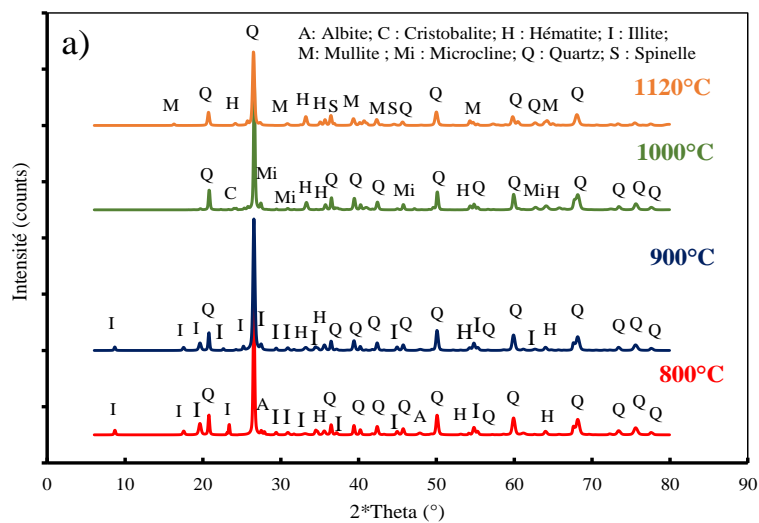


Figure III.3-3 : Évolution de la vitesse de déformation (dérivée des signaux ATM) des mélanges argileux Shale, Fire clay et MF LUD au cours d'une première montée en température

### III.3.1.3. Transformations minéralogiques

Les transformations minéralogiques ont été suivies au moyen d'une diffraction des rayons X après chaque cycle thermique. Étant donné que l'on s'intéresse aux phénomènes se produisant après la déshydroxylation, il est opportun de se placer dans la gamme moyenne à haute température (800 -1120 °C).

Les transformations minéralogiques des trois mélanges argileux après un premier cycle thermique à différentes températures dans la plage 800 – 1120°C sont présentées à la Figure III.3-4.



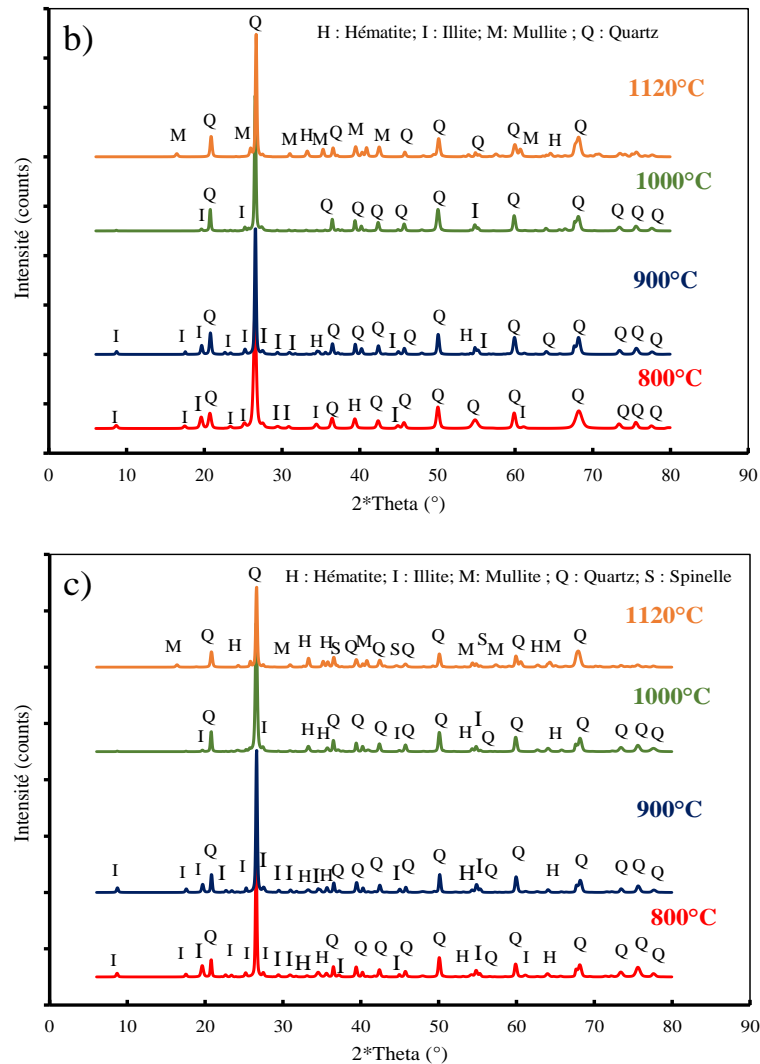
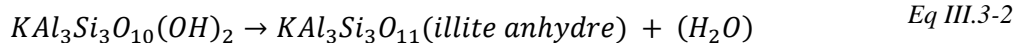
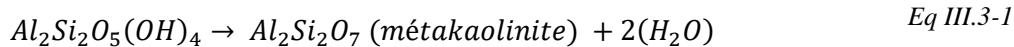


Figure III.3-4 : Diffractogrammes des mélange argileux Shale (a), Fire clay (b) et MF LUD (c) après un premier cycle thermique à 800°C, 900°C, 1000°C et 1120°C.

Conformément aux résultats de l'analyse ATG –ATD et de l'ATM, un traitement thermique à 800°C a conduit à la décomposition de minéraux argileux tels que la kaolinite et la muscovite (déshydroxylation suivant les équations Eq III.3-1 et Eq III.3-2 respectivement), qui se manifeste par la présence de pics d'illite anhydre (Réf. JCPDS : 00-046-0741 :  $KAl_3Si_3O_{11}$ ) sur les diffractogrammes [27–30]. Par contre, le quartz (Réf. JCPDS : 01-083-0539 :  $SiO_2$ ) et l'hématite (Réf. JCPDS : 01-086-0550 :  $Fe_2O_3$ ) n'ont pas été affectés par le traitement thermique. Plusieurs auteurs ont constaté que la déshydroxylation de la kaolinite donne lieu à la formation de métakaolinite ( $Al_2Si_2O_7$ ) désordonnée, ce qui confirme l'absence de ses pics sur les diffractogrammes [19,27,31].

Toutefois, des pics d'albite (Réf. JCPDS : 00-001-0739 :  $NaAlSi_3O_8$ ) ont été identifiés sur les diffractogrammes du mélange argileux Shale.



En augmentant la température de traitement thermique, une persistance des pics d'illite anhydre jusqu'à 1000°C et une diminution progressive de l'intensité de ses pics ont été observées, ce qui est en accord avec les résultats de Bohor et d'Aras [16,32,33]. Par ailleurs, la présence d'illite anhydre a aussi été mise en évidence par des observations au MEB à température ambiante après un traitement thermique à 800°C et 900°C, caractérisée par sa microstructure en feuillets (Figure III.3-5).

D'un autre côté, il apparaît des agrégats sur la Figure III.3-5 après un traitement thermique à 900°C. Ces agrégats sont constitués de mica, quartz et de matrice argileuse. Ils représentent 15 à 20% du matériau originel.

D'un autre côté, les diffractogrammes suggèrent un développement de l'hématite entre 800 – 900°C, dans tous les mélanges argileux [21]. Cette phase reste présente jusqu'à 1120°C. Ainsi, l'hématite formée est issue de l'oxydation de fer contenue dans les mélanges argileux.

Parallèlement, des pics de quartz ont été identifiés sur les diffractogrammes après chaque traitement thermique (jusqu'à 1120°C). Cependant, l'intensité de ces pics commence à diminuer après un traitement thermique à 1000°C, suggérant sa dissolution partielle dans la phase visqueuse formée dans les mélanges argileux, malgré le fait qu'Aras ait constaté que le quartz n'est pratiquement pas dissout jusqu'à 1250°C dans les mélanges kaolinito-illitique [32]. Selon certains auteurs (Deng *et al.* [31] ; Aras *et al.* [34] ; Segard [35] et Khalfaoui *et al.* [36] ), la présence d'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ ) et d'oxydes alcalins ( $K_2O$ ) favorise la densification par la formation d'une phase liquide à faible viscosité, ce qui facilite la pénétration de cette phase dans les pores [31,36]. Par ailleurs, la dissolution du quartz devait s'accompagner par une augmentation de la quantité de cette phase [37,38].

Cependant, les études de Khalfaoui *et al.* [36] ; Pialy [39] ; et Ranogajec *et al.* [1] ont montré que les phases décomposées issues de la dégradation de la structure de l'illite constituaient vraisemblablement un cadre pour la formation des phases visqueuses, et l'enrichissement de ces phases en potassium (K) a conduit à la formation de complexes K-Al-Si-O qui devraient diminuer la viscosité au cours de la montée en température. Dans son travail, McConville *et al.* [18] est allé plus loin en affirmant que la partie tétraédrique de la structure de l'illite anhydre se combine avec tous les alcalis présents pour former les phases visqueuses dès 950°C. Cette hypothèse est en accord avec les résultats de l'ATM et pourrait expliquer le retrait marqué, au-dessus de 900°C, lié à l'accélération de la densification pour tous les mélanges argileux. Ceci confirme le rôle prépondérant de l'illite au cours de la densification du matériau [39,40]. Selon Hernández *et al.* [41] et Deng *et al.* [31], la phase visqueuse créée est une phase à base de  $SiO_2$  et est issue d'une phase amorphe. Cependant, Segard [35] a montré la contribution de l'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ ) à l'apparition précoce de phases visqueuses. En effet, les liaisons Fe-O ont un certain caractère ionique qui peut conférer à cet oxyde un effet fondant [39]. Par la suite, après sa formation, l'hématite pourrait se retrouver enveloppée dans le liquide visqueux [31].

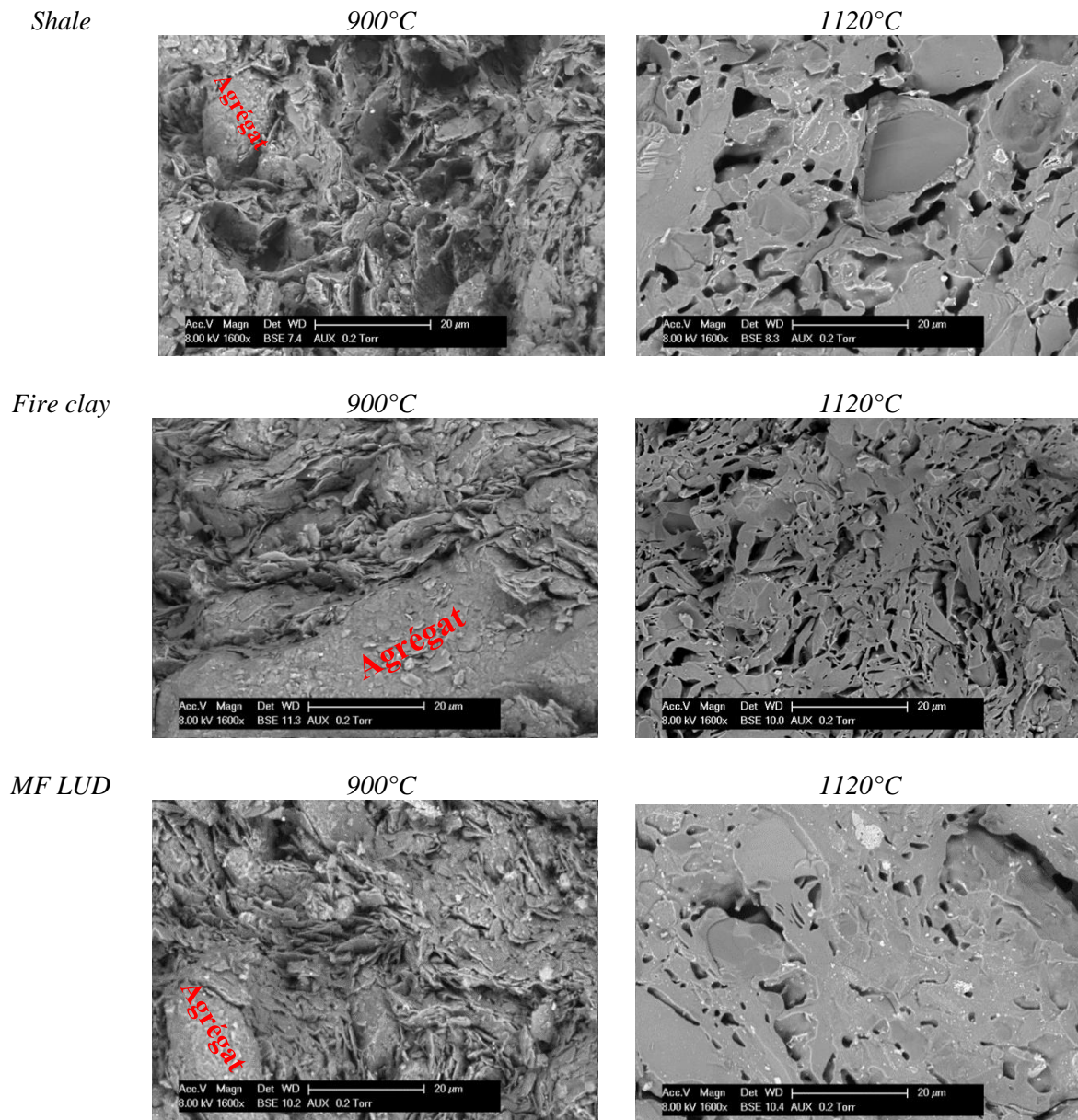


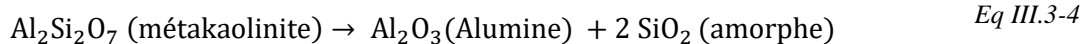
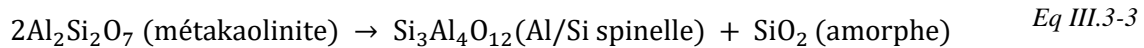
Figure III.3-5 : Clichés MEB des mélanges argileux après un premier cycle thermique à 900°C et 1120°C

Au-delà de 900°C, le frittage des mélanges argileux a conduit à une densification en présence d'une phase visqueuse, ce qui a induit au développement d'une microstructure plus dense (Figure III.3-5). D'un autre côté, il a été observé la formation de microcline (Réf. JCPDS : 00-001-0705 :  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) et de cristobalite (Réf. JCPDS : 01-082-1407 :  $\text{SiO}_2$ ) dans le mélange argileux *Shale* après un cycle thermique à 1000°C, alors que seules les phases telles que le quartz et l'illite anhydre ont été identifiées dans le mélange argileux *Fire clay*.

Des pics caractéristiques de la mullite (Réf. JCPDS : 00-001-0613 :  $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ ), de phase spinelle Al/Mg (Réf. JCPDS : 96-900-2131 :  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ ) et du quartz (Réf. JCPDS : 01-083-0539 :  $\text{SiO}_2$ ) ont été identifiés sur les diffractogrammes des mélanges argileux *Shale* et *MF LUD* (Figure III.3-4) après un cycle thermique à 1120°C.

Les formations de mullite et de phase spinelle Al/Mg peuvent être décrites par les réactions suivantes, qui se produisent pendant le cycle thermique à 1120°C:

- À 960°C, la métakaolinite provenant de la déshydroxylation de la kaolinite se transforme en phase Al/Si spinelle accompagnée, suivant la réaction en Eq III.3-3, par un mécanisme de séparation des phases, démixtion [39]. Selon Chen *et al.* [42], la transformation de la métakaolinite se déroule suivant une réaction topotactique donnant lieu à une formation d'alumine accompagnée d'une libération de silice amorphe suivant la réaction en Eq III.3-4 [42].

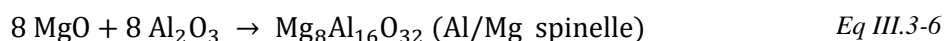
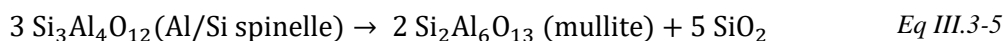


- Par la suite, au-delà de 1050°C, la formation de la mullite se fait suivant deux étapes impliquant d'une part la métakaolinite et d'autre part le produit de la déshydroxylation de l'illite (l'illite anhydre) [39,43]. Ainsi, les mécanismes traduisant les phénomènes de densification et de mullitisation peuvent se traduire comme suit :

(i) l'illite anhydre sous l'effet de la température se transforme en mullite primaire et en une phase liquide à faible viscosité entre 1000 et 1100°C [32,43];

(ii) de plus, la phase spinelle Al/Si forme de la mullite accompagnée d'une libération de silice amorphe suivant la réaction Eq III.3-5, par diffusion [44]. Cependant, les travaux de Pialy [39] ont montré que la phase spinelle Al/Si formait de la mullite primaire et une phase liquide à faible viscosité pour une température de cuisson comprise entre 1100 et 1200°C.

- De la même manière, l'alumine provenant de la décomposition de la métakaolinite se combine avec le MgO issu de la chlorite pour former la phase spinelle Al/Mg suivant la réaction Eq III.3-6.



Sur la base des résultats précédents, l'étude des transformations minéralogiques au cours du premier cycle thermique des mélanges argileux au moyen de techniques conventionnelles telles que l'ATG – ATD, l'ATM et la DRX montre que les trois mélanges argileux présentent de nombreuses similitudes dans leur comportement. Ainsi, les mécanismes par lesquels les transformations physico-chimiques ont lieu semblent être similaires. Cependant, le comportement du mélange argileux *MF LUD* lors de la première chauffe ne respecte pas toujours la loi des mélanges. Aux faibles températures ( $\leq 800^\circ\text{C}$ ), le comportement du mélange *MF LUD* suit la loi de mélange, parce que seuls les phénomènes simples de décomposition (déshydratation, décomposition de matière organique, etc.) ont eu lieu. Cette loi de mélange n'est plus valable à hautes températures ( $\geq 800^\circ\text{C}$ ), où la densification implique la formation de phases visqueuses. Cette densification est liée à la présence d'oxyde de fer, et d'oxydes alcalins et/ou alcalino-terreux des mélanges argileux, et est aussi sensible à la présence des particules fines [45]. Comme montré dans le chapitre II, le mélange argileux *Shale* présente plus de particules fines que le mélange argileux *Fire clay*, qui sont favorables pour la formation de la phase liquide. Par ailleurs, la présence de la phase spinelle Al/Mg après un cycle thermique à 1120°C montre que le magnésium est seulement impliqué dans la cristallisation de cette phase [36]. Cette conclusion est en accord avec les résultats d'Aras [34] qui ont montré que les oxydes alcalino-terreux contribuaient essentiellement à la formation de phases cristallines à haute température.

Cependant, ces techniques conventionnelles ne donnent pas suffisamment d'informations sur ce qui se passe pendant l'étape de frittage. Par conséquent, deux approches originales pour les mélanges argileux ont été réalisées pour obtenir des données spécifiques sur les mécanismes de frittage en suivant l'amortissement des signaux de résonance acoustique et par des observations in-situ au MEBE à haute température.

#### *III.3.1.4. Évolution de l'amortissement du signal de résonance acoustique et observations in-situ au MEBE à haute température au cours de la chauffe*

Le suivi des évolutions de l'amortissement du signal de résonance acoustique au cours de la première chauffe a été réalisé et est présenté sur la Figure III.3-6.

De la température ambiante jusqu'à 200°C, les résultats montrent une diminution de l'amortissement du signal due à l'évaporation de l'eau libre résiduelle, et la déshydratation, en accord avec les résultats considérés dans les sections III.3.1.1 et III.3.1.2. Les minéraux argileux contenus dans les mélanges argileux subissent, en accord avec les analyses thermiques, une réaction de déshydroxylation entre 450°C et 550°C. Cette déshydroxylation cause une augmentation de l'amortissement qui a lieu principalement à partir de 450°C et plus particulièrement dans le mélange argileux *Fire clay*. Il est à noter que l'amplitude du pic de l'amortissement du mélange argileux *Fire clay* est la plus élevée, qui est en accord avec sa perte de masse et son flux de chaleur dans cette zone de température. Par la suite, l'expulsion des groupements hydroxyles lors de la déshydroxylation a provoqué une diminution progressive de l'amortissement du signal acoustique, alors qu'un pic de faible amplitude a été observé au-dessus de 600°C. Cette légère augmentation de l'amortissement peut être la conséquence de la transformation allotropique du quartz à 573°C, ou du décalage de la déshydroxylation du fait de la variation de la pression partielle de vapeur d'eau [25]. Ensuite, une augmentation progressive de l'amortissement du signal acoustique commence à 910°C pour les mélanges argileux *Shale* et *Fire clay*, et à 880°C pour le mélange argileux *MF LUD*. Ceci est caractéristique d'une région d'écoulement visqueux dans le comportement du matériau [46–48]. L'ordre de la température de début de montée d'amortissement des trois mélanges argileux suit le même ordre de la température de début de densification observé en ATM. Cependant, les températures sont inférieures pour l'amortissement du signal en comparaison avec celles des retraits en ATM. La différence est de 26°C pour le mélange argileux *Shale* et de 53°C pour le mélange argileux *MF LUD*. Cela est attribué à la sensibilité élevée de l'amortissement aux changements de phases et à l'écoulement visqueux dans un matériau. Par ailleurs, les résultats de l'analyse thermomécanique et de l'amortissement sont totalement complémentaires et sont en accord avec les résultats des travaux de Pialy *et al.* [49] indiquant la formation de phases visqueuses dans les mélanges argileux. Comme mentionné précédemment (section III.3.1.3), la formation de ces phases est attribuée à la présence d'oxyde de fer et d'oxydes alcalins (K<sub>2</sub>O dans le cas présent) contenus dans la muscovite/illite, conduisant ainsi à un frittage à basse température [2,50–52].

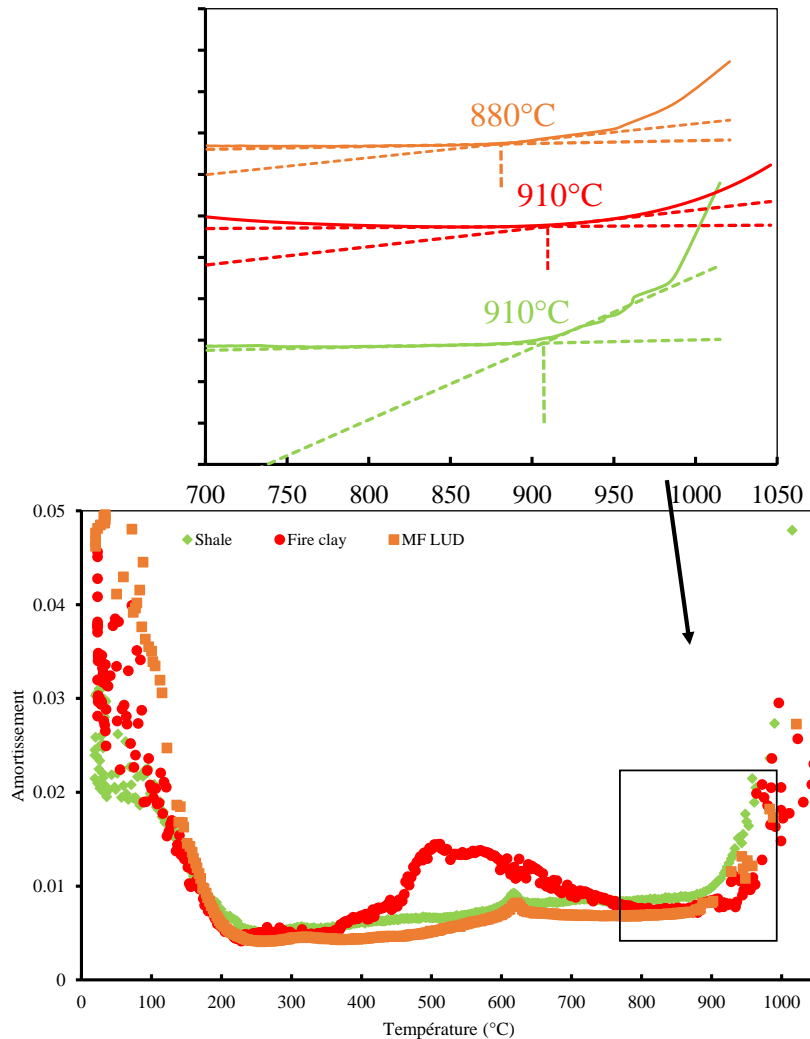


Figure III.3-6 : Évolutions de l'amortissement du signal de résonance acoustique des mélanges argileux Shale, Fire clay et MF LUD au cours de la première chauffe (dont un agrandissement sur le domaine haute température, après translation verticale des courbes pour faciliter la lecture des points de début de formation de phase visqueuse).

D'un autre côté, la formation de phases visqueuses a été confirmée par des observations au MEB à température ambiante après un traitement thermique à 1000°C pour les mélanges argileux. À titre d'exemple, la Figure III.3-7 montre des images MEB après un traitement thermique à 1000°C pour le mélange argileux MF LUD.

D'une manière générale, les images MEB ont révélé des changements visibles de la microstructure, par exemple la formation des feuillets épais (plus visible sur les images à fort grossissement  $\times 12800$  sur la Figure III.3-7) qui sont liés entre eux par la diffusion de matières dans les espaces initialement vides. De plus, les changements structuraux ont conduit à une contraction en raison d'une densification, que l'on peut voir sur les résultats des analyses ATM. Par conséquent, il a été observé l'apparition de nouvelles phases, les phases vitreuses, qui peuvent être sous forme de ponts vitreux localisés entre les feuillets assurant ainsi une nouvelle forme de liaison entre eux (cf. image à fort grossissement  $\times 12800$  sur la Figure III.3-7). La forme de ces ponts vitreux peut être variable, dans la mesure où elle dépend en grande partie de la mouillabilité du liquide [53].

La Figure III.3-8 présente une description phénoménologique de la formation des ponts vitreux. Au cours de la chauffe, les particules solides entre les feuillets et/ou grains dans les mélanges argileux peuvent se transformer en une phase visqueuse de manière plus ou moins homogène. En fonction de la



mouillabilité (et/ou la tension superficielle) entre la phase visqueuse et les feuillets et vis-à-vis de l'air, les ponts vitreux obtenus au refroidissement peuvent avoir des formes très variables [53].

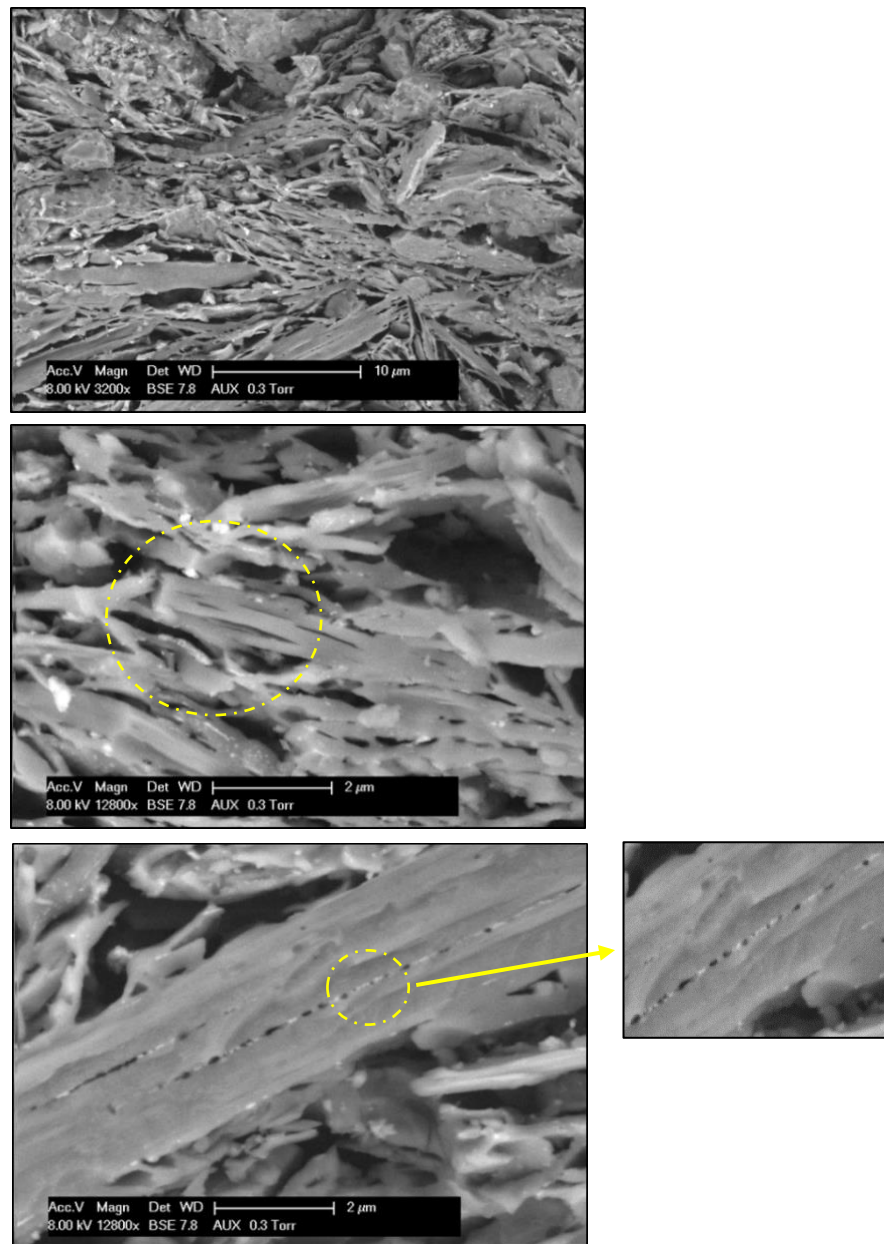


Figure III.3-7 : Observations au MEB du mélange argileux MF LUD à température ambiante après un traitement thermique à 1000°C. Les cercles en pointillés représentent l'épaississement des feuillets (2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> images) et la liaison des feuillets entre eux (dont un agrandissement sur les ponts vitreux et leurs formes) (3<sup>ème</sup> image).

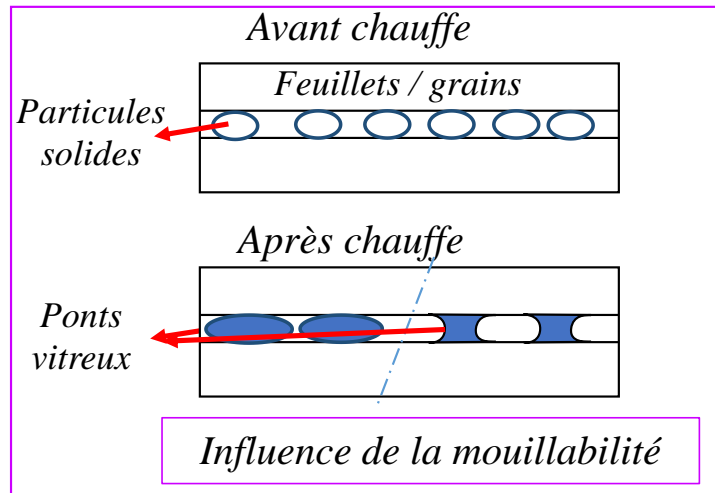


Figure III.3-8 : Illustration phénoménologique de la formation des ponts vitreux. Le rayon de courbure dépend de la mouillabilité (rayon de courbure faible = faible mouillabilité : image à gauche), rayon de courbure élevé = bonne mouillabilité : image à droite).

Parallèlement, des observations réalisées en *in-situ* à la platine chauffante au MEBE ont permis de mettre en évidence la formation progressive et l'écoulement de phases visqueuses au cours d'un palier isotherme d'une heure à 880°C sur le mélange MF LUD (Figure III.3-9). Les observations confirment la formation de phases visqueuses dès l'entrée dans le domaine haute température ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ). Après 15 minutes à 880°C, la microstructure en feuillet des minéraux argileux reste visible et les premiers signes de formation de phases visqueuses sont observés, principalement à proximité des feuillets argileux. Au cours du palier isotherme, des mécanismes d'augmentation de la quantité de phase visqueuse et d'écoulement visqueux par des effets capillaires sont ainsi clairement mis en évidence [39]. De tels résultats sont complémentaires et en accord avec les résultats d'amortissement en termes de température d'apparition des phases visqueuses.

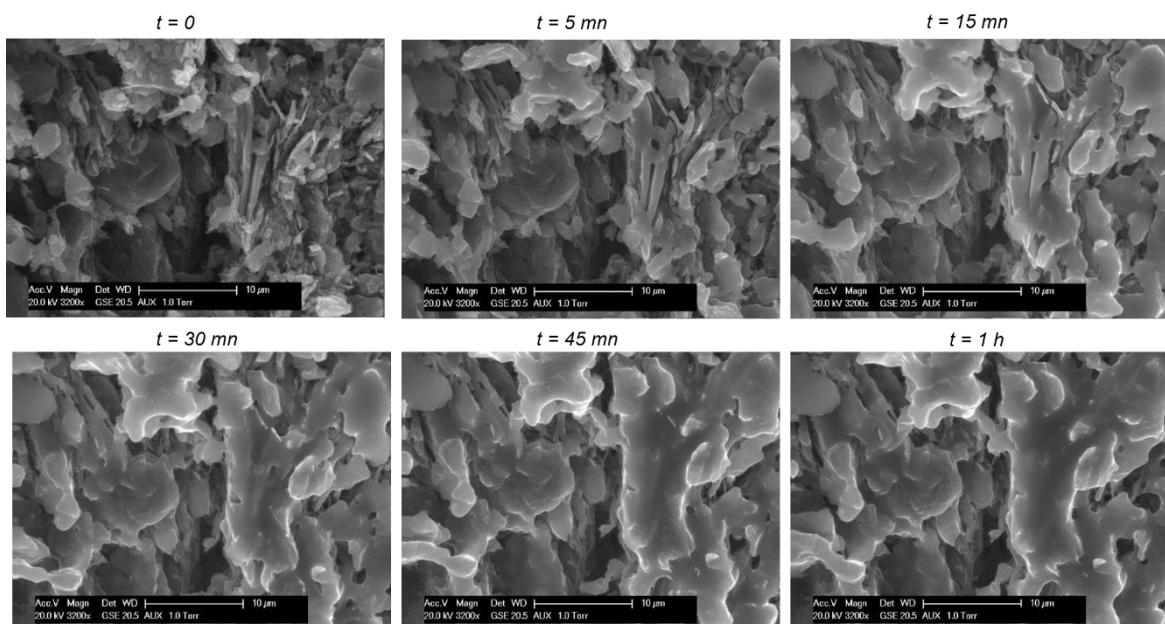


Figure III.3-9 : Développement progressif et écoulement de phases visqueuses dans le mélange argileux MF LUD lors d'un palier isotherme à 880°C : Observations *in-situ* à haute température au MEBE sur platine chauffante

*III.3.1.5. Évolution des propriétés mécaniques au cours de la cuisson et après cuisson: suivi in-situ du module d'Young et contrainte à la rupture en flexion après cuisson*

Les évolutions du module d'Young au cours du premier cycle thermique des trois mélanges argileux sont représentées à la Figure III.3-10.

À température ambiante (25°C), les mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et *MF LUD* ont des valeurs de module d'élasticité de 5 GPa, 6 GPa et 7 GPa respectivement. Aucun écart significatif n'a donc été observé entre les trois mélanges.

Le départ d'eau libre résiduelle jusqu'à 150°C conduit à une augmentation progressive du module d'Young de 19,6%, 29,2% et 19,7% pour les mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et *MF LUD* respectivement. Ce départ d'eau s'accompagne par une réduction de porosité, conduisant ainsi à une amélioration des propriétés mécaniques [16]. Ensuite, la déshydroxylation des minéraux argileux entre 450 et 600°C n'entraîne pas de changement significatif du module d'élasticité. Cependant, une légère diminution du module a été observée lors de la transformation allotropique  $\alpha \rightarrow \beta$  du quartz à 573°C pour tous les mélanges argileux. La décarbonatation, entre 650 et 850°C, identifiée par l'analyse des gaz résiduels à l'ATG-MS, tout comme la déshydroxylation, n'entraînent pas de changement significatif du module d'Young. Ensuite, le module d'élasticité commence à augmenter progressivement dès 915°C, 930°C et 925°C pour les mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et *MF LUD* respectivement jusqu'à 1050°C. Cette augmentation est induite par l'action simultanée de la densification des matériaux et de la cristallisation de la métakaolinite en une phase spinelle Al/Si [15,16,49]. À la fin du palier isotherme à 1050°C, le mélange argileux *MF LUD* montre la valeur de module d'élasticité la plus élevée en raison d'une formation de phases visqueuses à plus basse température, ce qui est en accord avec le retrait (plus élevé). Selon le travail de Pialy *et al.* [49], l'évolution du module d'Young au-delà de 800°C est couplée à une diminution de la porosité en mesure du développement des phases visqueuses. Ceci est en accord avec l'évolution du taux de porosité à la Figure III.3-11. En effet, au-delà de 800°C, le taux de porosité des mélanges argileux commence à diminuer progressivement. À titre d'exemple, à 900°C, le mélange argileux *Shale* présente un taux de porosité de 47,6 %, alors qu'il est de 46,5 % à 1000°C.

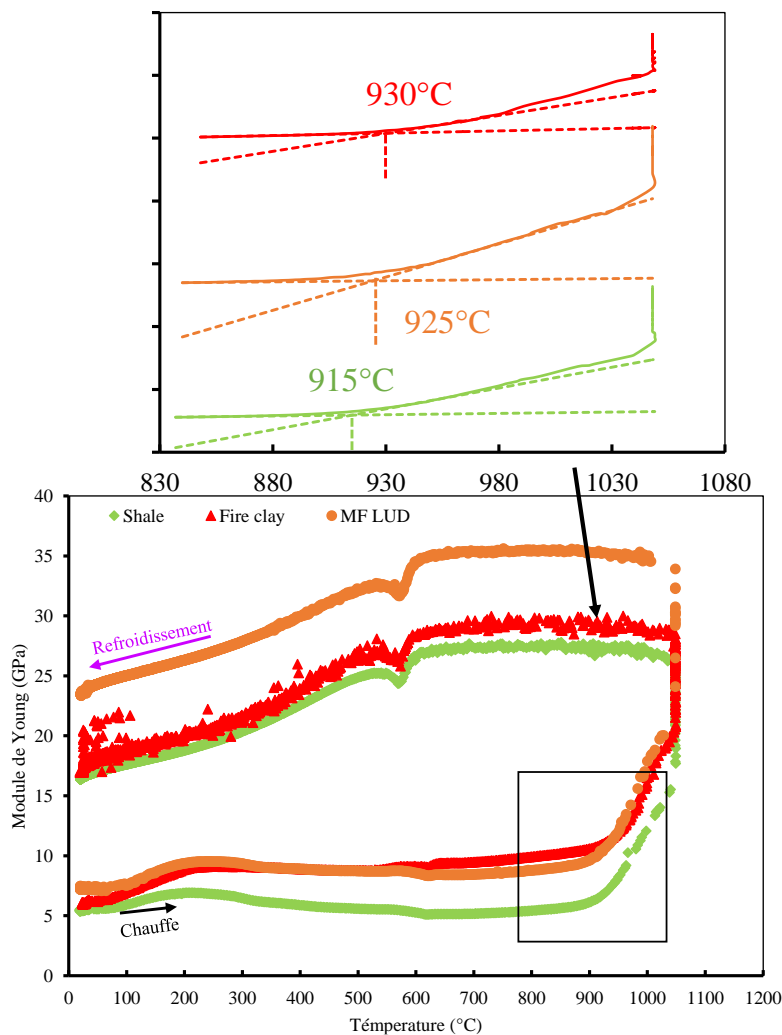


Figure III.3-10 : Évolutions du module d'Young au cours du premier cycle thermique des mélanges argileux (dont un agrandissement sur le domaine haute température lors de la chauffe, après translation verticale des courbes pour faciliter la lecture des points de début de densification).

Le début du refroidissement, de 1050°C à 850°C, est marqué par une légère augmentation continue du module d'Young en raison de la solidification progressive des phases visqueuses et de leur cristallisation partielle. Ensuite, la valeur du module est assez constante de 850 à 573°C. En-dessous de 573°C, la décohésion aux interfaces entre la matrice argileuse et les grains de quartz et celle entre la matrice argileuse et les agrégats (Figure III.3-12), en raison de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  du quartz, provoque une diminution progressive et importante du module d'élasticité des mélanges argileux jusqu'à 20°C, de 38% pour les mélanges argileux *Shale* et *Fire clay* et de 31% pour le mélange de fabrication de référence *MF LUD*.

En accord avec les évolutions du module d'élasticité, la Figure III.3-11 présente les évolutions du taux de porosité (cf. Chapitre II) au cours de la première chauffe. Ainsi, à 30°C, le mélange argileux *Shale* présente un taux de porosité plus élevé (44%) que les mélanges argileux *Fire clay* (25%) et *MF LUD* (29%). À cet effet, les résultats des essais mécaniques en flexion 3 points présentés sur la Figure III.3-13 montreront que ce mélange argileux a les contraintes à la rupture les plus faibles. Par ailleurs, ces évolutions mettent en évidence une augmentation progressive de la porosité originelle en raison de mécanismes de décomposition donnant lieu à un dégagement de vapeur d'eau (déshydratation et déshydroxylation) et de CO<sub>2</sub> (décomposition de matière organique et décarbonatation). Cependant, il est à noter une diminution progressive du taux de porosité à partir de 1000°C pour les trois mélanges, ce qui confirme la fermeture de la porosité par la formation et l'écoulement de phases visqueuses.

Toutefois, il reste toujours de la porosité dans le matériau après un premier cycle thermique à 1120°C (41%, 26% et 23% pour les mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et *MF LUD* respectivement), comme illustré sur les images MEB à la Figure III.3-5 après le cycle thermique à 1120°C.

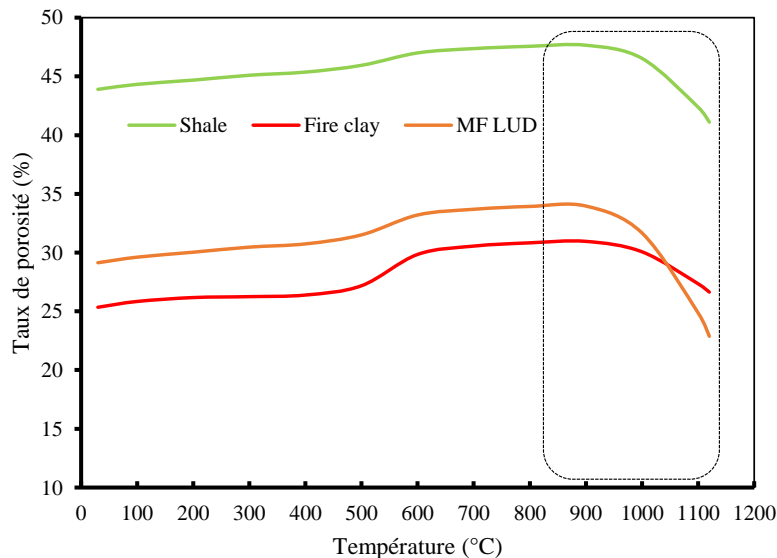


Figure III.3-11 : Évolutions du taux de porosité des mélanges argileux au cours de la première chauffe (dont un focus sur le domaine haute température où se produit la densification marquée par une diminution progressive du taux de porosité).

À la fin du cycle thermique, les mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et *MF LUD* présentent des valeurs de module d'Young de 16 GPa, 17 GPa et 23 GPa respectivement.

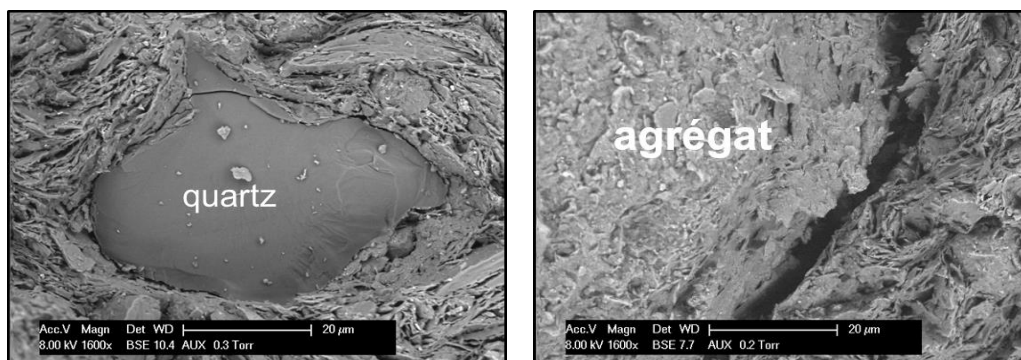


Figure III.3-12 : Observations au MEB de décohésions aux interfaces quartz/matrice argileuse et agrégat/matrice argileuse du mélange argileux *MF LUD* après un traitement thermique à 1000°C

Cependant, le mélange argileux *MF LUD* a la valeur de module d'élasticité la plus élevée à la fin du cycle thermique, ce qui est cohérent avec les résultats ATM. Ainsi, toutes les propriétés et les mécanismes de ce mélange argileux ne s'expliquent pas avec une loi type loi des mélanges à partir des mélanges argileux *Shale* et *Fire clay*. En effet, le mécanisme de densification apparaît à plus basse température pour le mélange de fabrication *MF LUD* comparé aux deux autres mélanges argileux. Ceci se manifeste par une température de début de densification plus faible et par un retrait plus important (cf. courbes ATM). À cela s'ajoute des propriétés mécaniques plus élevées en raison de la création précoce de phases visqueuses, qui au refroidissement passeront à l'état vitreux, et d'une cristallisation partielle de nouvelles phases (par exemple, la mullite, etc.).



Parallèlement, la contrainte à la rupture en flexion 3 points a été mesurée à température ambiante (Figure III.3-13) après un cycle de cuisson à différentes températures dans l'intervalle 800 – 1120°C, notamment pour évaluer l'impact des phases visqueuses sur les propriétés mécaniques à température ambiante. Les résultats ont montré qu'il n'y a pas de changement significatif pour des cycles thermiques à 800°C et 900°C. Par contre, la contrainte à la rupture augmente considérablement avec une température de cuisson comprise entre 1000°C et 1120°C. Cette augmentation de la contrainte à la rupture est attribuée à la densification favorisée par la formation et l'écoulement du liquide visqueux au-delà de 900°C et à la cristallisation de nouvelles phases (la mullite et la phase spinelle Al/Mg). Ainsi, la valeur de contrainte à la rupture a augmenté de 123%, 92% et 108% pour les mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et *MF LUD* respectivement entre 1000 et 1120°C. Le frittage des mélanges argileux en présence de phases visqueuses a donc logiquement conduit à une amélioration importante des propriétés mécaniques et l'obtention de matériaux moins poreux (Figure III.3-5). Par exemple, le mélange argileux *MF LUD* montre une densification accélérée qui a comme conséquence de lui donner des propriétés mécaniques plus élevées après cuisson (par exemple les valeurs de contrainte à la rupture en flexion après cuisson à 1100°C sont respectivement de : 16,6 MPa, 21,8 MPa et 28,5 MPa pour les mélanges argileux *Shale*, *Fire clay* et *MF LUD*).

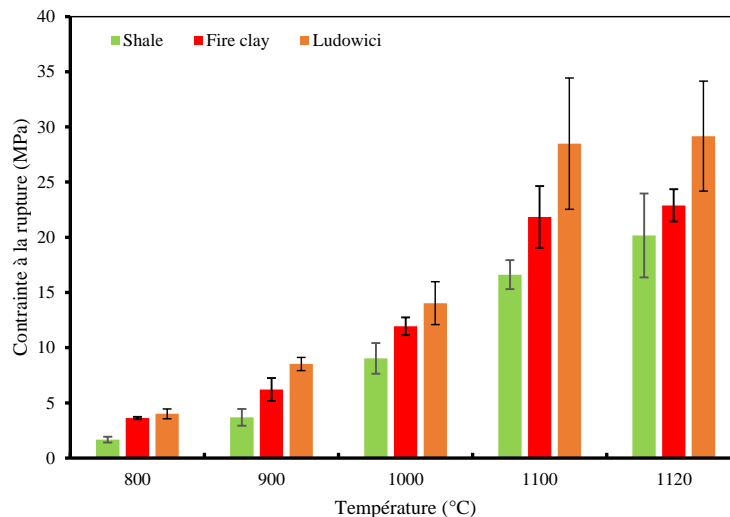


Figure III.3-13 : Évolutions de la contrainte à la rupture en flexion 3 points à température ambiante pour les 3 mélanges argileux après des cycles thermiques dont la température maximale a varié entre 800°C et 1120°C.

### III.3.2. Nature de la phase visqueuse: cas du mélange de fabrication de référence MF LUD

Précédemment, les observations au MEBE en in-situ et à température ambiante ont permis de mettre en évidence la formation d'une phase visqueuse dans le mélange *MF LUD* à partir de 880°C. Cette dernière partie est focalisée sur la détermination de la nature de la phase visqueuse formée au cours de la cuisson en s'appuyant sur les données de la littérature et des analyses réalisées au MET. Pour cela, les hypothèses suivantes ont été considérées, sur la base de l'analyse bibliographique :

- (i) Les phases visqueuses pourraient être formées par la réaction des oxydes alcalins avec de la silice [36] ;
- (ii) L'illite joue un rôle prépondérant au cours de la densification, dans la mesure où elle favorise la formation de complexes du système K-Al-Si-O due à l'enrichissement de la phase visqueuse en potassium qui diminue la viscosité [39,40];
- (iii) La présence de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) diminue la viscosité de la phase visqueuse, ce qui rend l'écoulement et la pénétration du liquide visqueux plus faciles dans les pores [31], [35];
- (iv) La phase visqueuse peut être à base de  $\text{SiO}_2$  [41]. En plus, Hernández *et al.* [41] ont constaté que les phases vitreuses, créées dans les domaines des phases visqueuses, sont constituées à la fois par

une phase cristalline à base de  $\text{SiO}_2$  (quantifiable en utilisant la méthode de Bail) et par une phase amorphe (en tenant compte des spectres bruts des matériaux).

En tenant compte de ces hypothèses, et en combinant avec les analyses élémentaires des mélanges argileux étudiés, il peut être considéré que les phases visqueuses soient formées à partir des éléments chimiques K, Si, Fe, Al et O. De plus, l'apparition de ces phases conduit à la formation de phases majoritairement amorphes au refroidissement, des phases vitreuses.

Pour supporter ces propositions, des analyses MET ont été réalisées sur un échantillon du mélange *MF LUD* ayant au préalable subi un cycle de cuisson à  $1000^\circ\text{C}$ . Le choix de la température de cuisson est basé sur les résultats MEB de ce mélange, où la phase vitreuse apparaît (cf. Figure III.3-7).

La Figure III.3-14 représente la microstructure de l'échantillon. Cette microstructure est composée de domaines de matrice argileuse associés à des phases vitreuses formées après cuisson (côté gauche sur la Figure III.3-14-a). Des porosités sont observées, avec ou sans présence d'une phase visqueuse. Ceci s'explique par la pénétration ou pas de phases visqueuses dans les pores au cours de la chauffe.

Sur la base des informations obtenues au MEB, la microstructure présentée à la Figure III.3-14 constitue le type de microstructure que l'on retrouve de manière globale dans tout l'échantillon. Il peut donc être considéré qu'elle est représentative de la microstructure de l'échantillon.

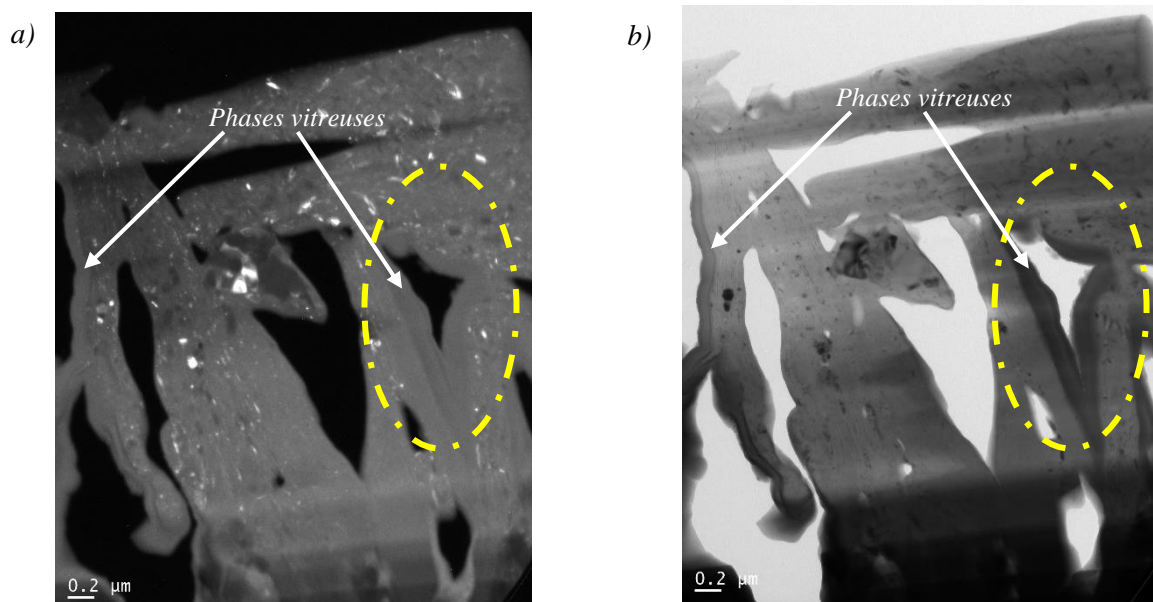


Figure III.3-14 : Observations MET du mélange argileux *MF LUD* après un cycle thermique à  $1000^\circ\text{C}$  : a) en champ sombre et b) en champ clair. Les flèches indiquent les phases vitreuses et le cercle en pointillés présente une illustration du mouillage de la matrice argileuse par une phase visqueuse et de la fermeture de la porosité par effets capillaires.

Parallèlement à ces observations MET, une identification des éléments chimiques présents en METB-EDX a été réalisée sur l'ensemble de l'image afin de confirmer les composantes de la microstructure et d'apporter plus de précision sur leur composition.

La Figure III.3-15 présente le spectre EDX global obtenu pour l'ensemble de l'image. Sur ce spectre sont retrouvés les principaux éléments chimiques d'une matrice argileuse comme Al, Si, O, Mg, Fe, K, et Ca, sans compter les éléments provenant de la grille de support de l'échantillon (Cu, Co) ou ceux provenant de la préparation de la lame mince (Pt, Ga).

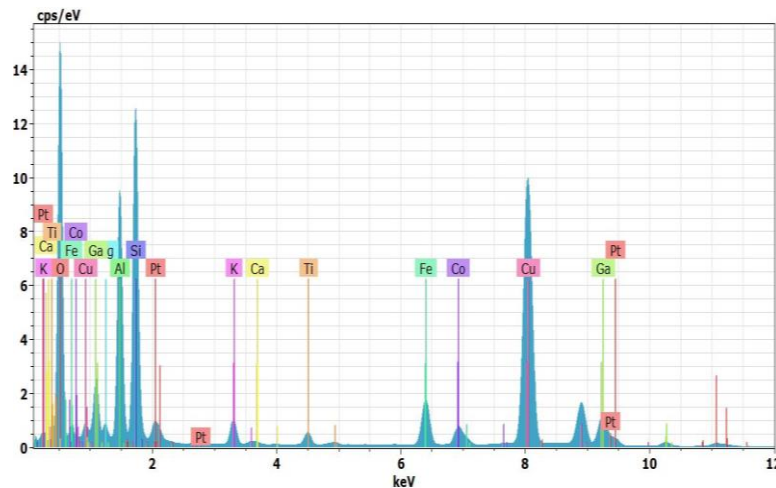


Figure III.3-15 : Identification par METB-EDX des éléments chimiques présents dans la zone observée en Figure III.3-14 de l'échantillon du mélange de fabrication de référence MF LUD

Cette identification par METB-EDX a été complétée par des cartographies élémentaires (Al, Si, O, Mg, Fe, K et Ti) acquises sur l'ensemble de l'image (Figure III.3-16). La distribution spatiale de ces éléments chimiques montre une répartition assez homogène du magnésium, du silicium, de l'oxygène, de l'aluminium et du potassium dans l'ensemble de l'image. Par contre, le fer apparaît de manière très hétérogène, de même que le titane. Ces deux éléments apparaissent plus concentrés dans une seule zone de l'image.

Cependant, à partir des cartographies présentées en Figure III.3-16, il apparaît l'existence de trois types de zones différentes :

- une zone A où les éléments comme le silicium, l'oxygène, l'aluminium et le magnésium, qui sont les principaux constituants d'une matière argileuse, apparaissent en fortes concentrations. Cette zone correspond à la matrice argileuse. On y observe souvent la présence de fer (cercle en pointillé sur la cartographie du fer à la Figure III.3-16), ce qui est probablement lié à la présence d'oxyde de fer dans le mélange;
- une zone B où le potassium apparaît en forte concentration, confirmant ainsi l'hypothèse de l'enrichissement d'une phase visqueuse à base de potassium. On observe également la présence de silicium, d'aluminium, d'oxygène, de magnésium et aussi des traces de fer;
- une zone C où le fer et le titane prédominent. On peut aussi observer la présence d'oxygène en forte concentration et des traces de magnésium, de potassium et de silicium. Cette zone représente probablement des cristaux d'oxyde de fer et d'oxyde de titane.



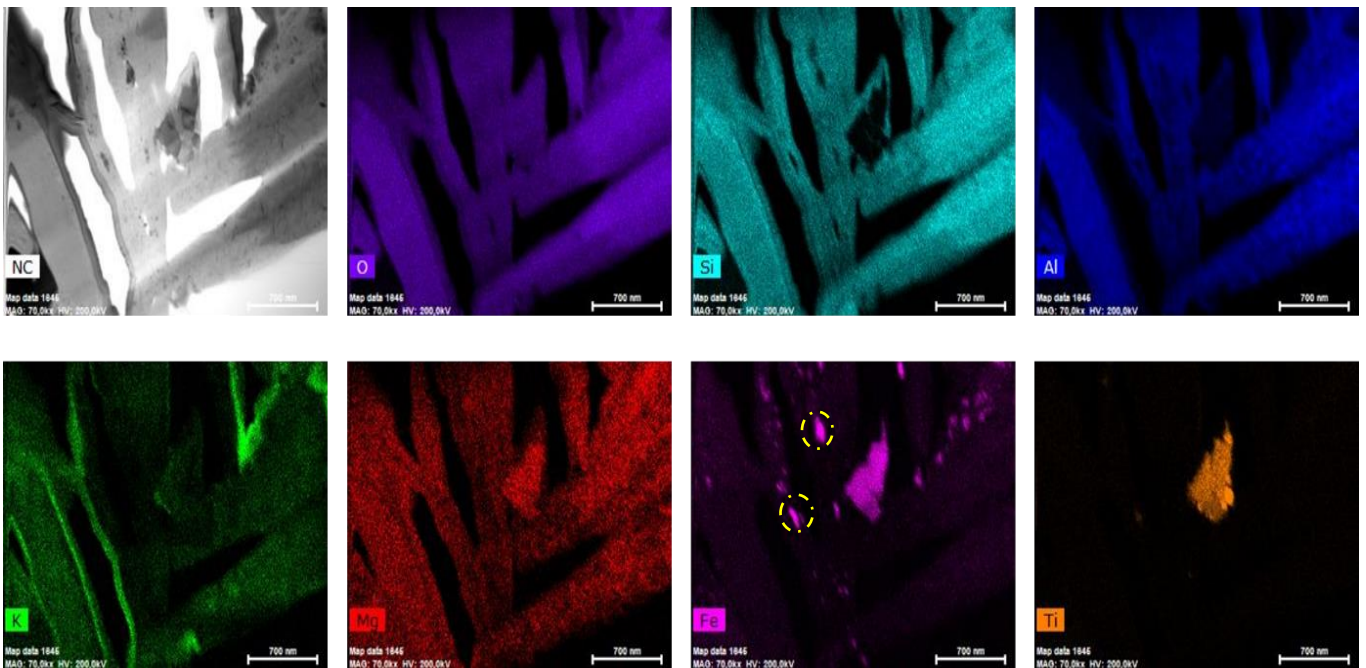


Figure III.3-16 : Cartographies METB-EDX dans le mélange de fabrication de référence MF LUD après une cuisson à 1000°C. Le cercle en pointillé représente la présence de cristaux dans la matrice argileuse

Afin de confirmer les trois types de zones caractéristiques que l'on retrouve dans le matériau et d'apporter des informations complémentaires sur ce qui se passe dans chacune des zones définies, des analyses locales de la composition chimique, ponctuelles et des profils, ont été effectuées. En parallèle, des clichés de diffraction ont aussi été réalisés dans ces zones. Les résultats sont présentés ci-dessous.

La Figure III.3-17 présente les compositions chimiques obtenues par analyse semi-quantitative en METB-EDX sur les trois différentes zones.

La Figure III.3-17-a montre une forte présence (concentration atomique  $\geq 10\%$ ) d'oxygène, de silicium et d'aluminium et une plus faible présence (concentration atomique  $\leq 1\%$ ) de fer, de potassium et de magnésium dans la zone A. Cette analyse locale montre la présence des éléments constituant l'illite anhydre et le quartz identifiés par DRX. De plus, les proportions relatives entre les éléments (O, Al, Si et K) correspondent bien à ces deux phases cristallines identifiées pour la matrice argileuse (zone A).

Les clichés de diffraction faits dans cette zone (Figure III.3-18) montrent la contribution de la matrice argileuse où sa signature est sous forme d'anneaux assez larges (Figure III.3-18-a), caractéristiques d'un matériau partiellement cristallisé, ainsi que des taches de diffraction correspondant à la présence de cristaux (Figure III.3-18-b) dans la zone. Ceci vient alors conforter les résultats de DRX, par la présence de cristaux, qui peuvent être associés à du quartz et/ou de l'hématite.

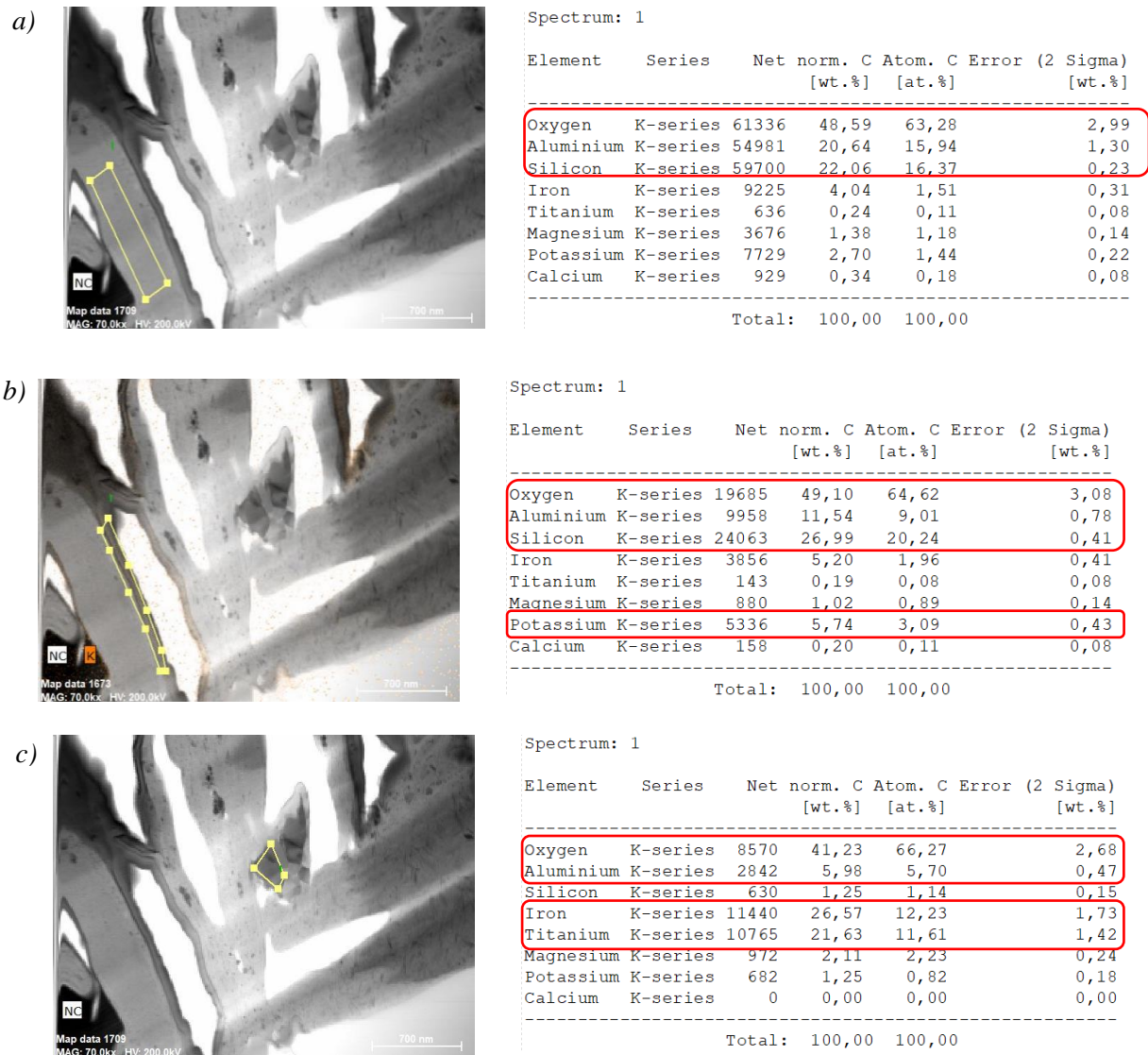
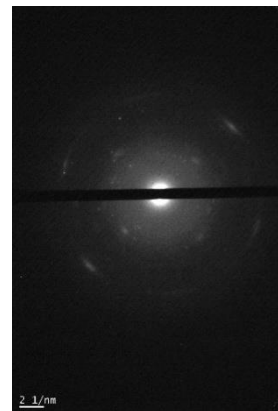
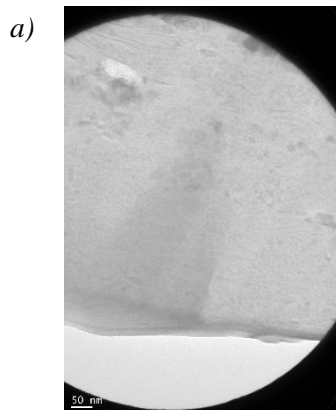


Figure III.3-17 : Compositions chimiques obtenues par analyse semi-quantitative en METB-EDX sur les trois types de zones caractéristiques du mélange de fabrication de référence MF LUD



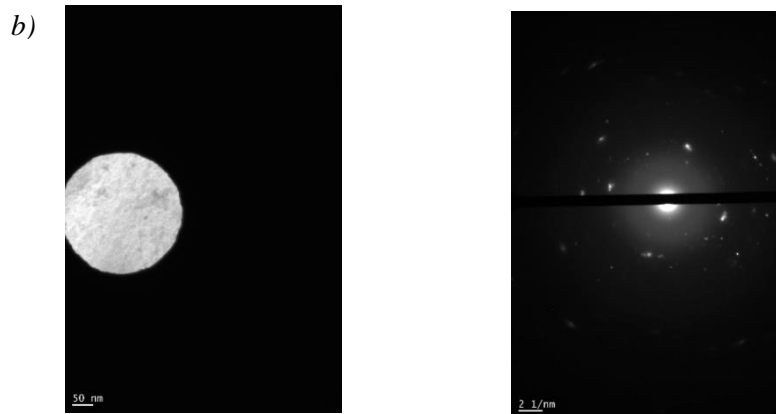


Figure III.3-18 : Analyse MET du mélange de fabrication MF LUD après un cycle thermique à 1000°C : a) Clichés de diffraction électronique mettant en évidence la contribution de la matrice argileuse sous forme d'anneaux assez larges et b) Clichés de diffraction électronique mettant en évidence la contribution de la matrice argileuse et de taches de diffraction correspondant à la présence de cristaux.

Par contre, la Figure III.3-17-b montre une forte présence (concentration atomique  $\geq 10\%$ ) d'oxygène et de silicium, une quantité modérée (concentration atomique : 2-9 %) d'aluminium et de potassium et une faible quantité (concentration atomique  $\leq 1\%$ ) de fer et de magnésium. Ainsi dans cette zone (zone B), il apparaît une augmentation de la quantité de potassium, confirmant ainsi l'hypothèse de l'enrichissement d'une phase visqueuse à base de potassium que l'on pourra voir plus tard à la Figure III.3-21-a sur l'analyse chimique réalisée sur une ligne de profil. Il est alors possible de considérer que la présence du magnésium dans la phase vitreuse est moindre. Cependant, il a été impossible de faire des clichés de diffraction, pouvant mettre en évidence la contribution de cristaux présents au sein de la phase vitreuse du fait de leur très petite taille.

D'un autre côté, l'analyse chimique semi-quantitative locale effectuée sur la zone C, Figure III.3-17-c, montre une forte présence (concentration atomique  $\geq 10\%$ ) d'oxygène, de fer et de titane, une quantité modérée (concentration atomique : 2 – 9 %) d'aluminium et de magnésium et une faible quantité (concentration atomique  $\leq 1\%$ ) de silicium et de potassium. Ces résultats sont confirmés par les cartographies de la microstructure globale présentées à la Figure III.3-16 et celles concentrées sur la zone C (Figure III.3-19) où il est clairement observé une forte quantité de fer, de titane et d'oxygène. Cependant, le cliché de diffraction fait dans cette zone (Figure III.3-20) montre la présence de cristaux pouvant être associés à de l'hématite, ce qui est cohérent avec sa présence dans les diffractogrammes après un cycle thermique à 1000°C. Toutefois, il apparaît la contribution de cristaux contenant du titane, probablement de l'oxyde de titane.

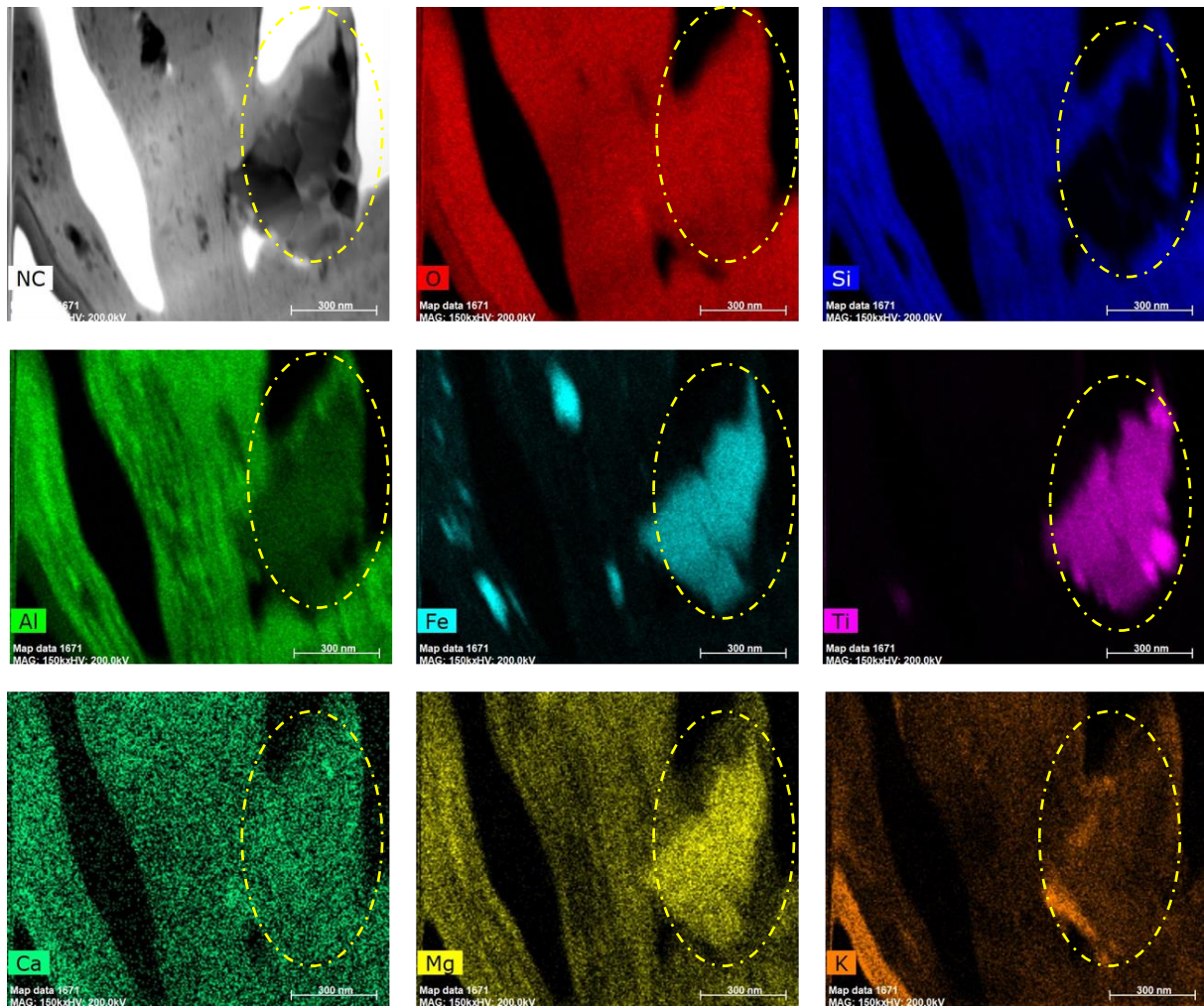


Figure III.3-19 : Cartographies METB- EDX zoomée des éléments chimiques présents dans le mélange de fabrication de référence MF LUD après une cuisson à 1000°C. Le cercle en pointillé présente la répartition des éléments chimiques présents dans la zone C.

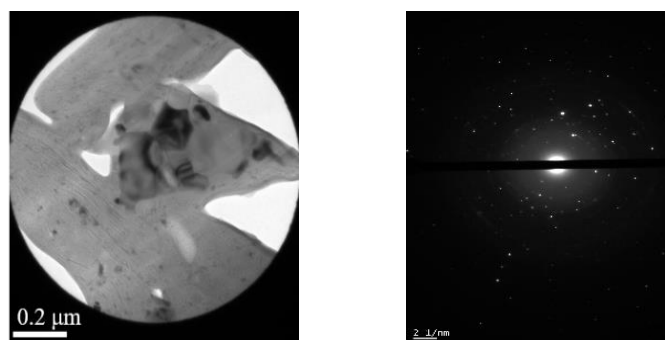


Figure III.3-20 : Cliché de diffraction électronique du mélange de fabrication MF LUD après un cycle thermique à 1000°C réalisé sur la zone C, mettant en évidence les taches de diffractions correspondantes à la présence de cristaux

L'analyse chimique réalisée sur une ligne de profil (Figure III.3-21-a) montre une augmentation progressive de la concentration atomique du potassium au niveau de l'interface matrice argileuse – phase vitreuse. Cette augmentation est observée jusqu'à une distance de 210 nm environ. Toutefois, il apparaît sur cette même figure une légère augmentation de la concentration atomique de l'oxygène, du fer et du



silicium, qui est aussi visible sur l'analyse semi-quantitative à la Figure III.3-17-b, alors que celles de l'aluminium et du magnésium montrent une diminution avec distance. Ceci est en parfait accord avec l'implication moindre du magnésium dans la formation de la phase visqueuse, du fait de sa concentration quasi nulle (cf. Figure III.3-21-a).

L'analyse chimique semi-quantitative, réalisée en ligne de profil de la matrice argileuse jusqu'à l'interface matrice argileuse – phase vitreuse, présentée à la Figure III.3-21-b, montre une cohérence avec la présence d'illite anhydre ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ ) dans la matrice argileuse, en termes de proportions relatives entre les éléments le constituant, respectant bien sa stœchiométrie.

Sur la Figure III.3-21-c, il apparaît une diminution considérable du silicium et de l'aluminium au niveau de la zone C. Ceci est couplé à une augmentation de la concentration en fer et en titane dans cette zone, ce qui est assez cohérent avec la concentration des éléments majeurs identifiés à la Figure III.3-17-c. La quantité de magnésium trouvée sur l'analyse semi-quantitative de la Figure III.3-17-c est bien en accord avec la présence de magnésium au niveau des cristaux (cf. Figure III.3-19). La présence de calcium, à l'état de trace, a aussi été mise en évidence à la Figure III.3-19.

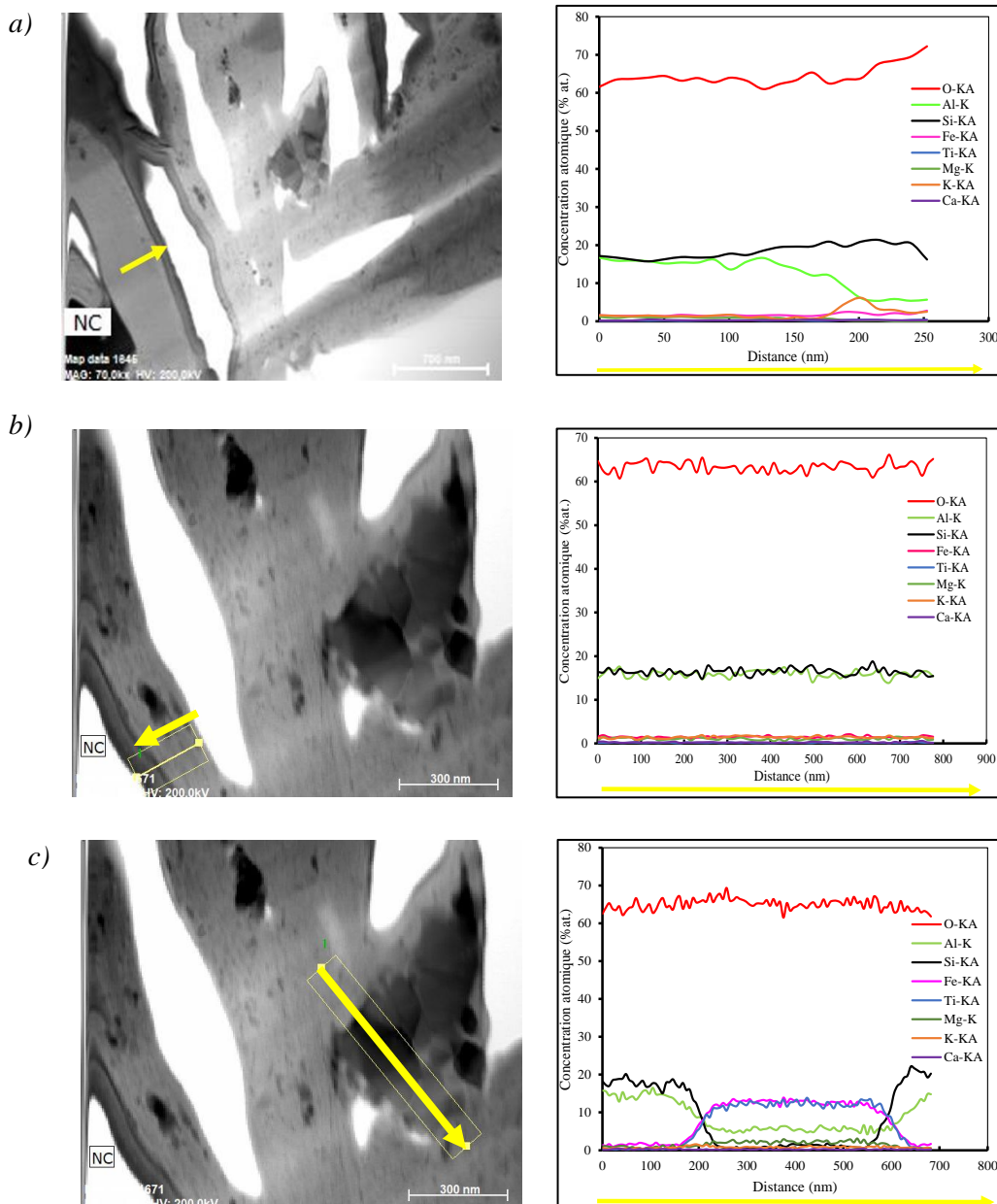


Figure III.3-21 : Profils de concentration atomique des éléments chimiques O, Al, Si, Fe, Ti, Mg, K et Ca (chaque flèche jaune indique le segment analysé, le pied de la flèche correspondant à l'origine du segment) : a) et b) de la matrice argileuse vers une zone de phase vitreuse et c) traversée de la matrice argileuse en passant par un cristal (zone de type C)

Par conséquent, ces conclusions rejoignent les hypothèses considérées à partir de la littérature sur l'origine et la composition chimique de phases visqueuses. Ces phases sont complexes et sont constituées de plusieurs éléments, notamment du système K-Al-Si-O. L'enrichissement en potassium dans les phases visqueuses a été mis en évidence par l'analyse EDX. Cela démontre l'effet fondant du potassium contenu dans l'illite. La déshydroxylation de l'illite conduit à la formation de mullite, et des phases visqueuses. Par ailleurs, les phases vitreuses contiennent une faible quantité de fer et des traces de magnésium et de calcium. Cependant, la concentration de ces éléments alcalino-terreux dans les phases vitreuses n'est pas significativement différente de celle dans la microstructure globale de

l'échantillon. La contribution des éléments alcalino-terreux dans la formation de phase visqueuse n'est donc pas importante.

### III.4. Conclusion

La première étape du travail consistait à déterminer et comprendre les comportements thermique et thermomécanique des 3 mélanges argileux industriels (*Shale*, *Fire clay* et *MF LUD*) lors d'un 1<sup>er</sup> cycle thermique et d'établir les liens avec les transformations microstructurales. Dès lors, une démarche a été établie au moyen de différentes analyses dynamiques (analyses thermiques, analyses thermomécaniques, analyse de la résonance acoustique) et d'analyses complémentaires telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. La démarche basée sur le couplage de techniques expérimentales *in-situ* a permis la compréhension des comportements des trois mélanges argileux, et des mécanismes de transformations physico-chimiques mises en œuvre lors d'un premier cycle thermique. Elle a aussi permis de confirmer des phénomènes tels que l'accélération de la densification attribuée à la formation d'une phase visqueuse, mise en évidence par des observations à haute température à la platine chauffante au MEBE et le suivi de l'amortissement du signal acoustique, qui sont des résultats originaux.

D'une manière générale, les mélanges argileux ont des comportements similaires lors d'un premier cycle thermique, qui sont illustrés dans la Figure III.4-1. Par contre, chaque mélange argileux étudié a ses propres plages de température pour certaines transformations physico-chimiques. Une synthèse détaillée des mécanismes de transformation spécifiques au mélange *MF LUD*, puisqu'il constituera le mélange de référence dans la suite du mémoire et fera l'objet d'étude plus approfondie sur la compréhension des mécanismes de frittage, identifiés grâce au couplage des techniques *in-situ*, est présentée à la Figure III.4-2.

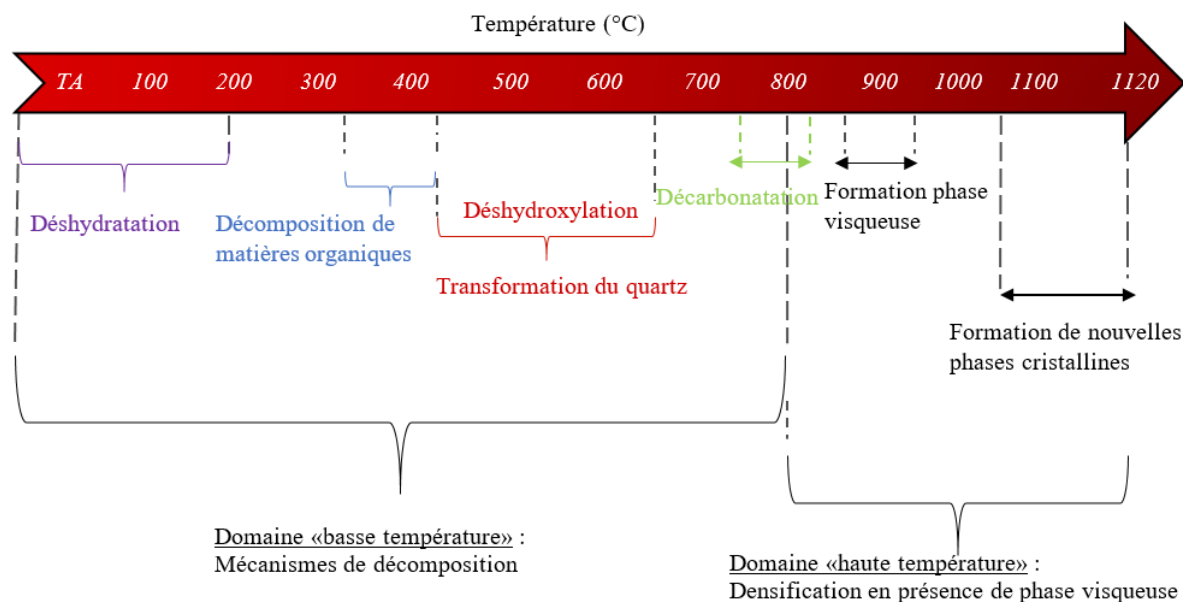


Figure III.4-1 : Synthèse des mécanismes de transformations physico-chimiques communes identifiées dans les trois mélanges argileux au cours de la première chauffe.

Globalement, deux domaines de température ont été définis au regard des résultats obtenus, au cours de la première chauffe (cf. Figure III.4-2) :

- (i) un domaine « basse température » ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ ) : dans ce domaine, les transformations physico-chimiques telles que la déshydratation (avec une perte de masse de 0,9 à 1,4 %, un faible retrait, une augmentation du module d'Young et une diminution de l'amortissement (cf. Figure III.4-2-a), la décomposition de matières organiques (avec une perte de masse enregistrée entre 0,6 à 1,7 %

n'entraînant aucun retrait), la déshydroxylation (avec une perte de masse allant de 3 à 5 %, un faible retrait, une légère diminution du module d'Young et une augmentation de l'amortissement), la transformation allotropique du quartz (marquée par une dilatation et une légère augmentation du module d'Young (cf. Figure III.4-2-b), et la décarbonatation ont été identifiées.

- (ii) un domaine « haute température » ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ) : dans ce domaine, il se produit des réactions exothermiques (avec une faible perte de masse enregistrée) (cf. Figure III.4-2-a), qui provoquent une accélération de la densification (provoquant un retrait de 3 à 8%) (cf. Figure III.4-2-a). Par ailleurs, cette densification se manifeste par une augmentation du module d'Young (allant de 48 à 65 %) (cf. Figure III.4-2-b). Cette densification est attribuée à une création et à l'écoulement de phases visqueuses, mise en évidence par une augmentation du signal de l'amortissement (allant de 50 à 69 %) et par des observations au MEB à température ambiante et en *in-situ* sur platine chauffante sous MEBE.

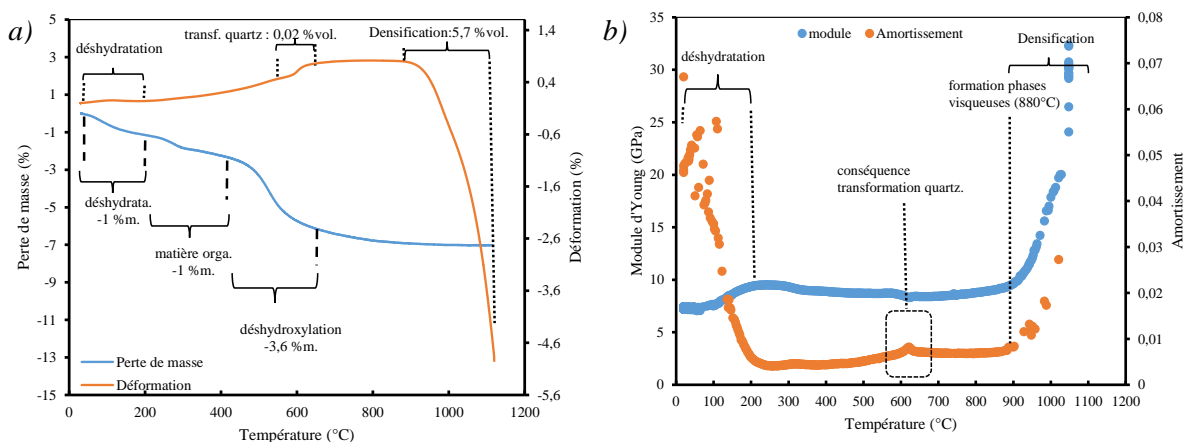


Figure III.4-2 : Synthèse des mécanismes de transformations physico-chimiques communes identifiées dans les trois mélanges argileux au cours de la première chauffe : cas du mélange de référence MF LUD.

Par ailleurs, durant le refroidissement, les phases visqueuses sont partiellement transformées en produits cristallins, et en produits vitreux. Ces transformations ont eu pour conséquence une augmentation du module d'Young au début du refroidissement. Puis, la transformation allotropique du quartz (marquée par une dilatation et une diminution du module d'Young), provoque l'apparition de microfissures et une perte des propriétés mécaniques.

À partir de la démarche adoptée, il a été observé une complémentarité des résultats des méthodes expérimentales *in-situ* dans les deux domaines définis, basse et haute température. De plus, les résultats ont montré que le comportement au cours d'un premier cycle thermique du mélange MF LUD ne pouvait pas toujours être expliqué par une loi type loi des mélanges des comportements des deux mélanges argileux *Shale* et *Fire clay*.

Le recours à la microscopie électronique à transmission a en particulier permis de déterminer la composition de la phase vitreuse résultant de la phase visqueuse, afin d'établir le rôle des composés tels que l'oxyde de potassium, de fer et de magnésium sur la densification. Ces analyses complémentaires ont montré que la phase vitreuse est majoritairement composée d'oxygène, de silicium, d'aluminium et de potassium. Un enrichissement de la phase vitreuse en potassium a aussi été observé, montrant ainsi le rôle prépondérant du potassium dans la formation de la phase visqueuse et sur la densification. Par ailleurs, la contribution des alcalino-terreux à la formation de phases visqueuses apparaît négligeable. Du fait de leur petite taille, il n'a pas été possible d'obtenir par MET des informations sur des phases cristallines résultant de la solidification de la phase visqueuse. Cette dernière sera considérée comme donnant majoritairement lieu à la création de phases vitreuses, donc amorphes, ce qui sera confirmé



dans la deuxième partie de la thèse, portant sur l'impact de la variation de la nature de la phase visqueuse sur le comportement du mélange de référence au cours d'un cycle thermique (cf. chapitre V).

### Références

- [1] J. Ranogajec, M. Djuric, M. Radeka, P. Jovanic, Influence of particle size and furnace atmosphere on the sintering of powder for tiles production, *Ceram.-Silik.* 44 (2000) 71–77.
- [2] G. Cultrone, E. Sebastián, K. Elert, M.J. de la Torre, O. Cazalla, C. Rodriguez–Navarro, Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks, *Journal of the European Ceramic Society.* 24 (2004) 547–564. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00249-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00249-8).
- [3] Grim Ralph E., Relation of the composition to the properties of clays\*, *Journal of the American Ceramic Society.* 22 (2006) 141–151.
- [4] S. Freyburg, A. Schwarz, Influence of the clay type on the pore structure of structural ceramics, *Journal of the European Ceramic Society.* 27 (2007) 1727–1733. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.158>.
- [5] V.-G. Lee, T.-H. Yeh, Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics, *Materials Science and Engineering: A.* 485 (2008) 5–13. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.068>.
- [6] C. Bories, M.-E. Borredon, E. Vedrenne, G. Vilarem, Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review, *Journal of Environmental Management.* 143 (2014) 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.006>.
- [7] M.P. Riccardi, B. Messiga, P. Duminuco, An approach to the dynamics of clay firing, *Applied Clay Science.* 15 (1999) 393–409. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00032-0).
- [8] M.J. Trindade, M.I. Dias, J. Coroado, F. Rocha, Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal, *Applied Clay Science.* 42 (2009) 345–355. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.008>.
- [9] F. Pardo, S. Meseguer, M.M. Jordán, T. Sanfeliu, I. González, Firing transformations of Chilean clays for the manufacture of ceramic tile bodies, *Applied Clay Science.* 51 (2011) 147–150. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.022>.
- [10] A. Miras, E. Galán, I. González, A. Romero-Baena, D. Martín, Mineralogical evolution of ceramic clays during heating. An ex/in situ X-ray diffraction method comparison study, *Applied Clay Science.* 161 (2018) 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.003>.
- [11] Y. Pontikes, P. Nikolopoulos, G.N. Angelopoulos, Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics, *Journal of the European Ceramic Society.* 27 (2007) 1645–1649. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.067>.
- [12] G.P. Souza, S.J.G. Sousa, L. a. H. Terrones, J.N.F. Holanda, Mineralogical analysis of Brazilian ceramic sedimentary clays used in red ceramic, *Cerâmica.* 51 (2005) 382–387. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132005000400012>.
- [13] M.J. Orts, A. Escardino, J.L. Amorós, F. Negre, Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles, *Applied Clay Science.* 8 (1993) 193–205.
- [14] E. Murad, U. Wagner, Clays and clay minerals: The firing process, *Hyperfine Interactions.* 117 (1998) 337–356.

- [15] P.M. Nigay, T. Cutard, A. Nzihou, The impact of heat treatment on the microstructure of a clay ceramic and its thermal and mechanical properties, *Ceramics International*. 43 (2017) 1747–1754. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.084>.
- [16] T. Húlan, A. Trník, I. Štubňa, P. Bačík, T. Kaljuvee, L. Vozár, THERMOMECHANICAL ANALYSIS OF ILLITE FROM FÜZÉRRADVÁNY, *Ms.* 21 (2015) 429–434. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.21.3.7152>.
- [17] D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, H. Belhouchet, M. Fatmi, Thermal decomposition kinetics of Algerian Tamazarte kaolinite by thermogravimetric analysis, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 27 (2017) 1849–1855. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60208-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60208-5).
- [18] C.J. McConville, W.E. Lee, Microstructural Development on Firing Illite and Smectite Clays Compared with that in Kaolinite, *Journal of the American Ceramic Society*. 88 (2005) 2267–2276. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00390.x>.
- [19] S.Y. Reyes Lopez, J.S. Rodríguez, S.S. Sueyoshi, Microstructural characterization of sanitaryware, the relationship spinel and mullite, *Journal of Ceramic Processing Research*. 14 (2013) 492–497.
- [20] L. Beddiar, F. Sahnoune, M. Heraiz, D. Redaoui, Phase Transformation and Sintering of Algeria Clay Powder, *Acta Physica Polonica A*. 131 (2017) 566–568. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.566>.
- [21] L. Beddiar, F. Sahnoune, M. Heraiz, D. Redaoui, Thermal Transformation of Fired Clay Ceramics by Dilatometric Analysis, *Acta Phys. Pol. A*. 134 (2018) 86–89. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.86>.
- [22] M.R. Anseau, D. M, C. F, The separation of sintering mechanisms for clay-based ceramics, 80 (1981) 142–146.
- [23] F. Cambier, I. N'dala, M. Deletter, M.R. Anseau, Analysis of the influence of additives on the sintering of kaolinite based ceramics, *Silic. Ind.* 49 (1984) 219–225.
- [24] A. Christogerou, T. Kavas, Y. Pontikes, S. Koyas, Y. Tabak, G.N. Angelopoulos, Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics, *Ceramics International*. 35 (2009) 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.12.001>.
- [25] A.K. Chakraborty, *Phase Transformation of Kaolinite Clay*, Springer India, New Delhi, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-81-322-1154-9>.
- [26] V.A. Leshina, A.L. Pivnev, Ceramic Wall Materials Using Glass Waste, *Glass and Ceramics*. 59 (2002) 356–358. <https://doi.org/10.1023/A:1022090814669>.
- [27] C.A. Jouenne, *Traité de céramique et matériaux minéraux*, Septima, Paris, 1984.
- [28] T. Deng, J. Li, Study on preparation of thermal storage ceramic by using clay shale, *Ceramics International*. 42 (2016) 18128–18135. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.126>.
- [29] M. Hajjaji, S. Kacim, M. Boulmane, Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Ourika (Morocco), *Applied Clay Science*. 21 (2002) 203–212. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00101-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00101-6).
- [30] L. Maritan, L. Nodari, C. Mazzoli, A. Milano, U. Russo, Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter, *Applied Clay Science*. 31 (2006) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.08.007>.

- [31] T. Deng, J. Li, Study on preparation of thermal storage ceramic by using clay shale, *Ceramics International*. 42 (2016) 18128–18135. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.126>.
- [32] A. Aras, The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies, *Applied Clay Science*. 24 (2004) 257–269.
- [33] B.F. Bohor, HIGH-TEMPERATURE PHASE DEVELOPMENT, (n.d.) 14.
- [34] A. Aras, The differences between alkaline- and alkaline-earth-flux effects on high-temperature phase change of clay based ceramic, *Applied Clay Science*. 164 (2018) 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.029>.
- [35] G. Segard, Etude de l'expansion d'argiles dans une flamme, Lille 1 - Sciences et Technologies, 1980. <http://ori.univ-lille1.fr/notice/view/univ-lille1-ori-79828> (accessed May 31, 2020).
- [36] A. Khalfaoui, S. Kacim, M. Hajjaji, Sintering mechanism and ceramic phases of an illitic–chloritic raw clay, *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (2006) 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.10.030>.
- [37] J. Martín-Márquez, A.G.D. la Torre, M.A.G. Aranda, J.M. Rincón, M. Romero, Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware, *Journal of the American Ceramic Society*. 92 (2009) 229–234. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02862.x>.
- [38] S.Y.R. López, J.S. Rodríguez, S.S. Sueyoshi, Determination of the activation energy for densification of porcelain stoneware, *Journal of Ceramic Processing Research*. 12 (2011) 228–232.
- [39] P. Pialy, Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité, Thèse, Limoges, 2009. <http://www.theses.fr/2009LIMO4002> (accessed July 11, 2019).
- [40] S. Ferrari, A.F. Gualtieri, The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics, *Applied Clay Science*. 32 (2006) 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.001>.
- [41] M.F. Hernández, M.A. Violini, M.F. Serra, M.S. Conconi, G. Suarez, N.M. Rendtorff, Boric acid ( $H_3BO_3$ ) as flux agent of clay-based ceramics,  $B_2O_3$  effect in clay thermal behavior and resultant ceramics properties, *J Therm Anal Calorim*. 139 (2020) 1717–1729. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08563-4>.
- [42] Y.-F. Chen, M.-C. Wang, M.-H. Hon, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 24 (2004) 2389–2397. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00631-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00631-9).
- [43] D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, Fluxing action of illite and microcline in a triaxial porcelain body, *Journal of the European Ceramic Society*. 31 (2011) 1371–1376. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.025>.
- [44] W.E. Lee, Y. Iqbal, Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *Journal of the European Ceramic Society*. 21 (2001) 2583–2586. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00274-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00274-6).
- [45] J.J. Biernacki, A.K. Vazrala, H. Wayne Leimer, Sintering of a class F fly ash, *Fuel*. 87 (2008) 782–792. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.08.024>.
- [46] A. Al Majid, Dissipation de l'énergie en mécanique vibratoire : opérateur d'hystérésis, phénomène métrique, thesis, Lyon, INSA, 2002. <http://www.theses.fr/2002ISAL0033> (accessed June 26, 2019).

- [47] M. Lalanne, Review: Modeling Damping in Mechanical Engineering Structures, Shock and Vibration. 7 (2000) 263–263.
- [48] A. Al Majid, R. Dufour, Formulation of a Hysteretic Restoring Force Model. Application to Vibration Isolation, Nonlinear Dynamics. 27 (2002) 69–85. <https://doi.org/10.1023/A:1017937328860>.
- [49] P. Pialy, N. Tessier-Doyen, D. Njopwouo, J.-P. Bonnet, Effects of densification and mullitization on the evolution of the elastic properties of a clay-based material during firing, Journal of the European Ceramic Society. 29 (2009) 1579–1586. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.020>.
- [50] C. Rodriguez-Navarro, G. Cultrone, A. Sanchez-Navas, E. Sebastian, TEM study of mullite growth after muscovite breakdown, American Mineralogist. 88 (2003) 713–724. <https://doi.org/10.2138/am-2003-5-601>.
- [51] G. Sedmale, I. Sperberga, U. Sedmalis, Z. Valancius, Formation of high-temperature crystalline phases in ceramic from illite clay and dolomite, Journal of the European Ceramic Society. 26 (2006) 3351–3355. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.10.012>.
- [52] G.L. Lecomte, J.P. Bonnet, P. Blanchart, A study of the influence of muscovite on the thermal transformations of kaolinite from room temperature up to 1,100 °C, J Mater Sci. 42 (2007) 8745–8752. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0192-7>.
- [53] S. Salem, A. Salem, Mechanisms of Momentum Transport in Viscous Flow Sintering, Sintering Applications. (2013). <https://doi.org/10.5772/53259>.



## Chapitre IV : Modélisation des mécanismes au cours du frittage d'un mélange de fabrication industriel

IV.1. Introduction .....	101
IV.2. Méthodes expérimentales.....	102
IV.2.1. Méthode non-isotherme .....	102
IV.2.2. Méthode isotherme.....	102
IV.3. Résultats expérimentaux .....	102
IV.3.1. Méthode isotherme.....	102
IV.3.2. Méthode non-isotherme .....	103
IV.3.3. Approche de modélisation.....	104
IV.3.3.1. Théorie : Modèle cinétique .....	104
IV.3.3.2. Déconvolution des courbes DATM.....	105
IV.3.3.3. Approche d'une méthode d'iso-conversion .....	106
IV.3.3.4. Mécanisme réactionnel : Méthode master Plot .....	107
IV.4. Résultats du modèle cinétique.....	107
IV.4.1. Étude en isotherme.....	107
IV.4.2. Décomposition des modèles de réactions : Résultats d'une déconvolution de Fraser-Suzuki .....	109
IV.4.3. Détermination de l'énergie d'activation apparente .....	111
IV.4.4. Mécanismes réactionnels .....	114
IV.5. Conclusion .....	115

### IV.1. Introduction

Généralement les transformations physico-chimiques se produisant au cours de la cuisson des mélanges argileux sont complexes. Elles sont souvent liées aux phénomènes de déshydratations (sous forme d'eau libre et/ou eau liée), de dégagements de CO<sub>2</sub> (décomposition de matière organique et décarbonatation) et de frittage de la matière. Ces transformations peuvent être regroupées en deux catégories principales : celles provenant d'une réaction chimique et celles provenant de la présence d'une phase visqueuse.

Par ailleurs, la formation et l'écoulement de phases visqueuses ont été mis en évidence par les techniques expérimentales in-situ, plus particulièrement l'amortissement et les observations à la platine chauffante, comme présenté au chapitre III. Ceci permet de confirmer que le frittage se fait par flux visqueux dès l'entrée dans le domaine haute température ( $T \geq 800$  °C). Dès lors, il est important de pouvoir identifier plus précisément les mécanismes impliqués dans les différentes étapes du frittage de ce mélange de fabrication.

Divers modèles géométriques comme celui de Frenkel, de Mackenzie – Shurtleworth, de Scherer et des clusters ont été développés dans la littérature pour décrire le frittage en présence de flux visqueux [1–3]. Ces modèles théoriques sont basés sur des hypothèses limitantes telles que la géométrie des particules, généralement sphérique ou cylindrique. Cependant, ces hypothèses sont très simplificatrices étant donnée la nature complexe des mélanges argileux. De plus, ces modèles ne permettent d'étudier qu'une étape du frittage (modèle de Frenkel : étape initiale et modèle de Mackenzie – Shurtleworth : étape finale). À cet effet, les équations cinétiques qui en résultent n'ont qu'une validité approximative pour déterminer l'influence des facteurs cinétiques sur le degré d'avancement du frittage.

Généralement, des modèles basés sur des résultats expérimentaux d'analyse thermique (ATG, ATD et/ou DSC) ont largement été utilisés pour étudier la cinétique des processus de transformation de phase et des mécanismes de réaction chimique au cours de la cuisson de matériaux argileux [4–7]. Silva *et al.* [4] ont étudié la cinétique de cristallisation d'une argile kaolinitique par ATD. Toutefois, ces méthodes montrent une faible sensibilité à haute température ( $T \geq 800$ °C), comme constaté au chapitre III, dans la mesure où elles détectent difficilement l'influence des phénomènes tels que la densification comparée à l'ATM par exemple [8].

L'ATM, traditionnellement utilisée pour évaluer la déformation des matériaux argileux au cours de la cuisson, est particulièrement importante pour identifier les mécanismes impliqués dans le frittage. En effet, au cours de la première étape du frittage, une phase visqueuse se développe qui est capable de provoquer une déformation rapide liée à la densification par flux visqueux, clairement identifiée par un retrait abrupt (cf. Chapitre III). Par conséquent, la mesure de la déformation rend accessible les paramètres de densification.

Cette technique est souvent utilisée pour l'étude cinétique des mélanges argileux en utilisant une approche dans des conditions isothermes, aussi bien qu'en régime non-isotherme [3,9–12]. L'objectif est de comprendre les changements structuraux liés à la déformation au cours du frittage, ce qui complétera l'étude approfondie du mélange de fabrication de référence *MF LUD* dans le domaine haute température ( $T > 800$ °C).

Toutefois, trois mécanismes possibles ont été proposés dans la littérature pour expliquer l'origine de la densification :

- le frittage par flux visqueux où la formation de phases visqueuses se fait à partir de certains oxydes (K<sub>2</sub>O, MgO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vers 980°C [10,13,14];
- le transport de matière telle que la diffusion en volume et aux joints de grains [14,15];
- la formation de nouvelles phases cristallines (par exemple : cristobalite, mullite, spinelle...), au-delà de 1000°C, accélérée par l'apparition d'une phase visqueuse [4].

Ainsi, dans ce chapitre, une approche de modélisation basée sur les résultats expérimentaux de l'ATM a été développée dans l'objectif de déterminer la cinétique et les mécanismes mis en œuvre au cours du

frittage. Pour cela, le modèle cinétique développé par Sani [9] a été adapté. Ce modèle combine l'utilisation de la déconvolution de Fraser – Suzuki, de la méthode d'iso-conversion de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) et celle de Master plot afin d'identifier et de décrire les mécanismes cinétiques actifs au cours du frittage par la détermination des paramètres cinétiques pertinents (tq. l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel ...) du mélange de fabrication de référence *MF LUD*.

## IV.2. Méthodes expérimentales

L'étude cinétique du frittage est basée sur les résultats des analyses thermomécaniques (ATM) d'échantillons du mélange de fabrication de référence sous forme de monolithes. Très souvent, les résultats de l'ATM permettent une étude cinétique par une détermination du triplet cinétique (cf. équations du modèle en section IV.3.3) : l'énergie d'activation apparente (correspondant à l'énergie nécessaire pour entretenir une certaine vitesse de densification), le facteur pré-exponentiel et le mécanisme réactionnel. Ces paramètres peuvent être évalués dans des conditions isothermes, aussi bien qu'en régime non-isotherme [16–25].

### IV.2.1. Méthode non-isotherme

Les échantillons utilisés étaient sous une forme cylindrique de 13 mm de hauteur et de diamètre 5 mm, placés dans un creuset en alumine. Une charge de 10g a été appliquée à l'aide d'un palpeur avec un cycle thermique allant jusqu'à 1300°C. Une étude préliminaire a permis de déterminer les conditions adéquates (température de cuisson et vitesse de chauffe) pour la réalisation de cette étude cinétique en condition non-isotherme. Quatre vitesses de chauffe constantes ont été appliquées de 2 à 10°C/min pour une meilleure précision dans l'identification des paramètres cinétiques [26,27]. Les cycles thermiques utilisés sont présentés dans le chapitre II.

### IV.2.2. Méthode isotherme

Une série de mesures a été réalisée à 5 températures différentes comprises entre 900°C et 1100°C avec un temps de palier de 20h (voir chapitre II). Une charge de 10g a été appliquée à l'aide d'un palpeur sur l'échantillon placé dans un creuset en alumine au cours des essais.

Les analyses ont été répétées deux fois, en conditions isotherme et non-isotherme, et ont montré une bonne répétabilité.

## IV.3. Résultats expérimentaux

### IV.3.1. Méthode isotherme

La Figure IV.3-1 présente les évolutions de la déformation en fonction du temps de palier à 5 températures différentes. Les isothermes entre 900°C et 1100°C montrent la variation du taux de déformation avec la température  $T$  et le temps  $t$ . Cela produit un retrait, allant de 0,5 à 8 %, rapide à  $T > 1000^\circ\text{C}$  durant les 105 premières minutes, puis la déformation devient plus ou moins constante jusqu'à la fin du palier isotherme. Le retrait augmente progressivement avec la température ; par exemple à 900°C, le retrait est de 0,5 %, alors qu'à 1050°C, il est de 2,4 %.



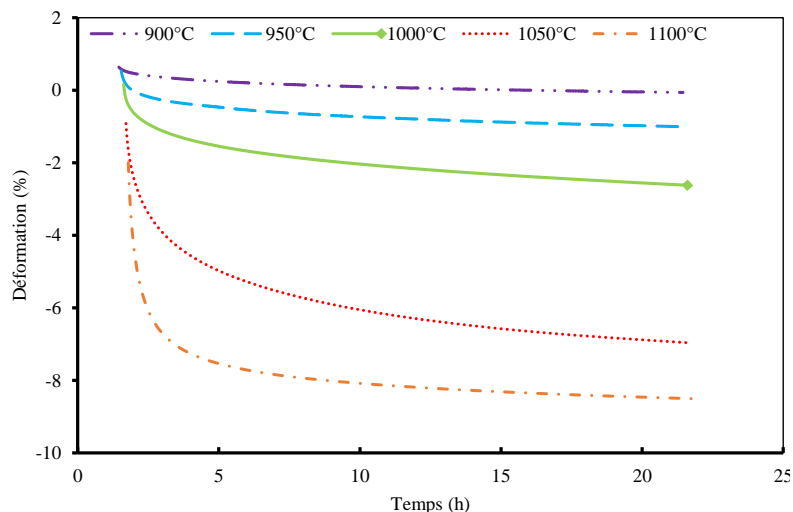


Figure IV.3-1 : Évolutions de la déformation lors de paliers isothermes de 20h à 5 températures différentes : cas du mélange argileux MF LUD

### IV.3.2. Méthode non-isotherme

La Figure IV.3-2 présente les résultats expérimentaux de l'analyse thermomécanique, déformation (courbes ATM) et vitesse de déformation (courbes DATM), du mélange *MF LUD* pour différentes vitesses de chauffe (2, 5, 8, et 10°C/min) dans le domaine à haute température ( $T > 800^\circ\text{C}$ ).

L'augmentation de la vitesse de chauffe conduit à un décalage de la température des pics vers les hautes températures. Par exemple, le retrait débute dès 880°C à 2°C/min, alors qu'il est décalé de 40°C pour une vitesse de chauffe de 10°C/min (Figure IV.3-2-a). Par ailleurs, deux zones de retrait peuvent être observées sur les courbes DATM (Figure IV.3-2-b). Une première zone de retrait entre 800 et 1050°C et une autre entre 1050 et 1170°C.

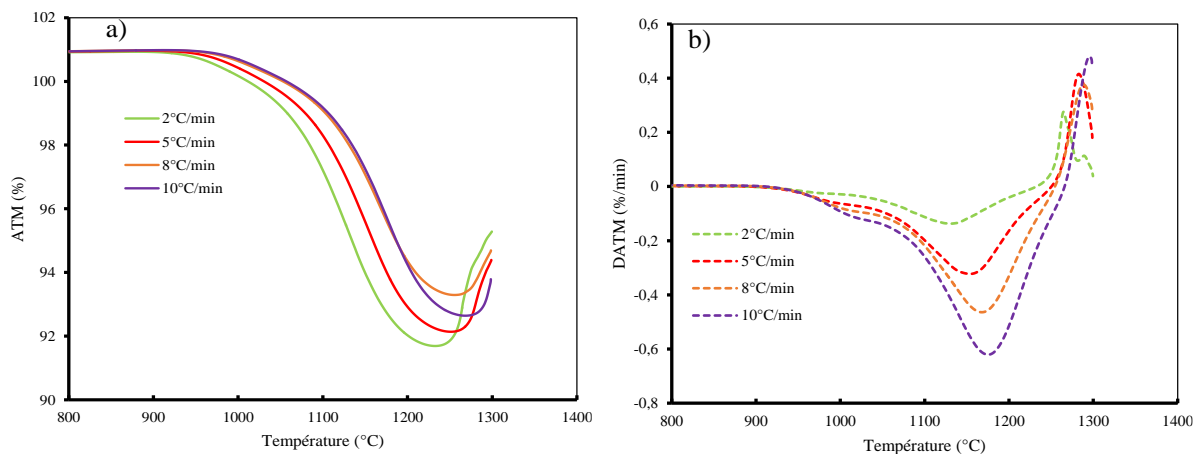


Figure IV.3-2 : Évolutions de la déformation (courbes ATM) et de la vitesse de déformation (courbes DATM – dérivé des signaux ATM) pour différentes vitesses de chauffe : cas du mélange MF LUD

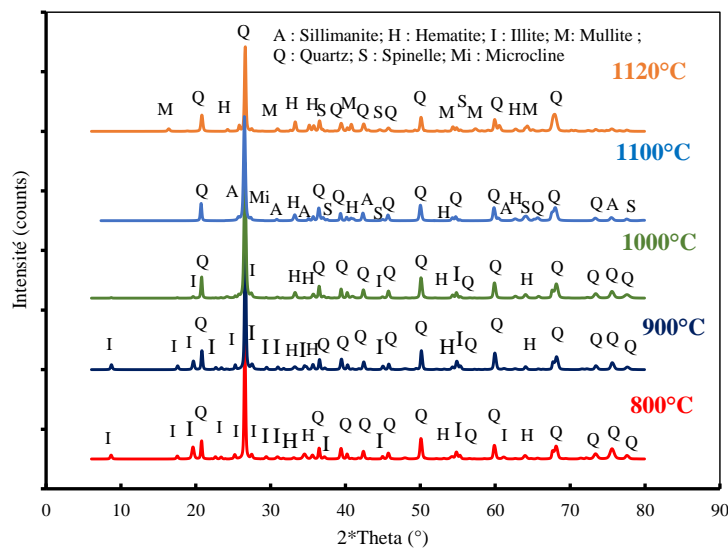


Figure IV.3-3 : Diffractogrammes de rayons X du mélange de fabrication de référence MF LUD après des cycles thermiques à 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C et 1120°C, à vitesse de chauffe constante (5°C/min)

En cohérence avec les résultats de l'ATM, les diffractogrammes de rayons X (Figure IV.3-3) montrent la présence d'illite anhydre (Réf. JCPDS : 00-046-0741 :  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ ), de quartz (Réf. JCPDS : 01-083-0539 :  $\text{SiO}_2$ ) et d'hématite (Réf. JCPDS : 01-086-0550 :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) après une cuisson allant jusqu'à 1000°C. Par ailleurs, il a été mis en évidence, dans le chapitre III, l'apparition de phase visqueuse après un cycle thermique à 1000°C au MEB. Par conséquent, le premier retrait entre 800°C et 1050°C est lié à la création d'une telle phase.

Dès 1100°C, les pics caractéristiques de la phase Al/Mg spinelle (Réf. JCPDS : 96-900-2131 :  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ ), la sillimanite (Réf. JCPDS : 01-083-1566 :  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) et du microcline (Réf. JCPDS : 01-087-1788 :  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ) apparaissent sur les diffractogrammes, tandis que ceux de la mullite (Réf. JCPDS : 00-001-0613 :  $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ ) n'apparaissent qu'après une cuisson à 1120°C. Ainsi, ce second retrait est lié à la formation de ces nouvelles phases cristallines.

### IV.3.3. Approche de modélisation

Un mécanisme de déformation est défini en se basant sur les hypothèses suivantes :

- le matériau est homogène,
- l'intervalle d'étude est fixé entre 850°C – 1300°C.

#### IV.3.3.1. Théorie : Modèle cinétique

La majorité des modèles cinétiques utilisés pour les analyses thermomécaniques à la pression atmosphérique, considèrent comme hypothèse de départ que le degré d'avancement de la réaction dépend de deux variables  $T$  et  $\alpha$  :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Eq IV.3-1}$$

La dépendance à la température  $T$  est représentée par le coefficient de vitesse  $k(T)$  donné par la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Eq IV.3-2}$$

où A est un facteur pré-exponentiel ( $\text{min}^{-1}$ ), E est l'énergie d'activation ( $\text{kJ/mol}$ ), R est la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ), et T la température absolue (K).

En outre, la dépendance à  $\alpha$ , le facteur de conversion, est représentée par le modèle de réaction  $f(\alpha)$ .

Le facteur de conversion est exprimé en fonction de la longueur initiale  $L_0$ , la longueur L à un instant t et la longueur finale  $L_\infty$  (Eq IV.3-3).

$$\alpha = \frac{L_0 - L}{L_0 - L_\infty} \quad \text{Eq IV.3-3}$$

En condition non-isotherme et à vitesse de chauffe constante,  $\beta = \frac{dT}{dt} = \text{constante}$  ; l'équation (Eq IV.3-4) devient alors :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{Eq IV.3-4}$$

#### IV.3.3.2. Déconvolution des courbes DATM

Les matières premières utilisées dans les céramiques à base d'argile présentent des comportements thermomécaniques et thermiques très complexes car elles sont composées de mélanges naturels de minéraux (argileux et associés). Par conséquent, les mécanismes cinétiques au cours du frittage peuvent être décrits avec un modèle de réactions parallèles qui peuvent soit être indépendantes, soit en concurrence.

Ainsi, pour une meilleure déconvolution mathématique des pics des courbes expérimentales ATM, le modèle de Fraser – Suzuki, permettant la représentation de profils asymétriques, a été appliqué [9,23,24,28,29]. Le degré d'avancement de la réaction de chaque mécanisme sera obtenu à partir de l'équation (Eq IV.3-5).

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i = H_{p,i} \exp\left\{-\frac{\ln 2}{A_{s,i}^2} \ln\left[1 + 2A_{s,i} \frac{T - T_{p,i}}{W_{hf,i}}\right]^2\right\} \quad \text{Eq IV.3-5}$$

Les paramètres de Fraser – Suzuki (FS)  $H_p$ ,  $T_p$ ,  $W_{hf}$ , et  $A_s$  représentent respectivement l'amplitude du pic, sa température, sa largeur à mi-hauteur et son coefficient d'asymétrie. Ces paramètres permettent ainsi de tracer mathématiquement le degré d'avancement de la réaction  $d\alpha/dT$  de chaque mécanisme  $i$ . Par la suite, la somme des  $d\alpha_i/dT$  permettra une représentation mathématique de la cinétique globale (Eq. IV.3-6). En outre, les paramètres de FS sont obtenus à partir des analyses thermomécaniques,  $T_p$ ,  $H_p$ ,  $W_{hf}$ , puis par ajustement des autres paramètres de sorte à minimiser la différence entre le degré d'avancement expérimental et le degré d'avancement théorique (erreur d'ajustement). Cette erreur est calculée à l'aide de la méthode des moindres carrés (Eq IV.3-6).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \sum_{i=1}^{N_c} H_{p,i} \exp\left[\frac{\ln 2}{A_{s,i}^2} \ln\left(1 + 2A_{s,i} \frac{T - T_{p,i}}{W_{hf,i}}\right)^2\right] \quad \text{Eq IV.3-6}$$

où  $N_c$  équivaut au nombre de mécanisme  $i$ .

$$\text{Erreur ajust. (\%)} = \frac{\sqrt{\left(\sum_{j=1}^{N_d} \left[ \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{j,exp} - \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{j,c} \right]^2\right)^{1/2}}{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{exp,max}} * 100 \quad \text{Eq IV.3-7}$$

avec  $N_d$  le nombre total de points et  $j$  représente un point considéré.  $(d\alpha/dT)_{j,exp}$  et  $(d\alpha/dT)_{j,c}$  le degré d'avancement expérimental obtenu lors de l'analyse ATM et celui calculé à partir des paramètres de FS, respectivement.  $(d\alpha/dT)_{exp,max}$  est la valeur maximale du degré d'avancement expérimental.

Le facteur de conversion  $\alpha_i$  pour chaque mécanisme est obtenu au moyen de la méthode du point médian de Riemann (Eq IV.3-8).

$$\alpha_i = \sum_{j=1}^{N_d} \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j + \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{j-1} \right] (T_j - T_{j-1}) \quad \text{Eq IV.3-8}$$

#### IV.3.3.3. Approche d'une méthode d'iso-conversion

La méthode KAS sera utilisée pour la détermination des paramètres du coefficient de vitesse  $k(T)$  (Eq IV.3-2) donnés par la loi d'Arrhenius, entre autres l'énergie d'activation apparente et le facteur pré-exponentiel au moyen des équations (Eq IV.3-11) et (Eq IV.3-12), dans des conditions non-isotherme et isotherme respectivement [24,30,31].

Table IV.3-1: Démarche pour la détermination de l'énergie d'activation par la méthode KAS

Conditions	Équation	Tracé d'Arrhenius
Non-isotherme : $T=T(t)$	$\ln(\beta/T^2) = \ln[AR/E g(\alpha)] - E/RT$ Eq IV.3-9	$\ln(\beta/T^2)$ vs $1/T$
Isotherme $T = \text{const}$	$-\ln t_{\alpha,i} = \ln[A/g(\alpha)] - E/RT_i$ Eq IV.3-10	$\ln(t_{\alpha,i})$ vs $1/T_i$

où  $t_{\alpha,i}$  est le temps pour atteindre le facteur de conversion  $\alpha$  donné au cours du palier isotherme  $i$ , et  $g(\alpha)$  représente l'intégrale de la fonction  $f(\alpha)$  décrivant le mécanisme réactionnel, donnée par les équations (Eq IV.3-11) et (Eq IV.3-12) en conditions non-isotherme et isotherme respectivement:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad \text{Eq IV.3-11}$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) t \quad \text{Eq IV.3-12}$$

La pente des droites de  $\ln(\beta/T^2)$  et  $\ln(t_{\alpha,i})$  en fonction de  $1/T$  permet de déterminer l'énergie d'activation apparente moyenne à partir de  $(-E/RT)$  au moyen des équations (Eq IV.3-9 et Eq IV.3-10).

Si l'énergie d'activation apparente  $E$  ne varie pas significativement en fonction de  $\alpha$ , le mécanisme peut être décrit par un modèle cinétique type « single-step ».

Le facteur pré-exponentiel  $A$  sera déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine de  $\ln(\beta/T^2)$  et  $\ln(t_{\alpha,i})$  en fonction de  $1/T$  après identification du mécanisme réactionnel le plus approprié (cf. Eq IV.3-9 et Eq IV.3-10)).

#### IV.3.3.4. Mécanisme réactionnel : Méthode master Plot

Afin de déterminer le mécanisme réactionnel le plus adapté correspondant aux modèles, la méthode Master plots généralisée (Eq IV.3-13) est utilisée si l'écart entre la valeur minimale de E et celle maximale est inférieur à 30% [32].

$$\lambda(\alpha) = \frac{f(\alpha)}{f(\alpha)_{\alpha=0,5}} = \frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{\alpha=0,5}} \frac{\exp(E/RT)}{\exp(E/RT_{0,5})} \quad \text{Eq IV.3-13}$$

où la référence est fixée à  $\alpha = 0,5$ .

Les mécanismes réactionnels les plus utilisés dans la littérature [9,22,24,27,31] dans le cas des réactions à l'état solide sont répertoriés dans la Table IV.3-2.

Table IV.3-2: Mécanismes réactionnels courants pour des réactions à l'état solide : mécanisme réactionnel  $f(\alpha)$  et sa forme intégrale  $g(\alpha)$  [22,24,27,33]

Modèle de réaction	Code	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<b>Fonction d'ordre</b>			
1 <sup>er</sup> ordre	Or1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
2 <sup>ème</sup> ordre	Or2	$(1 - \alpha)^2$	$[1/(1 - \alpha)]^{-1}$
3 <sup>ème</sup> ordre	Or3	$(1 - \alpha)^3$	$[1/(1 - \alpha)^2]^{-1}$
<b>Modèles de diffusion</b>			
Unidimensionnel	D1	$1/2\alpha$	$\alpha^2$
Bidimensionnel	D2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$
Tridimensionnel	D3	$(3/2)(1 - \alpha)^{3/2}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
<b>Nucléation et croissance</b>			
Loi de puissance	Pn	$\alpha^{1/2}$	$n(\alpha)^{(n-1)/n}$
Avrami-Erofeev	An	$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/n}$
Nucléation aléatoire	F4	$(1 - \alpha)^2$	$1/(1 - \alpha)$
<b>Contraction géométrique</b>			
Surfacique	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Volumique	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$

## IV.4. Résultats du modèle cinétique

### IV.4.1. Étude en isotherme

La Figure IV.4-1 présente l'évolution du facteur de conversion en fonction du temps lors des paliers isothermes à 5 températures différentes.

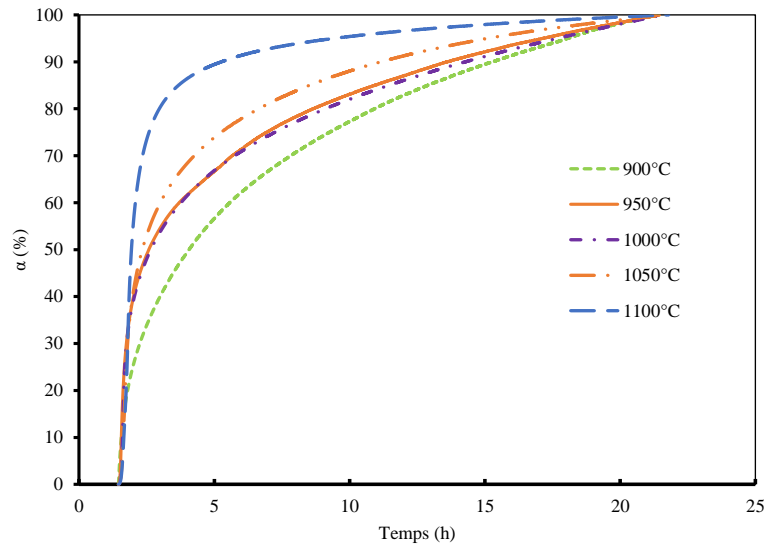


Figure IV.4-1 : Variations du facteur de conversion  $\alpha$  lors d'un palier isotherme de 20h à 900 – 950 – 1000 – 1050 – 1100°C

D'après l'étude réalisée par la confédération internationale pour l'analyse thermique et la calorimétrie (ICTAC), en conditions isothermes et à partir courbe d'évolution du facteur de conversion  $\alpha$  en fonction du temps, les mécanismes réactionnels peuvent être réduits à trois grandes familles (Figure IV.4-2) [22] :

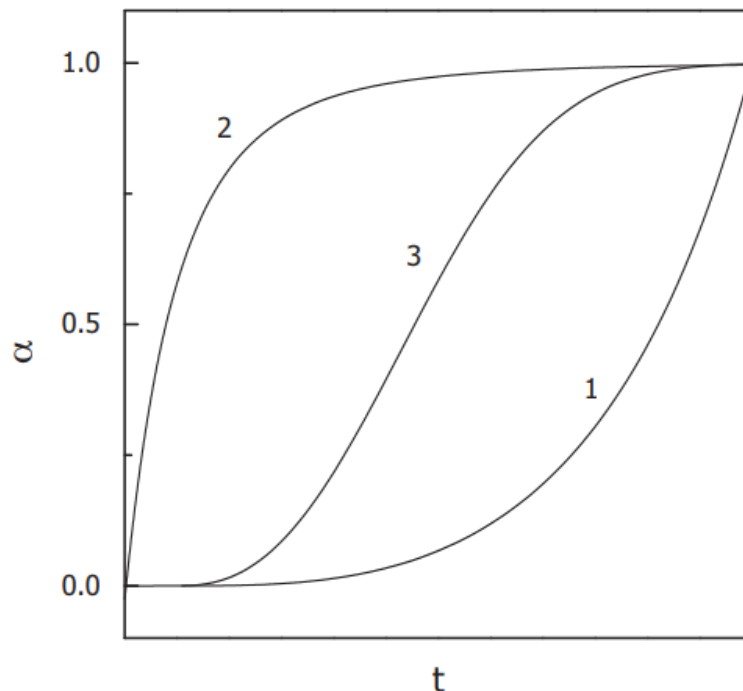


Figure IV.4-2 : Profils de réaction considérés par l'ICTAC [22] : 1) accelerating models, 2) decelerating models et 3) sigmoidal models

- les fonctions modèles nommées « accelerating models » : cette famille regroupe tous les modèles dont le degré d'avancement de la réaction ( $d\alpha/dt$ ) augmente de manière continue avec le facteur de conversion  $\alpha$  et atteint son maximum à la fin du processus. Les fonctions appartenant à cette famille peuvent être représentées par des profils de réaction du modèle *Loi de puissance* (Eq IV.4-1).

$$f(\alpha) = n\alpha^{(n-1)/n} \quad \text{Eq IV.4-1}$$

où n est une constante.

- les fonctions modèles nommées « decelerating models » : cette famille regroupe les modèles dont le degré d'avancement de la réaction est à son maximum au début de la réaction et décroît progressivement au fur et à mesure que  $\alpha$  augmente. Elles sont représentées par le profil de réaction de l'équation (Eq IV.4-2).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \text{Eq IV.4-2}$$

où n est l'ordre de la réaction. En outre, les modèles de diffusion appartiennent aussi à cette famille.

- les fonctions modèles nommées « sigmoidal models » : cette famille regroupe tous les mécanismes réactionnels qui présentent à la fois un comportement des fonctions « accelerating models » à l'étape initiale et « decelerating models » à l'étape finale. En d'autres termes, le degré d'avancement ( $da/dt$ ) atteint sa valeur maximale pour une valeur intermédiaire de  $\alpha$ . Elles sont représentées par les profils de réaction du modèle Avrami-Erofeev (Eq IV.4-3).

$$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n} \quad \text{Eq IV.4-3}$$

À partir de la Figure IV.4-2, il en découle que l'évolution du facteur de conversion  $\alpha$  en fonction du temps des résultats expérimentaux (Figure IV.4-1) suit un profil de réaction de la famille « decelerating models ». Ainsi, les résultats expérimentaux de DATM peuvent être décrits par des modèles du type « fonction d'ordre » (Eq IV.4-2).

Le mécanisme de réaction étant déterminé avec l'approche en conditions isothermes, une déconvolution des courbes expérimentales est nécessaire pour la détermination de l'énergie d'activation apparente E et du facteur pré-exponentiel A.

#### IV.4.2. Décomposition des modèles de réactions : Résultats d'une déconvolution de Fraser-Suzuki

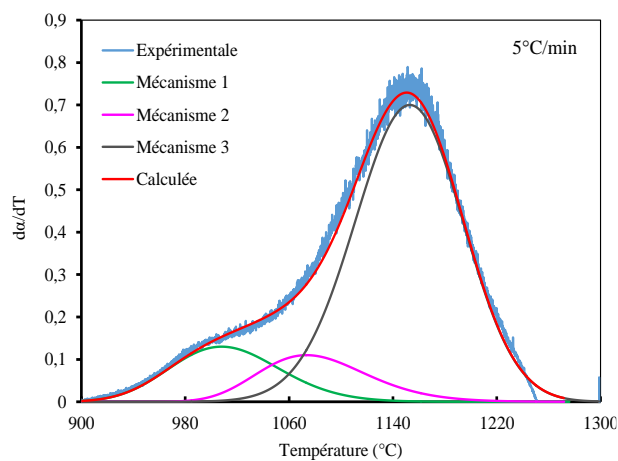
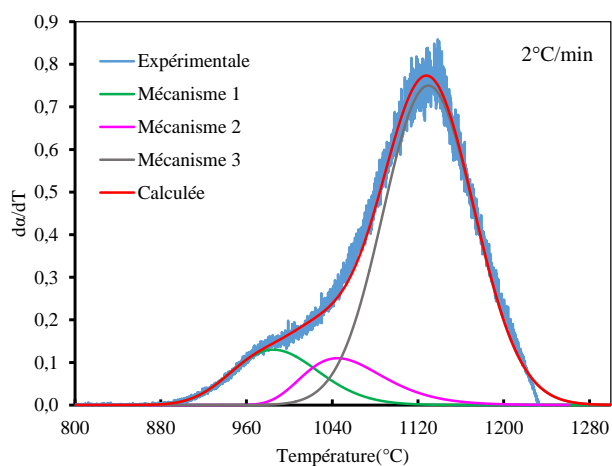
Les paramètres résultants de la déconvolution de FS sur les courbes DATM du mélange de fabrication de référence *MF LUD* sont représentés dans la Table IV.4-1. Ces paramètres ont permis un bon ajustement des résultats expérimentaux puisqu'un écart (calculé à partir de l'équation Eq IV.3-7) inférieur à 5% a été obtenu.

La Figure IV.4-3 présente la déconvolution des courbes expérimentales à différentes vitesses de chauffe. À partir des résultats de la déconvolution, trois mécanismes ont été identifiés :

- un premier mécanisme, appelé mécanisme 1 de 927°C à 1094°C ;
- un second mécanisme, appelé mécanisme 2 de 1000°C à 1159°C ;
- et un troisième mécanisme, appelé mécanisme 3 de 1062°C à 1224°C.

Table IV.4-1: Paramètres de Fraser – Suzuki identifiés pour des vitesses de chauffe de 2 – 5 – 8 – 10°C/min

		MF LUD			
Mécanisme	Paramètres	2	5	8	10
Mécanisme 1	$H_p$	0,130	0,130	0,126	0,120
	$T_p$	985	1008	1015	1020
	$W_{hf}$	95	99	100	100
	$A_s$	0,10	0,10	0,20	0,20
Mécanisme 2	$H_p$	0,110	0,110	0,115	0,12
	$T_p$	1045,00	1073,50	1093,00	1100,00
	$W_{hf}$	88	97	96	98
	$A_s$	0,290	0,188	0,070	0,030
Mécanisme 3	$H_p$	0,75	0,70	0,74	0,73
	$T_p$	1129,70	1153,00	1171,50	1178,00
	$W_{hf}$	99,80	98,00	93,00	95,80
	$A_s$	0,022	-0,030	-0,155	-0,145
Erreur ajust. (%)		2,35	2,56	1,89	2,29





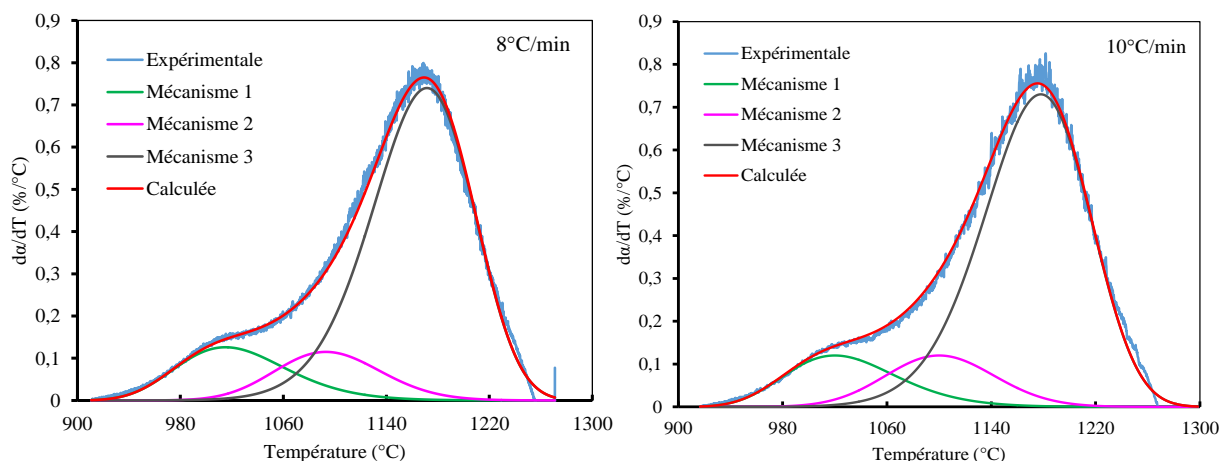


Figure IV.4-3 : Déconvolution de Fraser – Suzuki des courbes DATM à 2 – 5 – 8 – 10°C/min

#### IV.4.3. Détermination de l'énergie d'activation apparente

Après la séparation des pics de DATM par déconvolution de FS, le facteur de conversion  $\alpha$  de chaque mécanisme a été déterminé par la méthode du point médian de Riemann pour chaque vitesse de chauffe. Par la suite, l'énergie d'activation apparente de chaque mécanisme, à un  $\alpha$  donné, a été évaluée à partir de la pente de la droite  $\ln(\beta/T^2)$  vs  $1/T$  par régression linéaire. La Figure IV.4-4 présente les tracés de KAS pour les deux mécanismes pour des valeurs de  $\alpha$  allant de 0,1 à 0,8. Pour toutes les droites, le coefficient de corrélation  $R^2$  est supérieur à 0,99 (cf. Table IV.4-2). Cela signifie que les valeurs d'énergie d'activation apparente  $E$  obtenues sont relativement précises.

Table IV.4-2 : Coefficient de corrélation  $R^2$  des tracés d'Arrhenius

Mécanismes	Mécanisme 1	Mécanisme 2	Mécanisme 3
$R^2_{\min} - R^2_{\max}$	0,9984 – 0,9999	0,99 – 0,9996	0,99 – 0,9999

Les évolutions de l'énergie d'activation apparente en fonction du facteur de conversion pour chaque mécanisme sont représentées à la Figure IV.4-5.

Sur la base de l'étude du comité cinétique de l'ICTAC [22], on considère que les valeurs de  $E$  varient considérablement avec  $\alpha$  si la différence entre les valeurs maximale et minimale de  $E$  rapporté à la moyenne est supérieure à 20 – 30 %. Cette différence est de 12,8 %, 23,3 % et 14,3 % pour les mécanismes 1, 2 et 3 respectivement. Par conséquent, il peut être considéré que l'énergie d'activation apparente ne varie pas significativement avec le facteur de conversion  $\alpha$  pour les mécanismes 1 et 3. Ainsi, les processus mis en œuvre sont probablement dominés par un seul mécanisme réactionnel non complexe et pourraient être décrit par un seul triplet cinétique [22,23,26,34]. Cependant, il apparaît sur la Figure IV.4-5 une variation prononcée à caractère croissant pour le mécanisme 1 et décroissant pour les mécanismes 2 et 3 de  $E$  par rapport à  $\alpha$  pour  $0,1 < \alpha < 0,4$ . Ceci est caractéristique de mécanismes impliquant des réactions concurrentes [35]. Tandis que, l'écart entre les valeurs minimale et maximale de  $E$  par rapport à la moyenne associée au mécanisme 2 se situe entre 20 – 30 %. Cela pourrait indiquer que ce mécanisme est cinétiquement plus complexe [22,23].

La Table IV.4-3 présente les énergies d'activation apparentes moyennes, ainsi que l'écart type relatif pour chaque mécanisme. Il est important de noter que les valeurs d'énergies d'activation apparentes moyennes obtenues sont en accord avec celles trouvées dans la littérature dans le cas du frittage par flux

visqueux. Lecomte [14], lors de l'étude du frittage de composé kaolinite contenant 10 %mass de muscovite, a trouvé les énergies d'activation entre 500 et 700 kJ/mol. D'autres auteurs comme Reyes Lopez *et al.* [36] et Amoros *et al.* [37] ont constaté des énergies d'activation du frittage par flux visqueux du même ordre de grandeur. Par ailleurs, il est aussi à noter une augmentation progressive de l'énergie d'activation apparente moyenne au cours du frittage,  $E_{\text{mécanisme 1}} < E_{\text{mécanisme 2}} < E_{\text{mécanisme 3}}$ , ce qui est en accord avec les constats de Reyes Lopez *et al.* [36] sur l'étude cinétique du frittage de la porcelaine. Ceci pourrait être lié à la dissolution des ions  $K^+$  dans la phase visqueuse créant ainsi une accélération de la vitesse de frittage [10]. Il est important de rappeler que l'énergie d'activation apparente correspond à l'énergie nécessaire pour entretenir une certaine vitesse de densification, ainsi la faible valeur de E du mécanisme 1 signifie que la réaction du mécanisme 1 est plus favorable.

La valeur de l'énergie d'activation apparente moyenne du mécanisme 1 ( $E = 523 \pm 3$  kJ/mol), est du même ordre que celle associée à la viscosité dans le cas d'un frittage par flux visqueux, ainsi que celle associée la dissolution de l'albite trouvée dans la littérature [9,14]. Or, des méthodes indirectes comme la résonance acoustique (amortissement du signal acoustique), l'ATM et les observations in-situ au MEBE ont permis d'identifier la création de phases visqueuses dans cet intervalle de température.

Le travail de Salem *et al.* [10] a montré que le processus de transformation conduisant à un frittage par flux visqueux se déroulait suivant 3 étapes. Dans l'étape initiale, les zones de contact entre les particules se forment et se développent en raison de la formation de la phase visqueuse. À l'étape intermédiaire, un grand nombre de particules est mouillé par la phase visqueuse. Dans cette étape, il se produit un écoulement par effets capillaires de la phase visqueuse dans la porosité ouverte, diminuant considérablement le nombre de pores [38]. Enfin, l'écoulement de la phase visqueuse est bloqué par le gaz isolé et des pores fermés demeurent dans le matériau. Les processus de formation et d'écoulement de la phase visqueuse entre les particules ont été notamment mis en évidence au chapitre III au cours des observations in-situ à la platine chauffante. Ainsi, le mécanisme d'écoulement de la phase visqueuse entre les particules, correspondant au mécanisme 2. Ce mécanisme se poursuit jusqu'à 1159°C avec une énergie d'activation apparente de  $532 \pm 7$  kJ/mol.

La cinétique de cristallisation de la mullite et de la phase spinelle Al/Mg a été étudiée dans la littérature [4,39–43]. Ainsi, les énergies d'activation associées à la formation de ces phases cristallines, dans le domaine de température considéré 1062 – 1224°C, variaient entre 500 – 1290 kJ/mol en fonction de la matière première utilisée, ce qui est cohérent avec la valeur d'énergie d'activation apparente trouvée dans cette étude ( $E = 589 \pm 3$  kJ/mol) pour le mécanisme 3. Cette énergie d'activation est associée à la formation de nouvelles phases cristallines telles que la mullite et la phase spinelle Al/Mg, identifiées sur les diffractogrammes après une cuisson à 1120°C (Figure IV.3-3). Dans la littérature, les phases cristallines de la mullite et de spinelle Al/Mg apparaissent généralement dès 1050°C et 1075°C, respectivement, et peuvent être accélérées par la présence de phases visqueuses [10,15,41].

Table IV.4-3 : Énergie d'activation apparente moyenne (E) et l'écart type relatif ( $\sigma$ ) pour chaque mécanisme

	Mécanisme 1	Mécanisme 2	Mécanisme 3
E (kJ/ mol)	523	532	589
$\sigma$ (kJ/ mol)	3	7	3
Écart <sup>8</sup> (%)	12,8	23,3	14,3

<sup>8</sup> Écart relatif entre les valeurs minimale et maximale de E

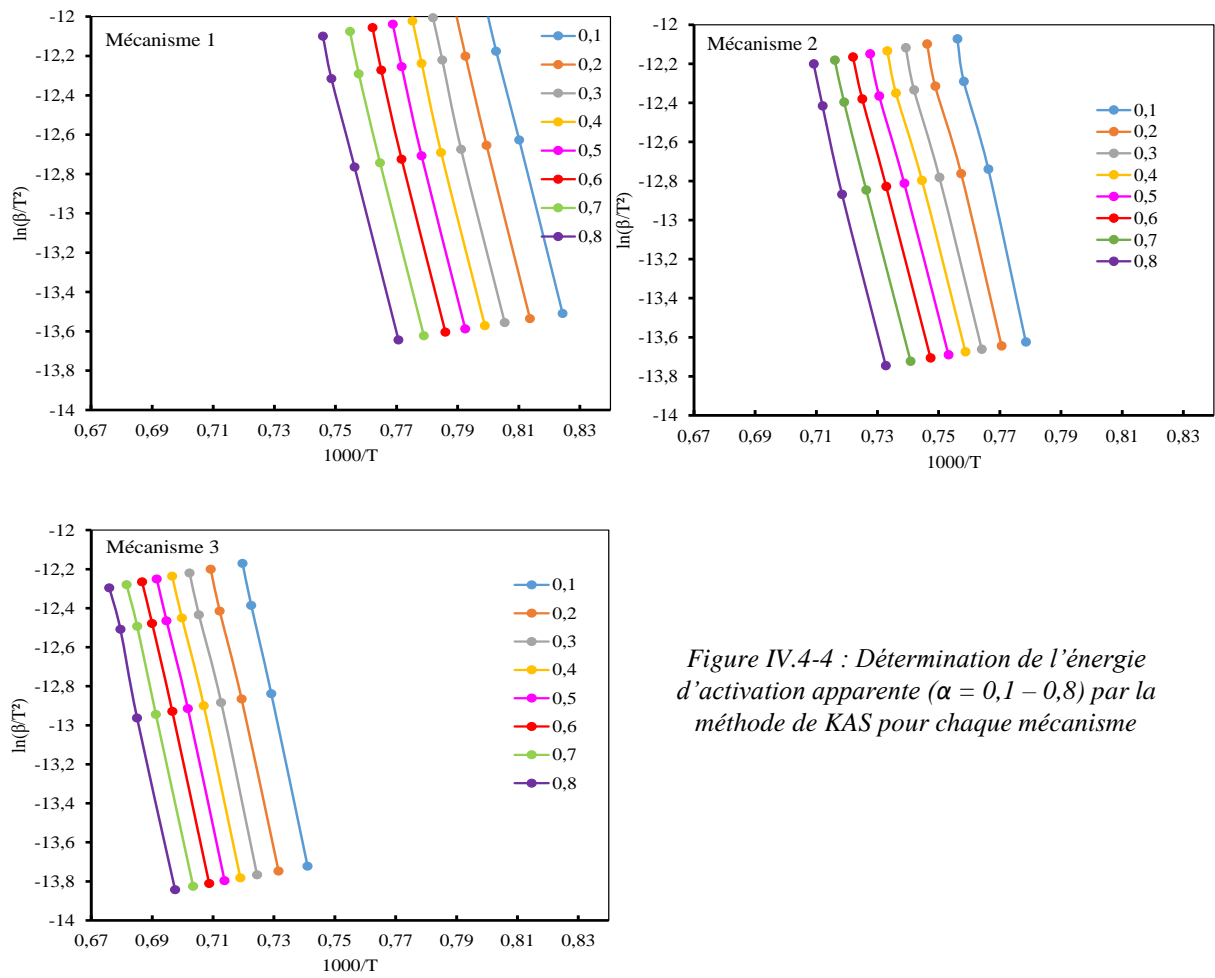
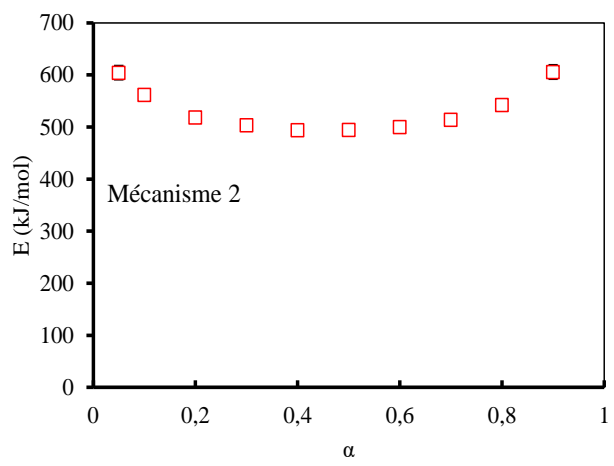
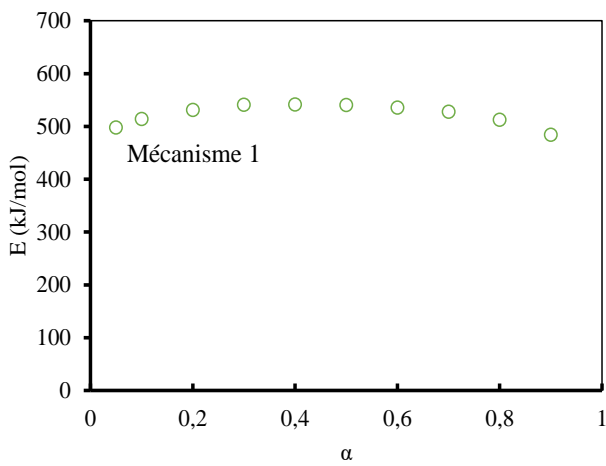


Figure IV.4-4 : Détermination de l'énergie d'activation apparente ( $\alpha = 0,1 - 0,8$ ) par la méthode de KAS pour chaque mécanisme



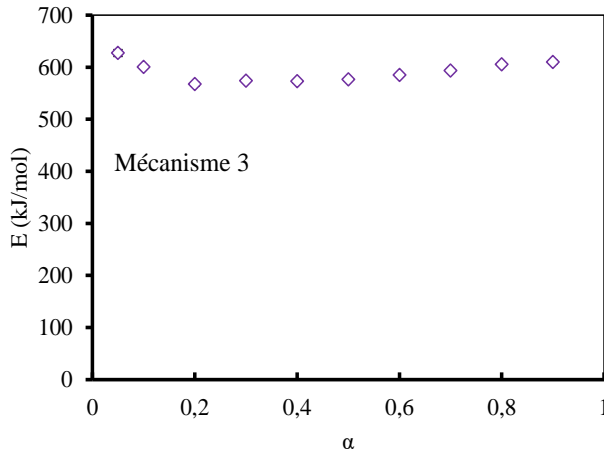


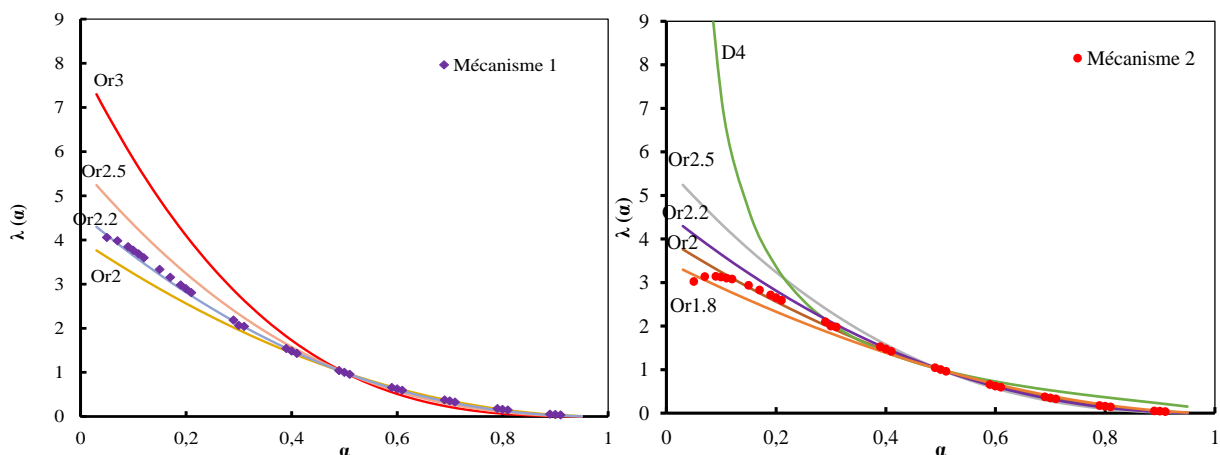
Figure IV.4-5 : Évolutions de l'énergie d'activation apparente en fonction du facteur de conversion pour chaque mécanisme

#### IV.4.4. Mécanismes réactionnels

La Figure IV.4-6 présente une comparaison entre les modèles théoriques (Table IV.3.2) et les mécanismes réactionnels expérimentaux, calculés avec l'équation Eq IV.3-13 en insérant les valeurs moyennes de  $E$  obtenues à la section IV.4.3.

Les mécanismes impliqués dans le frittage ont été décrits par des fonctions d'ordre  $n$  ( $F_{Or2.2}$ ,  $F_{Or2}$  et  $F_{Or1.8}$  pour les mécanismes 1, 2 et 3 respectivement), ce qui confirme les résultats du profil de réaction dans les conditions isothermes. Il est important à noter que pour les réactions à l'état solide que les fonctions d'ordre sont des fonctions semi-empiriques qui décrivent un seul mécanisme réactionnel [44]. Par conséquent, la première étape du frittage est contrôlée par la création d'une phase visqueuse, suivi d'un réarrangement des particules du fait de la présence de phase visqueuse [38]. Ensuite, l'écoulement de la phase visqueuse entre les particules constitue la deuxième étape du frittage. Enfin, la troisième étape est contrôlée par la formation de nouvelles phases cristallines (mullite et spinelle Al/Mg). Il faut noter que la formation accélérée de nouvelle phase cristalline en raison de la présence d'une phase visqueuse a été décrite, dans la littérature, par le mécanisme réactionnel de nucléation et croissance d'Avrami-Erofeev d'ordre 1, A1 [4,9,15,45].

La Table IV.4-4 présente un résumé des paramètres (triplet cinétique) cinétiques de chaque mécanisme impliqué dans le frittage du mélange de fabrication de référence *MF LUD*.



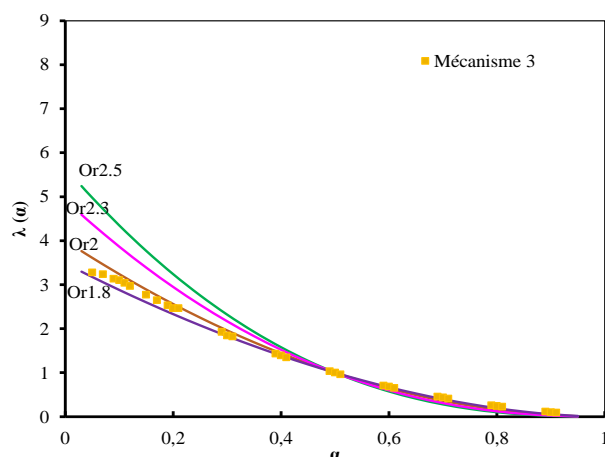


Figure IV.4-6 : Comparaisons entre les modèles théoriques et les points expérimentaux avec la méthode Master-plots

Table IV.4-4 : Paramètres cinétiques de chaque mécanisme

Paramètres	Mécanisme 1	Mécanisme 2	Mécanisme 3
Ea (kJ/ mol)	$523 \pm 3$	$532 \pm 7$	$589 \pm 3$
A ( $\text{min}^{-1}$ )	$1 \times 10^{18}$	$1,5 \times 10^{19}$	$6,6 \times 10^{18}$
f( $\alpha$ )	$F_{Or2.2}$	$F_{Or2}$	$F_{Or1.8}$

#### IV.5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la mise en place d'une approche de modélisation basée sur les résultats expérimentaux de l'ATM afin de déterminer la cinétique et les mécanismes impliqués dans le frittage du mélange de fabrication de référence MF LUD. Ce modèle consiste à utiliser la déconvolution de Fraser – Suzuki (FS), pour représenter mathématiquement le degré d'avancement de la réaction ( $da/dT$ ), puis de procéder à la séparation des mécanismes (pics) à l'aide des paramètres de FS obtenus. La méthode d'isoconversion de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) a permis de discuter de la nature complexe de chaque mécanisme en se basant sur la dépendance de E à  $\alpha$ . Par la suite, la méthode master plot a permis de prédire les mécanismes de réaction par une confrontation avec ceux répertoriés dans la littérature. Ainsi, ce modèle cinétique a permis un bon ajustement des résultats expérimentaux, avec un écart inférieur à 5%. Les résultats ont mis en évidence trois mécanismes. D'un autre côté, une augmentation de l'énergie d'activation apparente moyenne au cours du frittage a été notée  $E \text{ mécanisme } 1 = 523 \pm 3 \text{ kJ/ mol} < E \text{ mécanisme } 2 = 532 \pm 7 \text{ kJ/ mol} < E \text{ mécanisme } 3 = 589 \pm 3 \text{ kJ/ mol}$ .

Les mécanismes réactionnels des trois mécanismes ont été décrits par des fonctions d'ordre ( $F_{Or2.2}$ ,  $F_{Or2}$  et  $F_{Or1.8}$ ), qui sont des fonctions semi-empiriques décrivant un seul mécanisme réactionnel. Par conséquent, les mécanismes du frittage du mélange de fabrication de référence MF LUD sont contrôlés par la formation d'une phase visqueuse et le réarrangement des particules du fait de l'existence de la phase visqueuse, l'écoulement de la phase visqueuse entre les particules et la formation de nouvelles phases cristallines. En outre, la variation de E avec  $\alpha$  a montré que le mécanisme 2 est cinétiquement plus complexe que les deux autres mécanismes, ce qui peut s'expliquer par les interactions entre phase

visqueuse et le solide, à cela s'ajoute les effets d'écoulements de la phase visqueuse. Ceci est bien en accord avec le mécanisme d'écoulement de la phase visqueuse identifié à la deuxième étape du frittage. Les résultats de cette étude sont originaux dans la mesure où ils mettent en évidence la contribution de la phase visqueuse dans les mécanismes impliqués dans le frittage comparés aux modèles existants.

### Références

- [1] A. Leriche, F. Cambier, S. Hampshire, Sintering of Ceramics, in: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10288-7>.
- [2] M.N. Rahaman, Sintering of Ceramics, CRC Press, 2007.
- [3] M.J. Orts, J.L. Amorós, A. Escardino, A. Gozalbo, C. Feliu, Kinetic model for the isothermal sintering of low porosity floor tiles, *Applied Clay Science*. 8 (1993) 231–245. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(93\)90040-8](https://doi.org/10.1016/0169-1317(93)90040-8).
- [4] R.A. Silva, S.R. Teixeira, A.E. Souza, D.I. Santos, M. Romero, J.Ma. Rincón, Nucleation kinetics of crystalline phases from a kaolinitic body used in the processing of red ceramics, *Applied Clay Science*. 52 (2011) 165–170. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.019>.
- [5] P. Ptáček, T. Opravil, F. Šoukal, J. Havlica, R. Holešinský, Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al–Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite, *Solid State Sciences*. 26 (2013) 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.09.014>.
- [6] D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, H. Belhouchet, M. Fatmi, Thermal decomposition kinetics of Algerian Tamazarte kaolinite by thermogravimetric analysis, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 27 (2017) 1849–1855. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60208-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60208-5).
- [7] R. Yan, J. Peng, Y. Shen, Y. Zhang, L. Gu, S. Wang, Evaluation on activation energy of deposited clay based on thermo-gravimetric analysis (TGA) and four kinetics models, *Bull Eng Geol Environ*. 79 (2020) 371–382. <https://doi.org/10.1007/s10064-019-01546-7>.
- [8] W.-D. Emmerich, J. Hayhurst, E. Kaisersberger, High temperature dilatometer study of special ceramics and their sintering kinetics, *Thermochimica Acta*. 106 (1986) 71–78. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)85118-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)85118-8).
- [9] R. Sani, Study of microstructural transformations of clay/Solid Recovered Fuels (SRF) mixtures during firing: relationships between physico-chemical, mechanical and thermal properties, Theses, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2018.
- [10] S. Salem, A. Salem, Shrinkage prediction during non-isothermal sintering in the presence liquid phase: New kinetic model, Part I, *Thermochimica Acta*. 575 (2014) 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.11.004>.
- [11] P.M.D. Benoit, R.G. Ferrillo, A.H. Granzow, Kinetic applications of thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis*. 30 (1985) 869–877. <https://doi.org/10.1007/BF01913314>.
- [12] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, C. Real, Kinetics of the Initial Stage of Sintering from Shrinkage Data: Simultaneous Determination of Activation Energy and Kinetic Model from a Single Nonisothermal Experiment, *Journal of the American Ceramic Society*. 85 (2002) 763–768.
- [13] G.L. Lecomte, J.P. Bonnet, P. Blanchart, A study of the influence of muscovite on the thermal transformations of kaolinite from room temperature up to 1,100 °C, *J Mater Sci*. 42 (2007) 8745–8752. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0192-7>.

- [14] G.L. Nana Koumtoudji Lecomte, Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite, These de doctorat, Limoges, 2004.
- [15] A. Goel, E.R. Shaaban, F.C.L. Melo, M.J. Ribeiro, J.M.F. Ferreira, Non-isothermal crystallization kinetic studies on MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353 (2007) 2383–2391. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.008>.
- [16] C. Branca, C. Di Blasi, Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528–708 K, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 67 (2003) 207–219.
- [17] J.V. Jayarama Krishna, O.P. Korobeinichev, R. Vinu, Isothermal fast pyrolysis kinetics of synthetic polymers using analytical Pyroprobe, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 139 (2019) 48–58.
- [18] B.A. Howell, J.A. Ray, Comparison of isothermal and dynamic methods for the determination of activation energy by thermogravimetry, *J Therm Anal Calorim*. 83 (2006) 63–66.
- [19] T. Cordero, F. García, J.J. Rodríguez, A kinetic study of holm oak wood pyrolysis from dynamic and isothermal TG experiments, *Thermochimica Acta*. 149 (1989) 225–237.
- [20] L. Beddiar, F. Sahnoune, M. Heraiz, D. Redaoui, Thermal Transformation of Fired Clay Ceramics by Dilatometric Analysis, *Acta Phys. Pol. A*. 134 (2018) 86–89. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.86>.
- [21] P. Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandštetr, F. Šoukal, T. Opravil, The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis, *Powder Technology*. 204 (2010) 222–227.
- [22] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta*. 520 (2011) 1–19.
- [23] A. Ephraim, Valorization of wood and plastic waste by pyro-gasification and syngas cleaning, Theses, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2016.
- [24] L.M. Romero Millán, F.E. Sierra Vargas, A. Nzihou, Kinetic Analysis of Tropical Lignocellulosic Agrowaste Pyrolysis, *Bioenerg. Res*. 10 (2017) 832–845.
- [25] Y. Tomita, Application of non-isothermal dilatometry for evaluation of kinetic parameters in non-reversing reactions, *J Mater Sci*. 24 (1989) 731–735.
- [26] S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M.L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J.J. Suñol, ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations, *Thermochimica Acta*. 590 (2014) 1–23.
- [27] V. Dhyani, T. Bhaskar, Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis, in: *Waste Biorefinery*, Elsevier, 2018: pp. 39–83.
- [28] C. Sronsri, B. Boonchom, Deconvolution technique for the kinetic analysis of a complex reaction and the related thermodynamic functions of the formation of LiMn<sub>0.90</sub>Co<sub>0.05</sub>Mg<sub>0.05</sub>PO<sub>4</sub>, *Chemical Physics Letters*. 690 (2017) 116–128.
- [29] R. Svoboda, J. Málek, Applicability of Fraser–Suzuki function in kinetic analysis of complex crystallization processes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 111 (2013) 1045–1056.
- [30] P.G. Boswell, On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method, *Journal of Thermal Analysis*. 18 (1980) 353–358.

- [31] A. Ndong, Étude des transformations physicochimiques et du comportement thermomécanique de mélanges argileux lors de la cuisson et relations avec la microstructure et le développement de phase visqueuse, IMT Mines Albi-Carmaux, France, 2019.
- [32] F.J. Gotor, J.M. Criado, J. Malek, N. Koga, Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: The Universality of Master Plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments, *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 10777–10782. <https://doi.org/10.1021/jp0022205>.
- [33] J.B. Dahiya, K. Kumar, M. Muller-Hagedorn, H. Bockhorn, Kinetics of isothermal and non-isothermal degradation of cellulose: model-based and model-free methods, *Polymer International.* 57 (2008) 722–729.
- [34] L. Romero Millán, Steam gasification of tropical lignocellulosic agrowaste : impact of biomass characteristics on the gaseous and solid by-products Steam gasification behavior of tropical agrowaste: A new modeling approach based on the inorganic composition Kinetic analysis of tropical lignocellulosic agrowaste pyrolysis, These de doctorat, Ecole nationale des Mines d’Albi-Carmaux, 2018. <http://www.theses.fr/2018EMAC0011> (accessed June 24, 2020).
- [35] V. Leroy, D. Cancellieri, E. Leoni, J.-L. Rossi, Kinetic study of forest fuels by TGA: Model-free kinetic approach for the prediction of phenomena, *Thermochimica Acta.* 497 (2010) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.001>.
- [36] S. Reyes Lopez, J.S. Rodríguez, S. Satoshi, Determination of the activation energy for densification of porcelain stoneware, 2011.
- [37] J.L. Amorós, E. Blasco, A. Moreno, M.P. Gómez-Tena, Sintering of raw glazes for floor and porcelain tiles: A non-isothermal kinetic model, *Ceramics International.* 42 (2016) 16169–16179. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.136>.
- [38] D. BERNACHE-ASSOLLANT, J.-P. BONNET, Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide, Ref: TIP153WEB - “Travail des matériaux - Assemblage.” (2005). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/fabrication-additive-impression-3d-42633210/frittage-aspects-physico-chimiques-af6621/> (accessed December 5, 2017).
- [39] G.W. Brindley, M. Nakahira, The Kaolinite-Mullite Reaction Series: III, The High-Temperature Phases, *Journal of the American Ceramic Society.* 42 (1959) 319–324. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb14316.x>.
- [40] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot, F. Valdivieso, Differential thermal analysis of mullite formation from Algerian kaolin, *Advances in Applied Ceramics.* 107 (2008) 9–13. <https://doi.org/10.1179/174367607X228007>.
- [41] A. Khalfaoui, S. Kacim, M. Hajjaji, Sintering mechanism and ceramic phases of an illitic–chloritic raw clay, *Journal of the European Ceramic Society.* 26 (2006) 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.10.030>.
- [42] S. Sinhamahapatra, M. Shamim, H.S. Tripathi, A. Ghosh, K. Dana, Kinetic modelling of solid state magnesium aluminate spinel formation and its validation, *Ceramics International.* 42 (2016) 9204–9213. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.017>.
- [43] S.C. Vieira, A.S. Ramos, M.T. Vieira, Mullitization kinetics from silica- and alumina-rich wastes, *Ceramics International.* 33 (2007) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.07.015>.
- [44] M. Hu, Z. Chen, S. Wang, D. Guo, C. Ma, Y. Zhou, J. Chen, M. Laghari, S. Fazal, B. Xiao, B. Zhang, S. Ma, Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed



activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method, *Energy Conversion and Management*. 118 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.058>.

[45] P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandštetr, Crystallization of spinel phase from metakaoline: The nonisothermal thermodilatometric CRH study, *Powder Technology*. 243 (2013) 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.031>.



# Chapitre V : Étude de l'influence de l'utilisation de différents additifs dans le comportement d'un mélange de fabrication industriel au cours de la cuisson

V.1. Introduction .....	122
V.2. Matériaux et procédures expérimentales .....	123
V.3. Résultats et discussion .....	123
V.3.1. Transformations minéralogiques au cours de la cuisson .....	124
V.3.1.1. Impact de la variation de la nature de l'additif sur le comportement thermique du mélange de fabrication de référence MF LUD .....	124
V.3.1.2. Impact de la variation de la nature des additifs sur le comportement thermomécanique du mélange de fabrication de référence MF LUD .....	126
V.3.1.3. Impact de la variation de la nature de la phase visqueuse sur les transformations minéralogiques .....	128
V.3.1.4. Impact de la variation de la nature de l'additif sur l'évolution de l'amortissement du signal acoustique au cours de la chauffe .....	132
V.3.1.5. Impact de la variation de la nature de l'additif et de la phase visqueuse sur l'évolution des propriétés mécaniques au cours de la cuisson et après la cuisson : suivi in-situ du module d'Young et contrainte à la rupture en flexion après cuisson .....	135
V.3.1.6. Impact de la variation de la nature de l'additif sur l'évolution de la capacité calorifique massique .....	140
V.4. Cas particulier de l'effet de l'ajout d'un additif de type illite (mélange argileux CO Les Paleinnes) sur la formation de phase visqueuse .....	141
V.5. Synthèse .....	144
V.6. Conclusion .....	146

### V.1. Introduction

La consommation d'énergie est l'un des facteurs les plus importants et critiques dans la fabrication des produits de terre cuite, en particulier dans la mesure où les matériaux doivent être soumis à des cycles de cuisson pouvant atteindre 1200°C. Ainsi, réduire les besoins énergétiques est un défi majeur dans ce secteur. Pour atteindre cet objectif, l'introduction de matières premières alternatives, ou additifs, dans un mélange de fabrication a été proposée dans différents projets de recherche [1–11]. Ces études ont montré que les matériaux conventionnels tels que ceux des briques, étaient généralement constitués de minéraux argileux, de quartz et de feldspaths. Elles ont aussi montré qu'au cours de la cuisson, il se formait une phase liquide à faible viscosité riche en SiO<sub>2</sub> entre 950 et 1150°C lorsque les additifs tels que les feldspaths entrent en contact avec la silice. Cela s'explique par l'existence de points eutectiques entre le feldspath et la silice. La température de ces points eutectiques dépend de la nature du feldspath. Dès lors, le passage du matériau poreux en un matériau dense se fait dans ce cas par frittage en présence d'une phase visqueuse. Ce mécanisme de frittage donne lieu à l'apparition de mécanismes de réarrangement des particules et de pénétration de la phase visqueuse dans les pores. Pendant ce temps, la tension superficielle et les phénomènes de capillarité de la phase visqueuse rapprochent les particules et réduisent la porosité, ce qui conduit à la densification du matériau [12–15]. Au refroidissement, la microstructure finale des matériaux est principalement composée de phases cristallines, de porosité et d'une phase vitreuse, résultant de la formation d'une phase visqueuse à haute température. En fait, la phase vitreuse agit comme liant dans le matériau. Il est alors très important de connaître la cinétique de développement et l'influence de la nature de la phase visqueuse, dans la mesure où l'apparition de cette phase a pour conséquence une diminution de la température de début de frittage, d'où un abaissement de la température de cuisson.

D'un autre côté, pour des fondants comme les feldspaths, pour atteindre la densification requise, il est nécessaire que le matériau subisse un cycle de cuisson à une température supérieure ou égale à 1200°C. Cela se traduit par une forte consommation d'énergie, d'où l'intérêt d'envisager des additifs à bas point de fusion. C'est dans cette logique que des auteurs comme Wattanasiriwech et Wattanasiriwech [16] ont étudié l'incorporation de minéraux argileux illitique en remplacement au feldspaths. Ces auteurs ont constaté que l'introduction d'illite permettait une densification précoce, en raison de l'apparition d'une phase visqueuse provenant de la dissociation du minéral argileux qui améliore la cinétique de la réaction et la vitesse de densification. Ils ont aussi constaté une diminution de la température de cuisson de 50°C comparé au mélange contenant du feldspath.

Plus récemment, les composés contenant du bore, connus pour leur effet fondant, ont aussi été proposés comme additifs dans des nombreux domaines. Il a été constaté une diminution de la température de densification pouvant atteindre 50°C par l'incorporation de tels composés [1–3,17]. Cela s'explique par l'existence d'un point eutectique, dans le système binaire B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, légèrement au-dessus de 500°C, donnant lieu à la formation d'une phase visqueuse qui améliore le frittage [7]. De plus, les oxydes alcalins et alcalino-terreux provenant du mélange argileux peuvent se dissoudre dans le liquide visqueux.

D'autres projets de recherche ont aussi considéré l'incorporation des résidus de verre comme fondants pouvant conduire à l'abaissement de la température de frittage des matériaux [4,18].

Malgré l'existence de ses différentes études, la connaissance de la cinétique de développement et la nature des phases visqueuses n'a eu que peu de progrès, du fait que la plupart de ces études se sont concentrées sur l'étude de l'influence de l'incorporation des additifs sur les propriétés finales.

Par conséquent, l'objectif de ce chapitre consiste à évaluer l'influence de trois différents additifs sur le comportement d'un mélange argileux industriel lors de sa cuisson, notamment l'impact de différents oxydes sur la cinétique de développement et la nature de la phase visqueuse. Pour cela, une approche similaire à celle utilisée au chapitre III a été adoptée, tout en portant une attention particulière sur

l'impact de la variation de la nature de la phase visqueuse sur la cinétique de retrait, la microstructure et la porosité.

## V.2. Matériaux et procédures expérimentales

L'étude porte sur le mélange argileux *MF LUD*, qui est considéré comme le mélange de fabrication de référence et sur des mélanges contenant les 3 additifs présentés au chapitre II : une *colémanite*, un mélange argileux illitique nommé *CO Les Paleinnes* et une *poudre de verre*. Ainsi, les 4 mélanges de fabrication retenus pour cette étude sont désignés par :

- *MF LUD* : mélange de référence composé des mélanges argileux *Shale* (80 %mass) et *Fire clay* (20 %mass),
- *MF LUD 20 CO* : composé du mélange *MF LUD* (80 %mass) et de l'additif *CO Les Paleinnes* (20 %mass),
- *MF LUD 4 BO* : composé des mélanges argileux *Shale* (76 %mass), *Fire clay* (20 %mass) et de *colémanite* (4 %mass),
- *MF LUD 7 VE* : composé des mélanges argileux *Shale* (73 %mass), *Fire clay* (20 %mass) et de la *poudre de verre* (7 %mass).

Comme pour le chapitre III, les méthodes de caractérisation utilisées ont pour objectif de suivre le comportement au cours d'un cycle thermique des mélanges de fabrication.

Des essais d'analyses thermiques ont été réalisées au moyen d'un équipement ATG – ATD LabSys de la marque SETARAM sous air, suivant les conditions d'analyse données dans le chapitre II.

Les comportements thermomécaniques des mélanges de fabrication ont été évalués au moyen d'un TMA Setsys 16/18 de la marque SETARAM sous air, sur des échantillons cylindriques de 13 mm de hauteur et 5 mm de diamètre placés dans un creuset en alumine, avec des conditions d'analyses présentées au chapitre II. Les informations sur le comportement thermomécanique des mélanges de fabrication ont été complétées par des mesures de l'évolution du module d'Young et de l'amortissement, au cours de deux cycles thermiques successifs allant jusqu'à 1050°C (température limite du four). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de résonance HT650 de la marque IMCE, sur des éprouvettes de dimension 60 × 30 × 5 mm<sup>3</sup>. Les conditions d'analyses sont données dans le chapitre II.

La contrainte maximale à la rupture en flexion a aussi été évaluée au moyen d'une machine électromécanique INSTRON-5800R munie d'un banc d'essai de flexion 3 points, avec une cellule de 500N et une vitesse de déplacement de traverse constante de 1mm/min. Les essais ont été réalisés à la température ambiante sur des échantillons de dimension 60 × 30 × 5 mm<sup>3</sup>, préalablement cuits sous air à une température comprise entre 800 et 1120°C dans un four électrique Controller C320 de marque NABERTHERM. Le cycle thermique utilisé est présenté en détail dans le chapitre II. La mesure a été réalisée sur cinq échantillons pour chaque température de cuisson. Une étude des transformations minéralogiques par DRX et d'évolution de la microstructure au MEB, à température ambiante, a été effectuée sur les échantillons utilisés lors des essais mécaniques. Les techniques de préparation et d'analyse des poudres et des faciès sont décrites au chapitre II.

Le suivi de la capacité calorifique massique des mélanges de fabrication après différents cycles thermiques à 200°C, 620°C et 800°C a été effectué au moyen d'une DSC modulée de la marque TA Instrument de la température ambiante jusqu'à 390°C, température limite de l'appareil.

## V.3. Résultats et discussion

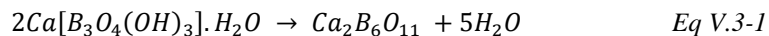
Dans cette partie, il a été fait le choix de décrire, dans un premier temps, les mécanismes communs aux mélanges de fabrication, puis, dans un deuxième temps, les mécanismes spécifiques à chaque mélange de fabrication.

### V.3.1. Transformations minéralogiques au cours de la cuisson

#### V.3.1.1. Impact de la variation de la nature de l'additif sur le comportement thermique du mélange de fabrication de référence MF LUD

Le comportement thermique du mélange de fabrication de référence MF LUD et des mélanges additivés a été examiné au moyen de l'analyse couplée ATG-ATD afin d'évaluer l'impact de ces différents additifs sur le comportement du mélange référence. La Figure V.3-1 présente les évolutions de la perte de masse et du flux de chaleur au cours de la première chauffe du mélange de fabrication de référence et celles des mélanges additivés.

Le mélange de fabrication de référence MF LUD subit une première perte de masse de 1 % jusqu'à 150°C, induite par la déshydratation et associée à une réaction endothermique [19–22]. Avec l'ajout des additifs, il se produit une faible augmentation (1,3 %) et une faible diminution (0,7 %) de la perte de masse liée à ce mécanisme pour les mélanges de fabrication MF LUD 20 CO et MF LUD 7 VE respectivement, alors que le mélange de fabrication MF LUD 4 BO présente la même valeur de perte de masse que le mélange de fabrication de référence. L'augmentation de la perte de masse associée à ce mécanisme dans le mélange argileux CO Les Paleinnes est probablement liée à une teneur initiale en eau plus élevée (cf. chapitre II). Par ailleurs, la diminution de la perte de masse du mélange de fabrication MF LUD 7 VE est en accord avec la faible quantité d'eau utilisée au cours de sa mise en forme. Le mélange de fabrication de référence MF LUD subit une deuxième perte de masse de 1,6 %, liée à la décomposition de matière organique entre 150 et 450°C. Ce phénomène est accompagné d'une réaction exothermique. Les pertes de masse liées à ce mécanisme sont respectivement de 1,8, 1,5 et 1,4 % pour les mélanges de fabrication MF LUD 4 BO, MF LUD 20 CO et MF LUD 7 VE. La faible augmentation de la perte de masse du mélange MF LUD 4 BO comparée à celle du mélange de référence est attribuée à la déshydratation et la déshydroxylation de la colémanite, associée à deux effets endothermiques avec des maximums de pics à 275°C et 403°C [23–26]. Dans la littérature, cette décomposition de la colémanite est considérée comme correspondant à l'élimination de 5 molécules d'eau et comme se produisant suivant la réaction de l'équation Eq V.3-1.



Une troisième perte de masse de 3,5 % a été observée entre 450 et 650°C, sur le mélange MF LUD, attribuée à la déshydroxylation des minéraux argileux. Les pertes de masses associées à ce mécanisme de déshydroxylation ont été de 3,1 % pour les mélanges de fabrication MF LUD 20 CO et MF LUD 7 VE et 3,5 % pour le mélange de fabrication MF LUD 4 BO. L'ajout des additifs n'a pas d'effet significatif sur ces mécanismes. Cependant, l'amplitude (en valeur absolue) de l'effet endothermique varie en fonction des additifs. L'amplitude du pic associé à ce mécanisme semble plus importante pour le mélange de fabrication MF LUD 20 CO. Sous l'effet de la chaleur, le mélange de fabrication de référence MF LUD subit une autre perte de masse de 0,7 % entre 650 et 850°C liée à la décarbonatation des sels de carbonate. Il n'apparaît pas de changement visible lié à l'ajout des additifs et les pertes de masse enregistrées ont été de 0,7 % pour les mélanges de fabrication MF LUD 4 BO, MF LUD 20 CO et de 0,6 % pour le mélange MF LUD 7 VE.

Pour des températures plus élevées, les résultats des analyses thermiques ATG – ATD montrent une perte de masse moindre pour le mélange MF LUD. L'introduction des additifs n'a que peu d'effet sur ce mécanisme. Ainsi des pertes de masse faible de 0,1, 0,2 et 0,4 % ont été observées pour les mélanges de fabrication MF LUD 4 BO, MF LUD 20 CO et MF LUD 7 VE respectivement. Ces pertes de masse sont associées à des effets exothermiques qui apparaissent au-dessus de 800°C. La littérature indique que cet événement thermique est lié au phénomène de frittage en présence d'une phase visqueuse [1,2,7,8,27–30]. En outre, l'intensité des pics semble être plus importante dans les mélanges additivés. Cependant, le pic exothermique est centré à 960°C pour le mélange de fabrication de référence MF LUD; qui est associé à la transformation de la métakaolinite en une phase Al/Si spinelle [31]. Cette transformation est visible avec l'ajout de la poudre de verre, mais elle est difficile à observer avec les

ajouts de *colémanite* et du mélange argileux *CO Les Paleinnes*. Pour ces deux additifs les pics exothermiques sont centrés à 1045°C. Ce décalage suggère un changement dans le mécanisme de transformation de la métakaolinite, allant jusqu'à la disparition de ce mécanisme du fait de la présence en grande quantité de  $B_2O_3$  et d'illite, comme indiqué dans la littérature [7,32,33]. En effet, Hernández *et al.* [7] ont constaté que la formation de phase visqueuse résultant de la présence du trioxyde de bore ( $B_2O_3$ ) affecte la formation de la phase spinelle Al/Si et de mullite primaire, changeant ainsi le mécanisme de formation de la mullite. De plus, le système binaire  $SiO_2 - B_2O_3$  présente un bas point de fusion, légèrement au-dessus de 500°C [7,24–26,34]. Dès lors, la formation de phase visqueuse et la transformation de la métakaolinite se produisent à plus basse température, d'où la disparition du pic exothermique à 960°C. Suite à de telles évolutions, les conséquences qui peuvent être attendues sur le comportement mécanique du matériau seront confirmées au niveau des sections V.3.1.2, V.3.1.4 et V.3.1.5. Les constatations de ces auteurs semblent bien être en accord avec l'évolution du comportement thermique du mélange de fabrication *MF LUD 4 BO*.

Le comportement thermique du mélange de fabrication *MF LUD 20 CO* au-dessus de 800°C semble être lié à la quantité élevée d'oxydes alcalins initialement présents dans le mélange argileux *CO Les Paleinnes*. Cela a pour conséquence, la formation d'une quantité importante de phase visqueuse comparée aux autres mélanges, affectant ainsi la formation de la mullite [30]. Ce qui conduit à de meilleures propriétés mécaniques comme cela sera confirmé à la section V.3.1.5.

À la fin de la première chauffe, les mélanges de fabrication *MF LUD*, *MF LUD 4 BO* et *MF LUD 20 CO* enregistrent une perte de masse totale de 7 %, alors que le mélange *MF LUD 7 VE* montre une perte de masse totale de 6,3 %.

D'une manière générale, l'incorporation des additifs n'a pas d'effet significatif sur le comportement thermique macroscopique à basse température ( $T \leq 800^\circ C$ ) du mélange de fabrication de référence *MF LUD*. Par contre, l'ajout des additifs a provoqué une variation de l'intensité et un décalage du pic exothermique dans le domaine haute température ( $T \geq 800^\circ C$ ). Ainsi, il apparaît que les mécanismes se produisant dans ce domaine ont tendance à causer une disparition du pic exothermique à 960°C, affectant ainsi la formation de nouvelles phases à haute température.

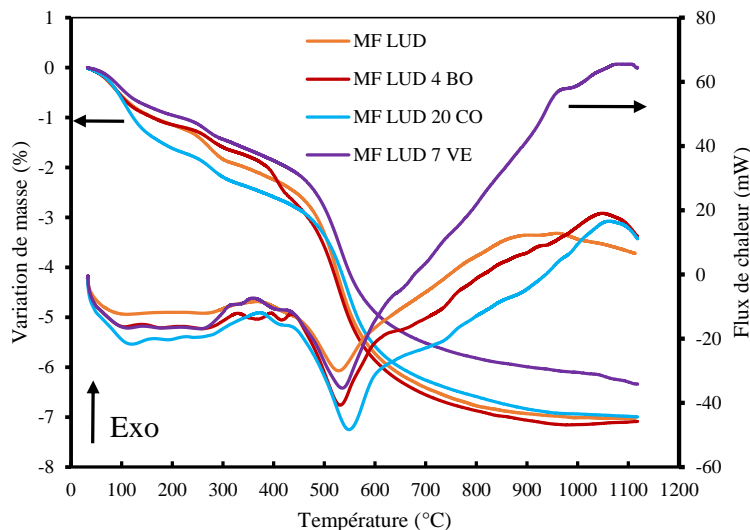


Figure V.3-1 : Évolutions de la variation de masse et du flux de chaleur du mélange de fabrication de référence *MF LUD* et des mélanges additifs (*MF LUD 4 BO*, *MF LUD 20 CO* et *MF LUD 7 VE*) au cours de la première chauffe.

### V.3.1.2. Impact de la variation de la nature des additifs sur le comportement thermomécanique du mélange de fabrication de référence MF LUD

Les résultats du comportement thermomécanique des mélanges additivés comparé à celui du mélange de fabrication de référence *MF LUD* sont présentés dans la Figure V.3-2. Les courbes de la vitesse de déformation au cours de la chauffe ont été aussi tracées dans la Figure V.3-3.

Le comportement thermomécanique macroscopique du mélange de fabrication de référence *MF LUD* a été entièrement décrit au chapitre III. D'une manière générale, les mélanges de fabrication *MF LUD 20 CO* et *MF LUD 7 VE* montrent des comportements similaires, ce qui n'est pas le cas du mélange *MF LUD 4 BO*.

Comme pour le mélange de fabrication de référence, la perte de masse liée à la déshydratation, allant jusqu'à 150°C, a donné lieu à un faible retrait visible à la Figure V.3-3. L'ajout des additifs n'a pas d'effet significatif sur ce mécanisme. Par la suite, les mélanges de fabrication *MF LUD*, *MF LUD 20 CO* et *MF LUD 7VE* subissent une légère dilatation jusqu'à 900°C, alors que le mélange *MF LUD 4 BO* subit une dilatation soudaine et prononcée de 5,4 % jusqu'à 500°C suivie d'une zone de stabilité dimensionnelle jusqu'à 850°C. Ce phénomène de dilatation soudaine est lié à la décomposition de la colémanite (départ de 5 molécules d'eau chimiquement et physiquement liées), qui est accompagnée par des effets endothermiques comme observés les courbes de flux de chaleur [7,23]. Ensuite, pour tous les mélanges de fabrication, un phénomène de dilatation a été observé vers 600°C (pic visible sur la Figure V.3-3) et est lié aux conséquences de la transformation allotropique  $\alpha \rightarrow \beta$  du quartz à 573°C (confirmé à la section V.3.1.4). Cette transformation n'est pas affectée par l'incorporation des additifs. Au-delà de 900°C, le mélange de fabrication de référence présente un retrait prononcé dès 933°C jusqu'à la température maximale du cycle thermique. Cependant, le retrait prononcé, correspondant à la température de début de densification, est observé dès 852°C, 930°C et 950°C pour les mélanges de fabrication *MF LUD 4 BO*, *MF LUD 20 CO* et *MF LUD 7 VE* respectivement. Ainsi, l'ajout de la colémanite a pour conséquence une baisse significative de la température de début de densification du mélange de fabrication de référence de 81°C, alors que la température de début de densification du mélange de fabrication est quasi stable avec l'ajout du mélange argileux *CO Les Paleinnes* avec néanmoins un léger effet bénéfique. Par contre, la température de début de densification du mélange de fabrication de référence augmente de 17°C avec l'ajout de la poudre de verre. Par conséquent, l'accélération de la densification, observée avec l'ajout du mélange argileux *CO Les Paleinnes* et de la colémanite, est attribuée aux réactions exothermiques révélées par les analyses ATG-ATD, ce qui confirme le rôle d'agent fondant de ces deux additifs. De plus, ceci est cohérent avec l'hypothèse d'un changement dans le mécanisme de formation de nouvelles phases cristallines à haute température en raison de la disparition du pic associé à au mécanisme de transformation de la métakaolinite.

En outre, Kazmi *et al.* [18] ont constaté qu'au cours de la cuisson d'un matériau contenant de la poudre de verre, deux réactions exothermiques ont eu lieu à 330°C et à 765°C, qui sont attribuées à la décomposition de matières organiques. Cependant, d'autres auteurs ont constaté qu'avec un tel additif, il pouvait se produire une décarbonatation vers 750°C en raison d'une teneur élevée en CaO [35]. L'existence d'un mécanisme de décomposition (soit de manière organique soit de sels de carbonates) est en accord avec le faible retrait observé à 720°C, visible sur la vitesse de déformation du mélange de fabrication *MF LUD 7 VE* et peut ainsi expliquer l'effet retardateur observé lors de l'ajout de la poudre de verre.

Comme pour le mélange de fabrication de référence, un retrait est aussi observé au début du refroidissement, suivi d'un comportement linéaire classique. Ensuite, il se produit une contraction associée à la transformation allotropique  $\beta \rightarrow \alpha$  du quartz. À la fin du premier cycle thermique, les mélanges de fabrication *MF LUD*, *MF LUD 4 BO*, *MF LUD 20 CO* et *MF LUD 7 VE* enregistrent des valeurs de retrait final de 8,4 %, 5,7 %, 5,9 % et 4,4 % respectivement. Le mélange de fabrication de référence montre le retrait final le plus élevé, alors que les mélanges de fabrication permettant une diminution de la température de début de densification (cas des ajouts en colémanite et en mélange argileux *CO Les Paleinnes*) montrent des valeurs de retrait final plus faibles. Ce faible retrait est attribué,



dans le cas de l'ajout de la poudre de verre, à la quantité très élevée de  $\text{SiO}_2$  contenue dans ce dernier, contribuant à un moindre retrait à la fin du cycle de cuisson [6]. Par contre, dans le cas des ajouts de *colémanite* et du mélange argileux *CO Les Paleinnes*, ce faible retrait peut être attribué à leur densité à cru qui est plus élevée que pour celle de la référence (de l'ordre de  $1,877 \text{ g/cm}^3$ ,  $1,913 \text{ g/cm}^3$ ,  $1,887 \text{ g/cm}^3$  pour les mélanges de fabrication *MF LUD*, *MF LUD 4 BO* et *MF LUD 20 CO* respectivement).

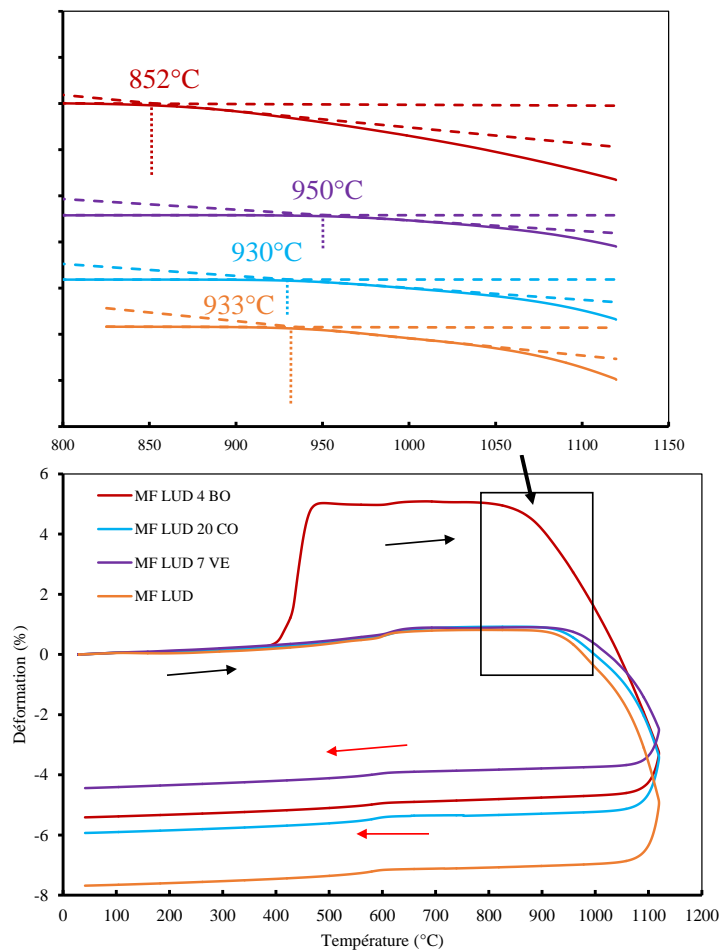


Figure V.3-2 : Évolutions de la déformation des mélanges de fabrication *MF LUD*, *MF LUD 4 BO*, *MF LUD 20 CO* et *MF LUD 7 VE* au cours d'un premier cycle thermique : flèche noire pour la chauffe et flèche rouge pour le refroidissement (dont un agrandissement sur le domaine haute température lors de la chauffe, après translation verticale des courbes pour faciliter la lecture des points de début de densification).

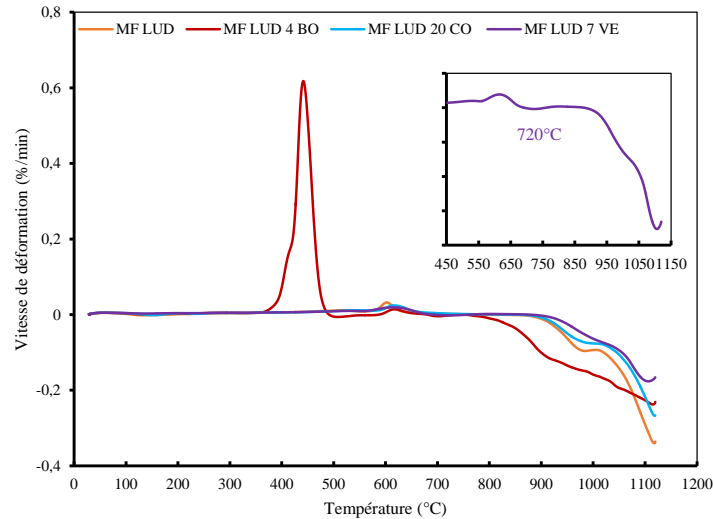


Figure V.3-3 : Évolutions de la vitesse de déformation des mélanges de fabrication MF LUD, MF LUD 4 BO, MF LUD 20 CO et MF LUD 7 VE au cours d'une première chauffe (dont un agrandissement de la vitesse de déformation du mélange MF LU 7 VE pour faciliter l'identification du domaine dans lequel le retrait est visible avant le début de densification)

Globalement, comme pour le comportement thermique, l'ajout de deux additifs tels que la *poudre de verre* et le mélange argileux *CO Les Paleinnes* n'a que peu d'influence sur le comportement thermomécanique du mélange de fabrication de référence dans le domaine basse température ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ ). Celui de la *colémanite* a par contre conduit à une forte et soudaine dilatation associée à sa décomposition. La principale influence de l'ajout de ces additifs sur le comportement thermomécanique du mélange de référence est liée à la température de début de densification, liée à la température d'apparition de la phase visqueuse et également à sa viscosité. Cette influence est visible dès l'entrée du domaine haute température ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ) sur les courbes de déformation, sous la forme d'un retrait qui augmente de manière exponentielle avec la température, et dépend de la nature de l'additif. Par ailleurs, la viscosité de la phase liquide formée est généralement contrôlée par la teneur en oxydes alcalins ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ) dans la poudre de verre et le mélange argileux *CO Les Paleinnes* et la teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans la colémanite. Ainsi, un additif comme la *colémanite* a montré une diminution considérable la température d'apparition des phases visqueuses en raison du caractère très fondant connu du bore et est principalement associée à l'apparition de points eutectiques à très basse température. L'ajout du mélange argileux *CO Les Paleinnes* a par contre montré une quasi-stabilité de la température d'apparition de phase visqueuse, liée à sa quantité élevée en oxydes alcalins et en oxyde de fer. À l'inverse, la *poudre de verre* utilisée dans ces travaux a un effet retardateur probablement lié au phénomène associé au faible retrait observé à  $720^\circ\text{C}$ .

Pour la suite, un cycle de séchage lent à  $600^\circ\text{C}$  a été réalisé sur le mélange de fabrication *MF LUD 4 BO*, avant d'effectuer les essais de résonance acoustique dans le but d'évaluer l'impact de la dilatation associée à la décomposition de la colémanite sur les propriétés mécaniques du mélange de fabrication de référence, plus particulièrement sur le module d'élasticité et l'amortissement.

### V.3.1.3. Impact de la variation de la nature de la phase visqueuse sur les transformations minéralogiques

Les transformations minéralogiques ont été suivies au moyen d'essais de diffraction des rayons X après chaque cycle thermique. Afin d'évaluer l'impact de la variation de la nature de la phase visqueuse, la plage  $1000 - 1120^\circ\text{C}$  a été considérée.

Les diffractogrammes des mélanges de fabrication après un premier cycle thermique à 1000 et 1120°C sont présentés à la Figure V.3-4 et permettent d'identifier les transformations minéralogiques qui ont eu lieu.

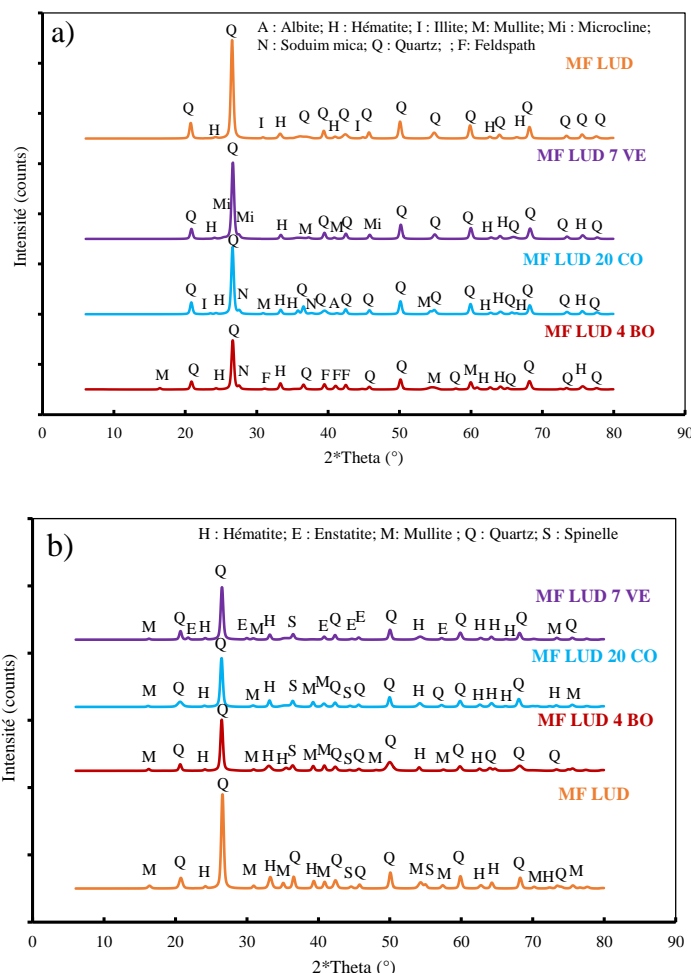


Figure V.3-4 : Diffractogrammes des mélanges de fabrication après un premier cycle thermique à (a) 1000°C et (b) 1120°C.

En accord avec les résultats des courbes ATG – ATD et de l'ATM, les diffractogrammes des mélanges additivés montrent la présence de mullite (Réf. JCPDS : 00-001-0613 :  $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ ) après un cycle thermique à 1000°C, ce qui prouve que l'introduction des additifs a conduit à un changement dans le mécanisme de formation de nouvelles phases cristallines à haute température. Comme pour le mélange de fabrication de référence, il apparaît la persistance des pics d'illite anhydre (Réf. JCPDS : 00-046-0741 :  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ ) avec l'ajout du mélange argileux illitique *CO Les Paleinnes*, ce qui est cohérent avec la composition minéralogique de cet additif et l'hypothèse de la persistance de l'illite jusqu'à haute température [36,37]. Par ailleurs, les observations au MEB à température ambiante après un premier cycle thermique à 1000°C (Figure V.3-5) ont mis en évidence des zones présentant des microstructures en feuillets dans les mélanges de fabrication *MF LUD*, *MF LUD 20 CO* et *MF LUD 7 VE*, ce qui peut s'expliquer par la présence d'illite anhydre.

Les pics caractéristiques du quartz (Réf. JCPDS : 01-083-0539 :  $\text{SiO}_2$ ) et l'hématite (Réf. JCPDS : 01-084-0307 :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ont aussi été identifiés. Ces phases restent présentes après cuisson à 1120°C. Cependant, une diminution de l'intensité des pics du quartz a été observée, suggérant ainsi sa dissolution partielle dans la phase visqueuse.

Des pics caractéristiques de l'albite (Réf. JCPDS : 00-002-0515 :  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ) et de la phase  $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$  (Réf. JCPDS : 00-0046-0740) ont été aussi identifiés avec l'ajout du mélange argileux *CO Les Paleinnes*. Cette phase  $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$  a aussi été identifiée avec l'ajout de la colémanite, ainsi que du feldspath (Réf. JCPDS : 96-900-3089 :  $\text{Ca}_{0,80}\text{Sr}_{3,20}\text{Si}_{8,00}\text{Al}_{8,00}\text{O}_{32,00}$ ) après un cycle thermique à 1000°C. La formation de microcline (Réf. JCPDS : 00-001-0705 :  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) a aussi été observée avec l'ajout de la poudre de verre.

L'apparition précoce de la mullite peut se justifier avec l'hypothèse de la transformation de l'illite anhydre sous l'effet de la température (cf. chapitre III) [16,36]. Cette transformation s'accompagne par une formation de phase visqueuse. Ceci est cohérent avec les résultats de dilatométrie montrant une densification qui commence avant 1000°C, attribuable à l'apparition de phase visqueuse.

Par ailleurs, la mullite, le quartz, l'hématite et la phase spinelle Al/Mg (Réf. JCPDS : 96-900-2066 :  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ ) sont les principales phases identifiées sur les diffractogrammes des mélanges de fabrication après un cycle thermique à 1120°C. Cependant, la formation d'enstatite (Réf. JCPDS : 01-076-0524 :  $\text{Mg}_{0,916}\text{Ca}_{0,084}\text{SiO}_3$ ) a aussi été observée sur les diffractogrammes après un cycle thermique à 1120°C avec l'ajout de la poudre de verre. L'apparition de cette phase est bien cohérente avec la composition chimique élémentaire de cet additif, en raison de teneurs élevées en CaO et  $\text{SiO}_2$ .

Pour tous les mélanges de fabrication, les observations MEB après cuisson à 1000°C et 1120°C mettent en évidence la densification en présence de phase visqueuse liée à un additif. Cela a conduit au développement d'une microstructure plus dense (cf. Figure V.3-5).

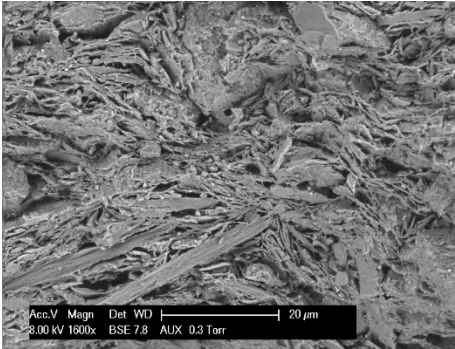
D'une manière générale, la texture observée sur la microstructure du mélange incorporé de *colémanite* après une cuisson à 1000°C semble bien cristallisée, ce qui est accord avec l'augmentation de l'intensité des pics caractéristiques de la mullite dans ce mélange. À cette température, il apparaît une texture plutôt compacte avec les ajouts de *poudre de verre* et du mélange argileux *CO Les Paleinnes* avec une disparition de la structure en feuillets, ce qui est cohérent avec l'absence des pics caractéristiques de l'illite anhydre dans les diffractogrammes.

À 1120°C, la microstructure du mélange de fabrication de référence est plus dense et poreuse. À cette température, l'incorporation des additifs change la taille moyenne des pores et leur orientation préférentielle.

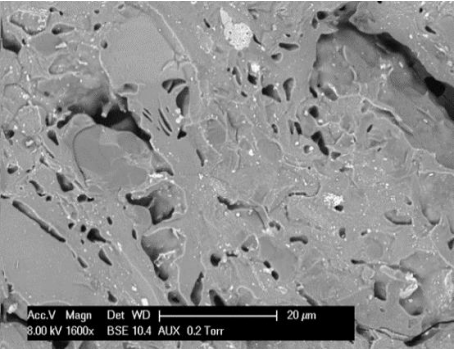
En se basant sur les précédents résultats, la nature de la phase visqueuse a une influence prononcée sur la formation de nouvelles phases cristallines à haute température et sur les mécanismes associés à ces transformations. La formation de phase Al/Mg spinelle et de phase cristalline contenant du calcium viennent conforter les hypothèses que seul les oxydes alcalins sont impliqués dans la formation de la phase visqueuse et que les oxydes alcalino-terreux sont impliqués dans la formation de nouvelles phases cristallines à haute température [38]. De plus, le caractère fondant des composés contenant du bore a été bien vérifié. Cependant, les analyses conventionnelles telles que l'ATG – ATD, l'ATM, la DRX et le MEB ne fournissent pas suffisamment d'informations sur ce qui se passe pendant l'étape de frittage. Ainsi, comme pour le chapitre III, un suivi des signaux de résonance acoustique (amortissement et module d'Young) a été réalisé afin d'obtenir des données spécifiques sur les mécanismes de frittage. De plus, un suivi de l'évolution de la capacité calorifique massique a été réalisée afin d'approfondir l'étude de l'impact de la variation de la nature de l'additif sur le comportement à basse température du mélange de référence ( $T \leq 390^\circ\text{C}$ ).

MF LUD

1000°C

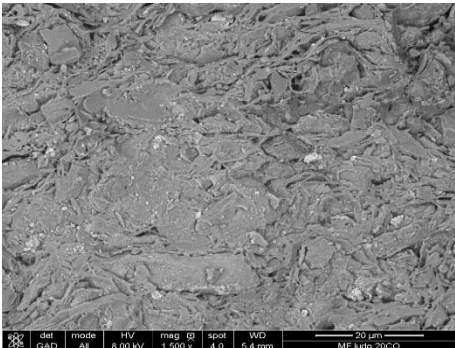


1120°C

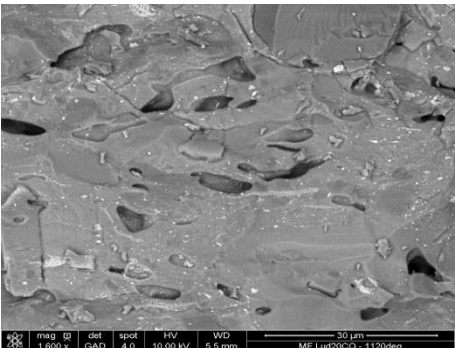


MF LUD 20 CO

1000°C

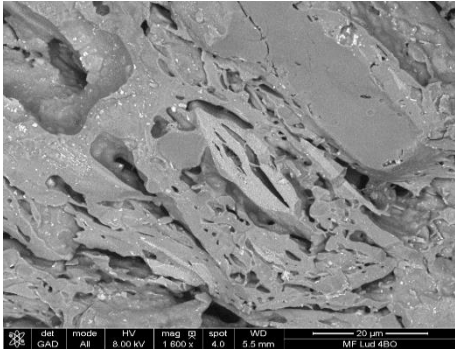


1120°C

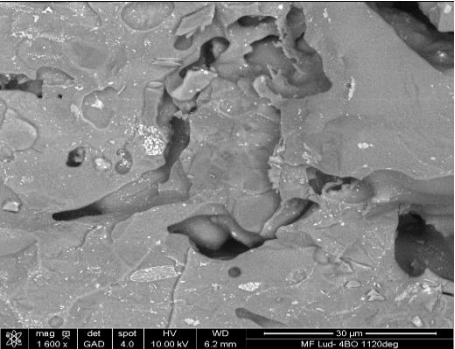


MF LUD 4 BO

1000°C

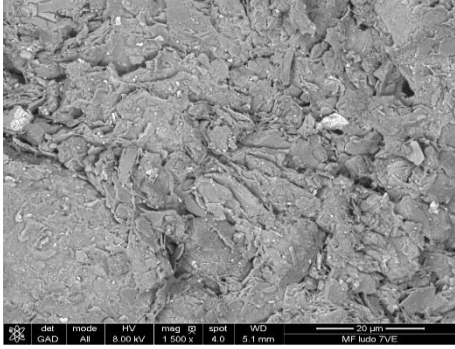


1120°C



MF LUD 7 VE

1000°C



1120°C

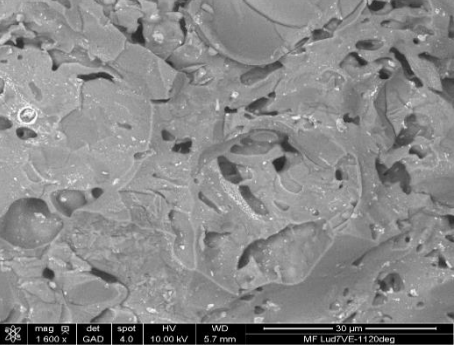


Figure V.3-5 : Clichés MEB des mélanges de fabrication après un premier cycle thermique à 1000°C et à 1120°C

#### V.3.1.4. Impact de la variation de la nature de l'additif sur l'évolution de l'amortissement du signal acoustique au cours de la chauffe

L'étude de l'impact de la variation de la nature de la phase visqueuse sur le comportement thermomécanique du mélange de fabrication de référence a été complétée par un suivi des évolutions de l'amortissement du signal de résonance acoustique au cours de la première montée en température. Pour chaque mélange de fabrication, un cycle de chauffe a été effectué jusqu'à 1050°C.

Les Figure V.3-6 et Figure V.3-7 montrent l'évolution de l'amortissement du signal acoustique des mélanges de fabrication *MF LUD 20 CO* et *MF LUD 7 VE*.

De la température ambiante jusqu'à 150°C, les résultats montrent une diminution de l'amortissement du signal due à l'évaporation de l'eau libre résiduelle, la déshydratation, en accord avec les résultats de des analyses ATG – ATD et de l'ATM. Ensuite, les résultats d'analyse thermique ont montré que les mélanges de fabrication *MF LUD 20 CO* et *MF LUD 7 VE* subissent une réaction de déshydroxylation entre 450°C et 650°C, ainsi que la transformation allotropique du quartz. Dans ce domaine, il n'y a pas de variation significative de l'amortissement, si ce n'est l'apparition d'un pic de faible amplitude au-dessus de 600°C lié soit aux conséquences de la transformation du quartz à 573°C, soit à un décalage de mécanismes de libération d'eau (comme mentionné pour le mélange de référence *MF LUD* au chapitre III).

Par la suite, une augmentation progressive de l'amortissement du signal acoustique est observée à partir de 880°C et 900°C pour les mélanges de fabrication *MF LUD* et *MF LUD 20 CO* respectivement. Cette augmentation est attribuée à la formation d'une phase visqueuse. Ceci est en accord avec les résultats de l'ATM dans la mesure où ces températures sont du même ordre de grandeur que les températures de début de densification obtenues lors de ces analyses. Le mélange *MF LUD 7 VE* est lui caractérisé par une première augmentation de l'amortissement dès 720°C et par un premier pic dont le maximum est situé à 820°C. Une seconde augmentation démarrant vers 900°C et un deuxième pic d'amortissement dont le maximum est situé à 915°C sont ensuite mis en évidence. La première augmentation de l'amortissement du signal acoustique peut-être associée au faible retrait observé à 720°C sur les courbes de vitesse de déformation (cf. Figure V.3-3). En s'appuyant sur la littérature, il est probable que de telles évolutions soient associées à la formation d'une phase visqueuse provenant de la fusion des petites particules de verre contenu dans le mélange. Cette phase visqueuse n'a pas d'effet macroscopique sur la cinétique de densification. En effet, la présence en majorité de particules de grande taille fait que l'on a une répartition hétérogène de la poudre de verre dans le mélange. La deuxième augmentation démarrant vers 900°C dont le maximum du pic se situe à 915°C est associée à l'écoulement de la phase visqueuse formée dans ce mélange, ralenti par la quantité importante particules de grande taille.

Le suivi de l'amortissement du signal acoustique au cours de la première chauffe (premier cycle) n'a pas pu être réalisé pour le mélange de fabrication *MF LUD 4 BO* du fait de la forte fragilisation du matériau liée à la décomposition de la *colémanite* lors d'une première chauffe (confirmé à la section V.3.1.5).

Les évolutions de l'amortissement lors de la seconde chauffe, présentées en annexe 1, ont mises en évidence les transformations principales telles que la transformation allotropique du quartz et la formation de phase visqueuse. Cela vient conforter l'hypothèse que la phase visqueuse conduit à la formation de phases majoritairement amorphes au refroidissement. Par conséquent, la partie amorphe, ou vitreuse, redevient une phase visqueuse au cours de la deuxième chauffe.



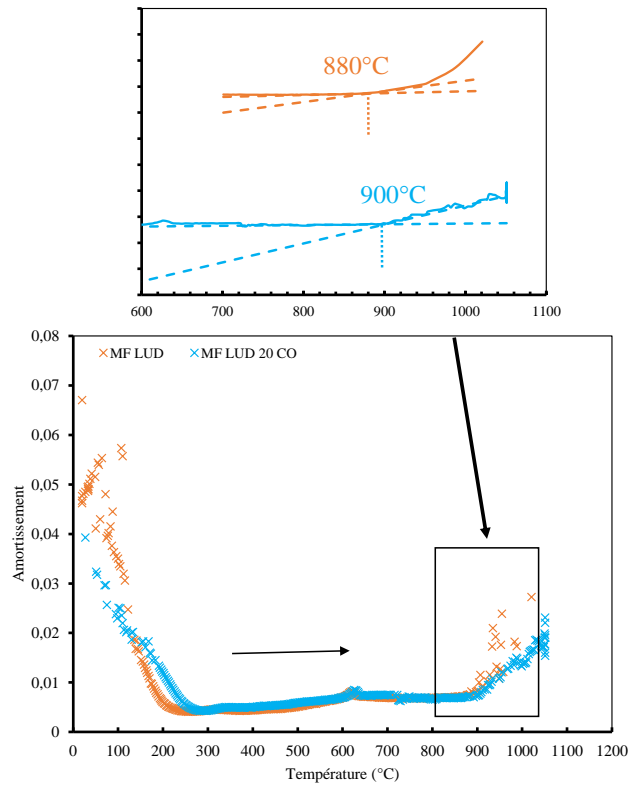


Figure V.3-6 : Évolutions de l'amortissement du signal de résonance acoustique des mélanges de fabrication MF LUD et MF LUD 20 CO au cours d'un premier cycle thermique

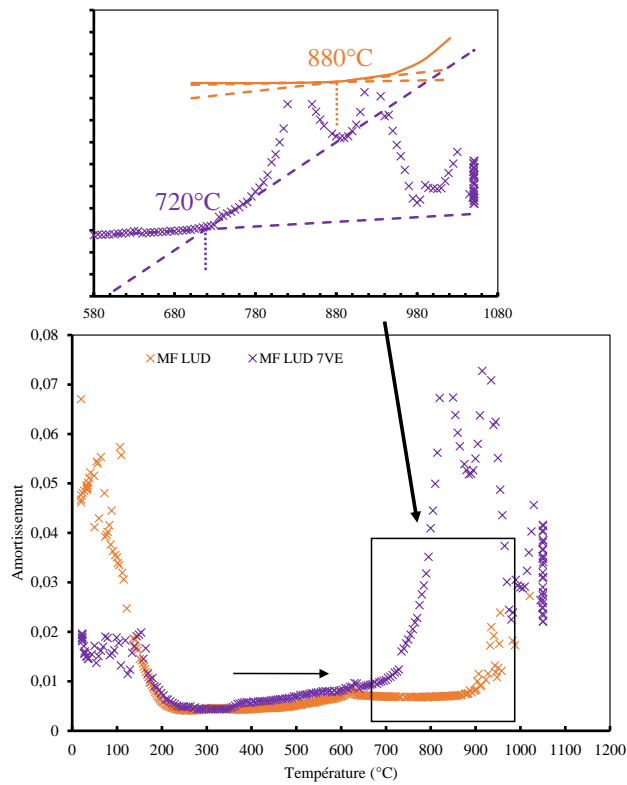


Figure V.3-7 : Évolutions de l'amortissement du signal de résonance acoustique des mélanges de fabrication MF LUD et MF LUD 7 VE au cours d'un premier cycle thermique.

Bien que le retrait ait suggéré que la densification devrait commencer à 930 et 950°C pour les ajouts respectifs du mélange argileux *CO Les Paleinnes* et de *poudre de verre*, les images MEB à la Figure V.3-8 n'ont pas montré de signes de phase vitreuse, comme dans le cas du mélange de référence où la phase vitreuse est apparue sous forme de ponts vitreux entre certains feuillettes (cf. chapitre III), probablement en raison de leur faible teneur. Ainsi, contrairement au mélange de référence où il apparaît des changements visibles sur la microstructure à cette température, la microstructure de mélange *MF LUD 7 VE* montre à plus fort grandissement l'existence de structure caractéristique du mélange de référence qui évolue différemment, probablement du fait de la diffusion des ions sodium et calcium de la poudre de verre vers la matrice argileuse. La microstructure du mélange *MF LUD 20 CO* apparaît plus compacte avec des feuillettes qui semblent plus épais à plus fort grandissement.

Par ailleurs, ces images mettent aussi en évidence une différence importante avec la microstructure observée pour l'ajout de la colémanite. À cette température, l'ajout de la colémanite a conduit à une densification quasi complète, ce que l'on peut voir sur sa microstructure qui paraît plus dense avec l'existence de macroporosité résultant de la coalescence des pores au cours de la densification.

Ces images ont permis de constater que les changements sur la microstructure sont principalement liés à la nature et la quantité de l'additif, ainsi qu'à sa température de début de densification.

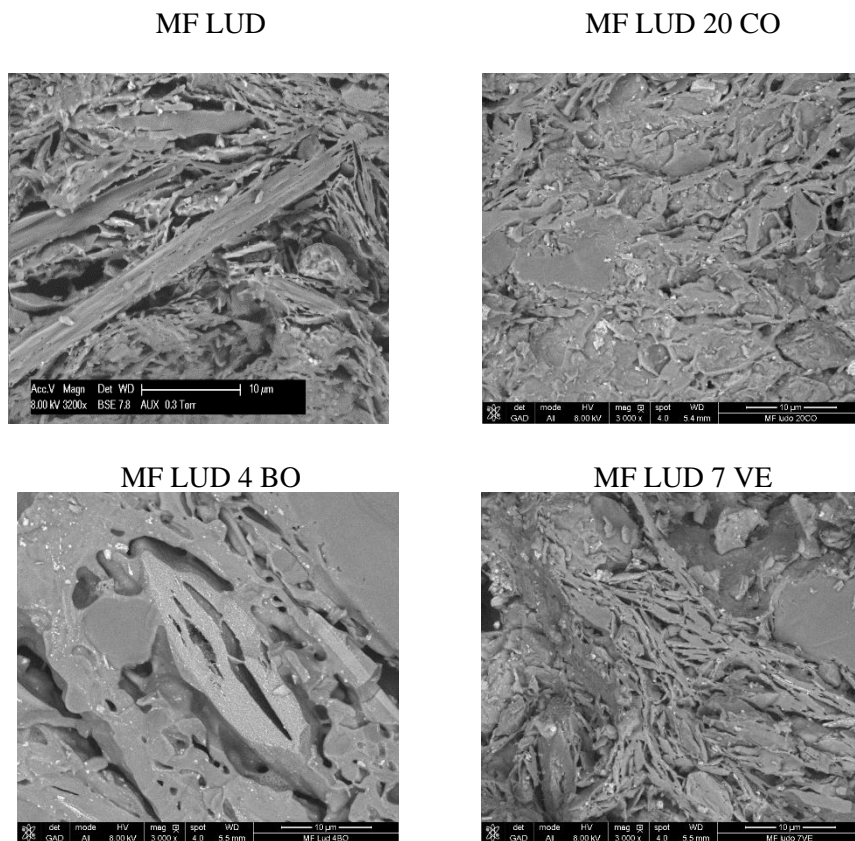


Figure V.3-8 : Clichés MEB de faciès de rupture des mélanges de fabrication après un cycle thermique à 1000°C.

Cependant, après un cycle thermique à 1100°C, la microstructure du mélange de fabrication de référence est comparable à celle du mélange *MF LUD 4 BO* après un cycle thermique à 1000°C (cf. Figure V.3-9). En effet, la microstructure du mélange *MF LUD* apparaît plus dense, contenant de large porosité orientée préférentiellement suivant une direction. Le même ordre de grandeur est conservé que celui observé en considérant les températures de début de densification sur les courbes ATM (81°C).



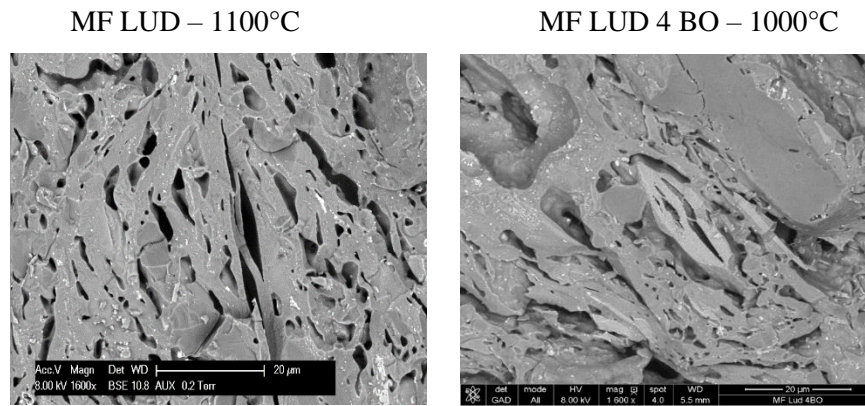


Figure V.3-9 : Comparaison des clichés au MEB des mélanges de fabrication MF LUD après un cycle thermique à 1100°C et MF LUD 4 BO après un cycle thermique à 1000°C.

### V.3.1.5. Impact de la variation de la nature de l'additif et de la phase visqueuse sur l'évolution des propriétés mécaniques au cours de la cuisson et après la cuisson : suivi in-situ du module d'Young et contrainte à la rupture en flexion après cuisson

L'impact de la variation de la nature de l'additif sur l'évolution du module d'Young du mélange de fabrication de référence MF LUD au cours d'un premier cycle thermique est présenté dans les Figure V.3-10, Figure V.3-11 et Figure V.3-12.

À température ambiante, les mélanges de fabrication MF LUD, MF LUD 20 CO, MF LUD 4 BO et MF LUD 7 VE ont des valeurs de module d'Young de 7 GPa, 8 GPa, 7 GPa et 6 GPa respectivement. L'ajout des additifs (mélange argileux CO Les Paleinnes, poudre de verre et colémanite) dans le mélange de fabrication de référence n'entraîne donc pas de changement significatif du module d'Young initial puisque ces valeurs sont très proches.

Les évolutions du module d'Young des mélanges de fabrication MF LUD 20 CO et MF LUD 7 VE au cours d'un premier cycle sont présentées en Figure V.3-10 et Figure V.3-12. L'ajout de ces deux additifs a peu d'impact sur la tendance de l'évolution du module d'Young du mélange de fabrication de référence MF LUD au cours de la chauffe. En effet, les mécanismes impliqués dans ces évolutions pour les mélanges additivés sont identiques à ceux se produisant dans le mélange de référence MF LUD dans le domaine basse température ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ ). Toutefois, une augmentation du module d'élasticité est observée dès 925°C, 900°C et 930°C pour les mélanges de fabrication MF LUD, MF LUD 20 CO et MF LUD 7 VE respectivement, jusqu'à 1050°C. Cette augmentation est à relier à la densification des matériaux du fait de la formation d'une phase visqueuse, mise notamment en évidence par le suivi de l'amortissement du signal acoustique et aussi par les résultats de l'ATM.

L'ajout de la poudre de verre et du mélange argileux CO Les Paleinnes n'entraîne aucun changement sur l'évolution du module d'Young du mélange de référence au cours du refroidissement. Ainsi, le début du refroidissement est marqué par une augmentation continue du module en raison de la poursuite de la densification. Cette augmentation est également liée à l'augmentation de la viscosité de la phase visqueuse formée, ainsi qu'à la solidification progressive de cette dernière et à la cristallisation partielle qui suit. Ensuite la valeur du module est assez constante de 850 à 573°C. À partir de 573°C, la valeur du module d'Young diminue régulièrement jusqu'à 20°C en raison d'une part de la création de décohésions aux interfaces entre la matrice argileuse et les grains de quartz (Figure V.3-13-a), provoquées par la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  du quartz, et d'autre part aux décohésions entre la matrice argileuse et les agrégats (Figure V.3-13-b).

D'un autre côté, le cycle de séchage lent à 600°C (présenté à la Figure V.3-11) réalisé sur le mélange de fabrication MF LUD 4 BO au cours des essais de résonance montre qu'il se produit une augmentation progressive du module principalement associée au départ d'eau libre résiduelle. Ensuite, une importante

chute du module est observée dès 370°C et est attribuée à la décomposition de la colémanite. Ce résultat est à relier avec la forte dilatation observée sur les courbes ATM pour ce même mélange. À la fin de ce cycle de séchage, le mélange de fabrication *MF LUD 4 BO* présente une valeur de module d'élasticité très faible de 1 GPa, ce qui montre que ce mécanisme de décomposition endommage fortement le matériau. L'endommagement est tel qu'il ne permet pas de mettre en œuvre la technique de résonance acoustique sans qu'un premier cycle de cuisson à 1050°C n'ait été réalisé. Pour ce mélange particulier, seul le suivi du module lors d'un deuxième cycle thermique jusqu'à cette température a donc été effectué et est présenté en annexe 2.

À la fin du premier cycle, les mélanges de fabrication *MF LUD*, *MF LUD 20 CO*, *MF LUD 4 BO* et *MF LUD 7 VE* ont des valeurs de module d'Young de 23 GPa, 29 GPa, 22 GPa et 21 GPa respectivement. Le mélange *MF LUD 20 CO* se distingue des autres mélanges avec une valeur de module (E) plus élevée, qui reflète le fait que ce même mélange a la valeur de E la plus élevée à la fin du palier à 1050°C.

Les évolutions du module d'Young lors du second cycle thermique, présentées en annexe 2, ont permis de mettre en évidence un phénomène d'hystérésis qui est caractéristique de matériaux endommagés en raison de l'apparition de microfissures et des décohésions créées lors du premier refroidissement. En outre, des transformations principales telles que la transformation allotropique du quartz, qui a pour conséquence une fermeture des microfissures et des décohésions, la formation de phases visqueuses et la reprise de la densification ont aussi été mises en évidence. Cela a permis de confirmer l'hypothèse que les phases créées durant la solidification de la phase visqueuse étaient majoritairement amorphes.

D'une manière générale, les essais de résonance ont montré que l'ajout du mélange argileux *CO Les Paleinnes* augmente le module d'élasticité du mélange de fabrication de référence, ce qui est bon accord avec l'accélération de la densification attribuée à la formation de phase visqueuse (cf. résultats ATM et suivi amortissement). Ceci est attribué à sa teneur élevée en  $K_2O$  et  $Fe_2O_3$  qui accentue l'effet du mécanisme de formation de la phase visqueuse, favorisant ainsi la densification. Ainsi, l'augmentation des oxydes fondants augmente la vitesse d'élimination de la porosité. Cependant, l'ajout de la colémanite, respectivement de la poudre de verre, diminue les propriétés mécaniques du mélange de fabrication de référence, bien que les résultats de l'ATM aient révélé une diminution de la température de début de densification plus importante pour l'ajout de la colémanite.

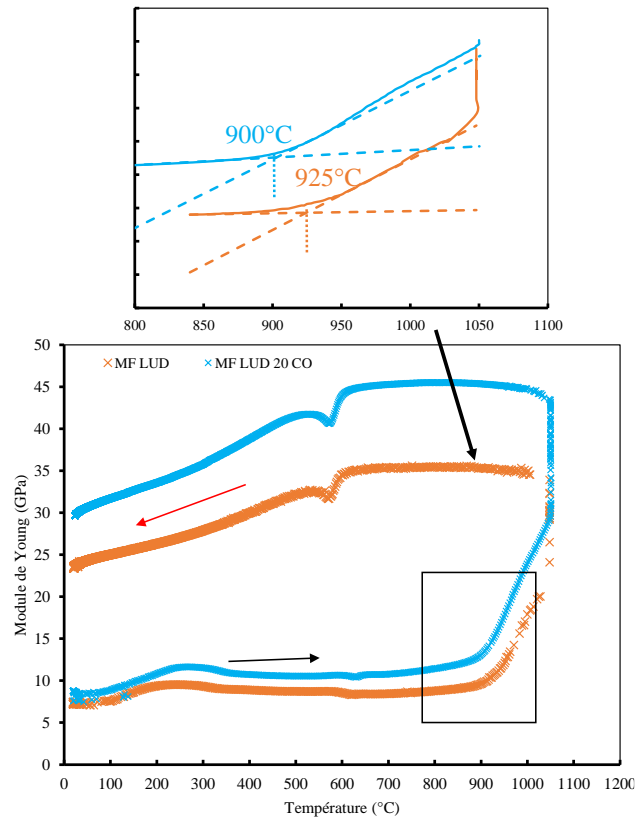


Figure V.3-10 : Évolutions du module d' Young des mélanges de fabrication MF LUD et MF LUD 20 CO au cours d'un premier cycle thermique (dont un agrandissement sur le domaine haute température lors de la chauffe, après translation verticale des courbes pour faciliter la lecture des points de début de densification).

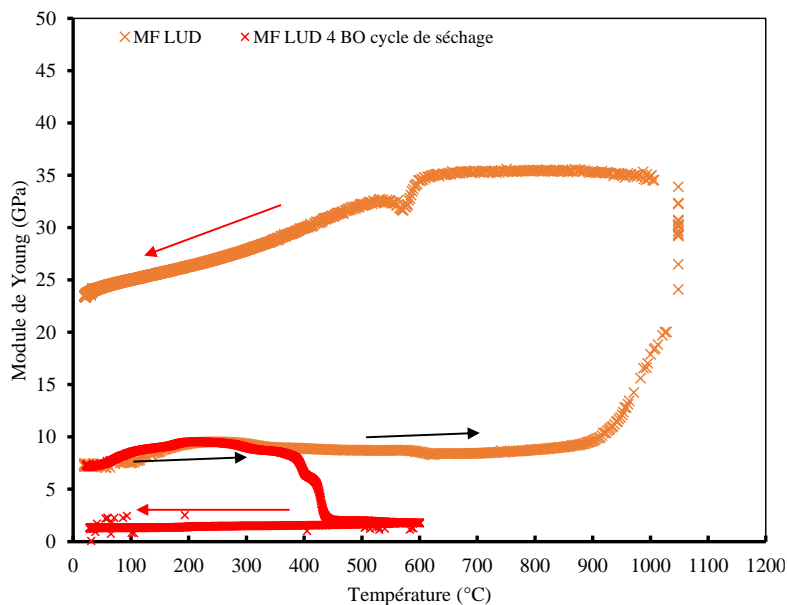


Figure V.3-11 : Évolutions du module d' Young au cours de deux cycles successifs des mélanges de fabrication MF LUD et MF LUD 4 BO: cycle de séchage et premier cycle

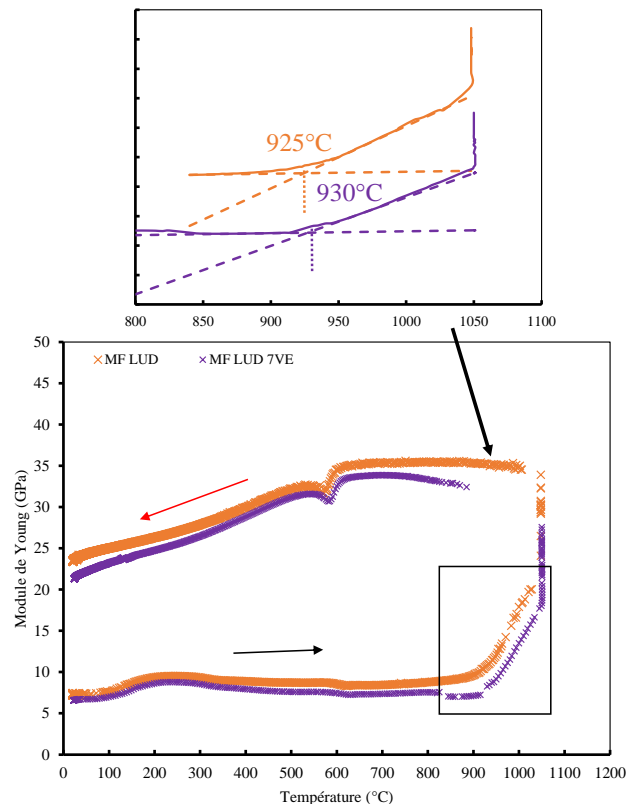


Figure V.3-12 : Évolutions du module d'Young des mélanges de fabrication MF LUD et MF LUD 7 VE au cours d'un premier cycle thermique (dont un agrandissement sur le domaine haute température lors de la chauffe, après translation verticale des courbes pour faciliter la lecture des points de début de densification).

Par conséquent, les ajouts de composés riches en  $B_2O_3$  sous forme de minéral et la poudre de verre semblent être néfastes pour les propriétés mécaniques du mélange de référence comparé à l'introduction du mélange argileux *CO Les Paleinnes*. La diminution de propriété mécanique associée à l'ajout de la colémanite est liée à sa décomposition lors de sa première chauffe, fragilisant le matériau. D'un autre côté, il a été constaté dans la littérature qu'un additif riche en  $K_2O$  donne lieu à une phase liquide plus visqueuse qu'un additif riche en  $Na_2O$ , ceci peut expliquer en partie l'effet négatif de l'ajout de la poudre de verre sur les propriétés mécaniques [12,39,40]. Cependant, il a été prouvé dans la littérature que la nature du mélange argileux et la distribution granulométrique de verre utilisé comme additif ont un impact sur l'accentuation de l'effet fondant de verre. En effet, Pontikes *et al.* [35] ont remarqué qu'une distribution granulométrique plus fine ( $D_{50} \sim 29,91 \mu m$ ) de poudre de verre améliorerait la densification, alors que celle plus grosse jouait plus sur la croissance de phase cristalline à haute température. À cela s'ajoute le développement d'une phase visqueuse en présence de poudre de verre observé au-delà de  $900^\circ C$  en [41] et peu avant  $1000^\circ C$  en [35]. Ainsi, la distribution granulomètre de la poudre de verre utilisé dans cette étude explique également l'effet retardateur et les faibles propriétés mécaniques observées, en plus du mécanisme à l'origine de la première montée d'amortissement (cf. Figure V.3-7) que l'on retrouve aussi au second cycle (cf. annexe 2).

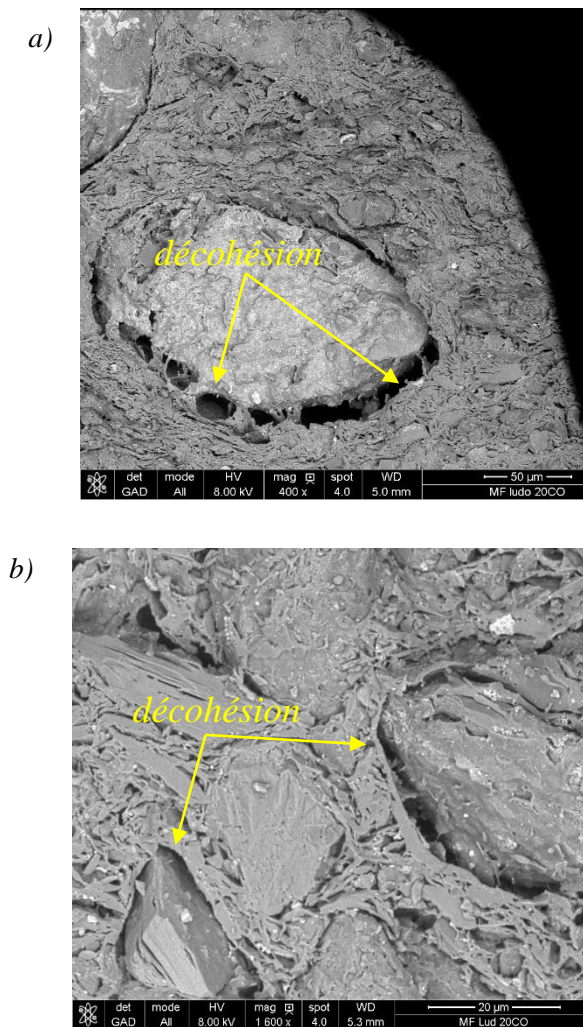


Figure V.3-13 : Observations au MEB de décohésions aux interfaces : a) agrégat/matrice argileuse et b) quartz/matrice argileuse et agrégat/matrice argileuse du mélange de fabrication MF LUD 20 CO après un traitement thermique à 1000°C

Parallèlement, pour l'ensemble des mélanges, la contrainte à la rupture en flexion 3 points a été déterminée à température ambiante (Figure V.3-14) après un cycle de cuisson à différentes températures dans l'intervalle 1000 – 1120°C, notamment pour évaluer l'impact de la variation de la nature de la phase visqueuse sur les propriétés mécaniques finales. Les résultats montrent des valeurs de contrainte à la rupture élevées du fait de la densification observée, débutant avant 1000°C, favorisée par la formation de phase visqueuse observée sur les courbes du module d'Young et d'amortissement.

Par ailleurs, les évolutions de la contrainte à la rupture des mélanges de fabrications montrent une augmentation considérable de la contrainte avec la température de cuisson. Cette augmentation est logiquement attribuée à la densification, favorisée par la formation de phase visqueuse et la cristallisation de nouvelles phases. Ainsi, en comparant les températures de cuisson de 1000°C et 1120°C, la valeur de la contrainte à la rupture a augmenté de 108%, 87%, 114% et 108% pour les mélanges de fabrication MF LUD, MF LUD 20 CO, MF LUD 4 BO et MF LUD 7 VE respectivement, ce qui confirme l'accentuation du mécanisme de formation de phase visqueuse du fait de l'augmentation de sa quantité entre ces deux niveaux de température.

D'un autre côté, pour une température donnée, la contrainte à la rupture varie en fonction de la nature de l'additif, plus précisément en fonction de la nature de la phase visqueuse formée. Dans certains cas,

l'ajout d'additif est plutôt néfaste, en raison d'un endommagement du matériau associé à la décomposition de la *colémanite* dans le cas du mélange *MF LUD 4 BO* et de l'existence d'un mécanisme non identifié retardant la densification dans le cas du mélange *MF LUD 7 VE*. Par conséquent, à isotherme, par exemple à 1120°C, l'ajout du mélange argileux *CO Les Paleinnes* dans le mélange de fabrication de référence *MF LUD* a conduit à une augmentation de la contrainte à la rupture de la référence de 13%, alors que les ajouts de colémanite et de poudre de verre ont provoqué une diminution de la contrainte à la rupture de la référence de 15% et 12% respectivement.

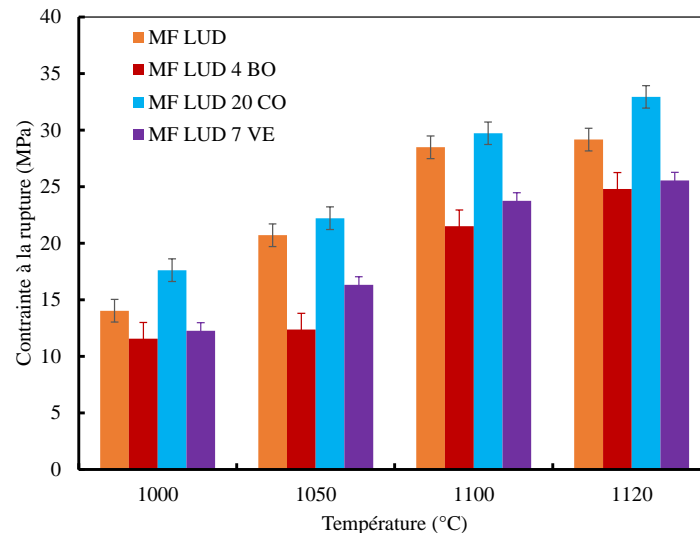


Figure V.3-14 : Évolutions de la contrainte à la rupture en flexion 3 points à température ambiante des mélanges de fabrication après des cycles thermiques dont la température maximale a varié entre 1000°C et 1120°C

#### V.3.1.6. Impact de la variation de la nature de l'additif sur l'évolution de la capacité calorifique massique

Une étude de l'impact des additifs sur le comportement des mélanges a été réalisée à travers le suivi de l'évolution de la capacité calorifique massique ( $C_p$ ) entre 25 et 390°C (Figure V.3-15).

Avant les mesures, les échantillons ont été cuits sous air à 200 – 620 – 800°C dans un four électrique Controller C320 de marque NABERTHERM. Les conditions d'analyse ont été décrites au chapitre II.

La Figure V.3-15-a présente les évolutions de la capacité calorifique massique en fonction de la température d'acquisition variant de 25 à 390°C sur des échantillons prétraités à 800°C. Les résultats montrent une augmentation de la capacité calorifique massique avec la température d'acquisition. Cette évolution peut être représentée mathématiquement par une équation type loi des puissances :  $C_p = a * T^b$  avec  $a$  et  $b$  des constantes et  $T$  la température d'acquisition.

La Figure V.3-15-b, présente l'évolution de la capacité calorifique massique en fonction de la température de traitement thermique à une température d'acquisition donnée (25°C par exemple). Une évolution linéaire de la capacité calorifique massique en fonction de la nature de l'additif a été observée. Ainsi, deux tendances de variation de la capacité calorifique massique en fonction de la température d'acquisition (en fixant la température de traitement thermique) et de la température de traitement thermique (en fixant la température d'acquisition) ont été observées.

Toutefois, une diminution de la capacité calorifique massique après un traitement thermique à 620°C (cf. Figure V.3-15-b) a été observée pour tous les mélanges de fabrication. Étant donné que la capacité calorifique est liée à la variation de masse et aux changements chimiques, on peut en conclure que sa diminution dans le mélange *MF LUD* est liée aux principales transformations physico-chimiques telles que la décomposition de matières organiques et la déshydroxylation. L'introduction des additifs a conduit à une diminution de sa valeur. Cette diminution varie en fonction de la nature de l'additif et est



plus marquée avec l'ajout de la colémanite et de la poudre de verre. Cela s'explique par l'existence de changements chimiques tels que la décomposition de la colémanite.

D'un autre côté, une augmentation de la capacité calorifique a été observée après une cuisson à 800°C. Cette température est marquée par la fin des mécanismes de décomposition comme la déshydroxylation et le début du frittage, le matériau commence à se contracter.

Les ajouts de *poudre de verre* et du mélange argileux *CO Les Paleinnes* ont conduit à une augmentation de la capacité calorifique du mélange de référence, alors qu'elle diminue avec l'ajout de la *colémanite*. Cette diminution est associée aux conséquences de la décomposition de la colémanite, conduisant à l'endommagement du matériau.

Il en résulte que la capacité calorifique est beaucoup plus influencée par ce qui se passe à l'intérieur de l'échantillon, les contacts entre les particules. De ce fait, la variation de nature de l'additif et sa quantité peuvent jouer un important rôle sur la capacité du mélange de référence à absorber de la chaleur. Ceci permet de mettre en évidence l'impact de la variation de la nature de l'additif sur le comportement du mélange de fabrication de référence dans le domaine basse température ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ ).

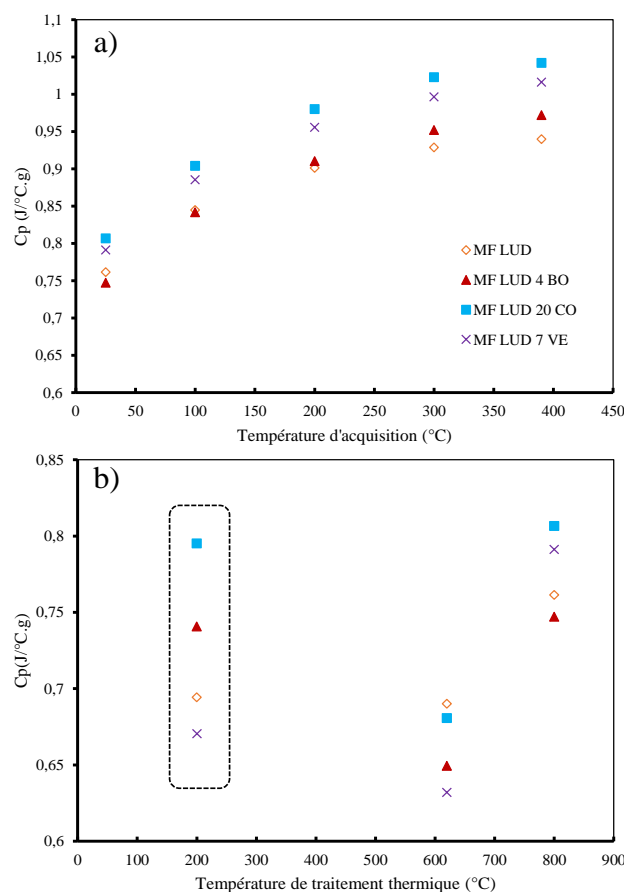


Figure V.3-15 : Évolutions de la capacité calorifique massique des mélanges de fabrication a) en fonction de la température, après un cycle thermique à 800°C et b) à 25°C, après traitements thermiques à différentes températures.

#### V.4. Cas particulier de l'effet de l'ajout d'un additif de type illite (mélange argileux CO Les Paleinnes) sur la formation de phase visqueuse

Les résultats des propriétés mécaniques (module d'Young et flexion 3 points) ont suggéré que l'incorporation du mélange argileux CO Les Paleinnes, un mélange argileux d'illite presque pure, permettait, à iso-température, d'obtenir les meilleures propriétés en raison de la formation de phase visqueuse favorisant la densification du matériau. Cette partie est consacrée à la compréhension de

l'influence de l'illite sur les propriétés mécaniques, en s'appuyant sur les données de la littérature et des observations complémentaires au MEB.

Il existe de nombreux domaines où les mélanges argileux illitiques jouent un rôle important. En effet, l'illite est l'un des composants majeurs des minéraux argileux utilisés dans les céramiques, en particulier comme un fondant très puissant pour accélérer la densification. Ceci est lié de la finesse de ses particules et de son emplacement à proximité de la porosité dans la matrice argileuse. Son caractère fondant est attribué en grande partie à la forte présence d'ions  $K^+$  dans l'espace interfoliaire, qui permet à l'illite d'atteindre un point de fusion à des températures plus basses. Selon une étude Wattanasiriwech *et al.* [33], l'existence d'une phase liquide dès  $900 - 950^\circ\text{C}$ , résultant de la dissociation de l'illite dans la matrice argileuse, améliore la cinétique de réaction et la vitesse de densification. Ces observations étaient légèrement différentes de celle rapportées dans la littérature, dans la mesure où une quasi-stabilité de la température de début de densification a été remarquée avec l'ajout du mélange argileux *CO Les Paleinnes*. Cependant, un léger effet bénéfique a été également observé sur les résultats des analyses ATM. Par ailleurs, les résultats des analyses ATG-ATD ont révélé la disparition du pic exothermique de faible amplitude à  $960^\circ\text{C}$ , qui correspondait à la transformation de la métakaolinite en une phase Al/Si spinelle. Cette disparition suggère que la présence d'illite en grande quantité conduit à une suppression de la formation de la phase spinelle et à un décalage de la formation de mullite à des températures plus basses. La mullite secondaire est produite lors de la transformation de l'illite (cf. chapitre III). Cette formation précoce de cristaux de mullite secondaire est contrôlée par la viscosité de la phase liquide à partir de laquelle ils précipitent et se développent. Cela conduit à une amélioration des propriétés mécaniques, ce qui vient conforter les résultats de la flexion 3 points [33]. En revanche, l'étude de Ferrari et Gualtieri [30] a montré que l'augmentation de la teneur en illite dans un mélange de fabrication causait à la fois une diminution de la quantité de mullite primaire, qui est caractéristique de la kaolinite, et une augmentation de la quantité de phase visqueuse. Cette diminution de la quantité de mullite primaire est liée à l'appauvrissement en Al et Si. En effet, l'aluminium et le silicium sont ingérés dans la phase visqueuse créée.

La formation précoce de mullite est accord avec l'apparition de pics caractéristiques de mullite de faible intensité à partir de  $1000^\circ\text{C}$  sur les diffractogrammes de ce mélange (cf. résultats DRX). Par ailleurs, la formation précoce de mullite est également facilitée par la présence de fer [14,16].

Après une cuisson à  $1050^\circ\text{C}$ , la densification a déjà commencé, ce qui est cohérent avec l'observation d'un retrait prononcé dès  $930^\circ\text{C}$  sur les résultats de dilatométrie attribué à la formation de phase visqueuse dès  $900^\circ\text{C}$ . Ceci suggère qu'il y a suffisamment de liquide pour faciliter ce mécanisme et que la présence de mullite serait visible sur la microstructure. Cependant, les observations au MEB à température ambiante, Figure V.4-1, des mélanges de fabrication *MF LUD* et *MF LUD 20 CO* après une cuisson à cette température n'ont pas mis en évidence la présence de cristaux de mullite, probablement en raison de la quantité de phase visqueuse et la faible magnitude de l'appareil. En outre, les images MEB ont mis en évidence la présence de phase vitreuse à fort grossissement (Figure V.4-1-c et d). De plus, Zhu *et al.* [42] ont constaté que l'augmentation de la quantité de fondant pouvait conduire à une diminution de la viscosité de la phase liquide formée. Ce constat, couplé à l'augmentation de la quantité de cette phase pourraient expliquer les meilleures propriétés mécaniques observées avec l'ajout du mélange argileux *CO Les Paleinnes*.

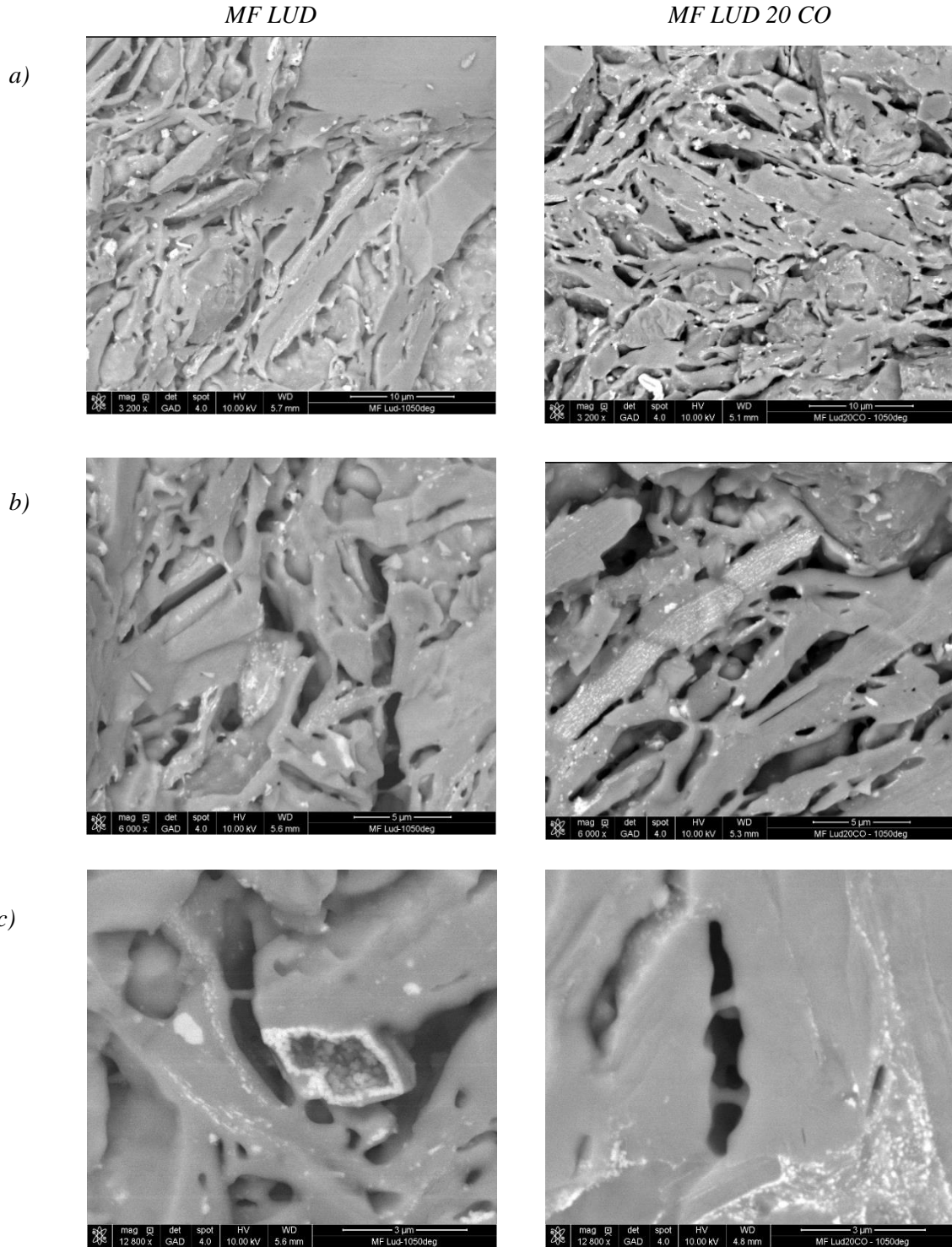
Ces images montrent aussi une microstructure plus dense, une conséquence de la densification favorisée par la présence d'une phase visqueuse qui est également liée à la présence d'oxyde de fer en grande quantité. D'un autre côté, la présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  diminue la viscosité de la phase visqueuse, permettant ainsi une pénétration plus facile de cette dernière dans les pores [14].

La Figure V.4-1-d montre que la quantité de phase visqueuse est plus importante pour le mélange *MF LUD 20 CO*, une conséquence de la présence d'illite en grande quantité dans ce mélange, qui conduit à une diminution de la taille moyenne des pores.

Les essais de flexion ont montré que ce n'est pas seulement la diminution de la température de début de densification qui peut conduire à un abaissement de la température de cuisson. En effet, une amélioration



de la cinétique de densification, résultant de la présence en grande quantité d'oxyde de fer contenu dans le mélange argileux *CO Les Paleinnes*, peut également favoriser une baisse de la température de cuisson de l'ordre de 20°C. Il a été constaté après une cuisson à 1100°C que la contrainte à la rupture du mélange *MF LUD 20 CO* est du même ordre de grandeur que celle du mélange *MF LUD* après une cuisson à 1120°C.



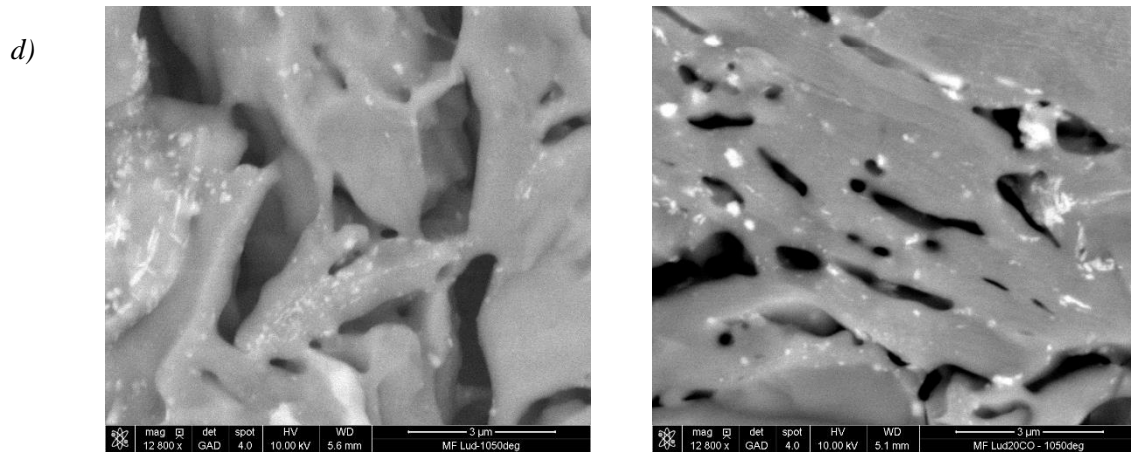


Figure V.4-1 : Clichés MEB à différents grossissements des mélanges de fabrication MF LUD et MF LUD 20 CO après un cycle thermique à 1050°C.

## V.5. Synthèse

La Table V.5-1 présente une synthèse des principaux effets attendus et constatés des trois additifs sur le comportement au cours de la cuisson et après cuisson du mélange de référence.

Les essais réalisés dans ce chapitre ont montré que la variation de la nature de l'additif a un impact non négligeable sur le comportement du mélange de fabrication tout au long du cycle thermique (cf. Table V.5-1).

Cela se manifeste, d'une part, à basse température ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ ) par des changements chimiques, dépendant de la nature de l'additif, ce qui est notamment visibles au niveau des résultats de suivi de la capacité calorifique massique. D'autre part, dans le domaine haute température ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ), la température d'apparition de la phase visqueuse et sa composition dépendent fortement de la nature de l'additif.

Ainsi, il a été démontré que l'incorporation des additifs n'a pas d'effet significatif sur le procédé de mise en forme des plaquettes (cf. chapitre II).

Par ailleurs, au cours de la cuisson, l'utilisation d'un additif naturel contenant du trioxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  et de l'oxyde de calcium en quantités importantes a conduit à une diminution importante ( $81^\circ\text{C}$ ) de la température de début de densification, du fait de l'apparition précoce d'une phase visqueuse. Cela s'explique par une amélioration de la cinétique de retrait et de la vitesse de densification du fait de la quantité élevée de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et une augmentation de la tension superficielle en raison de la présence de CaO en quantité élevée également [26]. Cependant, les mécanismes associés à la décomposition de la colémanite ont endommagé le matériau en générant des microfissures sur la microstructure, ce qui a pour conséquence une diminution importante des propriétés mécaniques. Cela montre que les mécanismes de décompositions, se produisant dans le domaine « basse température » ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ ), peuvent avoir une influence néfaste sur les propriétés mécaniques.

Il serait alors plus avantageux d'utiliser de la colémanite calcinée, ce qui conduira à une diminution considérable de la température de frittage sans détériorer les propriétés mécaniques [26].

L'ajout du mélange argileux *CO Les Paleinnes* a conduit à une augmentation significative des propriétés mécaniques. Cela s'explique en partie par une formation précoce de mullite secondaire, qui gouverne les propriétés mécaniques. À cela s'ajoute, la diminution de la viscosité du liquide formée due à la présence d'illite en grande quantité, conduisant à une pénétration plus facile de la phase visqueuse dans la porosité. En revanche, une quasi-stabilité de la température de début de densification a été observée. Par contre, l'ajout de la *poudre de verre* a donné lieu à une augmentation de la température de début de densification, dans la mesure où son effet fondant dépend de sa distribution granulométrique et de la nature du mélange de fabrication [43]. Dans certaines études, l'ajout de la *poudre de verre* a tendance à diminuer le caractère réfractaire du mélange de fabrication avec la diminution de la quantité d'alumine.

Cependant, le mélange de fabrication utilisé dans cette présente étude est constitué en grande partie d'un mélange argileux à caractère fondant, *Shale*. Alors, la diminution de la teneur en alumine avec l'ajout de la *poudre de verre* va en grande partie diminuer la quantité de mullite, du fait de la saturation de la phase visqueuse en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$ , ce qui peut occasionner une diminution des propriétés mécaniques.

Table V.5-1 : Synthèse des principaux effets constatés et attendus (en italique) des différents additifs sur le comportement du mélange de référence au cours de la cuisson et après cuisson [6,7,35,41,46]. (Les symboles  $\uparrow$  et  $\downarrow$  indiquent respectivement une augmentation ou une diminution de la quantité ou de la propriété qui suit le symbole)

Mélange de fabrication	MF LUD 20 CO	MF LUD 4 BO	MF LUD 7 VE
Additif	CO Les Paleinnes : $\uparrow \text{K}_2\text{O}$ , $\uparrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	Colémanite : $\uparrow \text{B}_2\text{O}_3$ , $\uparrow \text{CaO}$ , $\downarrow \text{K}_2\text{O}$	Poudre de verre : $\uparrow \text{SiO}_2$ , $\uparrow \text{CaO}$ , $\uparrow \text{Na}_2\text{O}$ , $\downarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ , $\downarrow \text{K}_2\text{O}$
Mécanismes communs	Déshydratation (événements : perte de masse, effet endothermique et faible retrait) Déshydroxylation (événements : perte de masse, effet endothermique et faible retrait) Transformation du quartz (événement : dilatation/contraction) Décarbonatation (événement : perte de masse) Densification (événements : faible perte de masse, effet exothermique et retrait prononcé)		
Mécanismes spécifiques		décomposition colémanite (événements : perte de masse, effets endothermique et dilatation brusque)	Phénomène à 720°C (événement : faible retrait)
Température de début de densification (+ écart par rapport au mélange de référence)	933°C (quasi stable)	852°C (-81°C)	950°C (+17°C)
Température phase visqueuse	900°C	proche de 850°C	930°C
Apport positif	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\downarrow</math> viscosité du liquide</li> <li>formation mullite à basse température</li> <li><math>\uparrow</math> propriétés mécaniques</li> <li><math>\downarrow</math> porosité</li> <li>faible retrait</li> <li>aucun changement sur le procédé de fabrication</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>formation phase visqueuse précoce</li> <li>diminution température densification (81°C)</li> <li>faible retrait</li> <li>aucun changement sur le procédé de fabrication</li> <li>apparition précoce de la mullite</li> <li><i>microstructure dense</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>faible retrait</li> <li>aucun changement sur le procédé de fabrication</li> <li><i>accélère la densification (VE <math>\geq 10</math> %mass) avec distribution granulométrique fine</i></li> <li><math>\downarrow</math> porosité</li> </ul>
Apport négatif	<ul style="list-style-type: none"> <li>quasi stabilité température densification</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>endommagement matériau</li> <li><math>\downarrow</math> propriétés mécaniques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\uparrow</math> température densification</li> <li><math>\downarrow</math> propriétés mécaniques</li> <li><math>\uparrow</math> phase visqueuse</li> <li><math>\downarrow</math> mullite</li> <li><math>\uparrow</math> retrait</li> <li><math>\uparrow</math> porosité fermée</li> </ul>

D'après toutes ces analyses, le choix d'un additif en vue de son utilisation pour abaisser la température de début de frittage d'un mélange de fabrication industriel est conditionné par sa composition chimique. Il est recommandé une quantité élevée d'oxyde de potassium et de fer. L'oxyde de potassium diminue la viscosité de la phase liquide formée et la présence d'oxyde de fer va accentuer cette diminution de la viscosité, améliorant ainsi la cinétique d'écoulement de la phase visqueuse. Parmi les additifs étudiés, mélange argileux *CO Les Paleinnes* semble le plus prometteur.

## V.6. Conclusion

Dans ce chapitre, qui constitue la deuxième partie du travail, l'impact de trois additifs sur le comportement du mélange de référence *MF LUD* au cours d'un cycle thermique a été étudié. Une attention particulière a été portée sur la nature et la cinétique de développement de la phase visqueuse à haute température. Les additifs utilisés étaient une colémanite commerciale (riche en  $B_2O_3$  et  $CaO$ ), un mélange argileux *CO Les Paleinnes* (un mélange argileux illitique assez pur riche en  $K_2O$  et  $Fe_2O_3$ ) et une *poudre de verre* (riche en  $Na_2O$ ,  $SiO_2$  et  $CaO$ ).

D'une manière générale, les résultats ont montré que la nature de l'additif a un impact non négligeable sur le comportement du mélange de référence au cours du cycle thermique.

En respectant les deux domaines, définis au chapitre III, au regard des résultats obtenus avec le couplage des techniques expérimentales in-situ, il en découle :

- (i) un domaine « basse température » ( $T \leq 800^\circ C$ ) : dans ce domaine, dans certain cas la nature de l'additif n'a pas eu un effet significatif sur les transformations physico-chimiques telles que la déshydratation (avec une perte de masse allant de 0,7 à 1,3 %, d'un faible retrait, une forte augmentation du module d'Young et une diminution significative de l'amortissement). C'était aussi le cas pour la décomposition de matière organique (avec une perte de masse allant de 1,4 à 1,8 %, n'entraînant aucun retrait). Ces additifs n'ont pas également eu d'influence sur la déshydroxylation (avec une perte de masse allant de 3,1 à 3,5 %, d'un faible retrait et une légère diminution du module). Aucun changement n'a pu être remarqué sur la transformation allotropique du quartz, qui est marquée par une dilatation, une légère augmentation du module et une légère augmentation de l'amplitude du pic lié à la conséquence de cette transformation). Aucun changement n'a aussi été observé sur le mécanisme de décarbonatation (avec une perte de masse allant de 0,6 à 0,7 %, n'entraînant aucun retrait) avec l'ajout des additifs. En revanche, un changement a été observé pour la colémanite avec l'effet très spécifique lié à sa décomposition (dont le maximum des pics endothermiques était à 275 et 403°C, et une forte dilatation de 5,4 % allant jusqu'à 500°C) dans ce domaine. Par ailleurs, la nature de l'additif a affecté la capacité calorifique massique du mélange de fabrication de référence en raison de changements chimiques associés à l'introduction de ces additifs. On retrouve par exemple, les changements chimiques associés à la décomposition de la colémanite. Ces mécanismes de décomposition peuvent souvent avoir des conséquences néfastes sur les propriétés mécaniques, ce qui est le cas de l'ajout de la colémanite.
- (ii) un domaine « haute température » ( $T \geq 800^\circ C$ ) : dans ce domaine, des réactions exothermiques (avec de faibles pertes de masse) ont été observées, qui sont associées au mécanisme de frittage dont la température de début de densification dépend de la nature de l'additif. Les résultats ont montré que la nature et les propriétés physiques, plus particulièrement la distribution granulométrique, de l'additif ont toutes deux influencé la température d'apparition de la phase visqueuse, sa viscosité et sa composition. Ainsi, l'ajout de la *colémanite* a abaissé la température de début de densification de l'ordre de 80°C, en raison de la présence de  $B_2O_3$  et  $CaO$  en grande quantité. En revanche, une détérioration des propriétés mécaniques a été observée, une conséquence des mécanismes de décomposition de la colémanite. Les résultats ont également permis de constater que les oxydes alcalins, en particulier l'oxyde de potassium, constituaient des oxydes fondants très efficaces. C'est à leur présence que l'on doit la diminution de la viscosité de la phase liquide formée et la formation précoce de mullite secondaire, dans le cas de l'ajout du mélange argileux *CO Les Paleinnes*,

améliorant considérablement les propriétés mécaniques du mélange de référence. Par ailleurs, la présence d'oxyde de fer en grande quantité dans cet additif améliore la cinétique d'écoulement de la phase visqueuse. Par contre, la présence de poudre de verre a conduit à une augmentation de la température de début de densification et une diminution des propriétés mécaniques. Cela s'explique par sa distribution granulométrique, constituée en grande partie par des particules de taille importante et la diminution de la teneur en alumine et en oxyde de potassium dans le mélange.

À partir de cette étude, il a été montré que le choix de l'additif utilisable comme fondant dépendait de sa composition, en termes d'oxydes, et de sa distribution granulométrique. Cette composition contrôle la température d'apparition de la phase liquide et sa viscosité, comme on a pu le constater avec l'ajout du mélange argileux *CO Les Paleinnes*. Par ailleurs, une fois calcinée, la colémanite pourrait également être un très bon candidat, dans la mesure où elle pourra à la fois diminuer la température de cuisson et augmenter les propriétés mécaniques. D'un autre côté, il est peut-être préférable d'utiliser la poudre de verre comme additif pour un mélange de fabrication à caractère réfractaire, i.e. un mélange riche en kaolinite. Une réduction de la granulométrie est aussi recommandée, afin d'accélérer la densification [35,44,45].

Par ailleurs, un autre point important consistait à identifier à partir des essais réalisés ceux qui apportent plus d'informations sur l'influence des additifs. Les résultats obtenus par la combinaison de techniques expérimentales *in-situ*, montrent une complémentarité, qui permet de mieux appréhender les processus mis en œuvre.

Pour des études futures, il est possible de se limiter à la mise en œuvre de deux techniques expérimentales pour étudier un additif. En effet, des essais de dilatométrie (ATM) permettent de faire une première sélection des additifs, en distinguant ceux qui sont susceptibles de diminuer la température d'apparition de la phase visqueuse principalement par leur impact sur la cinétique de retrait. Dans un deuxième temps, les essais de résonance acoustique, notamment par le suivi du module d'Young, fournissent les informations complémentaires sur l'impact des additifs sur les propriétés mécaniques.

## Références

- [1] A. Christogerou, T. Kavas, Y. Pontikes, C. Rathossi, G.N. Angelopoulos, Evolution of microstructure, mineralogy and properties during firing of clay-based ceramics with borates, *Ceramics International*. 36 (2010) 567–575. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.039>.
- [2] A. Christogerou, T. Kavas, Y. Pontikes, S. Koyas, Y. Tabak, G.N. Angelopoulos, Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics, *Ceramics International*. 35 (2009) 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.12.001>.
- [3] S. Kurama, A. Kara, H. Kurama, The effect of boron waste in phase and microstructural development of a terracotta body during firing, *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (2006) 755–760. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.039>.
- [4] U.S. Akhtar, M.M. Zaman, M.S. Islam, F. Nigar, M.K. Hossain, Effect of different types of glasses as fluxing agent on the sintering temperature of bricks, *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 76 (2017) 128–132. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2016.1278402>.
- [5] G.N.S. Barreto, M.P. Babisk, G.C.G. Delaqua, M.C.B. Gadioli, C.M. Fontes Vieira, Study of Incorporation of Fuel and Fluxing Wastes in Red Ceramics, in: S. Ikhmayies, J. Li, C.M.F. Vieira, J.I. Margem (Deceased), F. de Oliveira Braga (Eds.), *Green Materials Engineering*, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 3–12. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-10383-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-10383-5_1).

- [6] M.U. Rehman, M. Ahmad, K. Rashid, Influence of fluxing oxides from waste on the production and physico-mechanical properties of fired clay brick: A review, *Journal of Building Engineering*. 27 (2020) 100965. <https://doi.org/10.1016/j.jobee.2019.100965>.
- [7] M.F. Hernández, M.A. Violini, M.F. Serra, M.S. Conconi, G. Suarez, N.M. Rendtorff, Boric acid (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) as flux agent of clay-based ceramics, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> effect in clay thermal behavior and resultant ceramics properties, *J Therm Anal Calorim*. 139 (2020) 1717–1729. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08563-4>.
- [8] R. Sani, Study of microstructural transformations of clay/Solid Recovered Fuels (SRF) mixtures during firing : relationships between physico-chemical, mechanical and thermal properties, Theses, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2018.
- [9] M.S. Mohammed, A.E.-S.I. Ahmed, R.M. Osman, I. Khattab, Combinations of organic and inorganic wastes for brick production, *Polym. Compos.* 35 (2014) 174–179. <https://doi.org/10.1002/pc.22647>.
- [10] N.V. Boltakova, G.R. Faseeva, R.R. Kabirov, R.M. Nafikov, Yu.A. Zakharov, Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015, *Waste Management*. 60 (2017) 230–246. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.008>.
- [11] M. Aineto, A. Acosta, I. Iglesias, The role of a coal gasification fly ash as clay additive in building ceramic, *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (2006) 3783–3787. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.01.011>.
- [12] C.A. Jouenne, *Traité de céramique et matériaux minéraux*, Septima, Paris, 1984.
- [13] D. BERNACHE-ASSOLLANT, J.-P. BONNET, Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide, Ref: TIP153WEB - “Travail des matériaux - Assemblage.” (2005). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/fabrication-additive-impression-3d-42633210/frittage-aspects-physico-chimiques-af6621/> (accessed December 5, 2017).
- [14] T. Deng, J. Li, Study on preparation of thermal storage ceramic by using clay shale, *Ceramics International*. 42 (2016) 18128–18135. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.126>.
- [15] I. Demir, Reuse of waste glass in building brick production, *Waste Manag Res*. 27 (2009) 572–577. <https://doi.org/10.1177/0734242X08096528>.
- [16] D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, Fluxing action of illite and microcline in a triaxial porcelain body, *Journal of the European Ceramic Society*. 31 (2011) 1371–1376. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.025>.
- [17] T. Kavas, Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick, *Building and Environment*. 41 (2006) 1779–1783. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.07.019>.
- [18] S.M.S. Kazmi, S. Abbas, M.L. Nehdi, M.A. Saleem, M.J. Munir, Feasibility of Using Waste Glass Sludge in Production of Ecofriendly Clay Bricks, *J. Mater. Civ. Eng.* 29 (2017) 04017056. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001928](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001928).
- [19] M.J. Trindade, M.I. Dias, J. Coroado, F. Rocha, Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal, *Applied Clay Science*. 42 (2009) 345–355. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.008>.
- [20] M.J. Orts, A. Escardino, J.L. Amorós, F. Negre, Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles, *Applied Clay Science*. 8 (1993) 193–205.

- [21] E. Murad, U. Wagner, Clays and clay minerals: The firing process, *Hyperfine Interactions*. 117 (1998) 337–356.
- [22] P.M. Nigay, T. Cutard, A. Nzihou, The impact of heat treatment on the microstructure of a clay ceramic and its thermal and mechanical properties, *Ceramics International*. 43 (2017) 1747–1754. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.084>.
- [23] N. Ediz, A. Yurdakul, Characterization of porcelain tile bodies with colemanite waste added as a new sintering agent, (n.d.) 9.
- [24] Ö. Yildiz, The effect of heat treatment on colemanite processing: a ceramics application, *Powder Technology*. 142 (2004) 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.03.006>.
- [25] I. Waclawska, L. Stoch, J. Paulik, F. Paulik, Thermal decomposition of colemanite, *Thermochimica Acta*. 126 (1988) 307–318. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87276-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87276-9).
- [26] S. Akpınar, A. Evcin, Y. Ozdemir, Effect of calcined colemanite additions on properties of hard porcelain body, *Ceramics International*. 43 (2017) 8364–8371. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.178>.
- [27] S.Y. Reyes Lopez, J.S. Rodríguez, S.S. Sueyoshi, Microstructural characterization of sanitaryware, the relationship spinel and mullite, *Journal of Ceramic Processing Research*. 14 (2013) 492–497.
- [28] M.R. Anseau, D. M, C. F, The separation of sintering mechanisms for clay-based ceramics, 80 (1981) 142–146.
- [29] F. Cambier, I. N'dala, M. Deletter, M.R. Anseau, Analysis of the influence of additives on the sintering of kaolinite based ceramics, *Silic. Ind.* 49 (1984) 219–225.
- [30] S. Ferrari, A.F. Gualtieri, The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics, *Applied Clay Science*. 32 (2006) 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.001>.
- [31] A.K. Chakraborty, Phase Transformation of Kaolinite Clay, Springer India, New Delhi, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-81-322-1154-9>.
- [32] T. Húlan, A. Trník, I. Štubňa, P. Bačík, T. Kaljuvee, L. Vozár, THERMOMECHANICAL ANALYSIS OF ILLITE FROM FÜZÉRRADVÁNY, *Ms.* 21 (2015) 429–434. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.21.3.7152>.
- [33] D. Wattanasiriwech, K. Srijan, S. Wattanasiriwech, Vitrification of illitic clay from Malaysia, *Applied Clay Science*. 43 (2009) 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.018>.
- [34] S.A. Decterov, V. Swamy, I.-H. Jung, Thermodynamic modeling of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems, *IJMR*. 98 (2007) 987–994. <https://doi.org/10.3139/146.101555>.
- [35] Y. Pontikes, L. Esposito, A. Tucci, G.N. Angelopoulos, Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture, *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) 1657–1663. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.068>.
- [36] A. Aras, The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies, *Applied Clay Science*. 24 (2004) 257–269.
- [37] B.F. Bohor, HIGH-TEMPERATURE PHASE DEVELOPMENT, (n.d.) 14.
- [38] A. Aras, The differences between alkaline- and alkaline-earth-flux effects on high-temperature phase change of clay based ceramic, *Applied Clay Science*. 164 (2018) 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.029>.

- [39] S. Salem, A. Salem, Mechanisms of Momentum Transport in Viscous Flow Sintering, Sintering Applications. (2013). <https://doi.org/10.5772/53259>.
- [40] M. Dondi, Feldspars and other Fluxes for Ceramic Tiles: Sources, Processing, Composition and Technological Behavior, ResearchGate. (n.d.). [https://www.researchgate.net/publication/329280890\\_Dondi\\_M\\_Feldspars\\_and\\_other\\_Fluxes\\_for\\_Ceramic\\_Tiles\\_Sources\\_Processing\\_Composition\\_and\\_Technological\\_Behavior\\_CRAM\\_Raw\\_Materials\\_Profile\\_European\\_Innovation\\_Partnership\\_on\\_Raw\\_Materials\\_1st\\_edition\\_2](https://www.researchgate.net/publication/329280890_Dondi_M_Feldspars_and_other_Fluxes_for_Ceramic_Tiles_Sources_Processing_Composition_and_Technological_Behavior_CRAM_Raw_Materials_Profile_European_Innovation_Partnership_on_Raw_Materials_1st_edition_2) (accessed April 20, 2020).
- [41] C.N. Djangang, E. Kamseu, A. Elimbi, G.L. Lecomte, P. Blanchart, Net-Shape Clay Ceramics with Glass Waste Additive, (2014). <https://doi.org/10.4236/MSA.2014.58061>.
- [42] M. Zhu, R. Ji, Z. Li, H. Wang, L. Liu, Z. Zhang, Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass, Construction and Building Materials. 112 (2016) 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.183>.
- [43] V. Balkyavichus, Ch. Valyukyavichus, A. Shpokauskas, A. Laukaitis, F. Pyatrikaitis, Sinterability of Low-Melting Illite-Bearing Clays, Glass and Ceramics. 60 (2003) 179–182. <https://doi.org/10.1023/A:1025725320692>.
- [44] S. Mustafi, M. Ahsan, A.H. Dewan, S. Ahmed, N. Khatun, N. Absar, Effect of waste glass powder on physico-mechanical properties of ceramic tiles, Bangladesh J. Sci. Res. 24 (2012) 169–180. <https://doi.org/10.3329/bjsr.v24i2.10775>.
- [45] A. Zimmer, S.R. Bragança, A review of waste glass as a raw material for whitewares, Journal of Environmental Management. 244 (2019) 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.038>.
- [46] A. Kartal, A. Arpaozu, Effects of a Boron Containing Calcination Product to Porcelains on the Final Properties, KEM. 264–268 (2004) 1653–1656. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.1653>.





## Conclusion générale et perspectives

Les transformations physico-chimiques et microstructurales se produisant au cours de la cuisson des mélanges argileux ont des origines plus ou moins complexes. Elles proviennent notamment de réactions chimiques et de la formation d'une phase visqueuse. La phase visqueuse joue un rôle important à haute température dans la mesure où elle est conjointement liée à la consolidation du matériau et peut conduire à une diminution de la température de début de frittage. Par la suite, au refroidissement, la phase visqueuse donne lieu à l'existence d'une phase vitreuse qui constitue le principal liant du matériau. Il est alors très important de connaître ses caractéristiques pour mieux comprendre ses interactions avec les autres constituants du mélange de fabrication. Le travail bibliographique a montré que les interprétations liées aux mécanismes associés à la présence de phase visqueuse restent très majoritairement à l'état d'hypothèses car elles reposent le plus souvent sur des approches basées sur des techniques d'analyse à température ambiante.

Ce travail de recherche a alors été consacré à l'amélioration de la compréhension des transformations physico-chimiques et microstructurales et en particulier des mécanismes associés à la présence de phase visqueuse et à leurs caractéristiques (cinétique de développement, nature, écoulement, etc.). Ce qui peut aussi permettre de comprendre leurs influences sur la microstructure et les performances finales des produits.

L'analyse bibliographique a fourni de nombreuses informations sur l'utilisation des additifs dans les produits de terre cuite, notamment, sur leur influence sur la formation d'une phase visqueuse et l'évolution des performances finales. Il a aussi été constaté dans cette analyse que les additifs contenant des teneurs élevées en oxydes alcalins et/ou alcalino-terreux pouvaient conduire à une formation précoce de phase visqueuse. Cette étude bibliographique a également permis de constater que pour une maîtrise de l'impact de l'introduction des additifs sur la formation de phase visqueuse, l'évolution de la microstructure et les propriétés finales, il était nécessaire d'améliorer la connaissance des mécanismes survenant au cours d'un premier cycle thermique dans le mélange argileux. À l'issue de cette analyse, une grille de sélection a été établie, sur la base d'une comparaison entre la nature des additifs, leurs quantités d'oxydes fondants et leur action fondante. Le choix de retenir trois différents additifs a été fait pour étudier l'impact de la variation de la nature de l'additif sur la phase visqueuse.

À ce jour, il n'a pas encore été possible d'expliquer parfaitement les mécanismes gouvernant les transformations physico-chimiques et microstructurales de mélanges argileux au cours de la cuisson.

À cet effet, la première partie de ce travail a été consacré à l'amélioration de la compréhension des transformations physico-chimiques et du comportement thermomécanique de trois mélanges argileux industriels lors de la cuisson notamment en lien avec le développement de phase visqueuse.

Pour atteindre cet objectif, une démarche originale basée sur le couplage de méthodes expérimentales standard (analyses thermomécaniques (ATM), analyses thermogravimétriques couplées aux analyses thermiques différentielles (ATG-ATD) et à la spectroscopie de masse (ATG-MS), diffraction des rayons X (DRX), microscopie à balayage dynamique (MEB), et microscopie électronique à transmission (MET)) et originale (résonance acoustique en température : suivi du module d'élasticité et de l'amortissement) a été établie et mise en œuvre.

Deux mélanges argileux industriels, nommés *Shale* et *Fire clay*, ont été retenus dans cette partie. Les premières analyses ont montré que ces deux mélanges argileux présentent des compositions minéralogiques proches. Cependant, le mélange argileux *Shale* se distingue du mélange *Fire clay* par sa teneur élevée en oxyde de fer et par la présence de matières organiques. De plus, il a été constaté la présence de particules plus fines en grande quantité dans le mélange argileux *Shale*, comparé au mélange *Fire clay*. Le troisième mélange considéré dans cette partie, nommé *MF LUD*, est composé à partir des mélanges argileux *Shale* et *Fire clay*, dans les proportions de 80 % mass en *Shale* et 20 % mass en *Fire clay*. Ce mélange *MF LUD* a fait l'objet d'une étude plus approfondie notamment en vue de l'amélioration des connaissances sur la phase visqueuse.

Les résultats expérimentaux ont montré que ces mélanges argileux ont les mêmes tendances en termes de comportement thermiques et thermomécaniques. Cependant, les résultats montrent également que chaque mélange a ses propres plages de température pour certaines transformations physico-chimiques. Au regard des résultats obtenus au cours de la première chauffe, deux domaines de température ont été définis : i) un domaine « basse température » ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ ) et ii) un domaine « haute température » ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ).

Dans le domaine « basse température » ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ ), des mécanismes de décompositions communs aux trois mélanges comme la déshydratation, la déshydroxylation et la décarbonatation ont été identifiés grâce au couplage ATG – MS. En outre, un mécanisme de décomposition spécifique aux mélanges Shale et *MF LUD* a également été identifié.

Dans le domaine « haute température » ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ), à partir de l'approche expérimentale mise en œuvre, la formation de phase visqueuse a été mise en évidence par des méthodes indirectes telles que l'ATM et le suivi de l'amortissement du signal acoustique. D'autre part, les résultats d'analyses microstructurales complémentaires au MEBE et MET, ont permis de localiser la phase visqueuse souvent entre les feuillets argileux et dans la porosité. Par la suite, à partir du suivi global de l'évolution des transformations, une méthode de suivi in-situ et local de la cinétique de développement a été mise en œuvre à la platine chauffante au MEBE. Cette méthode a confirmé la formation progressive de la phase visqueuse dans le mélange *MF LUD*, dès l'entrée dans le domaine « haute température », au cours d'un palier isotherme à  $880^\circ\text{C}$ . Des mécanismes d'augmentation de la quantité de phase visqueuse et d'écoulement visqueux par des effets capillaires ont également été clairement mis en évidence. Par ailleurs, des analyses semi-quantitatives réalisées au MET ont montré que la phase visqueuse était majoritairement constituée d'oxygène, de potassium, de silicium, d'aluminium et de traces de fer. Ces analyses semi-quantitatives ont aussi montré que la contribution des alcalino-terreux était moindre du fait de leur faible quantité dans la phase visqueuse. À cela s'ajoute, leur implication dans la formation de phase cristalline à haute température, par exemple la phase spinelle. Il a aussi été constaté grâce à ces analyses MET qu'au refroidissement la phase visqueuse se transforme très majoritairement en une phase vitreuse, donc amorphe.

En couplant les résultats fournis par le MET et les résultats complémentaires obtenus par DRX, le rôle pondérant de l'illite anhydre, produite par la déshydroxylation de l'illite, dans la densification a été montré. En effet, au cours de la dissociation de l'illite anhydre, il se produit une formation de complexes de système K-Al-Si-O, qui constitue un cadre pour la formation de la phase visqueuse du fait de l'enrichissement de cette dernière en potassium.

Les résultats de cette première partie ont aussi montré que le comportement du mélange *MF LUD* au cours d'un premier cycle thermique ne pouvait pas toujours s'expliquer par une loi type loi des mélanges à partir des comportements de deux mélanges argileux *Shale* et *Fire clay*. En effet, dans le domaine « basse température » ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ ), le comportement du mélange *MF LUD* suit une loi de mélange, parce que seuls des mécanismes de décomposition ont lieu. Une loi de mélange n'est plus valable à haute température ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ) dans la mesure où la densification implique la formation de phase visqueuse, qui est principalement liée à la présence d'oxyde de fer et d'oxydes alcalins. Par ailleurs, cette densification est aussi sensible à la présence de particules fines. Ce qui explique la densification à plus basse température pour le mélange argileux *Shale* comparé au mélange *Fire clay*.

Une complémentarité des techniques expérimentales in-situ a aussi été observée avec la démarche adoptée, ce qui a conduit à une meilleure compréhension des processus mis en œuvre. Ainsi, en donnant accès à la dynamique des transformations, cette démarche originale basée sur la complémentarité des techniques expérimentales in-situ a permis de confirmer des phénomènes qui, le plus souvent, n'étaient jusqu'ici qu'à l'état d'hypothèses. Sur ces phénomènes, on peut retrouver l'accélération de la densification, qui est attribuée à la formation d'une phase visqueuse. Cette formation a été ici mise en évidence par le suivi de l'amortissement du signal acoustique et par une méthode de suivi in-situ local. Cette approche expérimentale peut être bénéfique pour l'industrie de la terre cuite dans la mesure où elle peut permettre, dans une certaine mesure, de prédire et orienter la microstructure finale et favoriser une diminution de la température de cuisson des produits de terre cuite.

Une riche base de données de courbes de comportements dynamiques des mélanges argileux *Shale*, *Fire clay*, et plus particulièrement du mélange *MF LUD*, a été établie pour améliorer d'une part la connaissance et la compréhension des mécanismes de frittage en présence de phase visqueuse. D'autre part, cette base de données a aussi permis d'identifier les paramètres d'un modèle cinétique de frittage. Le modèle cinétique a été mis en place pour identifier plus précisément et décrire les mécanismes actifs au cours du frittage. Ce modèle est basé sur les résultats expérimentaux de l'ATM et utilise la combinaison de la déconvolution de Fraser-Suzuki, la méthode d'isoconversion de Kissinger-Akahira-Sunose et la méthode Master plot pour déterminer les paramètres cinétiques.

Les résultats de cette étude cinétique sont originaux dans la mesure où ils ont mis en évidence la contribution de la phase visqueuse dans les mécanismes de frittage comparés aux modèles précédemment développés dans le cadre du projet de laboratoire commun RESPECTc sur des mélanges argileux. Ils ont aussi mis en évidence trois mécanismes qui contrôlent le frittage : i) la formation de la phase visqueuse et le réarrangement des particules du fait de l'existence de cette phase visqueuse, ii) le mécanisme d'écoulement visqueux, et iii) la formation de nouvelles phases cristallines.

Cette approche de modélisation a contribué à une meilleure compréhension de la cinétique des mécanismes de frittage du mélange de fabrication industriel *MF LUD*.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'influence de l'introduction de trois différents additifs sur le comportement du mélange de fabrication industriel *MF LUD*. Les trois additifs retenus ont été : i) un mélange argileux *CO Les Paleinnes* (riche en  $K_2O$  et  $Fe_2O_3$ ), ii) une *colémanite* (un minéral riche en  $B_2O_3$  et  $CaO$ ), et iii) une *poudre de verre recyclé* (riche en  $Na_2O$ ,  $SiO_2$  et  $CaO$ ).

Cette partie étudiait en particulier l'impact de différents oxydes sur la formation de phase visqueuse, la microstructure et les propriétés mécaniques en mettant en œuvre une méthodologie similaire à celle de la première partie. L'objectif applicatif à terme est notamment de voir dans quelle mesure les températures d'apparition de la phase visqueuse pourront être diminuées pour abaisser la température de cuisson des produits.

Les résultats expérimentaux ont montré que la variation de la nature de l'additif n'a pas eu un effet significatif sur les transformations physico-chimiques telles que la déshydratation, la décomposition de matières organiques, etc., précédemment identifiées dans le domaine « basse température » ( $T \leq 800^\circ C$ ) dans le mélange de fabrication industriel *MF LUD*. Cependant, cette variation montre une influence non négligeable sur la capacité calorifique massique, qui est très liée à la masse et aux changements chimiques. Ces changements chimiques que l'on a pu retrouver souvent sous forme de mécanismes de décomposition (cas de la colémanite) peuvent parfois conduire à un effet néfaste sur les propriétés mécaniques.

Dans le domaine « haute température » ( $T \geq 800^\circ C$ ), les résultats ont montré que la nature et les propriétés physiques, plus particulièrement la distribution granulométrique, de l'additif ont toutes les deux une influence non négligeable sur la température d'apparition de la phase visqueuse, sa viscosité et sa composition chimique. Ainsi, l'ajout de la *colémanite* a brutalement diminué la température de début de densification, de l'ordre de  $80^\circ C$ . Cela s'explique par une amélioration de la cinétique de retrait et de la vitesse de densification, favorisée par une apparition précoce d'une phase visqueuse en raison de  $B_2O_3$  en grande quantité. La présence de  $CaO$  en forte quantité permet une augmentation de la tension superficielle. De plus, la finesse de ces particules a également contribué à un frittage précoce. En revanche, les changements chimiques au sein du matériau, occasionnés par la décomposition de la colémanite, ont comme conséquence une diminution considérable des propriétés mécaniques.

Le rôle de la variation de la nature de la phase visqueuse sur la cinétique de retrait, la microstructure et la porosité a aussi été évalué. Il a été démontré une amélioration de la cinétique de retrait avec l'apparition précoce de la phase visqueuse. Les résultats ont également permis de constater que les oxydes alcalins, plus particulièrement l'oxyde de potassium, combinés à l'oxyde de fer permettaient une amélioration de la cinétique de densification, par une amélioration de l'écoulement de la phase visqueuse. Cette amélioration de l'écoulement de la phase visqueuse conduit à la fermeture de la

porosité, donc au développement d'une microstructure plus dense. Elle peut également conduire à un abaissement de la température de cuisson.

Ainsi, une diminution de la température de cuisson peut se faire soit par une diminution de la température de densification, cas de la *colémanite*, soit par une amélioration de l'écoulement de la phase visqueuse, cas du mélange argileux *CO Les Paleinnes*.

En revanche, l'ajout de la *poudre de verre* a conduit à une augmentation de la température de début de densification. De plus, une diminution des propriétés mécaniques a été observée avec cet additif. Un tel comportement s'explique par son effet fondant qui dépend à la fois de sa distribution granulométrique, qui dans la présente étude est constituée en grande partie par des particules de grande taille, et de la nature du mélange de fabrication industriel.

## Perspectives

Du fait de la complexité des mécanismes mis en jeu au cours de la cuisson, en particulier ceux intervenant au cours du frittage et en complément à la démarche adoptée dans ce travail, différentes pistes devront être traitées afin de mieux comprendre l'interaction de la phase visqueuse avec les autres constituants du mélange de fabrication.

Dans un premier temps, la formation de phase visqueuse a été mise en évidence par des méthodes directes telles que la résonance acoustique en température et la microscopie électronique à balayage à haute température. Ces techniques présentaient l'avantage de donner accès à la dynamique des mécanismes. Cependant, elles ne permettent pas d'obtenir toutes les caractéristiques de la phase visqueuse formée telle que sa quantité et sa viscosité. Il serait alors souhaitable de progresser sur la méthode de détermination de ces deux grandeurs en fonction du temps et de la température de cuisson. Dans un second temps, pour une diminution significative de la température de cuisson d'un mélange argileux industriel, en termes de choix des additifs à utiliser, il serait intéressant de continuer à explorer la voie de l'utilisation de la *colémanite* et de la *poudre de verre*. Il est alors préconisé de procéder à :

- une étude de l'impact des additifs sur la quantité et la viscosité de la phase visqueuse formée. En effet, la viscosité de cette phase dépend de la température et la composition de l'additif, de même que sa quantité ;
- une étude approfondie sur la compréhension des mécanismes d'interaction entre les phases visqueuses provenant des additifs et celle du mélange *MF LUD*;
- une calcination de la *colémanite* préalablement à son incorporation dans un mélange de fabrication, afin d'éviter la détérioration des propriétés mécaniques de ce mélange du fait des spécificités liées à la décomposition de cet additif lors d'une première chauffe;
- une réduction de la granulométrie de la *poudre de verre* pour que sa distribution soit plus homogène dans le mélange de fabrication. Ceci pourra ainsi permettre d'augmenter sa réactivité et d'améliorer l'écoulement de la phase visqueuse créée.

De manière plus générale, pour identifier le potentiel d'un additif à abaisser la température de cuisson d'un mélange argileux, il peut être envisagé de se limiter à la mise en œuvre de deux techniques expérimentales. En effet, les essais de dilatométrie permettent de faire une première sélection des additifs, en distinguant ceux qui sont susceptibles de diminuer la température d'apparition de la phase visqueuse. Ceci se fait principalement en étudiant l'impact de l'additif sur la cinétique de retrait. Dans un deuxième temps, des essais de résonance acoustiques, notamment par le suivi du module d'Young, fournissent des informations complémentaires sur l'impact de l'additif sur les propriétés mécaniques. Le suivi du module d'Young est privilégié car il peut donner des informations supplémentaires sur la température et la durée de densification.



# Annexes

## VI.1. Annexe 1 : Essais de répétabilité

### VI.1.1. Répétabilité des analyses thermiques et thermomécaniques

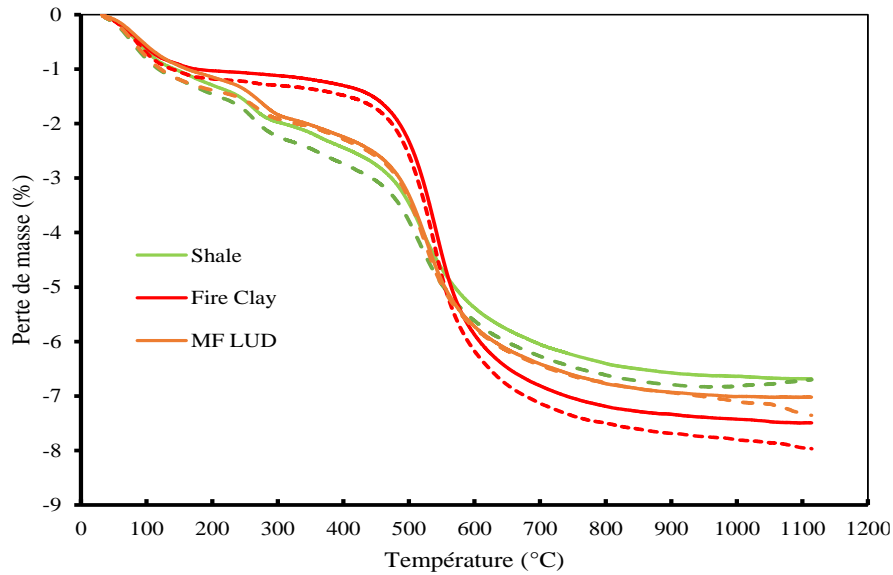


Figure VI.1-1 : Résultats des analyses thermiques ATG des mélanges argileux Shale, Fire clay et MF LUD lors d'une première chauffe : 2 essais par mélange pour déterminer la répétabilité

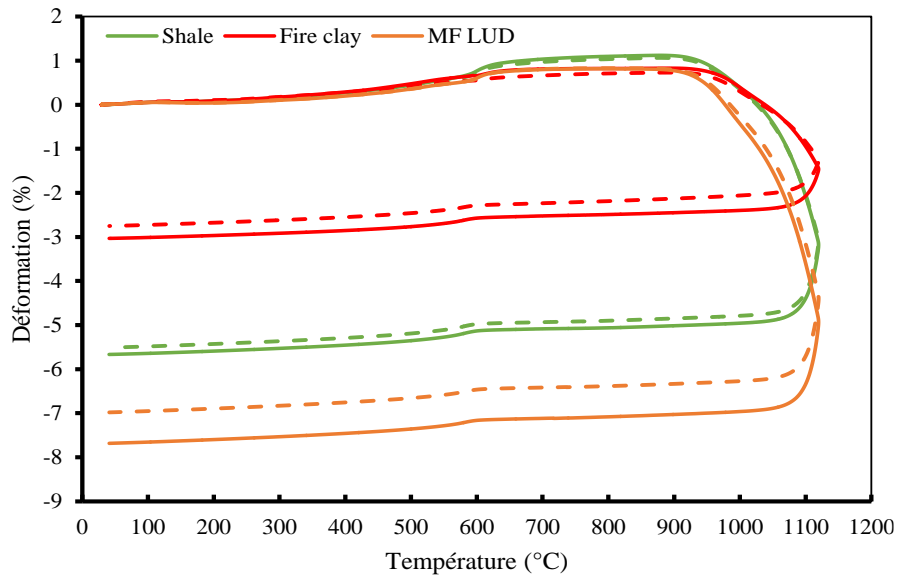


Figure VI.1-2 : Résultats des analyses thermomécaniques TMA des mélanges argileux Shale, Fire clay et MF LUD lors d'un premier cycle thermique : mesures de répétabilité

## VI.2. Annexe 2 : Second cycle des essais de résonance acoustique

### VI.2.1. Suivi de l'amortissement du signal au cours de la deuxième chauffe

Les Figure VI.2-1, Figure VI.2-2 et Figure VI.2-3 montrent l'évolution de l'amortissement du signal acoustique au cours d'une deuxième chauffe des mélanges de fabrication MF LUD 20 CO, MF LUD 7 VE et MF LUD 4 BO respectivement.

Le comportement lors de la deuxième chauffe est marqué par la disparition des mécanismes de départ d'eau, ce qui conduit à une stabilisation de l'amortissement du signal acoustique pour tous les mélanges de fabrication. Ensuite, il y a l'apparition d'un pic de faible amplitude après 600°C, confirmation ainsi l'hypothèse de la conséquence de la transformation du quartz. Toutefois, l'amortissement du signal de résonance acoustique croît à une température plus élevée. Cette augmentation commence dès 900°C pour les mélanges de fabrication MF LUD et MF LUD 20 CO, 868°C pour le mélange de fabrication MF LUD 4 BO et 740°C pour le mélange de fabrication MF LUD 7 VE. Cette augmentation est principalement associée à la formation de phase visqueuse dans tous les mélanges de fabrication (MF LUD, MF LUD 20 CO, MF LUD 4 BO et MF LUD 7 VE), ce qui est cohérent avec l'hypothèse que la phase visqueuse conduit à la formation de phases majoritairement amorphes au refroidissement. Par conséquent, la partie amorphe, ou vitreuse, redevient une phase visqueuse au cours de la deuxième chauffe.

D'un autre côté, il apparaît encore l'effet non macroscopique de la formation de phase visqueuse provenant de la fusion des particules de verre de petites tailles sur la cinétique de densification du mélange MF LUD 7 VE. Ceci a pour conséquence le ralentissement de l'écoulement de cette phase, qui se produit à plus haute température (vers 1000°C).

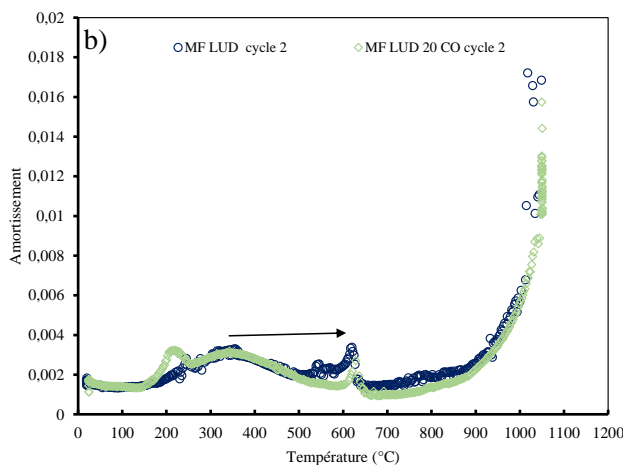


Figure VI.2-1 : Évolutions de l'amortissement du signal de résonance acoustique des mélanges de fabrication MF LUD et MF LUD 20 CO au cours de la deuxième chauffe



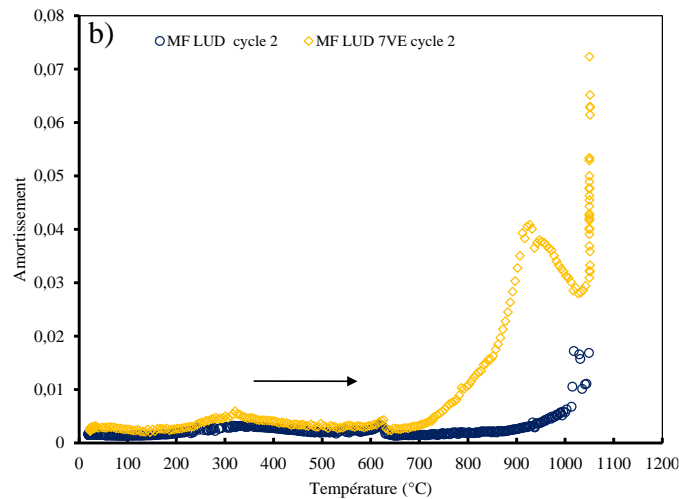


Figure VI.2-2 : Évolutions de l'amortissement du signal de résonance acoustique des mélanges de fabrication MF LUD et MF LUD 7VE au cours de la deuxième chauffe.

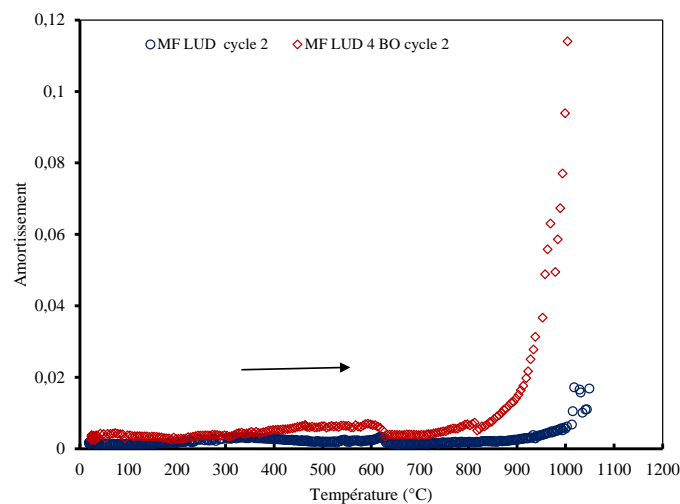


Figure VI.2-3 : Évolutions de l'amortissement du signal de résonance acoustique des mélanges de fabrication MF LUD et MF LUD 4 BO au cours de la deuxième chauffe

### VI.2.2. Suivi du module d'élasticité au cours du second cycle thermique

Les évolutions du module d'Young lors du second cycle, Figure VI.2-4, Figure VI.2-5 et Figure VI.2-6, mettent en évidence un phénomène d'hystérésis qui est caractéristique de matériaux endommagés. En effet, les mélanges de fabrication ne subissent plus de mécanismes de départ d'eau comme au premier cycle. Par conséquent, la valeur du module d'élasticité reste constante jusqu'aux alentours de 573°C. Ensuite, une augmentation progressive de la valeur du module est observée lors de la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  du quartz pour tous les mélanges de fabrication; en raison de la fermeture de microfissures et des décohésions créées lors du premier refroidissement. Du fait de la fermeture des microfissures, au début du palier isotherme à 1050°C du second cycle, la valeur module d'Young correspond à celle mesurée à la fin du palier isotherme du premier cycle. Par la suite, le module augmente progressivement au cours

du palier isotherme. Cette augmentation est attribuée à la formation de phases visqueuses (cf. section V.3.1.4) et à la reprise de la densification. Ceci confirme l'hypothèse que les phases créées durant la solidification de la phase visqueuse étaient majoritairement amorphes.

Le début du refroidissement est marqué (de 1050°C à 850°C) par une légère augmentation continue du module d'Young en raison de la poursuite de la densification au début du refroidissement et de la solidification progressive de la phase visqueuse. L'incorporation des additifs n'a pas engendré de changement de ce phénomène. Ensuite, la valeur du module est assez constante de 850 à 573°C pour tous les mélanges de fabrication. En-dessous de 573°C, la décohésion aux interfaces entre la matrice argileuse et les grains de quartz, provoque une diminution progressive et importante du module d'élasticité des mélanges argileux jusqu'à 20°C. Toutefois, des écarts constants sont observés entre les mélanges de fabrication *MF LUD 20 CO*, respectivement *MF LUD 7 VE* et *MF LUD 4 BO*, et *MF LUD*.

À la fin du second cycle, les mélanges de fabrication *MF LUD*, *MF LUD 4 BO*, *MF LUD 20 CO* et *MF LUD 7 VE* présentent des valeurs de module d'Young de 27 GPa, 24 GPa, 32 GPa et 24 GPa respectivement. Ainsi, l'ajout du mélange argileux *CO Les Paleinnes* augmente le module d'élasticité du mélange de fabrication de référence, ce qui est bon accord avec l'accélération de la densification attribuée à la formation de phase visqueuse (cf. résultats ATM et suivi amortissement). Ceci est attribué à sa teneur élevée en  $K_2O$  et  $Fe_2O_3$  qui accentue l'effet du mécanisme de formation de la phase visqueuse, favorisant ainsi la densification. Ainsi, l'augmentation des oxydes fondants augmente la vitesse d'élimination de la porosité ouverte. Cependant, l'ajout de la *colémanite*, respectivement de la *poudre de verre*, diminue les propriétés mécaniques du mélange de fabrication de référence, bien que les résultats de l'ATM aient révélé une diminution de la température de début de densification plus importante pour l'ajout de la *colémanite*.

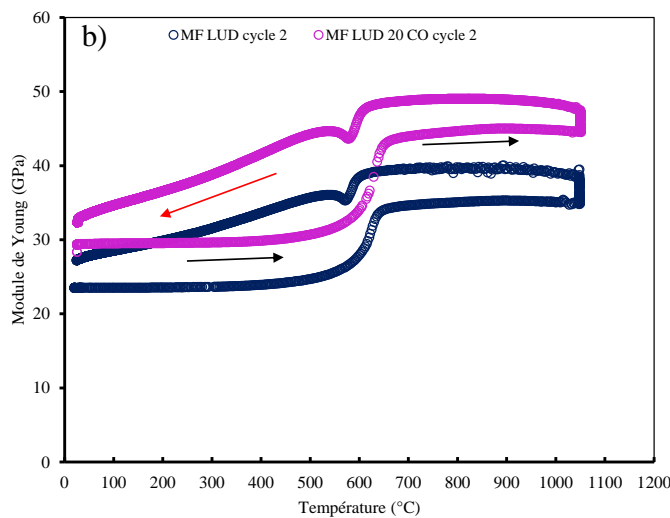


Figure VI.2-4 : Évolutions du module d' Young au cours de la deuxième chauffe des mélanges de fabrication *MF LUD* et *MF LUD 20 CO*

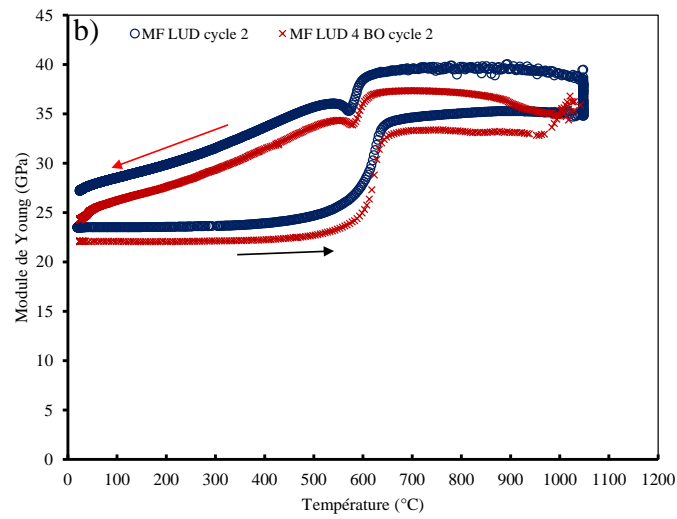


Figure VI.2-5 : Évolutions du module d' Young au cours de la deuxième chauffe des mélanges de fabrication MF LUD et MF LUD 4 BO

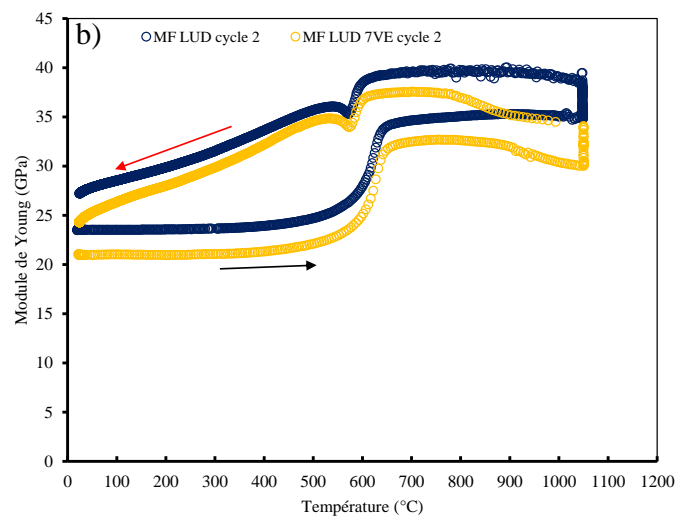


Figure VI.2-6 : Évolutions du module d' Young au cours de la deuxième chauffe des mélanges de fabrication MF LUD et MF LUD 7 VE

## VI.3. Annexe 3 : Communications en relation avec ce sujet

**Publication scientifique**

A. NDONG, T. CUTARD, A. Nzihou, D. PHAM Minh, N. LYCZKO, M. PIOTTE, J.C. CADOT, “*Dynamic characterization approach for the investigation of microstructural changes in clay-based materials during firing.*” (Soumis)

**Conférences internationales**

A. NDONG, T. CUTARD, A. Nzihou, D. PHAM Minh, J.C. CADOT, “Use of fluxing agents in the production of clay-based ceramics – A study by combining in-situ characterization techniques and performance evaluation.” (Acceptée pour une communication orale à la conférence CIMTEC2020, reportée en 2022)

# Physicochemical transformations and thermomechanical behavior of clay-based mixtures during firing

## Abstract

This work was devoted to the understanding of physicochemical transformations and thermomechanical behavior of industrial clay-based mixtures during the firing cycle. A particular focus was made on the development of a viscous phase. For ceramics, the viscous phase plays an important role in the densification mechanism at high temperature and can lead to a decrease of the sintering temperature. Therefore, it is very important to understand its interaction with the clay matrix. To this end, a specific approach based on a combination of standard characterization techniques (dynamic scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TGA-DTA), mass spectroscopy (TGA-MS), and thermomechanical analysis (TMA)) and advanced one (acoustic resonance, AR) was used.

The overall thermal behavior of three industrial clay-based mixtures during firing was investigated using a combination of dynamic characterization techniques, in order to establish a relationship between these transformations and the development of the viscous phase. Thus, the formation of the viscous phase and the associated effects in terms of densification acceleration were particularly revealed by following the damping of AR signals and by dynamic high-temperature SEM observations. Further analysis using TEM at room temperature revealed that the glassy phase resulting from the solidification of the viscous phase is predominantly composed of silicon, aluminum, oxygen, and potassium with traces of iron. Moreover, the kinetic modeling approach based on the experimental results of TMA analysis has contributed to a better understanding of the kinetic and mechanisms in the sintering step. The results obtained are original as they highlight the contribution of the viscous phase in the mechanisms involved in sintering, compared to existing models.

The influence of different fluxing oxides on the mechanisms associated with the presence of the viscous phase in an industrial clay-based mixture was also investigated. From this study, it will be possible to determine to which extent the temperature of the development of the viscous phase could be controlled, in order to reduce the firing temperature. The results revealed that the temperature at which the viscous phase appeared and the mechanical properties of the produce clay-based materials depend mainly on the nature of the additive and its physical properties. The study demonstrated that both an improvement in the densification kinetics and a decrease of the densification temperature can lower the firing temperature. Introducing a higher amount of  $B_2O_3$  decrease the temperature of the viscous phase formation of  $80^\circ C$ . Otherwise, a higher amount of  $K_2O$  and  $Fe_2O_3$  improve the densification kinetics and thus leads to a reduction of  $20^\circ C$  in the firing temperature.

This original approach allowed an outstanding description of complex mechanisms involved during the firing of clay-based mixtures, specifically during the sintering step, bringing new insights in regards to the state-of-the-art. In particular, this approach depicted the dynamics of the physicochemical transformations that were until now only an assumption. Also, this approach can be beneficial in the terracotta industry as it can be used to predict and tailor the final microstructure of clay-based materials and promote a decrease in their firing temperature.

**Keywords:** Clay-based mixtures; Physicochemical and thermomechanical behavior; Microstructural evolution; Firing; Dynamic and in-situ measurements; Viscous phase; Sintering; Modeling; Kinetic.

# Transformations physico-chimiques et comportement thermomécanique de mélanges argileux lors de la cuisson

## Résumé

Ce travail est consacré à la compréhension des transformations physico-chimiques et du comportement thermomécanique de mélanges argileux industriels lors de la cuisson, notamment en lien avec le développement de phase visqueuse. En effet, la phase visqueuse joue un rôle important à haute température dans les produits de terre cuite, car elle est conjointement liée à la consolidation du matériau et peut conduire à une diminution de la température de début de frittage. Il est alors important de bien comprendre son interaction avec les autres constituants du mélange de fabrication. À cet effet, une démarche basée sur la combinaison de techniques expérimentales standard (analyses thermiques (ATG-ATD), spectrométrie de masse (ATG-MS), dilatométrie (ATM), diffraction des rayons X (DRX), microscopie à balayage dynamique (MEB), et microscopie électronique à transmission (MET)) et avancée (résonance acoustique en température) a été mise en œuvre.

Le suivi du comportement global de trois mélanges argileux industriels lors de la cuisson a été réalisé grâce au couplage de techniques expérimentales in-situ, permettant ainsi d'établir une relation entre ces transformations et le développement de phase visqueuse. La formation de la phase visqueuse et les effets associés en termes d'accélération de la densification ont été mis en évidence avec le suivi de l'amortissement de signaux de résonance acoustique et d'observations à haute température au MEB. Des observations complémentaires à température ambiante au MET ont montré que la phase vitreuse résultant de la formation de phase visqueuse à haute température était composée d'oxygène, de silicium, d'aluminium et de potassium ainsi que des traces de fer. Par ailleurs, l'approche de modélisation basée sur les résultats expérimentaux de l'ATM a contribué à une meilleure compréhension de la cinétique et des mécanismes mis en œuvre au cours du frittage. Les résultats obtenus sont originaux car ils mettent en évidence la contribution de la phase visqueuse dans les mécanismes impliqués dans le frittage comparés aux modèles précédemment développés dans le cadre du projet de laboratoire commun RESPECTc sur des mélanges argileux.

L'étude de l'impact de différents oxydes sur les mécanismes associés à la présence de phase visqueuse sur un mélange argileux industriel a aussi été réalisée. L'objectif applicatif à terme est de voir dans quelle mesure les températures d'apparition de la phase visqueuse pourront être contrôlées pour abaisser la température de cuisson des produits. Les résultats ont montré que la nature de l'additif et ses propriétés physiques ont une influence non négligeable sur la température d'apparition de la phase visqueuse et sur les propriétés mécaniques. L'étude a démontré qu'une amélioration de la cinétique de densification et une diminution de la température de début de densification peuvent toutes les deux conduire à un abaissement de la température de cuisson. L'ajout de  $B_2O_3$  en grande quantité peut permettre un abaissement de la température de cuisson par une diminution importante, de l'ordre de  $80^\circ C$ , de la température d'apparition de la phase visqueuse. En revanche, la présence en grande quantité d'oxyde de potassium et de fer améliore la cinétique de densification et conduit à une réduction de  $20^\circ C$  de la température de cuisson.

Cette approche originale a permis une compréhension fine des transformations physico-chimiques se produisant au cours de la cuisson de mélange argileux, spécifiquement lors du frittage en se basant sur des hypothèses qui donnent accès à la dynamique de ces transformations. De plus, elle peut être bénéfique pour l'industrie de la terre cuite dans la mesure où elle peut permettre, dans une certaine mesure, de prédire et orienter la microstructure finale et favoriser une diminution de la température de cuisson des produits de terre cuite.

**Mots clés :** Mélanges argileux; Comportement physico-chimique et thermomécanique; Évolution microstructurale; Cuisson; Couplage de techniques in-situ; Phase visqueuse; Frittage; Modélisation; Cinétique.