

Elaboration de céramiques silicatées à base des matières premières argileuses et d'un déchet végétal de Centrafrique : Caractéristiques physicochimiques et frittage

Rosellyne Serewane Deramne

▶ **To cite this version:**

Rosellyne Serewane Deramne. Elaboration de céramiques silicatées à base des matières premières argileuses et d'un déchet végétal de Centrafrique : Caractéristiques physicochimiques et frittage. Matériaux. Université de Limoges; Université de Lomé (Togo), 2021. Français. NNT : 2021LIMO0086 . tel-03556883

HAL Id: tel-03556883
https://theses.hal.science/tel-03556883

Submitted on 4 Feb 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 de doctorat

Écoles Doctorales

ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME)
& ED-ST- École Doctorale Sciences et Technologie

Laboratoires

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR CNRS 7315), Limoges
Gestion-Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD), Lomé 01

THÈSE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

Présentée pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Limoges**

Discipline : Procédés céramiques et traitement de Surface

&

Docteur de l'Université de Lomé

Discipline : Physico-chimie des Matériaux Minéraux

Présentée et soutenue par :

Rosellyne SEREWANE DERAMNE

Le 9 décembre 2021

Elaboration de céramiques silicatées à base de matières premières argileuses et d'un déchet végétal de Centrafrique : Caractéristiques physicochimiques et frittage

Thèse dirigée par Mme Gisèle Laure LECOMTE-NANA et M. Gado TCHANGBEDJI

Jury

Président

M. Fabrice ROSSIGNOL, Directeur de Recherche, IRCER, Université de Limoges, France

Rapporteurs

M. Diouma KOBOR, Professeur, Université Assane Seck de Ziguinchor, Sénégal

M. Moussa GOMINA, Chargé de Recherche CNRS, CNRT Matériaux/CRISMAT UMR6508, France

Examinateurs

Mme. Claire PEYRATOUT, Directrice Adjointe de l'ENSIL-ENSCI, Université de Limoges, France

M. Gado TCHANGBEDJI, Professeur, Laboratoire GTVD, Université de Lomé, Togo

Mme. Gisèle LECOMTE-NANA, Maître de Conférences - HDR, IRCER/ENSIL-ENSCI, Université de Limoges, France

Invités

M. Philippe BLANCHART, Professeur Emérite, ENSIL-ENSCI, Université de Limoges

Dédicace

A la mémoire de mon oncle TOGNAMA Jacques Laurent et de sa femme MEMETITI Jeanne Marie

A la mémoire de mon père SEREWANE Alain Michel

A ma très chère mère NDJEDOUBA Marthe

A mes enfants : LOBAN TOUBARO Sem Christos et LOBAN ALLANDJIKIM Laurent Seth

Remerciements

Ce travail a été effectué, dans le cadre d'une convention de cotutelle de thèse, entre l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), rattaché à l'Université de Limoges en France et le Laboratoire de Gestion-Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD) de l'Université de Lomé au Togo. Il entre dans le cadre de la valorisation des matières premières naturelles.

J'exprime mes sincères remerciements :

À mon Directeur de thèse de l'Université de Lomé, Professeur Gado TCHANGBEDJI, qui a su m'encourager à tenir forte et aller jusqu'au bout de cette thèse malgré les multiples difficultés rencontrées, à qui je dois aussi mon orientation vers l'Institut de Recherche sur les Céramiques de l'Université de Limoges et qui m'a initiée à la recherche avec bienveillance, rigueur et disponibilité pendant mes séjours à Lomé. Je lui témoigne toute ma reconnaissance.

À madame Gisèle Laure LECOMTE-NANA, ma Directrice de thèse à l'Université de Limoges, pour avoir accepté de m'accueillir au sein de l'IRCER et qui a accepté d'encadrer cette thèse et aussi grâce à elle, ma convention de cotutelle de thèse entre l'Université de Lomé au Togo et l'Université de Limoges en France a été signée. Ce fut un réel honneur d'avoir pu travailler à ses côtés et de bénéficier de ses expériences et remarques éclairées. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour sa bienveillance, sa rigueur dans le travail, son attention inconditionnelle et sa disponibilité malgré ses multiples tâches. A travers elle, j'ai appris beaucoup de choses durant ces années de thèse ;

À madame Claire PEYRATOUT, Directrice adjointe de l'ENSIL-ENSCI, responsable du Département Céramique Industrielle qui a accepté mon intégration au sein de l'atelier céramique de l'ENSIL-ENSCI afin de mener à bien une partie de mes travaux de laboratoire ;

À monsieur Philippe THOMAS, Directeur de l'IRCER pour avoir accepté mon intégration dans son équipe et me fait bénéficier ainsi, d'un environnement scientifique irréprochable et à tous les autres membres de son équipe pour leurs soutiens indéfectibles aux techniques du laboratoire ;

À monsieur Alexandre MAITRE, Directeur de l'Ecole Doctorale SIMME (ED 609) qui a bien voulu m'accueillir à bras ouverts dans son équipe de recherche ;

Au Dr. Koriko MOURSALOU et Dr. BAFAÏ, Enseignants-chercheurs à l'Université de Lomé au Togo pour leur soutien et leur collaboration pendant mes séjours à Lomé ;

À l'ensemble des membres de l'IRCER, de GTVD, mes camarades du bureau et du laboratoire pour l'ambiance conviviale et fraternelle qui a régné durant mes séjours et pour les conseils qu'ils ont pu me prodiguer au cours de mes séjours de thèse. Je leur témoigne toute ma sympathie.

A mes collègues Dr. Guérisson BAÏRY et Dr. Landry MBOUANA, Enseignants-Chercheurs à la Faculté des Sciences de l'Université de Bangui, qui ont accepté de consacrer du temps pour la lecture de mon manuscrit de thèse.

Au Service de la Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) de l'Ambassade de France en Centrafrique pour l'octroi de la bourse de thèse en alternance ;

À l'école doctorale Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME) de l'Université de Limoges pour avoir accordé une aide régionale de cotutelle de thèse pour permettre de supporter financièrement une partie des travaux de cette thèse.

Ces remerciements vont aussi à l'endroit des responsables de l'Université de Bangui pour tout le soutien qu'ils m'ont toujours apporté durant mon cursus universitaire.

Je remercie de tout cœur mon ami, Dr. Régis Dimitri LONGUE SOKPE, Enseignant-Chercheur à la Faculté des Sciences de l'Université de Bangui, pour ses soutiens multiformes ;

Je souhaite aussi remercier tous mes parents, cousins et cousines, oncle et tantes, mes frères et sœurs plus particulièrement ma sœur Nicole SEREWANE qui a toujours été là pour s'occuper de mes enfants durant mes séjours de thèse à l'extérieur.

A vous tous qui de près ou de loin avez contribué à la réalisation de ce travail et qui m'avez aidée d'une façon ou d'une autre à faire mûrir ma réflexion sur le traitement de certains résultats obtenus.

Table des matières

Introduction Générale 1

Chapitre I. Synthèse bibliographique 4

I.1. Les matériaux céramiques 4

I.1.1. Définition et propriétés des céramiques 4

I.1.2. Classification des produits céramiques 5

I.1.2.1. Céramiques traditionnelles 5

I.1.2.2. Céramiques techniques 7

I.1.3. Cas des céramiques à base des phyllosilicates 8

I.1.3.1. Généralités 8

I.1.3.2. Matières premières 11

I.1.3.3. Préparation de la pâte 13

I.1.3.4. Mise en forme 13

I.1.3.5. Séchage 13

I.1.3.6. Cuisson 14

I.2. Les argiles 15

I.2.1. Définition 15

I.2.2. Minéraux argileux 15

I.2.2.1. Définition 15

I.2.2.2. Structure des minéraux argileux 16

I.2.2.3. Classification 17

I.2.3. Propriétés physicochimiques des argiles 21

I.2.4. Utilisation des argiles 23

I.3. Le frittage 25

I.3.1. Définition et généralités 25

I.3.2. Différents types de frittage 25

I.3.3. Transformations physico-chimiques des argiles au cours du frittage 26

I.3.3.1. Généralités 26

I.3.3.2. Transformations physico-chimiques pendant le frittage 27
I.3.4. Thermodilatométrie et mécanisme réactionnel 29
I.4. Valorisation des déchets organiques en céramique 32
I.4.1. Généralités 32
I.4.2. Intérêts relatifs à l'utilisation de déchets agricoles dans les céramiques 32
I.4.3. Types de déchets organiques utilisés dans le domaine des céramiques traditionnelles 34
I.4.3.1. Balle de riz 34
I.4.3.2. Bagasse de canne à sucre 34
I.4.3.3. Autres déchets agricoles 35
I.4.3.4. Caractéristiques des briques de terre cuite obtenues par ajout de déchets organiques 35
Conclusion 35
Chapitre II. Matières premières et méthodes expérimentales 37
Introduction 37
II.1. Matières premières 37
II.1.1. Aperçu sur la Centrafrique et ses ressources minérales 37
II.1.2. Utilisation des argiles en Centrafrique 39
II.1.3. Localisation des sites de prélèvement et échantillonnage 41
II.1.4. Préparation des échantillons 43
II.2. Procédures expérimentales 44
II.2.1. Caractérisations physicochimiques et technologiques 45
II.2.1.1. Perte au feu 45
II.2.1.2. Teneur en eau 45
II.2.1.3. Distribution granulométrique 46
II.2.1.4. Masse volumique par pycnométrie à hélium 47
II.2.1.5. Surface spécifique BET 48
II.2.1.6. Plasticité des argiles - Limites d'Atterberg 50

II.2.1.6.1. Limite de liquidité 51
II.2.1.6.2. Limite de plasticité 52
II.2.1.6.3. Indice de plasticité 53
II.2.2. Caractérisations chimiques et minéralogiques 53
II.2.2.1. Analyse chimique élémentaire 53
II.2.2.2. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X 54
II.2.2.3. Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive en énergie 57
II.2.3. Analyses thermiques 58
II.2.3.1. Analyses thermique différentielle et thermogravimétrique 58
II.2.3.2. Thermodilatométrie 59
II.2.4. Propriétés d'usage 60
II.2.4.1. Conductivité thermique 60
II.2.4.2. Résistance en compression diamétrale 62
II.2.4.3. Porosité 63
Conclusion 65
Chapitre III. Caractéristiques physico-chimiques et technologiques des matières premières argileuses 66
Introduction 66
III.1. Caractéristiques chimiques, minéralogiques et morphologiques 66
III.1.1. Analyse chimique élémentaire 66
III.1.2. Analyses dispersives en énergie et morphologiques 69
III.1.3. Identification des phases minéralogiques 70
III.1.4. Bilan semi-quantitatif des phases minéralogiques 72
III.2. Caractéristiques technologiques 73
III.2.1. Teneur en eau, masse volumique et surface spécifique BET 73
III.2.2. Distribution granulométrique 74

III.2.3. Plasticité 77

Conclusion 79

Chapitre IV. Comportement en température et propriétés d'usage des argiles étudiées 81

Introduction 81

IV.1. Comportement en température 81

IV.1.1. Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique 81

IV.1.2. Thermodilatométrie 84

IV.1.3. Investigation sur le mécanisme de frittage de NZ1 et KO 86

IV.1.3.1. Cas de NZ1 87

IV.1.3.2. Cas de KO 91

IV.2. Propriétés d'usage des matières premières argileuses traitées à différentes températures 94

IV.2.1. Masse volumique, surface spécifique et porosité 94

IV.2.2. Performances d'usage, structure et microstructure des argiles frittées .. 97

IV.2.2.1. Conductivité thermique 97

IV.2.2.2. Résistance en compression diamétrale 100

IV.2.3. Corrélation microstructure-propriétés d'usage des produits élaborés ... 103

IV.2.4. Corrélations des propriétés d'usage des frittés aux évolutions microstructurales analysées par la DRX, des observations MEB et EDS 104

Conclusion 111

Chapitre V. Effet de l'incorporation d'un déchet végétal sur les caractéristiques physicochimiques des céramiques élaborées 113

V.1. Etat de connaissance sur le déchet végétal utilisé : enveloppe « *Musa paradisiaca* » 113

V.2. Préparation et caractérisation du déchet végétal utilisé 114

V.2.1. Préparation 114

V.2.2. Caractérisations physicochimiques 114
V.3. Préparation et formulation des mélanges argile-MP 119
V.3.1. Cas des argiles NZ1 et KO 119
V.3.2. Cas de l'argile NZ2 et du kaolin BIP 120
V.4. Caractérisation des mélanges argiles-MP et matériaux élaborés 121
V.4.1. Comportement en température 121
V.4.1.1. Analyses thermiques différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) 121
V.4.1.2. Thermodilatométrie 122
V.4.1.3. Mécanisme de frittage des mélanges NZ1-5%MP et KO-3%MP 124
V.5. Effet des déchets végétaux sur les propriétés d'usage et la microstructure. 130
V.5.1. Cas des mélanges NZ1-MP et KO-MP 130
V.5.1.1. Conductivité thermique, résistance en compression et porosité 130
V.5.1.2. Caractéristiques physicochimiques 135
V.5.1.3. Evolutions microstructurales des matériaux élaborés 137
V.5.1.4. Corrélation microstructure-propriétés d'usage pour les mélanges NZ1-%MP et KO-%MP 138
..... 138
V.5.2. Cas des mélanges kaolin BIP-MP et NZ2-MP 140
V.5.2.1. Mélange kaolin BIP-MP 140
V.5.2.2. Mélange NZ2-MP 142
Conclusion 145
Conclusion générale 146
Références bibliographiques 149
Annexes 168

Table des illustrations

Figure I-1: Exemples de céramiques traditionnelles 6

Figure I-2 : quelques exemples de céramiques techniques 8

Figure I-3 : Schéma simplifié de processus d'élaboration des céramiques 9

Figure I-4 : Représentation des couches tétraédriques et octaédriques des argiles 16

Figure I-5 : Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. 18

Figure I-6 : Structure des minéraux fibreux 20

Figure I-7 : Différentes possibilités d'interstratification 20

Figure I-8 : Quelques domaines d'utilisation des argiles 24

Figure I-9 : Illustration du frittage d'un produit dense 25

Figure I-10 : Illustration de l'intérêt de la valorisation des déchets 33

Figure II-1 : Situation géographique de Centrafrique 38

Figure II-2 : Localisation de quelques ressources minérales de Centrafrique 38

Figure II-3 : Présentation de la SOFAMAC 39

Figure II-4 : Sites argileux exploités artisanalement par les jeunes du secteur 40

Figure II-5: Pressage et cuisson artisanale des briques 40

Figure II-6 : Localisation des échantillons étudiés 42

Figure II-7 : Echantillonnage sur le site de Villa Kolongo 43

Figure II-8 : Procédure de préparation et cycle de cuisson des échantillons 44

Figure II-9: Illustration du principe de fonctionnement du granulomètre laser Horiba LA-950V2 47

Figure II-10 : Pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340 utilisé 47

Figure II-11 : Dispositif de mesure de la surface spécifique 49

Figure II-12 : Limites d'Atterberg 51

Figure II-13 : Mesure de la limite de liquidité 52

Figure II-14 : Mesure de la limite de plasticité des argiles 53

Figure II-15 : Etapes d'analyse chimique élémentaire par fluorescence X 54

Figure II-16 : Illustration de la loi de Bragg 55

Figure II-17 : Exemple d'observation des images par MEB IT300LV des échantillons frittés 57

Figure II-18 : Setsys TG-DSC Evolution Setaram utilisé 59

Figure II-19 : Thermodilatomètre Setsys Evolution TMA utilisé 60

Figure II-20 : Mesure de la conductivité thermique par la méthode Hot disk 62

Figure II-21 : Mesure de la résistance mécanique en compression diamétrale 63

Figure II-22 : Dispositif utilisé pour la détermination de la porosité ouverte 65

Figure III-1 : Positionnement des argiles étudiées sur le diagramme d'Augustinik ... 69

Figure III-2 : Micrographies et spectres EDS des argiles 70

Figure III-3 : Diffractogrammes des rayons X de NZ1 71

Figure III-4 : Diffractogrammes des rayons X de NZ2 71

Figure III-5 : Diffractogrammes des rayons X de KO 72

Figure III-6 : Distribution de la taille des particules des échantillons étudiées (%Volumique) 75

Figure III-7 : Distribution de la taille des particules des échantillons étudiées (Volume cumulé) 76

Figure III-8 : Positionnement des échantillons sur le diagramme de Winkler et Niesper. 77

Figure III-9 : Limites d'Atterberg des trois échantillons étudiés 78

Figure III-10 : Diagramme de Casagrande pour l'évaluation de la plasticité des échantillons 79

Figure IV-1 : Courbes ATD et courbes ATG des argiles étudiées 82

Figure IV-2 : Variations thermodilatométriques des argiles 85

Figure IV-3 : Courbes thermodilatométriques de l'argile NZ1 traitée jusqu'à 1200 °C à différentes vitesses de chauffe **a)** $\Delta L/L_0$ et **b)** dérivées premières de $\Delta L/L_0$ 87

Figure IV-4 : Tracés d'Arrhenius ln($\Delta L/L_0$) en fonction de lnβ de NZ1 pour les vitesses de chauffe β de 2, 5, 15 et 20 °C/min 88

Figure IV-5 : Tracés d'Arrhenius, ln($\Delta L/L_0$) en fonction de 1/T lié à la densification de NZ1 entre 1000 et 1200 °C avec des vitesse de chauffe de 2, 5, 15 et 20 °C/mn 89

Figure IV-6 : Tracés de la courbe d'Arrhenius, ln($\Delta L/L_0$) en fonction de 1/T pour les deux étapes du mécanisme : a) de 1000 à 1100 °C et b) de 1150 à 1200 °C 90

Figure IV-7 : Courbes thermodilatométriques de l'argile KO traitée jusqu'à 1200 °C à différentes vitesses de chauffe a) ΔL/L0 et b) dérivées premières de $\Delta L/L_0$..... 91

Figure IV-8 : Tracés d'Arrhenius ln($\Delta L/L_0$) en fonction de lnβ de KO pour les vitesses de chauffe β de 2, 10, 15 et 20 °C/mn 92

Figure IV-9 : Tracés d'Arrhenius, ln($\Delta L/L_0$) en fonction de 1/T lié à la densification de KO entre 1000 et 1200 °C avec des vitesse de chauffe de 2, 10, 15 et 20 °C/mn ... 93

Figure IV-10 : Tracés d'Arrhenius, ln($\Delta L/L_0$) en fonction de 1/T pour les deux étapes du mécanisme : a) de 1000 à 1150 °C et b) de 1150 à 1200 °C 93

Figure IV-11 : Evolution de la masse volumique et de la surface spécifique des argiles NZ1 et NZ2 en fonction de la température de cuisson 95

Figure IV-12 : Evolution de la masse volumique et de la surface spécifique de l'argile 95

Figure IV-13 : Evolution de la porosité en fonction de la température de cuisson 96

Figure IV-14 : Evolution de la conductivité thermique pour les produits argileux traités à différentes températures..... 98

Figure IV-15 : Evolution de la conductivité thermique des squelettes solides en fonction de la température de cuisson 99

Figure IV-16 : Evolution de la résistance en compression en fonction de la température 101

Figure IV-17 : Résistance en compression en fonction de la température des squelettes solides..... 102

Figure IV-18 : Corrélation microstructure-propriétés d'usage des argiles NZ1, NZ2 et KO pour des températures de frittage de 900, 1000, 1100 et 1200 °C..... 104

Figure IV-19 : Diffractogrammes de rayons X des argiles séchées puis frittées :... 105

Figure IV-20 : Micrographies MEB et spectres EDS des matériaux cuits à 1000 °C 106

Figure IV-21 : Micrographies MEB et spectres EDS des matériaux cuits 107

Figure IV-22 : Micrographies MEB et spectres EDS des matériaux cuits à 1200 °C 108

Figure IV-23 : Evolution de λ, σ et la porosité ouverte en fonction du taux d'ajout de NZ2 et de la température de cuisson..... 109

Figure IV-24 : Evolution de λ, σ et la porosité en fonction du taux d'ajout de NZ1 et KO 111

Figure V-1 : Présentation du déchet utilisé..... 114

Figure V-2 : Préparation et obtention de poudre MP 114

Figure V-3 : Structure d'une hémicellulose (xylane) 115

Figure V-4 : Structure chimique de la cellulose 116

Figure V-5 : Structure de la lignine 116

Figure V-6 : Courbe ATD-ATG de MP collecté..... 117

Figure V-7 : Diffractogramme de rayons X de MP 118

Figure V-8 : Spectre EDS de MP..... 119

Figure V-9 : Schéma des procédures expérimentales..... 120

Figure V-10 : Courbe ATD-ATG de NZ1-5 %MP 121

Figure V-11 : Courbe ATD-ATG de KO-3%MP..... 122

Figure V-12 : Variations dilatométriques des argiles NZ1 et NZ2 sans et avec mélange de MP : **a)** NZ1 et NZ1-5%MP ; **b)** NZ2 et NZ2-10%MP 123

Figure V-13 : Variations dilatométriques de l'argile KO sans et avec mélange de MP 123

Figure V-14 : Courbes dérivées premières de thermodilatométrie des mélanges argiles-MP : a) NZ1-5%MP et b) KO-3%MP entre 900 et 1200 °C à différentes vitesses de chauffe..... 125

Figure V-15 : Tracés d'Arrhenius ln($\Delta L/L_0$) en fonction de lnβ allant de 1075 à 1200 °C: a) NZ1-5%MP pour β = 2, 5, 15 et 20 °C/min ; b) KO-3%MP pour β = 2, 10, 15 et 20 °C/min 125

Figure V-16 : Tracés d'Arrhenius, ln($\Delta L/L_0$) en fonction de 1/T entre 1000 et 1200 °C à différentes vitesses de chauffe : a) NZ1-5%MP et b) KO-3%MP 128

Figure V-17 : Tracés d'Arrhenius, ln($\Delta L/L_0$) en fonction de 1/T pour les deux étapes du mécanisme du mélange NZ1-5%MP 128

Figure V-18 : Tracés d'Arrhenius, ln($\Delta L/L_0$) en fonction de 1/T pour les deux étapes du mécanisme du mélange KO-3%MP 129

Figure V-19 : Propriétés d'usage de NZ1 sans et avec ajout de MP 131

Figure V-20 : Propriétés d'usage de KO sans et avec ajout de MP 133

Figure V-21 : Evolution de la conductivité thermique en fonction du taux d'ajout de MP (squelettes solides) 134

Figure V-22 : Evolution de la résistance en compression en fonction du taux d'ajout de MP (squelettes solides) 135

Figure V-23 : Diffractogrammes de rayon X des mélanges NZ1-MP et KO-MP à 1000 °C, 1 h 136

Figure V-24 : Masse volumique et surface spécifique des mélanges NZ1-MP et KO-MP à 1000 °C, 1 h 137

Figure V-25 : Images MEB des mélanges NZ1-MP et KO-MP 138

Figure V-26 : Corrélations microstructure-propriétés d'usage des matériaux élaborés à partir de NZ1-%MP à 1000 °C, 1 h 138

Figure V-27 : Corrélations microstructure-propriétés d'usage des matériaux élaborés à partir de KO-%MP à 1000 °C, 1 h 139

Figure V-28 : Résistance en compression diamétrale et la porosité ouverte du mélange BIP-MP cuisson 1000 et 1200 °C (palier 1 h) 141

Figure V-29 : Evolution de la résistance en compression des squelettes solides des mélanges BIP-MP élaborés 141

Figure V-30 : Images MEB des mélanges BIP-MP 142

Figure V-31 : Résistance en compression diamétrale et la porosité ouverte du mélange NZ2-MP cuisson 1100 °C (palier 1 h et 2 h) 143

Figure V-32 : Evolution de la conductivité et de la résistance en compression 143

Figure V-33 : Images MEB des mélanges NZ2-MP 144

Table des tableaux

Tableau I-1 : Caractéristiques de quelques céramiques traditionnelles..... 7

Tableau I-2 : Principales céramiques traditionnelles aluminosilicates 10

Tableau I-3 : Classification des phyllosilicates..... 19

Tableau I-4 : Estimation de la plasticité des argiles..... 22

Tableau I-5 : Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux..... 22

Tableau I-6 : Valeurs de K et n pour divers modèles de frittage 32

Tableau I-7 : Caractéristiques des briques d'argiles cuites obtenues par ajout de quelques déchets organiques..... 35

Tableau III-1 : Compositions chimiques (% en masse) des argiles …..... 67

Tableau III-2 : Composition approximative (en % massique) des phases minérales 73

Tableau III-3 : Teneur en eau, perte au feu, masse volumique et surface spécifique BET des échantillons étudiés 74

Tableau III-4 : Répartition des différentes classes granulométriques 76

Tableau IV-1 : Evolution des valeurs de n en fonction de la température..... 88

Tableau IV-2 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la vitesse..... 90

Tableau IV-3 : Evolution des valeurs de n en fonction de la température..... 92

Tableau IV-4 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la vitesse..... 94

Tableau V-1 : Résultats de l'ICP, perte au feu et masse volumique de MP..... 118

Tableau V-2 : Composition chimique du kaolin BIP..... 120

Tableau V-3 : Evolution des valeurs de n en fonction de la température pour..... 127

Tableau V-4: Tableau récapitulatif des énergies d'activation pour NZ1-5%MP et KO-3%MP..... 130

Tableau V-5 : Comparaison des valeurs de résistance à la compression diamétrale et de la conductivité thermique des matériaux élaborés sans et avec ajout de 3 et 5 %MP 140

Introduction Générale

L'argile est un matériau naturel qui a été utilisé par l'homme depuis très longtemps, notamment dans l'antiquité pour la poterie. Son intérêt est considérable dans divers domaines en raison de son abondance dans tous les continents [1]. De nos jours, les domaines d'applications sont variés, entre autres, les céramiques, l'industrie pharmaceutique, l'industrie du pétrole, l'industrie des réfractaires [2]. Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matières premières les plus intéressantes, en raison de leur faible coût et de leur abondance naturelle sur tous les continents.

Malgré de nombreuses recherches effectuées sur les argiles, les applications scientifiques et technologiques de ces matières premières dépendent pour la plupart non seulement de la structure et des propriétés spécifiques de l'espèce argileuse considérée mais aussi et souvent de sa pureté minéralogique. En effet, les minéraux ou impuretés associées aux argiles sont susceptibles de modifier de manière significative certaines de leurs propriétés. Par ailleurs, pour un même type d'argile, les impuretés varient d'une région à l'autre ; il s'ensuit que les traitements que devra subir la matière argileuse pour la même application varieront en conséquence.

La République Centrafricaine (RCA) regorge de plus de 470 substances minérales parmi lesquelles les argiles qui peuvent être utilisées dans les domaines susmentionnés [3]. Ces argiles sont susceptibles d'être exploitées et valorisées à l'état naturel, ou elles peuvent être améliorées pour des utilisations variées. En effet, certains sites de matières premières, exploités majoritairement de façon artisanale par la population locale, n'ont fait à ce jour l'objet d'aucune étude scientifique de caractérisations physico-chimique et technologique appropriées afin d'optimiser les propriétés d'usage des produits finis. Les produits de terre cuite commercialisés sur les marchés centrafricains sont essentiellement des briques pleines (de qualité variable) provenant en majorité des briqueteries artisanales qui ont recours aux fours de campagne alimentés au bois de chauffe. Les artisans ou des entreprises locales qui exploitent ces gisements argileux sont tous confrontés à des difficultés dues essentiellement à l'insuffisance d'informations relatives aux caractéristiques des

argiles prélevées dans les sites. C'est pour cette raison qu'une étude des caractéristiques technologique et physicochimique ainsi que du comportement à la cuisson de ces argiles s'avère nécessaire afin de faciliter leur utilisation.

Par ailleurs, la gestion et l'élimination des déchets solides (verts, ménagers) sont des problèmes répandus et récurrents dans les zones urbaines et rurales de nombreux pays développés ou en voie de développement. Les solutions de gestion doivent être financièrement viables, techniquement réalisables, légalement acceptables et respectueuses de l'environnement. Dans les pays en voie de développement, les technologies les plus couramment utilisées pour le traitement et la valorisation des déchets organiques sont le compostage et la gestion anaérobie [4, 5]. Les déchets solides organiques sont constitués de matériaux riches en protéines et minéraux qui pourraient être utilisés dans d'autres processus comme substrats ou matières premières [6]. C'est dans ce contexte que de nombreux travaux de recherche sont aujourd'hui orientés sur l'étude de l'influence de l'incorporation des déchets agricoles, industriels ou urbains dans la matrice céramique, plus particulièrement dans l'industrie de la terre cuite. Plusieurs types de déchets agricoles ont fait l'objet d'étude de valorisation dans la fabrication des matériaux de construction [7, 8]. La RCA, pays à vocation agricole, se confronte aujourd'hui à de nombreux problèmes de pollution de l'environnement en raison de l'expansion de la quantité de déchets biodégradables issus des produits agricoles. La gestion de ces risques ou même de la pollution présente des coûts élevés, ce qui constitue un frein supplémentaire pour l'amélioration du quotidien de la population locale. Une solution très pratique pour réduire les déchets consiste à les recycler. Le recyclage de ces déchets s'avère efficace pour lutter contre la pollution et aiderait à économiser des matières premières et de l'énergie.

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux déchets de plantain, une plante alimentaire très cultivée et consommée en RCA et aussi dans les zones tropicales. Les peaux de plantain (musa paradisiaca) souvent jetées, ont été utilisées autrefois pour la fabrication artisanale du sel traditionnel. Ces pratiques ont peu à peu été délaissées au profit du sel conventionnel. Dans une perspective d'accroissement de la production agricole et du plantain en particulier, les déchets issus de la transformation constitueraient une source de pollution de l'environnement. La valorisation des déchets est un excellent choix pour ce type de matière. Elle permettrait de réaliser un nouveau matériau ou un nouveau produit présentant des performances

égales ou supérieures à celles de produits classiques équivalents. La valorisation des ressources naturelles (argiles et déchets agricoles) locales en vue de la production des matériaux de bonne qualité trouve donc tout son intérêt et constitue un des atouts importants du processus de développement durable.

C'est ainsi que, dans une perspective de développement durable, les travaux rapportés dans cette thèse ont pour objectif la caractérisation et la valorisation de ces matières premières argileuses dans le domaine de la céramique d'une part, et l'étude de l'influence de l'incorporation de ce déchet agricole local sur la microstructure et les propriétés d'usage des matériaux élaborés à base des argiles étudiées d'autre part. Cette étude a aussi l'avantage de contribuer à la promotion des matériaux locaux tout en améliorant la qualité des produits issus de la transformation de ceux-ci, ce qui concourt à inciter la création de Petites et Moyennes Entreprises (PME) dans la filière argile en RCA.

Le présent mémoire de thèse comporte cinq chapitres qui permettent d'aborder l'état de l'art sur ce type de matériaux argileux, les méthodes expérimentales et les propriétés des matières premières de départ ainsi que celles des produits obtenus après traitement thermique en présence ou non de déchet de peaux de plantain. Plus précisément : le premier chapitre de cette thèse, est une synthèse bibliographique portant sur les produits céramiques, les argiles et la valorisation de la biomasse pour la fabrication des produits de terre cuite. Le deuxième chapitre présente les matières premières utilisées et les techniques expérimentales qui ont permis de caractériser les différents échantillons élaborés. Par la suite, les chapitres trois et quatre sont consacrés à la présentation et à la discussion des résultats de caractérisations physico-chimique et technologique, et du comportement en température des argiles étudiées respectivement. Le cinquième et dernier chapitre est dédié à l'étude de l'incorporation de la poudre des peaux de plantain (déchet agricole) dans la matrice céramique et l'optimisation des propriétés d'usage des matériaux

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter une vue générale sur les connaissances scientifiques et technologiques relatives aux thèmes abordés dans le cadre de cette thèse de doctorat. Nous présenterons dans un premier temps, les céramiques : les processus de fabrication, les matières premières utilisées pour leur mise en œuvre et leurs différentes classes. Dans un second temps, nous rappellerons quelques généralités sur les matières premières argileuses, leurs secteurs d'utilisation et les différentes transformations physicochimiques au cours du frittage. Nous terminerons par une illustration relative à l'utilisation des déchets agricoles dans le secteur de la céramique traditionnelle.

I.1. Les matériaux céramiques

I.1.1. Définition et propriétés des céramiques

Céramique vient du grec « *keramikos* » qui signifie terre cuite ou terre à poterie [9]. Depuis des millénaires, les potiers ont choisi des matières premières argileuses qui ont la propriété de donner, lorsqu'elles sont mélangées avec l'eau, une pâte plastique qui se modèle aisément et qui devient dure, solide et inaltérable après cuisson. Le Larousse définit le travail de la céramique comme étant « l'*Art de fabriquer les poteries, fondé sur la propriété des argiles de donner avec l'eau une pâte plastique, facile à façonner, devenant dure, solide et inaltérable après cuisson* » [2, 9, 10]. Ainsi le terme « *céramique* », après avoir signifié les poteries, s'est étendu à toute une gamme de produits, les céramiques traditionnelles, telles que les porcelaines, les briques, les tuiles et tous les produits constitués essentiellement de silicates.

De ce fait, les céramiques sont définies aujourd'hui comme étant des matériaux solides inorganiques, non métalliques produits par un traitement thermique [11]. Les céramiques silicatées sont élaborées essentiellement à partir d'aluminosilicates naturels plus ou moins complexes que sont les argiles et qui présentent cette particularité, après mélange avec de l'eau, de devenir une pâte plastique permettant une mise en forme facile d'objets. Puis, progressivement, ont été inclus des matériaux non silicatés comme les oxydes, les carbures, les nitrures, les borures… appelés

céramiques techniques. Ainsi le terme « *céramique* » ne se limitait plus au cas particulier des produits à base de silicates. Les céramiques ont en général une structure cristalline, parfois associée à une phase amorphe. Lorsque le tesson céramique est majoritairement amorphe (avec une partie cristalline), on parle de vitrocéramique ; lorsque la totalité du tesson céramique est amorphe, on parle de verre.

Les propriétés spécifiques des pièces céramiques dépendent en grande partie des propriétés des matières premières utilisées pour les concevoir. Par conséquent, une maîtrise complète des matières est essentielle en termes de réactivité, stabilité, pureté chimique, distribution granulométrique, …

Les principales propriétés physiques, thermiques et chimiques des céramiques sont dominées par la nature des liaisons interatomiques et leur structure cristalline. Les liaisons interatomiques des céramiques sont essentiellement des liaisons fortes, iono-covalentes. Dans certains matériaux (silicates, graphite), il existe cependant des liaisons faibles de type van der Waals. Les céramiques présentent généralement une très grande inertie chimique et résistent bien aux attaques de substances agressives, à l'oxydation et aux agressions climatiques [12].

Toutefois, une autre caractéristique, leur microstructure, joue également un rôle très important sur les propriétés des céramiques, en particulier les propriétés mécaniques. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les céramiques sont caractérisées par l'absence de plasticité (elles ont un comportement fragile), une dureté et une rigidité élevées, une faible résistance à la traction et une bonne résistance à la compression [11].

I.1.2. Classification des produits céramiques

Les matériaux céramiques peuvent être divisés en deux grands groupes: la céramique traditionnelle et céramiques techniques ou avancées [10, 13, 14, 15].

I.1.2.1. Céramiques traditionnelles

Les matériaux céramiques traditionnels sont fabriqués avec des matières premières naturelles des dépôts tels que des matériaux argileux [16]. Ils se distinguent des autres céramiques par le fait qu'elles sont obtenues à partir d'une ou plusieurs matières premières naturelles dont l'un des constituants au moins est une argile riche en

phyllosilicates. Elles sont utilisées en tant que produits pour le bâtiment (sanitaires, carreaux de sol et de mur, briques, tuiles…) et articles domestiques (vaisselle, objets décoratifs, poterie). Soumis à la concurrence des autres matériaux, à l'augmentation du coût de l'énergie et à l'évolution des contraintes environnementales, ce secteur industriel est en pleine reforme et les progrès concernent autant les technologies de fabrication (mélanges de matières premières, procédés de mise en forme, séchage, cuisson…). Quelques exemples des céramiques traditionnelles sont illustrés sur la figure I-1.



Figure I-1: Exemples de céramiques traditionnelles : (**a**) mur construit en brique de terre cuite, (**b**) Les poteries, (**c**) quelques modèles de tuiles, (**d**) le grès, **(e)** les porcelaines et **(f)** maison construite en briques de terre cuite et le toit en tuiles. (Serewane, 2020)

L'intérêt accordé principalement aux matériaux de terre cuite dans le bâtiment est une évidence. Employés dans toutes les parties de la construction (murs, sols, toiture, etc.), on les retrouve sous différentes formes : briques, tuiles, bardages, carreaux, etc. Les briques et les tuiles sont les éléments de construction en terre cuite les plus répandus. Présents dans les bâtiments depuis plusieurs millénaires, ces matériaux restent encore couramment utilisés partout dans le monde. La connaissance des caractéristiques des produits de terre cuite permet à ceux-ci d'être employés dans toutes les parties de la construction avec efficacité. Le tableau I-1 présente quelques caractéristiques des céramiques traditionnelles.

Tableau I-1 : Caractéristiques de quelques céramiques traditionnelles [17]

Type de céramique	Terres cuites	Faïences	Grès	Porcelaines
Masse volumique (mg/m^3)	2,1 à 2,4	2,1 à 2,4	2,1 à 2,5	2,3 à 2,5
Porosité (%)	15 à 30	10 à 15	0,5 à 3	0 à 2
Conductivité thermique (W/m.K)	0,6 à 1	-	-	1 à 3
Coefficient de dilatation thermique linéaire (10^{-6}/K)	5 à 8	5,4 à 8,8	5 à 8	3 à 5
Module de Young (GPa)	50 à 80	-	-	70
Résistance à la compression simple σ (MPa)	30 à 60	-	-	35
Résistance à la compression diamétrale (MPa) = σ/10	3 à 6	-	-	-
Module de rupture (MPa)	5 à 40	30 à 60	20 à 110	45 à 120
Ténacité (MPa.m$^{1/2}$)	0,4 à 1	-	-	1,0

I.1.2.2. Céramiques techniques

Les céramiques techniques ou avancées, sont fabriquées avec des matières premières artificielles qui ont subi un important traitement chimique pour atteindre une grande pureté et une amélioration de leurs caractéristiques physiques. Par conséquent, elles sont fabriquées avec des méthodes plus avancées. Parmi elles se trouvent des carbures, des nitrures, des borures, des oxydes purs et une grande variété de céramiques magnétiques, ferroélectriques, piézoélectriques et applications supraconductrices, entre autres. Ces céramiques possèdent d'excellentes propriétés mécaniques dans des conditions extrêmes de tension et de résistance élevée aux attaques des produits chimiques [10, 15, 18].

Les différentes céramiques techniques :

- **Oxydes**
- Réfractaires et abrasifs : Al_2O_3, ZrO_2, MgO
- Céramique pour l'électronique : ferrite (MFe_2O_4)
- Céramiques pour le nucléaire : UO_2, PuO_2, ThO_2
- Céramiques pour l'optique : verres non silicatés, $LiNbO_3$, PbZT
- Membranes : zéolithes biocéramiques : Al_2O_3
- **Nitrures et oxynitrures :** Céramiques réfractaires : N_4Si_3 et les SIALON
- **Carbures** : abrasifs SiC, TiC, B_4C
- **Borures** : réfractaires TiB_2, ZrB_2

Les images de la figure I-2 présentent quelques types de céramiques techniques.



Figure I-2 : quelques exemples de céramiques techniques (https://www.sceram.com/materiaux/)

Parmi ces deux grands groupes de céramiques, nous pouvons souligner les faits marquants des céramiques traditionnelles à priori celles à base des phyllosilicates.

I.1.3. Cas des céramiques à base des phyllosilicates

I.1.3.1. Généralités

Les céramiques traditionnelles recouvrent les céramiques dites aluminosilicates et les céramiques réfractaires.

- **Les céramiques aluminosilicates**

Elles sont produites essentiellement à partir d'argiles ou, dans le cas des céramiques les plus nobles, du kaolin, matière principale constituant les argiles. Ces matières premières minérales comportent de l'aluminium et du silicium comme éléments principaux, ce qui justifie cette appellation de céramiques aluminosilicates [19]. La première étape d'élaboration des céramiques traditionnelles consiste à réaliser un mélange d'eau et de matières minérales de rhéologie adaptée au procédé de mise en forme. Une ébauche de la pièce est obtenue par coulage, moulage, calandrage, extrusion, injection, pressage… Si nécessaire, l'essentiel de l'eau contenue dans la pièce mise en forme est éliminé au cours d'un traitement de séchage. La pièce est ensuite cuite dans des conditions de température et d'atmosphère dépendant des matières premières utilisées et des caractéristiques recherchées pour le produit.

Bien que les céramiques à base des phyllosilicates soient multiples, leur processus de fabrication est similaire. Schématiquement, l'élaboration des céramiques traditionnelles est résumée sur la figure I-3 [9, 20].

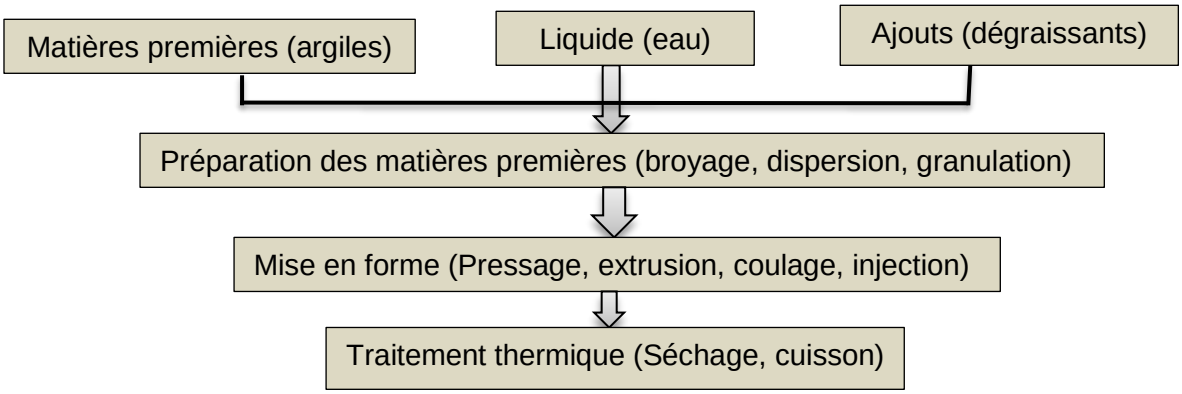


Figure I-3 : Schéma simplifié de processus d'élaboration des céramiques

Le tableau I-2 suivant présente les principales catégories des céramiques aluminosilicates avec leur température de cuisson.

Tableau I-2 : Principales céramiques traditionnelles aluminosilicates [20, 21]

Type	Température de cuisson (°C)	Caractéristiques générales	Exemples d'utilisation
Terres cuites	900-1000	Porosité : 15-30 % ; émaillées ou non	Briques, tuiles, conduits de fumée, tuyaux de drainage, revêtements de sols et de murs et poteries
Faïences	950-1200	Porosité : 10-15 % ; surface émaillée ; opaques	Equipements sanitaires, vaisselle et carreaux
Grès	1100-1300	Porosité : 0,5-3 % ; surface vitrifiée	Carreaux de sols, tuyaux, appareils de chimie et équipements sanitaires
Porcelaines	1100-1400	Porosité : 0-2 % ; surface vitrifiée ou non ; translucides	Vaisselle, appareils de chimie et isolateurs électriques

- **Les céramiques réfractaires**

Les réfractaires sont utilisés dans les « *industries du feu* », notamment dans tous les revêtements intérieurs des fours industriels. Ils sont présents au cœur chaud de la majorité des processus de transformation de la matière, de production de l'énergie ou de confinement de la chaleur impliquant des températures allant de 600 °C à plus de 2000 °C [22].

Il existe plusieurs grandes familles de réfractaires [9, 22, 23] :

- Les réfractaires électrofondus. La fusion des matières premières permet de produire, après solidification, des blocs ou pièces réfractaires électrofondus ;
- les réfractaires sont obtenus par agglomération de particules. Dans ce cas, la cohésion des particules s'obtient par frittage ou par réaction chimique. On distingue :
  - les céramiques réfractaires, frittées par cuisson à haute température avant une éventuelle étape de finition,

- les réfractaires de carbone ou les composites oxydes-carbone à liants carbonés. La cohésion se fait par polymérisation des résines ou par polycondensation et réticulation dans le cas des brais et des goudrons,
- les réfractaires à liaison chimique minérale. Les liaisons minérales agissent à froid par formation de gels, puis à moyenne température par réaction chimique avec les particules fines du produit,
- les réfractaires à liaison hydraulique. La liaison assurée par l'hydratation d'un ciment réfractaire alumineux est mise en œuvre dans les bétons réfractaires.

I.1.3.2. Matières premières

La fabrication des céramiques traditionnelles fait appel à des matières premières naturelles, généralement constituées de plusieurs minéraux susceptibles d'avoir une influence aussi bien sur le comportement du mélange pendant la mise en forme, le séchage et la cuisson que sur les caractéristiques des produits finis. Ainsi, sont vendus sous le nom de kaolin des produits riches en kaolinite (entre 75 à 97 % en masse) pouvant contenir, à des taux très variables, du quartz, de l'illite, de la muscovite, du microcline, de l'anatase et bien d'autres minéraux [9].

Les matières premières ont pour point commun d'acquérir, par mélange avec de l'eau, des propriétés de plasticité permettant la mise en forme d'objets par déformation puis, après séchage, de donner à ces objets une certaine cohésion leur permettant d'être manipulés et travaillés [24]. Ces matières premières sont dites plastiques. On leur ajoute aussi des matières premières non plastiques dites matières dégraissantes qui ont pour effet d'en diminuer la plasticité, de les rendre moins onctueuses au toucher et de faciliter le séchage en diminuant le retrait [10, 16].

- **Les matières plastiques**

La matière première de base des céramiques traditionnelles est l'argile. Riche en phyllosilicates (aluminosilicates hydratés de structure lamellaire) et susceptible de former une suspension colloïdale dans l'eau. Parmi les phyllosilicates présents dans les argiles, on peut distinguer les silicates d'alumine, tels la kaolinite et l'halloysite, des produits contenant dans leur réseau cristallin des alcalins ou des alcalino-terreux, tels les micas (muscovite et illite) et les smectites. Mélangée à une certaine quantité d'eau, la poudre d'argile forme une pâte plastique, malléable et cohésive. Cette plasticité est

due à la forme en plaquette des grains de phyllosilicates et à leur forte affinité pour l'eau liquide.

Les argiles les plus utilisées dans la fabrication des produits céramiques sont généralement regroupées en quatre types qui sont [20, 25] :

- les argiles grésantes (exemple kaolino-illitiques) ;
- les argiles pour produits blancs (avec teneur en Fe_2O_3 inférieure à 1%) ;
- les argiles réfractaires (Al_2O_3 supérieure à 35%) ;

les argiles pour terre cuite (briques, tuiles, faïences) : TiO_2 + Fe_2O_3 supérieure à 3 %

- **Les dégraissants**

Bien que facile à mettre en forme, une pâte constituée uniquement d'argile serait trop déformable pour permettre la manipulation sans dommage de la préforme. De plus, le séchage et la cuisson d'une telle préforme s'accompagnerait d'une importante contraction (retrait) qui rendrait diffcile la maîtrise de la forme et des dimensions de la pièce finale. Pour limiter ces effets indésirables, des produits non plastiques et à même de former un squelette rigide interconnecté doivent être présents dans le mélange minéral initial. Ces constituants, appelés dégraissants, se présentent sous la forme de grains relativement gros (> 10 μm). Les dégraissants les plus communément employés sont le sable, le calcaire, les feldspaths, des chamottes et des rebuts de céramiques broyés [9, 24].

- **Les fondants**

Le frittage des mélanges minéraux riches en silicates, tels ceux utilisés pour fabriquer les céramiques traditionnelles fait intervenir l'écoulement d'un flux visqueux riche en silice. Pour que celui-ci ait une influence significative sur l'évolution de la microstructure (consolidation et densification). Afin d'abaisser la température de frittage, il est d'usage d'introduire dans les mélanges initiaux des minéraux, appelés fondants, qui sont à la fois formateurs de flux et pourvoyeurs d'éléments fluidifiants (alcalins, alcalino-terreux ou certains éléments de transition). Ces fondants peuvent être des phyllosilicates riches en alcalins (micas ou smectites) ou des minéraux non plastiques comme les feldspaths ou la craie. Ces derniers se comportent alors comme

des dégraissants pendant la mise en forme et comme des fondants pendant le frittage [9, 10, 13].

I.1.3.3. Préparation de la pâte

La préparation de la pâte a pour but d'éliminer les cailloux et les impuretés, doser les composants, homogénéiser et humidifier le mélange pour obtenir la bonne plasticité de la pâte. Les moyens simples consistent à piétiner ou à battre la terre. Aujourd'hui la matière première est obtenue par mélange des argiles, des fondants et des dégraissants dans un broyeur qui rend les grains plus fins [26].

I.1.3.4. Mise en forme

La mise en forme, appelée aussi façonnage, des céramiques traditionnelles peut se faire à partir d'une suspension (voie humide), d'une pâte plastique (voie semi-humide : par injection, par pressage ou par extrusion) ou de granulés (voie sèche) [13, 26]. La maîtrise des procédés de mise en forme revêt une importance considérable puisqu'ils agissent directement sur la microstructure de la pièce (taille et forme des pores, des grains, présence de défauts…) et donc sur ses propriétés finales.

I.1.3.5. Séchage

Dans les industries de la céramique traditionnelle, comme dans les unités de fabrication moderne adoptant les mêmes techniques d'élaboration, la préparation de la pâte nécessite la présence d'eau pour la rendre plus facile au façonnage. Cette eau est à éliminer une fois que le produit a pris forme. Le séchage a pour but d'éliminer lentement l'eau de façonnage et éventuellement l'eau contenue dans le matériau argileux de base sans déformer le produit et permettre sa manutention et son empilement avant de procéder à la cuisson, car sous l'effet d'un échauffement rapide, cette eau se transformerait en vapeur et ferait exploser les pièces [26–28]. La phase de séchage est réalisée à basse température et selon la morphologie du produit, les matières premières utilisées, la granulométrie…, le séchage peut durer plusieurs heures ou plusieurs jours [29]. Cette phase est délicate car le départ de l'eau provoque un retrait de la pièce et si ce retrait n'est pas réalisé de façon homogène, ou si le séchage n'est pas complet, la pièce risque d'être déformée ou cassée pendant le processus de cuisson [30].

I.1.3.6. Cuisson

C'est l'étape au cours de laquelle l'assemblage fragile des grains céramiques, faiblement retenus entre eux après la mise en forme, se consolide sous l'effet de la chaleur par suite de transferts internes de matière, avec création de « *ponts* » entre les grains. Ce phénomène physique, appelé « *frittage* », est complexe et il a fait l'objet de nombreux travaux théoriques destinés à comprendre les mécanismes réactionnels et à améliorer les procédés empiriques utilisés dans l'industrie [9, 11, 26]. En fabrication de produits de terres cuites comme dans tout autre processus d'élaboration de produits céramiques, la cuisson doit être considérée comme une phase fondamentale puisqu'elle confère aux produits finis leurs caractéristiques définitives et leur bonne aptitude à l'emploi. La cuisson donne lieu à des transformations des matières premières utilisées, et si ces transformations sont incomplètes, la composition physico-chimique finale peut varier notablement. La cuisson des céramiques traditionnelles est généralement effectuée en atmosphère oxydante (excès d'air).

- **Les paramètres de cuisson**

Les caractéristiques des céramiques traditionnelles sont très dépendantes des conditions de cuisson [9, 31].

- La température maximale atteinte (qui agit à la fois sur la viscosité du flux et sur la nature des phases cristallisées formées) est un paramètre déterminant. Cette température, dite de cuisson, dépend du mélange initial utilisé et des propriétés recherchées. Ainsi, les poteries poreuses obtenues à partir d'argiles très fondantes peuvent être cuites à 850 °C environ, alors qu'il faut dépasser 1450 °C pour obtenir certaines porcelaines alumineuses.
- La vitesse de montée en température est aussi un paramètre important du cycle de cuisson. A l'exemple d'un kaolin, l'accélération de la vitesse de chauffe peut permettre de limiter la dissolution des grains de quartz dans le flux et la formation des phases cristallisées. Le flux est alors moins concentré en silice et donc plus fluide. Cette aptitude permet d'abaisser significativement la température de cuisson des carreaux de grès et de faïence obtenus par le procédé dit de frittage rapide, qui utilise des vitesses de chauffe à haute température pouvant atteindre plusieurs dizaines de °C/min.

I.2. Les argiles

I.2.1. Définition

Les argiles constituent la partie altérée des roches qui affleurent à la surface de l'écorce terrestre. Elles ont été utilisées très tôt dans l'histoire de l'humanité [32–35]. L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux chercheurs dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature. Cette matière première possède des propriétés plastiques particulières : facilement modelable, elle peut être figée de façon irréversible, ce qui a permis les premières applications domestiques (vases, plats, etc.) et culturelles (statuettes, supports d'écriture...). Depuis lors, les applications industrielles et domestiques n'ont cessé de se développer. Les argiles se trouvent aujourd'hui comme matières premières de base pour la fabrication de nombreux produits.

Par définition, les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés [16, 34]. Elles sont organisées en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface [36].

Dans notre contexte, le terme « *argile* » est défini comme : matériau naturel qui est composé essentiellement de minéraux finement divisés, plastique après hydratation avec une quantité d'eau appropriée, et qui durcit au séchage ou à la cuisson [37].

I.2.2. Minéraux argileux

I.2.2.1. Définition

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates (silicates en feuillets) de très petite taille (2 µm) [38], nanométrique à micrométrique, sont invisibles à l'œil nu et à la loupe [1], [33, 34, 39, 40]. Ils ne peuvent être observés que par diffraction des rayons X, microscopie électronique, microanalyse chimique, spectrométrie infrarouge ou par d'autres méthodes plus spécifiques. Ils sont constitués à partir d'un empilement de feuillets tétraédriques et octaédriques entrecoupé par un espace appelé espace interfoliaire.

I.2.2.2. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux appartiennent au groupe des phyllosilicates. Leur structure est caractérisée par la superposition de couches tétraédriques et de couches octaédriques. La distribution de ces couches et leur composition chimique peuvent générer des charges électriques dans les feuillets ; celles-ci sont alors neutralisées par des cations localisés dans l'espace interfoliaire [33, 34].

La couche tétraédrique « T » (figure I-4.a) des phyllosilicates est constituée de tétraèdres comportant quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central. Ce cation est principalement Si^{4+} (unité tétraédrique $(SiO_4)^{4-}$), fréquemment Al^{3+} (unité tétraédrique $(AlO_4)^{5-}$), et plus rarement Fe^{3+} (unité tétraédrique $(FeO_4)^{5-}$). Les tétraèdres sont liés entre eux par la mise en commun de trois sommets, les oxygènes basaux, le quatrième restant libre est appelé oxygène apical. Les oxygènes basaux forment un réseau à deux dimensions présentant une symétrie hexagonale et des cavités hexagonales. Les oxygènes apicaux des phyllosilicates pointent généralement du même côté du plan défini par les oxygènes basaux [1, 33, 41].

La couche octaédrique « O » (figure I-4.b) est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets sont soit des oxygènes soit des hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent (Al^{3+}, Fe^{3+}) ou bivalent (Fe^{2+}, Mg^{2+}) en coordinence 6. Les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes (2 sommets). Lorsque les sites sont occupés par des cations bivalents (ex. Mg^{2+}) chaque anion est lié à trois cations (3 octaèdres voisins) ; la couche est dite trioctaédrique. Si les cations sont trivalents (exemple. Al^{3+}), deux octaèdres sur trois sont occupés et le troisième site est vacant. Chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins ; la couche est dite dioctaédrique. La couche octaédrique possède une symétrie hexagonale [1, 40, 42].

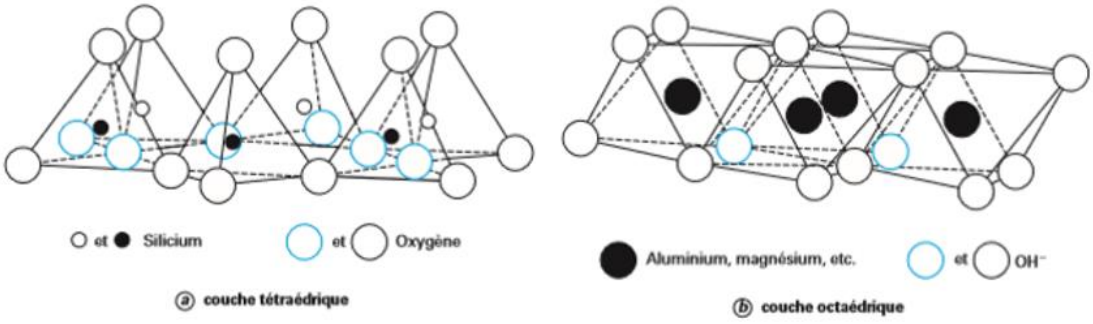


Figure I-4 : Représentation des couches tétraédriques et octaédriques des argiles [43]

I.2.2.3. Classification

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet [20], [23], [40], [41]. On distingue ainsi quatre (04) groupes :

- **Minéraux 1:1**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (figure I-5.a). Il est qualifié de T:O. La distance basale de ces minéraux est comprise entre 7,1 et 7,4 Å.

Parmi les minéraux 1:1, on retrouve le groupe des kaolinite-serpentine qui d'après la morphologie, l'état d'hydratation et le degré de cristallinité comprennent plusieurs minéraux dont la kaolinite ($Si_2Al_2O_5(OH)_4$) et ses deux polytypes (dickite et nacrite) et l'halloysite. La kaolinite, est le minéral argileux fondamental des argiles.

- **Minéraux 2:1**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (figure I-5.b). Il est qualifié de T:O:T. Son épaisseur est d'environ 10 Å. On distingue deux grandes familles pour les minéraux 2 :1 à savoir les illites, de formule générale $K(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$ et les smectites ($(Ca,Na)_{0,3}(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$). Pour les illites, l'aluminium de la couche octaédrique est partiellement substitué par les ions Mg^{2+} ou Fe^{2+}. Le déficit, souvent important, de charge crée par cette substitution est compensé par les ions K^+. La présence du potassium, cation anhydre, dans l'espace interfoliaire assure une rigidité de la liaison entre les feuillets ce qui empêche le gonflement de ces minéraux en présence de l'eau. Ces ions potassium sont difficilement échangeables ce qui est à l'origine d'une faible capacité d'échange cationique (C.E.C). Les smectites par contre sont caractérisés par une C.E.C très élevée due à des substitutions isomorphiques. Cette charge négative est compensée par des cations qui vont se placer dans l'espace interfoliaire. L'attraction électrostatique entre les feuillets est faible, ce qui permet à ce type d'argile d'incorporer les molécules d'eau dans leur espace interfoliaire. Les smectites sont donc des argiles gonflantes. le minéral le plus connu de cette famille est la montmorillonite [35, 36, 44].

- **Minéraux 2:1:1**

Ils sont constitués par une couche d'octaèdres encadrée par deux couches de tétraèdres et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres brucitique (figure I-5.c). Leur équidistance basale est de 14 Å. Ils sont représentés par T-O-T-O. A ce type correspond le groupe des chlorites.

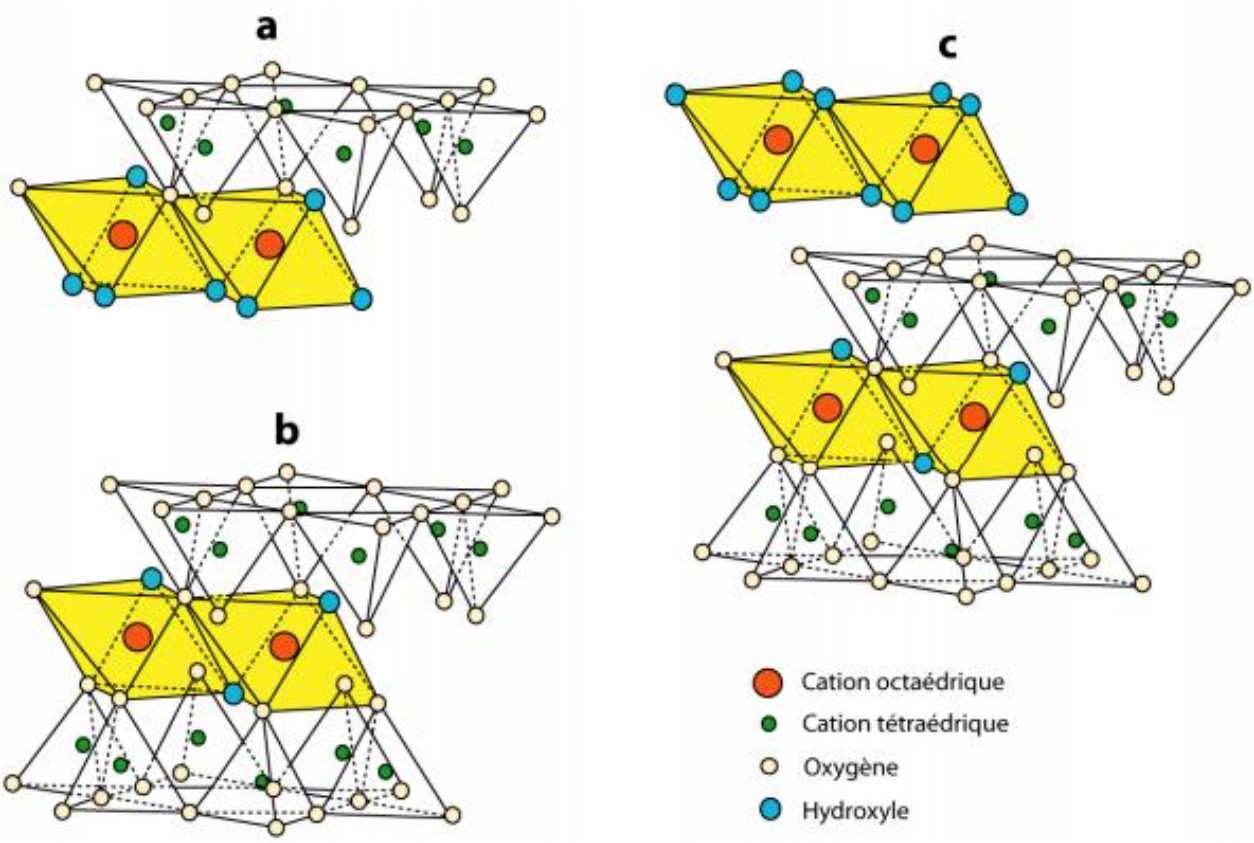


Figure I-5 : Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. Feuillet de type 1:1 (a), feuillet de type 2:1 (b) et feuillet de type 2:1:1 (c)

Le tableau I-3 présente la classification des phyllosilicates.

Tableau I-3 : Classification des phyllosilicates [36]

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1 :1	Kaolinite	Kaolinite	Dickite Nacrite Kaolinite Métahalloysite Halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $4H_2O$
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
2 :1	Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		Talc	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Smectites	Smectites dioctaédriques	Montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
		Smectites trioctaédriques	Saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
	Vermiculites	Vermiculites dioctaédriques	Vermiculite dioctaédrique	$(Al,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Vermiculites trioctaédriques	Vermiculite	$(Mg,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	Micas	Micas dioctaédriques	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		Micas trioctaédriques	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Micas vrais	Illites	Illite	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}$
2 :1 :1	Chlorites	Chlorites dioctaédriques	Sudoite	$Al_4Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$
		Chlorites trioctaédriques	Espèces différentes	$(Mg,Fe...)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

- **Minéraux fibreux**

La figure I-6 présente la structure des minéraux fibreux. Les minéraux argileux fibreux se distinguent des autres par leur structure en ″pseudo-feuillets ou en briques creuses″. Dans ces conditions, les feuillets T.O.T. sont discontinus dans une direction parallèle à l'allongement, déterminant ainsi des rubans dont la croissance est limitée à une dimension. A ce groupe appartiennent les sépiolites ($[Si_{12}O_{30}Mg_8(OH)_4(OH_2)_4,8H_2O]$) et les palygorskites ou Attapulgite ($[Si_8O_{20}Mg_5(OH)_2(OH_2)_4,4H_2O]$) , dont les structures ont des caractères communs avec celles des minéraux précédents [33, 34, 39, 45, 46].

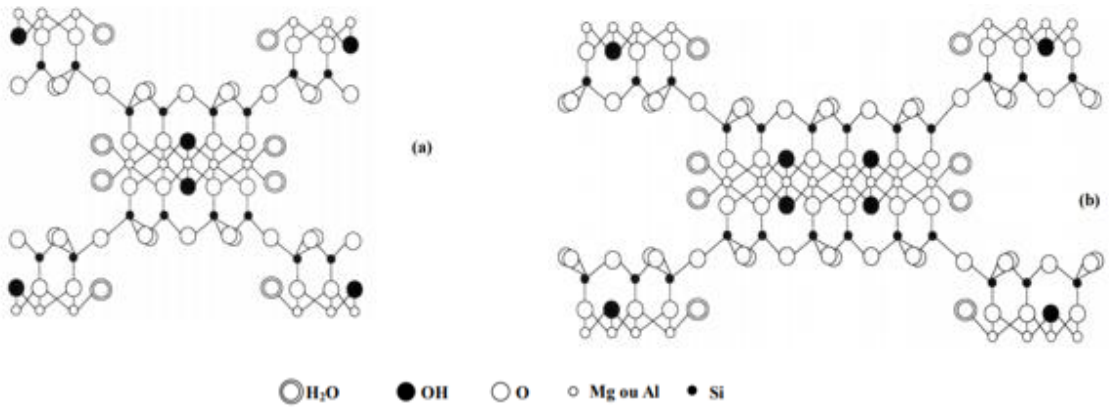


Figure I-6 : Structure des minéraux fibreux [47]: (a) Palygortskite ou attapulgite ; (b) Sépiolite

- **Minéraux interstratifiés**

Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement plus ou moins régulier de feuillets de natures différentes. Il existe deux grands types d'interstratifications :

- l'interstratification désordonnée (pour laquelle la nature d'un feuillet n'a pas d'influence sur le feuillet qui lui succède) ;
- l'interstratification ordonnée (pour laquelle la nature d'un feuillet influence la nature du feuillet qui lui succède).

La diffraction de rayons X est le seul moyen de mettre en évidence les minéraux interstratifiés. Les récents développements des logiciels de modélisation des diffractogrammes de rayons X ont révélé que les interstratifiés à trois composants (2:1/2:1/2:1:1) (exemple : Illite/Chlorite/Smectite) sont les plus répandus (Figure I-7).



Figure I-7 : Différentes possibilités d'interstratification [40]

- **Les minéraux associés**

Dans la nature, les minéraux argileux sont généralement associés à d'autres composés. La présence de ces minéraux associés joue un rôle non négligeable dans les propriétés physicochimiques des argiles et sont considérés parfois comme des impuretés. Il s'agit dans la plupart des cas du quartz, des matières organiques, des carbonates, des composés du fer qui se rencontrent essentiellement sous forme d'oxydes, d'oxyhydroxydes et/ou d'hydroxydes. Les composés du fer rencontrés majoritairement dans les argiles en région tropicale sont la goethite FeO(OH), l'hématite ($Fe_2O_{3\alpha}$), la maghémite ($Fe_2O_{3\gamma}$), la magnétite (Fe_3O_4). Lors du frittage des matériaux argileux, les différents composés du fer tendent à se transformer en hématite ou à se combiner partiellement avec les phases silico-alumineuses majoritaires. Ces composés annexes peuvent être cristallins ou amorphes [34, 39].

I.2.3. Propriétés physicochimiques des argiles

Différents minéraux argileux possèdent des propriétés à des degrés divers. Le composant minéral argileux est le principal facteur déterminant les propriétés d'une argile.

- **Plasticité**

En général, la plasticité causée par les principaux minéraux argileux diminuent dans l'ordre suivant: montmorillonite, illite et kaolinite [48]. Dans de nombreuses argiles, la plasticité et la force d'adhésion résultent principalement de la présence des minéraux de montmorillonite ou de certains membres du groupe illite, bien que ces constituants ne puissent constituer que des quantités mineures d'argile. La plasticité d'une argile exprime sa faculté à se déformer lorsqu'elle est mélangée à de l'eau. Elle dépend essentiellement du type et de la structure des minéraux argileux et de la granulométrie.

Suivant la valeur de leur indice de plasticité, les sols peuvent se classer comme suit (tableau I-4).

Tableau I-4 : Estimation de la plasticité des argiles [49]

IP	Degré de plasticité
0 – 5	Non plastique
5 – 10	Faiblement plastique
10 – 20	Moyennement Plastique
20 - 40	Plastique
> 40	Très plastique

- **Surface spécifique et capacité d'échange cationique**

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules [44] . La surface totale comprend la surface externe qui est comprise entre les particules argileuses et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. Les minéraux fibreux sont caractérisés par une grande surface spécifique. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe.

Dans les argiles (phyllosilicates) des substitutions de cations peuvent se faire par exemple des substitutions d'aluminium par du fer ou du magnésium dans les couches octaédriques, ou des substitutions de silicium dans les couches tétraédriques, surviennent dans ces minéraux au cours de leur formation. Cet échange de cations est appelé « Capacité d'Echange Cationique (C.E.C) ». La C.E.C est définie comme étant la concentration des sites superficiels disponibles aux cations. Elle est exprimée meq/100g.

Le tableau I-5 donne des valeurs de surface spécifique et la capacité d'échange cationique de quelques minéraux argileux.

Tableau I-5 : Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux [44]

Minéral	Surface interne (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface totale (m^2/g)	C.E.C (meq/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5 -15
Illite	20-55	80-120	100-175	10 - 40
Smectites	600-700	80	700-800	80 - 150
Vermiculite	700	40-70	760	100 - 150
Chlorites	-	100-175	100-175	10 - 40

I.2.4. Utilisation des argiles

Les minéraux argileux sont abondants dans le monde. Ils sont responsables des propriétés colloïdales des systèmes qui constituent le cycle sédimentaire. Car de leur haute accessibilité dans tous les continents, prix bas, composition chimique et propriétés de surface, des millions de tonnes sont utilisées depuis l'avènement de l'homme précoce dans une grande variété d'applications.

Les argiles présentent donc un intérêt technique considérable dans plusieurs domaines [50–52].

Les utilisations des argiles sont illustrées sur la figure I-8 de la page suivante.

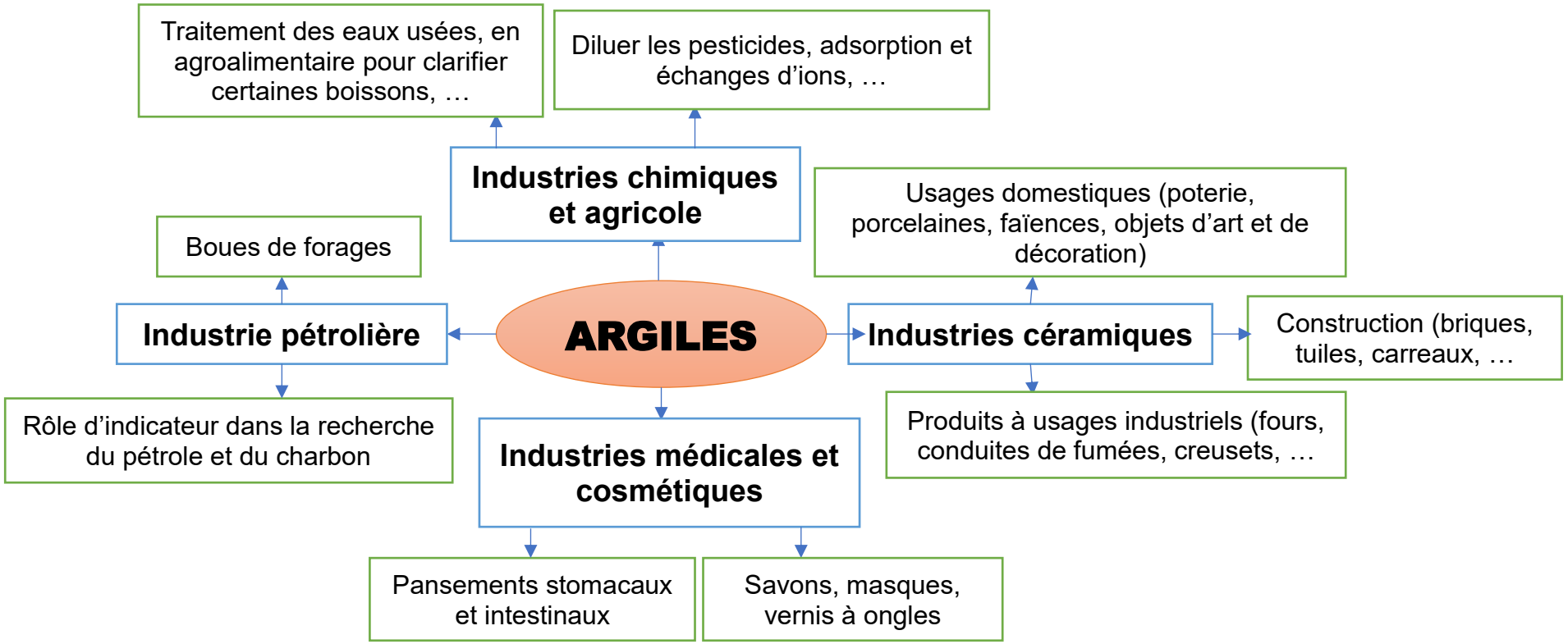


Figure I-8 : Quelques domaines d'utilisation des argiles

I.3. Le frittage

I.3.1. Définition et généralités

Le frittage peut être défini comme le phénomène qui permet de passer d'un compact de poudre à un produit dense sous l'effet d'un traitement thermique [28]. La conversion de la poudre en un solide dense a lieu par changement de la forme des grains de poudre, par le remplacement des interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide et par la disparition et/ou diminution de la porosité [28, 36, 53, 54, 55]. La figure I-9 illustre le frittage d'un produit dense.

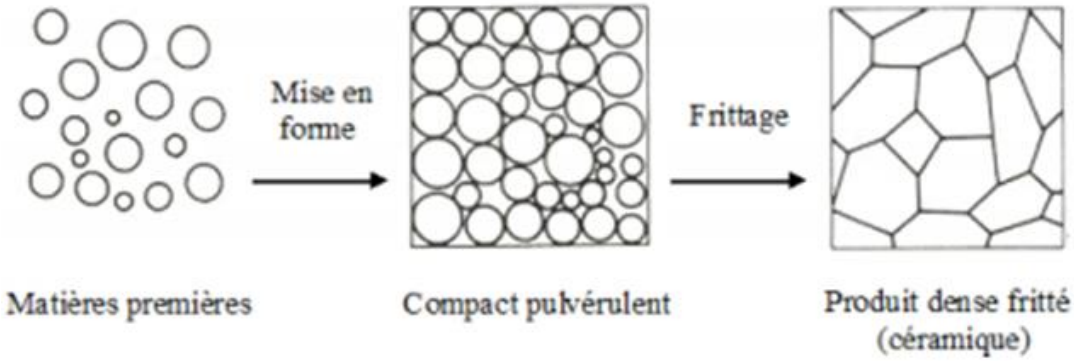


Figure I-9 : Illustration du frittage d'un produit dense [20]

I.3.2. Différents types de frittage

D'un point de vue physico-chimique, on distingue trois types de frittage :

- **le frittage en phase solide**, au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé ;

- **le frittage en phase liquide** pour lequel la quantité de liquide qui apparaît est juste suffisante pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et les amener ainsi au contact les uns des autres ;

- **le frittage par flux visqueux:** De nombreuses céramiques silicatées sont obtenues à partir d'un mélange de dégraissants (sable, chamottes,…), d'argile et de fondant. Les liquides formés pendant le traitement de ces mélanges sont généralement trop visqueux ($\eta > 10^5$ dPa.s) pour permettre au système d'atteindre l'équilibre [56]. La solution solide de type mullite, phase thermodynamiquement stable dans beaucoup de ces systèmes, se forme (entre 1000 et 1400 °C) et les grains de sable se dissolvent plus ou moins aisément selon leur taille. Le frittage de ces mélanges fait donc intervenir un flux visqueux dont la quantité et la viscosité dépendent, entre autres, de la température, du temps, de la morphologie et de la composition des matières premières utilisées [20, 28, 53, 54, 57].

  Si le matériau après frittage a la même composition minéralogique que la poudre initiale, on parle de frittage non réactif; c'est le cas le plus général.
  Dans certains cas particuliers, la poudre initiale peut être composée d'un mélange de deux (ou plusieurs) phases minéralogiques dont le traitement thermique permet de former une nouvelle phase minéralogique, et de densifier ce nouveau matériau. On parle alors de frittage réactif [58].

Le frittage regroupe quatre phénomènes différents qui se développent parallèlement au sein du matériau pendant la cuisson :

- la consolidation : développement de ponts qui soudent les particules entre elles ;
- la densification : réduction de la porosité et réarrangement des grains, donc contraction d'ensemble de la pièce ;
- le grossissement granulaire : grossissement des particules de grains ;
- les réactions physico-chimiques au sein du matériau au cours de la consolidation.

I.3.3. Transformations physico-chimiques des argiles au cours du frittage

I.3.3.1. Généralités

Au cours du chauffage tous les corps subissent un certain nombre de transformations, d'ordre physique et/ou chimique. Parmi les techniques utilisées pour décrire les transformations subies par les minéraux argileux sous l'action de la chaleur, nous

avons : l'Analyse Thermique Différentielle (ATD), Analyse Thermogravimétrique (ATG) et l'analyse dilatométrique. Le principe de l'ATD consiste à mesurer les températures et à évaluer les quantités de chaleur (moyennant un étalonnage approprié) qui accompagnent les modifications que subit le minéral étudié au cours du chauffage sous atmosphère contrôlée. En ce qui concerne l'ATG souvent couplée à l'ATD, permet de déterminer en fonction de la température, et sous atmosphère contrôlée, les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par l'ATD tandis que la densification lors du frittage peut être étudiée par l'analyse thermodilatométrique, ce qui permet de suivre les variations de dimensions de l'échantillon [15, 16, 34], cycle thermique, atmosphère et contrainte maîtrisés.

I.3.3.2. Transformations physico-chimiques pendant le frittage

A l'exception des produits céramiques obtenus à partir des substances non argileuses, les matières premières utilisées dans les pâtes céramiques sont généralement des mélanges complexes de minéraux argileux avec d'autres matières minérales comme le quartz, les feldspaths, les carbonates, les micas, le gypse, les oxydes divers et parfois des matières organiques. Ainsi, diverses modifications physico-chimiques et minéralogiques s'observent dans le cas du frittage d'une argile kaolinitique [34, 35, 45, 59, 60, 61, 62, 63, 64] :

- De la température ambiante à 200 °C, l'échauffement provoque l'élimination de l'eau résiduelle utilisée pour le façonnage ainsi que de l'eau physisorbée de certains minéraux argileux associés. L'échantillon subit une faible perte de masse suivant le type d'argile utilisée ;

- De 200 à 400 °C, se produit une dégradation de la matière organique suite à l'oxydation par l'air circulant dans les pores. Si le milieu n'est pas oxydant, des résidus carbonés se décomposent et du carbone persiste à l'intérieur de la céramique.

- Entre 400 et 800 °C, les minéraux argileux se transforment d'une manière irréversible : ils perdent leur eau de constitution et subissent une modification structurale profonde (modification de l'édifice cristallin). Pour la kaolinite, la structure ne parvient pas à s'établir définitivement, la température n'étant pas

assez élevée pour assurer une réorganisation complète. On affecte aux produits formés le nom de « métakaolin ou métakaolinite » qui associe sous forme non cristalline la silice et l'alumine (réaction chimique I-1). Cette déshydroxylation est associée à un pic endothermique sur la courbe d'ATD ;

$$Si_2Al_2O_5(OH)_4 \rightarrow Si_2Al_2O_7\ (métakaolinite) + 2H_2O\ (g) \qquad \text{I-1}$$

• la réorganisation structurale de la métakaolinite vers 980 - 1000 °C, liée à un pic exothermique est expliqué par l'apparition d'une phase de structure spinelle [57, 58] (réaction chimique I-2) et/ou de la mullite primaire (mullite 3 : 2) [65] (réaction chimique I-3);

$$2(Si_2Al_2O_7) \rightarrow Si_3Al_4O_{12}(spinelle) + SiO_2\ (silice\ amorphe) \qquad \text{I-2}$$

$$3(Si_2Al_2O_7) \rightarrow Si_2Al_6O_{13}\ (3:2) + 4SiO_2 \qquad \text{I-3}$$

La formation de cette mullite primaire ou mullite 3:2, à partir de la décomposition thermique de la kaolinite, peut être observée par la DRX. Après un chauffage supplémentaire de la mullite primaire, la mullite secondaire se forme par réaction entre la silice séparée et l'alumine [65].

• au dessus de 1000 °C (1100 - 1200 °C), intervient la formation de la mullite dite secondaire [60, 61], généralement associée à un faible pic exothermique sur la courbe d'ATD (réaction chimique I-4). Les céramiques obtenues à ce stade sont denses avec des résistances mécaniques assez élevées, sans déformation ou défauts ;

$$3(Si_3Al_4O_{12}) \rightarrow 2(Si_2Al_6O_{13}) + 5SiO_2 \qquad \text{I-4}$$

• Le quartz (phase minérale couramment associé aux minéraux argileux) possède de nombreuses variétés allotropiques. La plus fréquente et la plus stable est le quartz α ou quartz de basse température qui peut se transformer, en fonction de la température, en plusieurs variétés allotropiques : d'abord à 573 °C en quartz β ou quartz de haute température, puis en d'autres variétés cristallographiques telles que la tridymite α et β et surtout la cristobalite α et β [28]:

$$\alpha - SiO_2 \leftrightarrow \beta - SiO_2 \qquad \text{I-5}$$

au dessus de 1200 °C, la silice amorphe se transforme en cristobalite [68] ;

$$\boldsymbol{SiO_2\ (silice\ amorphe) \rightarrow SiO_2\ (cristobalite)} \qquad \text{I-6}$$

- si la matière première argileuse contient des carbonates, de 700 à 850 °C, les phases carbonatées se décomposent, notamment les carbonates de calcium ($CaCO_3$) et de magnésium ($MgCO_3$) se transforment en oxyde de calcium (CaO) et en oxyde de magnésium (MgO) avec un dégagement de CO_2 [35]:

$$\boldsymbol{CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\ (g)} \qquad \text{I-7}$$

$$\boldsymbol{MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2\ (g)} \qquad \text{I-8}$$

I.3.4. Thermodilatométrie et mécanisme réactionnel

Pour un produit déterminé, les principaux paramètres de frittage sont la température, le temps, la vitesse de chauffe et l'atmosphère. La thermodilatométrie est une technique qui permet d'évaluer l'aptitude au frittage des poudres et de suivre les phénomènes réactionnels à partir des variations dimensionnelles enregistrées. Plusieurs auteurs ont montré que l'énergie d'activation est un bon indicateur de l'aptitude au frittage d'un composé [69]. Cette énergie représente l'énergie qu'il faut fournir pour entretenir une certaine vitesse de densification. Elle peut être évaluée par des méthodes aussi bien isothermes qu'anisothermes à travers des mesures de thermodilatométrie. Parmi ces méthodes, la méthode de vitesse constante de chauffe (constant heating rate, CRH) a été développée afin de s'affranchir des inconvénients de l'étude du retrait en régime isotherme. Elle comporte comme principale hypothèse le fait que lors du chauffage d'un échantillon, chaque combinaison (température, retrait) peut être assimilée à un retrait en régime isotherme [28, 36].

Les travaux de Woolfrey et Bannister [64, 65] ont montré que l'équation qui régit le stade initial du frittage selon la méthode CRH est de la forme :

$$d(\Delta L/L_0)/dt = k/(\Delta L/L_0)^n \qquad \text{Équation I-1}$$

$\Delta L/L_0$ est le retrait linéaire ; L_0 et L sont respectivement les longueurs initiale et finale de l'échantillon ; t est le temps tandis que n est une constante relative au mécanisme qui est prépondérant lors du frittage. De plus, on a [25]:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \qquad \text{Équation I-2}$$

k caractérisant le mécanisme de frittage et la géométrie de l'échantillon.

- Dans le cas d'un frittage par flux visqueux, le facteur k est de la forme :

$$k = 3\gamma/8r\eta \qquad \text{Équation I-3}$$

Avec n = 0

- Si les particules sont sphériques et le frittage se fait par diffusion volumique, alors n = 1 et k devient :

$$k = 1{,}95\gamma\Omega D_V/zr^3T \qquad \text{Équation I-4}$$

- Lorsqu'il s'agit d'un frittage par diffusion de joints de grains, on a n=2,1 et k est de la forme :

$$k = 0{,}48\gamma\Omega D_b/zr^4T \qquad \text{Équation I-5}$$

Dans ces équations, η représente la viscosité, γ désigne l'énergie de surface, D_V et D_b sont les coefficients de diffusion volumique et aux joints de grains, Ω est le volume d'une particule (ion ou atome) en tant que facteur de diffusion limitant, z représente la constante de Boltzmann, r représente le diamètre de la particule et T la température absolue.

La vitesse constante de chauffe β se définit par :

$$\beta = dT/dt \qquad \text{Équation I-6}$$

En remplaçant les équations I-2 et I-6 dans l'équation I-1, on obtient :

$$(\Delta L/L_0)^{n+1} = [(n+1)]/\beta \int_{T_0}^{T} k_0 \exp(-E/RT)dT \qquad \text{Équation I-7}$$

E et R représentent respectivement l'énergie d'activation et la constante des gaz parfaits.

Le retrait au début de la montée en température étant négligeable, l'équation I-7 devient :

$$k_0 \int_{T_0}^{T} \exp(-E/RT)dT = \int_0^T k_0 \exp(-E/RT)dT \qquad \text{Équation I-8}$$

Lorsque E >> RT, l'équation I-8 donne :

$$(\Delta L/L_0)^{n+1} = [k_0 RT^2(n+1)/\beta E].\exp(-E/RT) \qquad \text{Équation I-9}$$

L’équation précédente (I-9) peut se mettre sous la forme :

$$(\Delta L/L_0)^{n+1} = \beta^{-1} C^* \qquad \text{Équation I-10}$$

Avec :

$$C^* = \frac{k_0 R T^2 (n+1)}{E} \exp(-E/RT) \qquad \text{Équation I-11}$$

Ainsi, Le tracé de la courbe $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de 1/T permet d'obtenir une droite de pente (-E/((n+1)R)). Cette procédure reste dans la limite de précision aussi bien pour le frittage par flux visqueux (K_0 constant et n = 0) que pour le frittage par diffusion en phase solide [28].

Les paramètres E et n sont déterminés en suivant l'une des deux méthodes suivantes : :

- réaliser le tracé $\ln(\Delta L/L_0) = f(\ln\beta)$ à une température donnée pour obtenir une droite de pente (-1/(n+1)), donnant ainsi la valeur de n dont la substitution dans la pente (-E/((n+1)R)) permet d’obtenir la valeur de l'énergie apparente d'activation E;

- utiliser la méthode isotherme par étapes de Dorn pour calculer les énergies d'activation [25]:

$$E = R.\frac{T_1 T_2}{(T_1 - T_2)}.ln\frac{T_1 v_1}{(T_2 v_2)} \qquad \text{Équation I-12}$$

Avec :

$$v_1 = \frac{d(\Delta L/L_0)_1}{dt} \quad et \;\; v_2 = \frac{d(\Delta L/L_0)_2}{dt} \qquad \text{Équation I-13}$$

R, E, t et $\Delta L/L_0$ représentent la constante de gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), l'énergie d'activation, le temps et le retrait linéaire. T_1 et T_2 sont respectivement les températures initiale et finale à condition que $T_2 - T_1 \leq 50$ °C. Par conséquent, v_1 et v_2 sont les taux de retrait correspondants.

Les valeurs de k et n pour les différentes géométries et les mécanismes de frittage sont données dans le tableau I-6.

Tableau I-6 : Valeurs de K et n pour divers modèles de frittage [28, 71]

$$d(\Delta L/L_0)/dt = k/(\Delta L/L_0)^n$$

Géométrie de contact	Diffusion en volume		Diffusion aux joints de grains	
	$Kr^3kT/D_v\gamma\Omega$	n	$Kr^4kT/D_b\gamma\Omega$	n
Sphère-Sphère	1,95-0,96	1,00 - 1,08	0,48 - 1,00	2,00 - 2,12
Sphère-Plan	3,32	0.99	2,75	1,96
Cône-Plan à 160°	0,86	1,17	0,43	2,20
Pyramide-Pyramide à 40°	11,40	2,00	4,80	3,00
Pyramide-Pyramide à 160°	0,16	2,00	0,078	3,00
Pyramide-Plan à 40°	9,50	2,00	5,80	3,00
Pyramide-Plan à 160°	0,046	2,00	0,026	3,00

I.4. Valorisation des déchets organiques en céramique

I.4.1. Généralités

L'utilisation des déchets dans la production des matériaux de construction permet de réduire aussi bien la consommation de ressources argileuses que l'énergie relative à la cuisson. De nombreux additifs organiques ou inorganiques ont déjà été utilisés comme ajouts dans la production de céramiques traditionnelles (briques et tuiles) afin d'améliorer les performances d'usage telles que les propriétés thermiques et mécaniques [66–69]. Il ressort d'une étude récente que les déchets organiques sont beaucoup utilisés dans des céramiques traditionnelles d'où ils méritent une attention particulière, notamment des déchets agricoles pour la production des matériaux de construction. Quelques déchets organiques utilisés dans la bibliographie lors de la confection de céramiques sont mentionnés dans les paragraphes suivants.

I.4.2. Intérêts relatifs à l'utilisation de déchets agricoles dans les céramiques

Les déchets agricoles sont de plus en plus nombreux, certains peuvent être utilisés comme matériaux [76]. De nos jours la réglementation impose la valorisation de ces déchets afin de limiter les quantités misent en décharge et aussi de préserver les ressources naturelles en matières premières [77–79]. C'est ainsi que, depuis quelques années, la prise de conscience de l'importance à préserver l'environnement se renforce partout dans le monde et plus précisément au sein des entreprises de

fabrication des produits de construction. L'argile, matière première de base dans la fabrication de ces produits, présente un intérêt croissant car son application industrielle ne cesse de se diversifier. On peut ainsi envisager d'économiser cette matière première grâce à certains déchets végétaux en guise de remplacement car l'augmentation accrue de la production agricole et le développement de l'agro-industrie dans de nombreux pays du monde, ont fourni de grandes quantités de déchets agricoles qui ne sont (très souvent) pas convenablement gérées ou réutilisées. Pour le développement de briques d'argile comme matériaux de construction durable avec de nouvelles propriétés, l'utilisation de déchets agricoles et industriels est une solution pratique [80, 81]. C'est pourquoi, plusieurs résultats de recherche ont été publiés sur l'étude de l'incorporation de la biomasse dans les matières premières utilisées pour la production de céramiques traditionnelles (briques, tuiles) [7, 8, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88]. Dans certains cas, les résultats montrent que l'incorporation de ce type de matière première alternative présente un double avantage, en plus de la valorisation de ces déchets, elle peut également améliorer les propriétés des matériaux obtenus. Les résultats obtenus pour le BTC ont montré que l'incorporation de fibres naturelles réduit la taille des fissures, améliore sa durabilité et sa résistance à la traction, et parfois, contribue à diminuer la conductivité thermique des matériaux composites concernés [89–91]. La figure I-10 illustre l'intérêt de valorisation des déchets.

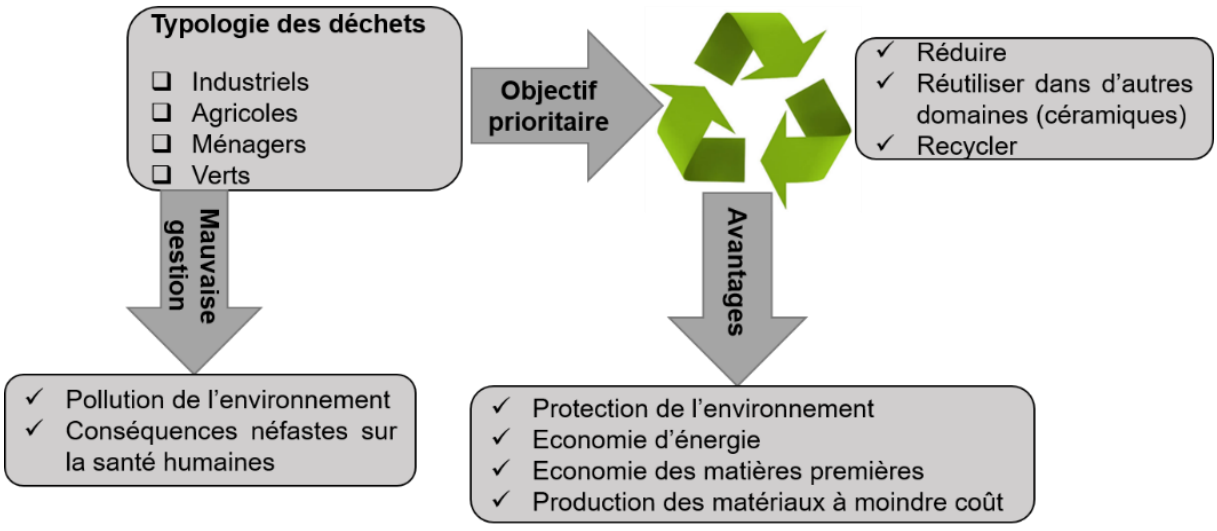


Figure I-10 : Illustration de l'intérêt de la valorisation des déchets

I.4.3. Types de déchets organiques utilisés dans le domaine des céramiques traditionnelles

Une grande variété de déchets organiques, inorganiques, industriels, … a été étudiée pour la production des céramiques silicatées (céramiques traditionnelles) [72, 92]. Des recherches et développements supplémentaires dans ce domaine sont nécessaires pour promouvoir une large production et application de ces matériaux à partir de déchets. Les matériaux de construction écologiques ont récemment attiré l'attention en raison de problèmes de durabilité. Les déchets agricoles utilisés comme matières premières alternatives dans la fabrication de produits de construction, les briques d'argile cuites en particulier, constituent un moyen innovant d'utilisation des déchets. Divers déchets organiques ont été utilisés en tant qu'ajout pour la fabrication de briques cuites [73, 93].

I.4.3.1. Balle de riz

La balle de riz est un déchet organique et est produite en grande quantité. C'est un sous-produit de la rizerie et de la biomasse agro-industrielle. La balle de riz est une fibre à base de cellulose et contient environ 20 % de silice sous forme amorphe [94], [95]. Jusqu'à présent, de nombreuses recherches ont été effectuées sur l'utilisation de ce déchet dans la fabrication des produits de terre cuite [95–103]. Parmi les études effectuées, l'étude faite par Chao-Lung Hwang et Trong-Phuoc Huynha sur l'incorporation de la cendre de cosse de riz non moulue (URHA) en remplacement partiel d'agrégats fins (0–40 %) dans la production des briques donne des meilleures valeurs que celles requises par les normes officielles [100].

I.4.3.2. Bagasse de canne à sucre

La cendre de bagasse de canne à sucre est un résidu résultant de la combustion de la bagasse dans les chaudières de l'industrie de la canne à sucre. Elle a une concentration en silice très élevée et contient de plus petites quantités d'aluminium, de fer, d'alcalis et d'oxydes alcalino-terreux [104]. Considérée comme déchet après sa combustion, la cendre de bagasse de canne à sucre a été utilisée par plusieurs chercheurs en remplacement des matières premières non-plastiques dans les argiles pour la production des céramiques traditionnelles (briques et tuiles) [104–110].

I.4.3.3. Autres déchets agricoles

Autres déchets agricoles tels que sciure, résidus de tabac, herbe [72, 111], déchets de thé [108, 109] …, ont fait l'objet d'étude comme ajout dans la production de briques d'argile cuites. Adazabra et al. ont aussi étudié la possibilité d'utiliser les déchets de karité épuisés en tant que ajout dans la matrice argileuse pour produire de matériaux de construction économiques et durables en évaluant les propriétés technologiques de leurs barres de briques cuites [114].

I.4.3.4. Caractéristiques des briques de terre cuite obtenues par ajout de déchets organiques

Le tableau I-7 présente les caractéristiques de briques de terre cuite obtenues par incorporation de quelques déchets organiques.

Tableau I-7 : Caractéristiques des briques d'argiles cuites obtenues par ajout de quelques déchets organiques

Type de déchet	Taux d'incorporation % massique	Température de cuisson (°C)	**Caractéristiques**			
			Porosité (%)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Résistance à la compression σ (MPa)	Références
Balle de riz	2,5	1100	30	-	16,21	[115–117]
Bagasse de canne à sucre	5-15	950	-	0,43	-	[118]
Déchets de thé	0-12,5	950 et 1050	30,1-48,8	0,41-0,764	6,6-34,2	[112]
Déchet d'olive	7,5 ; 15 et 25	850	25-30,97	-	20,4-40,91	[119]
Déchets de bois	5-10	950	47	0,42	-	[72]

Conclusion

Le présent chapitre a mis l'accent d'une part, sur l'élaboration des céramiques traditionnelles, les argiles qui sont des matières premières de base dans la fabrication des produits céramiques, le frittage et les différentes transformations thermiques des minéraux argileux pendant le frittage. En technologie céramique, les argiles employées doivent répondre aux exigences granulométriques, chimiques et/ou minéralogiques

afin d'obtenir des produits de bonne qualité. A travers cette recherche bibliographique, il apparaît aussi que plusieurs travaux de recherches ont confirmé l'emploi des déchets organiques comme matières premières non-plastiques pour la production des matériaux de construction. Depuis plusieurs millénaires, les matériaux de construction en terre cuite ont accompagné l'humanité dans l'amélioration continue de ses conditions d'habitation. Récemment, des défis environnementaux sont apparus qui pourraient compromettre l'utilisation à long terme des produits de terre cuite. Il faut beaucoup d'énergie pour produire de la terre cuite et cela génère des gaz à effet de serre. C'est dans ce cadre que l'objectif premier de cette thèse est de caractériser quelques matières premières argileuses de Centrafrique en vue de leur utilisation dans le domaine de la céramique et ensuite d'étudier l'effet de l'incorporation d'un déchet agricole sur les propriétés physico-chimiques et technologiques des matériaux issus du mélange argile-déchet.

Chapitre II. Matières premières et méthodes expérimentales

Introduction

Dans cette partie, les matières premières utilisées pour cette étude ainsi que les méthodes expérimentales pour leur caractérisation et mise en œuvre sont décrites.

II.1. Matières premières

II.1.1. Aperçu sur la Centrafrique et ses ressources minérales

La République Centrafricaine (RCA), indépendante le 13 août 1960, s'étend entre 2,17° et 11,00° de latitude Nord ; 14,67°et 27,75°de longitude Est. Elle est située en zone tropicale nord. La RCA est partagée entre les deux bassins du Tchad et du Congo. Située au cœur de l'Afrique, la RCA est un pays enclavé, avec une superficie de 623 000 Km^2 et est peuplée de 5,1 millions d'habitants (Institut National d'Etudes Démographiques : INED 2017). Ce pays de l'Afrique centrale est entouré par le Tchad au Nord, le Cameroun à l'Ouest, le Congo au Sud-ouest, la République Démocratique du Congo au Sud, et le Soudan à l'Est et elle a deux saisons à savoir la saison sèche et la saison des pluies qui dure chacune six mois. La figure II-1 montre la situation géographique de la République Centrafricaine.

Le sous-sol centrafricain n'a pas encore fait l'objet d'une prospection systématique, ni de recherche sérieuse. Malgré la faiblesse de ces recherches, le plan minier national avec le concours de la Banque Mondiale en mars 1995 a identifié et localisé de manière précise pas moins de 470 indices minéraux [120]. La RCA est dotée d'un riche patrimoine aussi bien minier (or, uranium, cuivre, diamant, étain, …) que minéral (calcaire, phosphates, argiles, ...) (voir figure II-2) et a pour politique d'attirer des investissements nécessaires à la mise en valeur de ce patrimoine. Le Gouvernement encourage la création et le développement d'un secteur minier actif et prospère capable de contribuer d'une manière significative à l'économie du pays. C'est ce qui pousse aujourd'hui les chercheurs centrafricains à se lancer dans ce domaine afin d'avoir des résultats fiables pour pouvoir attirer l'attention des investisseurs.



Figure II-1 : Situation géographique de Centrafrique [120]

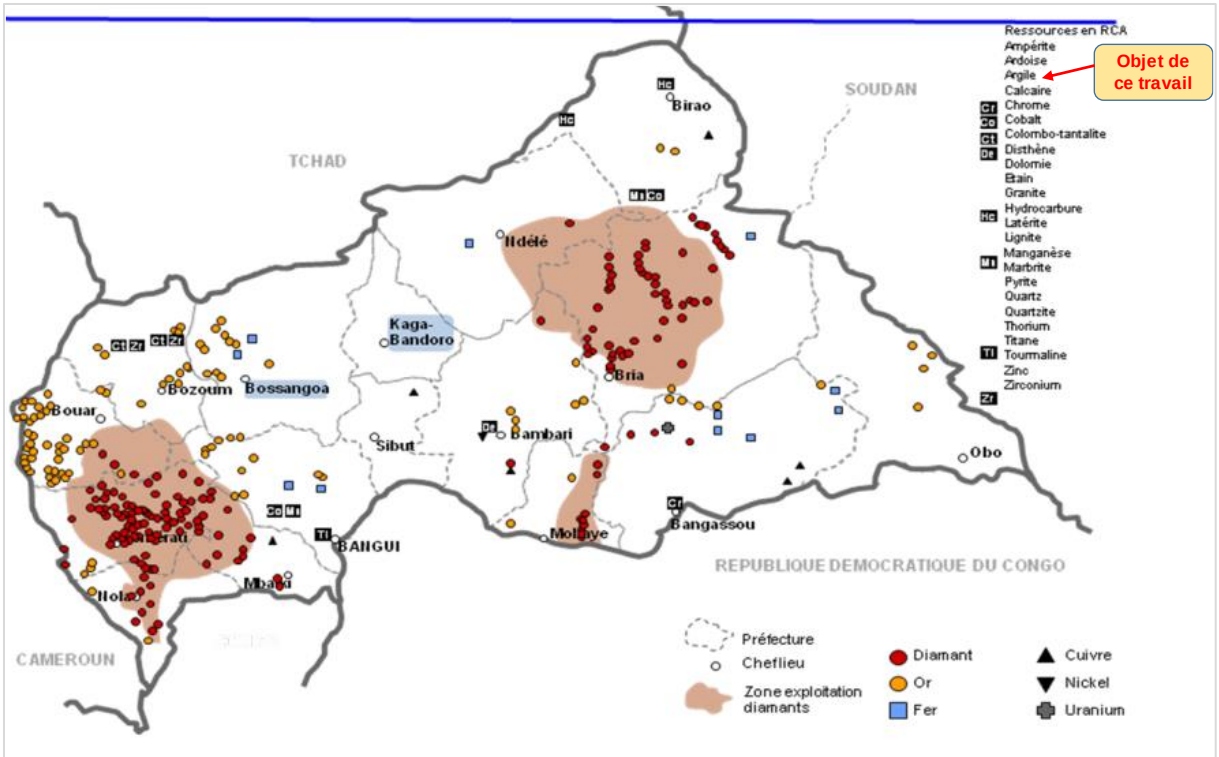


Figure II-2 : Localisation de quelques ressources minérales de Centrafrique [120] (Direction Générale des Mines 2003)

II.1.2. Utilisation des argiles en Centrafrique

L'utilisation des argiles de Bangui est datée de 1958 par Dujardin de nationalité française dans la fabrication d'une briqueterie artisanale. En 1960, deux briqueteries (Cubini et Carreira), proches du poste de Bimbo, utilisaient déjà ces argiles dans la fabrication des briques et la qualité de leur production était très satisfaisante [121].

Après Cubini et Carreira, c'est l'Etat Centrafricain qui a pris la relève de 1962 à 1975 par une briqueterie industrielle Briceram (Briqueterie et Céramique). A partir de 1975, Boujut utilisait ces argiles dans la fabrication des produits céramiques [3]. Enfin, ATIB (Art Technique et industriel Bianda) a repris la production en 1986 [3]. Le site argileux visé par ces sociétés est situé à Bimbo dont la majeure partie est occupée aujourd'hui par des maisons d'habitation.

En 2017, la Société de Fabrication des Matériaux de Construction (SOFAMAC) s'est présentée comme l'unique société qui fabrique des briques solides et modernes pour la construction des habitations et autres infrastructures et a commencé à exploiter industriellement une carrière argileuse située à Nzila (figure II-3), 9 Km de la ville de Bangui mais les travaux se sont arrêtés en 2019 pour des raisons encore inconnues.



Figure II-3 : Présentation de la SOFAMAC (Serewane 2017)

Les sites encore non répertoriés (figure II-4) sont exploités majoritairement de façon artisanale par la population locale pour la fabrication des briques crues et cuites, des briquettes pour l'habitat en utilisant une presse artisanale pour le pressage et de la poterie pour usage domestique. Les artisans utilisent les bois de chauffe pour la cuisson de ces briques (figure II.5).



Figure II-4 : Sites argileux exploités artisanalement par les jeunes du secteur (Serewane 2017)



Figure II-5: Pressage et cuisson artisanale des briques

a) Four, b) : l'intérieur du four et c) : briques cuites (Serewane 2018)

II.1.3. Localisation des sites de prélèvement et échantillonnage

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à trois (03) matières premières argileuses issues pour certaines de la carrière exploitée industriellement par la Société de Fabrication des Matériaux de Construction (SOFAMAC) et pour d'autres des sites de fabrication artisanale des briques crues et cuites en République Centrafricaine.

La zone de prélèvement, qui concerne Bangui et ses environs, se trouve dans la préfecture de l'Ombella M'Poko, entre 4,33° et 4,50° de latitude Nord, 18,50° et 18,75° de longitude Est. Elle est limitée au Nord par les sous-préfectures de Damara et Boali ; au Sud par la rivière Oubangui ; au Sud-Ouest par la rivière M'poko et à l'Ouest par la sous-préfecture de Bimbo. Les trois matières premières argileuses utilisées dans cette étude proviennent des deux sites argileux différents (Nzila et Villa Kolongo). Les échantillons ont été prélevés de manière aléatoire dans des puits creusés (≈ 50 cm) et des mottes dans des trous déjà exploités. Pour un même site, les échantillons ont été mélangés pour avoir un échantillonnage le plus représentatif possible de la zone sélectionnée. Ainsi, les échantillons sont dénommés NZ1 et NZ2 pour le site de Nzila et KO pour le site de Villa Kolongo. Les zones prélevées sont localisées sur la carte de la figure II-6 et la figure II-7 montrant quelques images de l'échantillonnage.

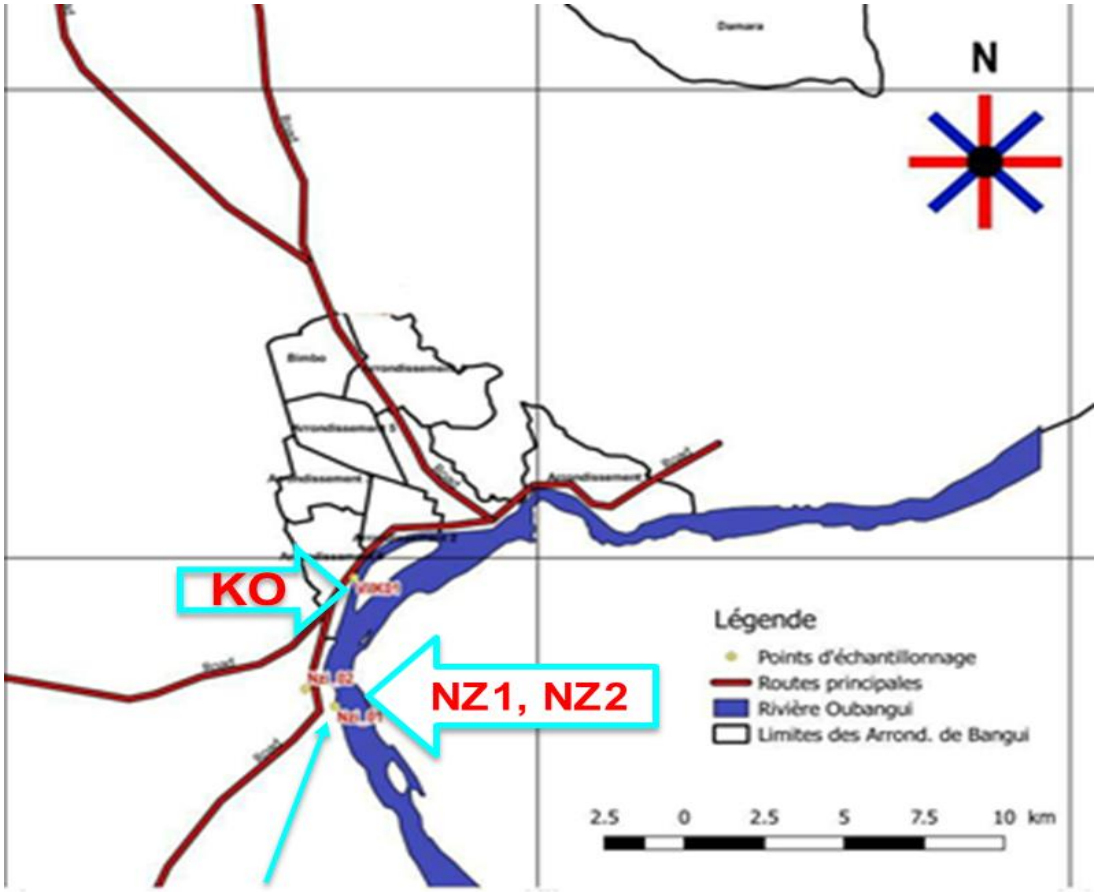


Figure II-6 : Localisation des échantillons étudiés



Figure II-7 : Echantillonnage sur le site de Villa Kolongo (Serewane 2017)

II.1.4. Préparation des échantillons

Les matières premières argileuses séchées, ont subi un premier broyage en utilisant un broyeur SR200 rostfrei (Retsch, Allemagne) muni d'une grille passoire avec des ouvertures moyennes de 500 µm. La poudre obtenue a été tamisée au tamis d'ouverture de mailles 200 µm ; le refus est broyé manuellement (en utilisant un mortier et un pilon en porcelaine) et tamisé jusqu'à passage intégral.

Les échantillons sont caractérisés à l'état de poudre ou sous la forme de massifs en fonction des informations recherchées et des contraintes expérimentales. Dans le cas des caractérisations nécessitant l'utilisation de poudres, les argiles préalablement broyées, tamisées et séchées à l'étuve (105 °C) sont directement utilisées. Dans le cas de l'étude de leurs propriétés d'usage, des compacts de poudres (granulée par

pulvérisation d'eau distillée) de 25 mm de diamètre ont été élaborés par pressage uniaxial à l'aide d'une presse de type SPECAC sous une contrainte de 10 MPa, elles ont été séchées, d'abord sous un dessiccateur puis à 105 °C dans une étuve pendant 24 h et cuites à des températures entre 900 et 1200 °C.

Les figures II-8 a) et b) montrent les étapes de préparation et le cycle de cuisson des échantillons.

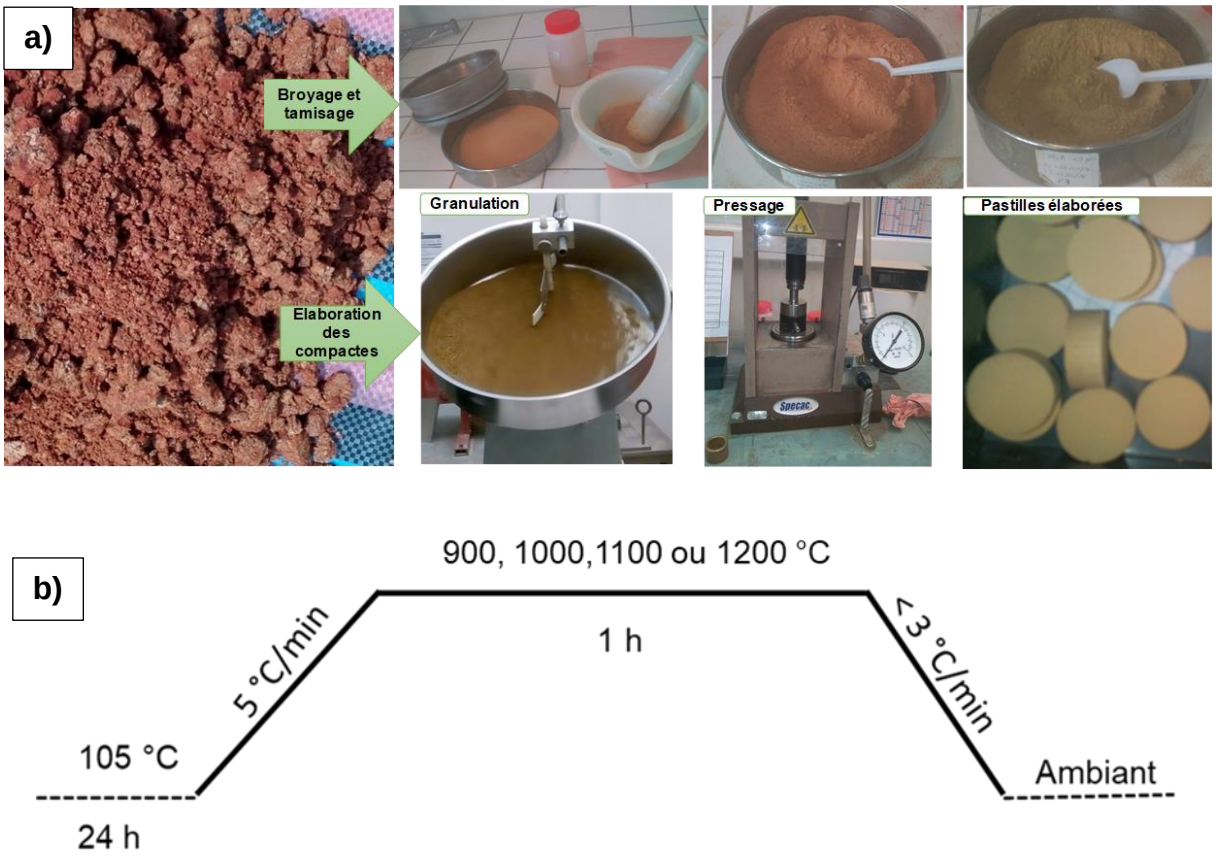


Figure II-8: Procédure de préparation **a)** et cycle de cuisson des échantillons **b)**

II.2. Procédures expérimentales

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble de techniques expérimentales utilisées pour l'étude de ces argiles en vue de leurs valorisations. En effet, la connaissance des propriétés et des spécificités de ces argiles est essentielle pour l'identification de potentielles utilisations dans la confection des nouveaux produits (céramiques) ou l'amélioration de la qualité des produits existants comme les briques en terre crue et les briques en terre cuite couramment produites en Centrafrique.

II.2.1. Caractérisations physicochimiques et technologiques

II.2.1.1. Perte au feu

Les minéraux argileux subissent des pertes de masses successives dues aux modifications structurales causées par une élévation de température. Ces pertes s'expliquent par la déshydroxylation et/ou la déshydratation des minéraux argileux, des oxyhydroxydes/oxydes de fer et d'aluminium plus ou moins hydratés. Elles s'expliquent aussi par la décomposition des carbonates et des matières organiques. La perte en masse exprimée en (%) est calculée par rapport à la différence de masse obtenue sur un échantillon après calcination à 1050 °C rapportée à sa masse initiale [122, 123].

Dans notre cas, la perte au feu a été déterminée par (i) la mise d'une quantité d'argile M1 (échantillon préalablement séché à 105 °C jusqu'à une masse constante) dans un creuset en alumine préalablement pesé, (ii) la disposition de l'ensemble dans un four électrique au sein duquel on impose une augmentation progressive (rampe de 5°C/min) de la température jusqu'à 1050 °C avec un palier de 1h suivi du refroidissement jusqu'à 30°C, (iii) l'ensemble creuset + argile est ensuite mis dans un dessiccateur puis pesé afin d'en déduire la masse M2 de l'échantillon après calcination. La valeur de la perte au feu (PF) est donnée par la relation II-1. La mesure de la perte au feu a été faite en utilisant un four CERADEL (température maximale 1250 °C) sous air statique.

$$\boldsymbol{PF}(\%) = \frac{\boldsymbol{M1-M2}}{\boldsymbol{M1}} \times \mathbf{100} \qquad \text{Équation II-1}$$

M1 : masse de l'échantillon séché à 105 °C jusqu'à une masse constante

M2 : masse de l'échantillon après calcination à 1050 °C.

II.2.1.2. Teneur en eau

La mesure de la teneur en eau a été faite selon la norme NF P 94-050 qui consiste à déterminer la masse d'eau éliminée par le séchage d'un matériau humide jusqu'à l'obtention d'une masse constante à 105 °C [124].

La teneur en eau est déterminée par deux pesées. Une première pesée de l'échantillon à l'état initial donne la masse Mh de l'échantillon humide et une deuxième pesée, après

passage à l'étuve à 105 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante (évaporation de l'eau libre et de l'eau capillaire), donne la masse sèche de l'échantillon Ms. On obtient alors la valeur de la teneur en eau W en pourcentage selon l'équation II-2 :

$$\boldsymbol{W = \frac{Mh - Ms}{Ms} \times 100} \qquad \text{Équation II-2}$$

II.2.1.3. Distribution granulométrique

L'analyse granulométrique a pour but de déterminer les différentes tailles de particules qui constituent le matériau.

La distribution granulométrique de nos argiles a été déterminée par diffraction laser par voie liquide (suspension de poudre d'argile tamisée à 200 µm) en utilisant un équipement de diffusion laser, Horiba LA-950V2 (Kyoto, Japon) qui permet de déterminer la taille et la répartition des particules en suspension dans un liquide, dans une gamme théorique de tailles comprises entre 0,01 et 3000 µm. Une quantité de cette poudre a été mise en suspension dans une solution aqueuse (eau osmosée contenant un dispersant) puis le mélange est agité pendant cinq (05) minutes par ultrasons avant d'introduire quelques gouttes du mélange dans l'analyseur. Le dispersant utilisé est de l'hexamétaphosphate de sodium ($Na_6P_6O_{18}$) à une concentration de 1/1000 massique. Le rôle de ce dispersant est de disperser les particules agglomérées, de les séparer des éléments gênants (carbonates, sulfures, …) et de leur conférer des propriétés physicochimiques permettant de former des suspensions stables [125].

L'échantillon à analyser est ensuite introduit goutte par goutte, à l'aide d'une pipette en plastique (compte-goutte), dans une cuve en verre. La lumière est ensuite diffusée dans toutes les directions autour de la particule selon une figure de diffraction de Fraunhofer qui dépend de la taille de la particule. Les intensités sont différentes et varient avec l'angle de diffusion. Interceptées par un plan, les figures de diffraction donnent des images symétriques en forme d'anneaux concentriques. Grâce aux lentilles de Fourrier, toute particule de même taille, dans la cellule de mesure, diffracte au même angle et arrive sur le même détecteur. Ces données sont alors analysées par le logiciel pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de la diffraction [35, 56]. La figure II-9 illustre l'équipement utilisé et son fonctionnement.

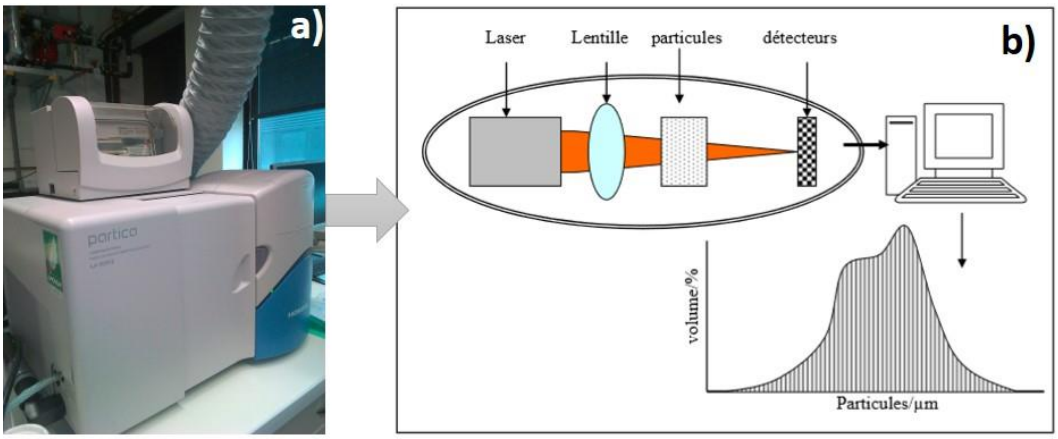


Figure II-9: Illustration du principe de fonctionnement du granulomètre laser Horiba LA-950V2 : a) équipement ; b) principe de fonctionnement

II.2.1.4. Masse volumique par pycnométrie à hélium

Un pycnomètre à hélium de type AccuPyc II 1340 (Micromeritics, Norcross, USA) a été utilisée pour mesurer la masse volumique des matières premières argileuses étudiées. Il permet de mesurer le volume de gaz (hélium) déplacé par une masse connue de poudre, ce qui permet de connaître la densité réelle du matériau. Cette mesure nécessite que l'échantillon soit parfaitement sec. Cette technique utilise la méthode de déplacement des gaz pour mesurer le volume avec précision. Le gaz inerte (l'hélium) est utilisé comme milieu de déplacement en raison de son faible diamètre atomique qui lui permet de pénétrer de très petites cavités. La figure II.10 montre AccuPyc II 1340 utilisé.



Figure II-10: pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340 utilisé

La masse volumique d'un échantillon désigne sa masse par unité de volume. Dans le cas des échantillons solides, les mesures peuvent être effectuées grâce à un pycnomètre à gaz. Pour ce faire, le gaz injecté dans une cellule de référence à une pression P_1 est détendu à une pression P_2 dans la cellule de mesure. Le volume de l'échantillon noté V_e (en cm^3) est déterminé grâce à l'équation II-3 [56] :

$$\boldsymbol{V_e = V_m - V_r \times \left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)} \qquad \text{Équation II-3}$$

Avec

V_m : volume molaire (V_m = 22414 $cm^3.mol^{-1}$),

P_2 : pression dans l'enceinte de mesure (Pa),

V_r : volume dans l'enceinte de référence (cm^3) et

P_1 : pression dans l'enceinte de référence.

Ensuite la masse volumique de l'échantillon en g/cm^3 est déduite en utilisant l'équation II-4 :

$$\boldsymbol{\rho = \frac{m}{V_e}} \qquad \text{Équation II-4}$$

Avec m (en g) : masse de l'échantillon

II.2.1.5. Surface spécifique BET

La surface spécifique (exprimée en m^2/g) d'une poudre d'argile est la surface développée par l'ensemble des grains et par conséquent il s'agit d'un paramètre important pour le choix des voies de valorisation. Elle a une grande importance pour les phénomènes faisant intervenir les surfaces (adsorption, absorption, catalyse, échanges de chaleur, …). Sa détermination contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux.

La surface spécifique des argiles étudiées et des matériaux élaborés a été déterminée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) d'adsorption d'azote à l'aide de l'équipement Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, USA). Le système est conçu pour fournir des données d'isothermes de surface, de porosité, de chimisorption et de physisorption. Il est équipé d'un poste de mesure et de deux postes de dégazage totalement indépendants (Figure II-11). Selon la méthode BET, la surface

spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale [126]. Pour ce faire, l'échantillon à analyser a subi un dégazage préalable à 200°C pendant 10 heures sous azote dans le but d'évacuer les gaz qui se sont déposées dans la structure de l'échantillon. Lorsque l'échantillon est ainsi préparé, le tube correspondant est mis en place sur le poste d'analyse.

Les mesures ont été réalisées sur des poudres des argiles sélectionnées (préparées tel que décrit au paragraphe **II.1.4**) et aussi de morceaux des produits après cuisson.

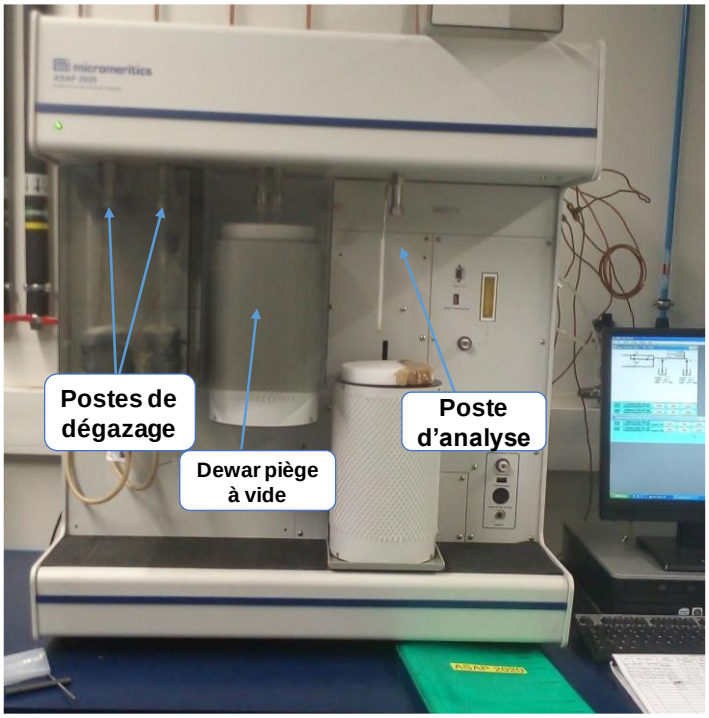


Figure II-11 : dispositif de mesure de la surface spécifique (Micromériticsٍ ASAP 2020)

La surface spécifique est ensuite calculée par l'application de l'équivalent de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La forme la plus courante de l'équation BET est donnée par l'équation II-5 [35, 56, 127, 128]:

$$\frac{P}{V_a(P_0-P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \times \left(\frac{P}{P_0}\right) \qquad \text{Équation II-5}$$

Avec :

V_a (cm^3) : volume cumulé adsorbé,

P (Pa) : pression d'équilibre de vapeur,

P_0 (Pa) : pression de vapeur saturante à une température donnée,

C : la constante caractéristique du système gaz-solide,

V_m : volume molaire (V_m = 22414 $cm^3.mol^{-1}$).

L'équation II-6 représente l'équation d'une droite ayant pour pente $\frac{C-1}{CV_m}$ et ordonnée à l'origine $\frac{1}{CV_m}$.

La valeur de V_m et les informations relatives à l'encombrement superficiel d'une molécule adsorbée à la température isotherme permettent de calculer la surface spécifique BET (S_{BET}) de l'échantillon selon l'équation II-6 :

$$S_{BET} = \frac{\sigma N_a V_0}{V_m} \qquad \text{Équation II-6}$$

Où :

σ : la section efficace de la molécule adsorbée,

N_a : le nombre d'Avogadro

V_0 : le volume molaire.

Lors de l'adsorption d'azote à 77 K, σ = 16,26 $Å^2$, la surface spécifique de l'échantillon est alors donnée par l'équation II-7 :

$$S_{BET} = 4,353 \times V_m \qquad \text{Équation II-7}$$

II.2.1.6. Plasticité des argiles - Limites d'Atterberg

Les limites d'Atterberg sont des paramètres technologiques qui permettent de définir des indicateurs qualifiant la plasticité des argiles. Ils servent ainsi à classifier la finesse des échantillons. Les limites d'Atterberg (teneur en eau pondérale), illustrées sur la figure II-12, permettent de marquer les seuils entre :

- Le passage d'une argile de l'état « liquide » à l'état « plastique » (limite de liquidité notée W_L) ;
- Le passage d'une argile de l'état « plastique » à l'état « solide » (limite de plasticité notée W_P).

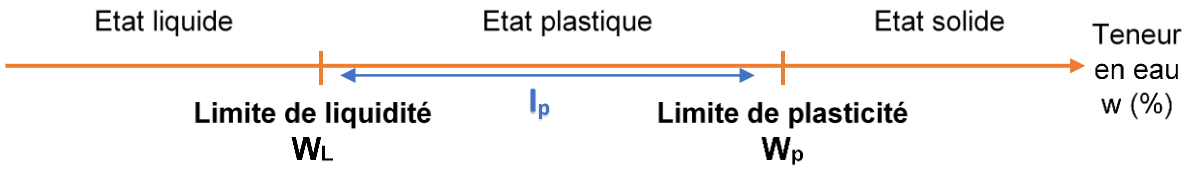


Figure II-12 : Limites d'Atterberg

Par ailleurs, l'indice de plasticité (I_P) détermine la zone de plasticité d'un échantillon argileux. Dans le domaine de la céramique, la plasticité est une des propriétés recherchées car elle facilite la fabrication (surtout le façonnage) des produits céramiques dont elle assure la cohésion en crue.

La détermination des limites d'Atterberg a été réalisée selon la norme NF P 94-051 [129]. L'essai est réalisé sur les poudres d'argiles tamisées à 200 µm.

II.2.1.6.1. Limite de liquidité

L'appareil de Casagrande a été utilisé pour déterminer la limite de liquidité. Nous avons préparé des pâtes rigoureusement malaxées afin de bien homogénéiser et avons rempli la coupelle au tiers. Nous avons tracé le milieu de l'échantillon à l'aide d'un outil à rainurer, la coupelle fixée à l'appareil est soumise à une série de chocs réguliers jusqu'à ce que les deux lèvres se ferment (le nombre de coups N de fermeture doit être compris entre 15 et 35). Par la suite, nous avons prélevé de la pâte à l'aide d'une spatule de chaque côté de l'aire refermée. Nous avons déposé cette quantité dans une coupelle préalablement pesée (masse M_C). L'ensemble (coupelle + échantillon) a été pesé (masse M_{CEA}) puis mis dans une étuve à 100 °C pendant 24 heures. Au bout de 24 heures l'ensemble est pesé (masse M_{CES}). Cet essai a été réalisé quatre fois pour chaque échantillon.

La teneur en eau est calculée à partir de l'équation II-8 :

$$\boldsymbol{W}\ (\%) = \frac{\boldsymbol{M_{CEA} - M_{CES}}}{\boldsymbol{M_{CEA} - M_C}} \times \mathbf{100} \qquad \text{Équation II-8}$$

La limite de liquidité W_L est calculée à partir de l'équation de la droite moyenne ajustée sur les couples de valeurs expérimentales (N, W) et est obtenue pour une valeur N égale à 25, exprimée en pourcentage à ±3% (feuille de calcul en annexe 2).

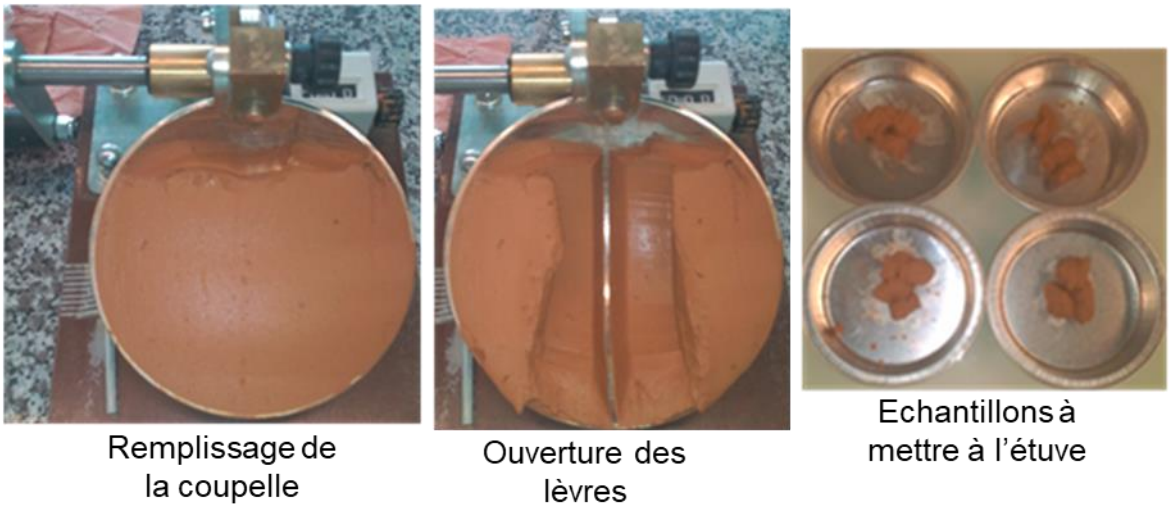


Figure II-13 : Mesure de la limite de liquidité

II.2.1.6.2. Limite de plasticité

L'expérience consiste à rechercher la teneur en eau pour laquelle un rouleau de pâte, de dimension fixée (10 cm de long et 3 mm de diamètre) et confectionné manuellement, se fissure.

Pour ce faire, Une boulette est formée à partir de la pâte des matières premières argileuses (200 µm) préparée. Elle a été ensuite roulée sur une plaque lisse, à la main de façon à obtenir un rouleau qui est aminci progressivement jusqu'à ce qu'elle atteigne 3 mm de diamètre. La cadence du mouvement doit être régulière. L'amincissement du rouleau se fait de manière continue et sans effectuer de coupure dans le sens de sa longueur. Le rouleau, au moment où il atteint un diamètre de 3,0 ± 0,5 mm, doit avoir environ 10 cm de longueur et ne doit pas être creux.

La limite de plasticité est obtenue lorsque, simultanément, le rouleau se fissure et que son diamètre atteint 3 mm et 10 cm de long. Une fois les fissures apparues, nous avons placé le rouleau dans une petite coupelle de masse connue (Figure II-14) et porté (après avoir pesé l'ensemble) immédiatement à 100 °C dans une étuve pendant 24 heures. Ensuite la masse après séchage a été aussi pesée. Quatre (04) essais ont été réalisés pour chaque échantillon.

La teneur en eau caractéristique de cette limite est obtenue par la relation II-9 :

$$\boldsymbol{W}\ (\%) = \frac{\boldsymbol{M_{CEA} - M_{CES}}}{\boldsymbol{M_{CEA} - M_C}} \times \mathbf{100} \qquad \text{Équation II-9}$$



Figure II-14 : Mesure de la limite de plasticité des argiles

La limite de plasticité W_P est obtenue en faisant la moyenne arithmétique des teneurs en eau obtenues à partir de ces quatre essais. La valeur est exprimée en pourcentage à ±2 %.

II.2.1.6.3. Indice de plasticité

L'indice de plasticité mesure l'étendue de la plage de teneur en eau dans laquelle le sol se trouve à l'état plastique. L'intervalle entre les limites de liquidité et de plasticité définit l'étendue du domaine de la plasticité qui s'exprime par la relation II-10 :

$$\boldsymbol{I_P = W_L - W_P} \qquad \text{Équation II-10}$$

II.2.2. Caractérisations chimiques et minéralogiques

La connaissance de la structure chimique et minéralogique des argiles est nécessaire pour leur utilisation dans diverses branches industrielles et dans d'autres domaines où les argiles sont utilisées comme matières premières. Pour la connaissance des éléments chimiques et des minéraux présents dans nos matériaux, les échantillons ont été caractérisés par l'analyse chimique élémentaire par fluorescence X, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse dispersive en énergie (EDS).

II.2.2.1. Analyse chimique élémentaire

L'analyse chimique consiste à la détermination de la composition élémentaire totale des éléments chimiques de l'ensemble de l'échantillon à analyser, mais également à

la détection des traces lorsque la limite de détection le permet. Les méthodes les plus couramment utilisées sont l'ICP (Induced Coupled Plasma), la spectrométrie de fluorescence X, d'émission ou d'absorption.

Dans notre cas, l'analyse chimique élémentaire a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X (XRF) de type Panalytical Zetium 1 KW (Malvern Panalytical, France). La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon.

La préparation des échantillons consiste en l'élaboration d'une perle qui sera analysée par fluorescence X. Pour ce faire, 1 g de l'échantillon a été mis dans un creuset en platine et mélangé intimement avec 10 g d'un fondant approprié ((fusion de 99,50 % de tetraborate de lithium (LiB_4O_7) avec 0,50 % d'iodure de lithium (LiI)) puis porté à 1065 °C dans une « perleuse » de type LE neo FLUXER CLAISSE (Malvern Panalytical, France) pendant 26 minutes. A la fin de l'opération, le produit obtenu est versé dans une coupelle qui lui confère la forme définitive sous forme de verre. Le verre ainsi obtenu est analysable par fluorescence X après refroidissement. Les étapes de préparation des perles pour l'analyse par fluorescence X sont présentées sur la figure II-15.

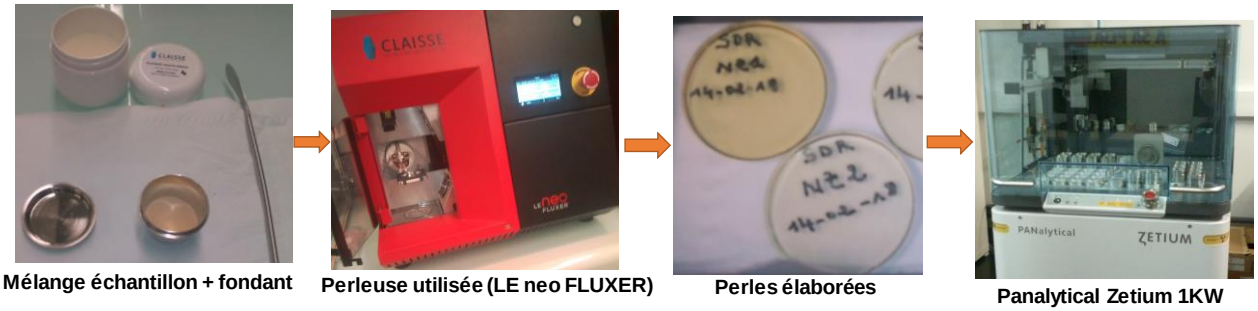


Figure II-15 : Etapes d'analyse chimique élémentaire par fluorescence X

II.2.2.2. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X

La théorie de la direction a été développée pour les structures monocristallines par Bragg, puis étendu par Debye et Scherrer à un groupe de microcristaux ou « poudre » [34]. La diffraction sur poudre est principalement utilisée pour l'identification de phases de nos argiles. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Lorsque les rayons X atteignent les plans

réticulaires des réseaux cristallins, deux situations peuvent se produire : (i) ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, (ii) ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires).

Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important : ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg (l'équation II-11) qui exprime que, dans les directions $\boldsymbol{\theta}$, les ondes sont en phase pour l'ordre $\mathbf{n}$ et donnent une intensité importante du fait de leur concordance, ce qui vérifie la loi. On peut alors considérer que l'onde incidente est réfléchie sur les plans (hkl) dont l'équidistance est d_{hkl}.

$$\mathbf{2}.\boldsymbol{d}.\sin\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{n}.\boldsymbol{\lambda} \qquad \text{Équation II-11}$$

Où :

d = Distance inter-réticulaire,
$\boldsymbol{\theta}$ = Angle d'incidence des rayons X,
n = Ordre de diffraction (un nombre entier)
$\boldsymbol{\lambda}$ = Longueur d'onde des rayons X.

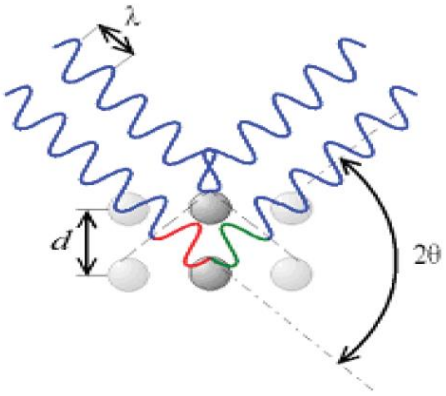


Figure II-16 : Illustration de la loi de Bragg

Dans un même composé, plusieurs familles de plan peuvent être présentes. C'est pour cette raison qu'un balayage angulaire assez large est nécessaire. La variation de

l'angle permet de déterminer les angles pour lesquels n est entier dans l'équation de Bragg. L'angle étant ainsi connu et la longueur d'onde étant prédéterminée et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire.

Le spectre de diffraction est spécifique et unique à une seule phase, même si des phases ont la même composition chimique. La position des pics ainsi que leurs intensités relatives servent à des comparaisons dans des bases de données menant ainsi à l'identification de la ou des phases présentes. La première étape consiste à chercher des spectres compatibles dans des bases de données. Une comparaison est ensuite faite entre les résultats expérimentaux et le spectre de référence. La dernière étape consiste en l'identification des phases en acceptant ou non la comparaison.

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) des argiles étudiées a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE BRUKER (Bruker, Karlsruhe, Allemagne) et le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel EVA (Bruker AXS) en utilisant la base de données ICCD (International Center for Crystallographic Data). Les mesures ont été effectuées en utilisant un mode de balayage angulaire en 2θ dans la gamme 2° ≤ 2θ ≤ 60°, avec un pas de 0,02° et un temps de balayage de 1,1 s par pas.

L'analyse a été faite sur la fraction tamisée à 200 µm (i), la fraction fine (ii) et sur la poudre des matériaux élaborées (iii).

(i) Pour la fraction à 200 µm, les échantillons ont été préparés de manière désorientée. La fraction à 200 µm a été broyée car cette préparation nécessite une poudre broyée et suffisamment fine pour assurer l'homogénéité de l'échantillon. La poudre tamisée a été mise sur un porte-échantillon et tassée de manière à avoir une surface bien plane et lisse.
(ii) Pour la fraction fine, la DRX été faite sur lame orientée. Pour ce faire, une masse (environ 3 g) de poudre à 200 µm a été mise en suspension dans de l'éthanol à 96%. Après avoir subi un traitement aux ultrasons pendant 10 min, la suspension est laissée au repos pendant au moins 30 minutes. Quelques gouttes de surnageant sont déposées sur une lame de verre propre et placée dans une étuve à 40°C pour que les gouttes déposées sur la lame soient bien sèches.
(iii) Quelques morceaux des matériaux élaborés et cuits à différentes températures (900 à 1200 °C) ont été broyés et la poudre ainsi obtenue a été analysée par DRX.

II.2.2.3. Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive en énergie

Cette technique apporte des informations sur la morphologie et la connaissance des éléments chimiques (atomes) des matières premières ou des produits finis. Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à utiliser les électrons émis par la surface d'un solide, lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons dont l'énergie est de quelques keV. Au point d'impact, plusieurs rayonnements sont émis, mais seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés contribuent à la formation de l'image topographique de l'échantillon.

Un microscope électronique à balayage MEB IT300LV (fourni par JEOL, USA) couplé à l'analyse dispersion en énergie (EDS) a été utilisé pour déterminer la composition chimique qualitative des matières premières argileuses et d'observer la taille des pores et la morphologie des matériaux élaborés.

Pour la poudre à 200 µm, une petite masse de l'échantillon a été mise en suspension dans de l'éthanol et puis passée aux ultrasons durant cinq (05) minutes avant de déposer une goutte, à l'aide d'une pipette, sur un porte-échantillon préalablement poli. Le porte-échantillon est ensuite mis dans une boîte et séché à l'air ambiant du laboratoire avant de passer au microscope pour l'analyse dispersive en énergie. Pour les échantillons frittés, des morceaux ont été préparés (polissage + métallisation en utilisant un métalliseur à platine) et sont aussi passés au microscope pour l'observation de la morphologie après frittage (figure II-17).

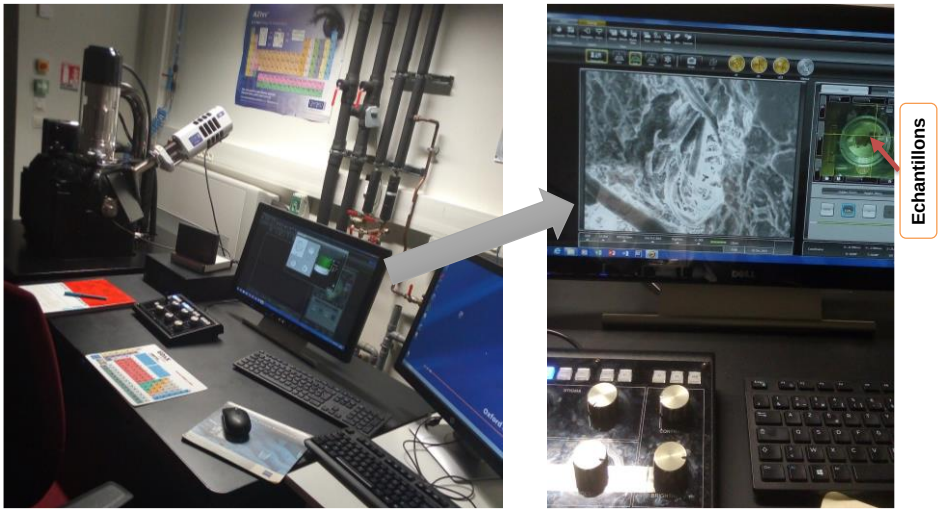


Figure II-17 : Exemple d'observation des images par MEB IT300LV des échantillons frittés

II.2.3. Analyses thermiques

Au cours du chauffage tous les corps subissent un certain nombre de transformations, d'ordre physique ou chimique, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume, etc. [34, 130].

L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Pour nos échantillons, les analyses thermiques effectuées sont : l'analyse thermique différentielle (ATD) couplée à l'analyse thermique gravimétrique (ATG) et la thermodilatométrie (TMA).

II.2.3.1. Analyses thermique différentielle et thermogravimétrique

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un composé est chauffé. Son principe consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon et une référence inerte thermiquement en fonction du temps ou de température lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Et l'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz). Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

Les analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétriques (ATG) de nos argiles ont été réalisées à l'aide d'un montage couplé d'ATD-ATG de type Setsys TG-DSC Evolution (Setaram, Lyon, France) avec une température maximale 1500 °C de l'ENSIL-ENSCI de l'Université de Limoges. L'échantillon analysé est la fraction tamisée à 200 µm préalablement séché à l'étuve (105 °C). Les analyses sont effectuées sous air sec avec une vitesse de montée de 5 °C/min jusqu'à la température de 1300 °C sans palier et le refroidissement à la vitesse de 20 °C/min. De l'alumine préalablement calcinée à 1500 °C sert de matériau de référence et le creuset utilisé est un creuset en platine aussi bien pour l'échantillon que pour la référence. La figure II-18 montre le type de l'équipement utilisé.

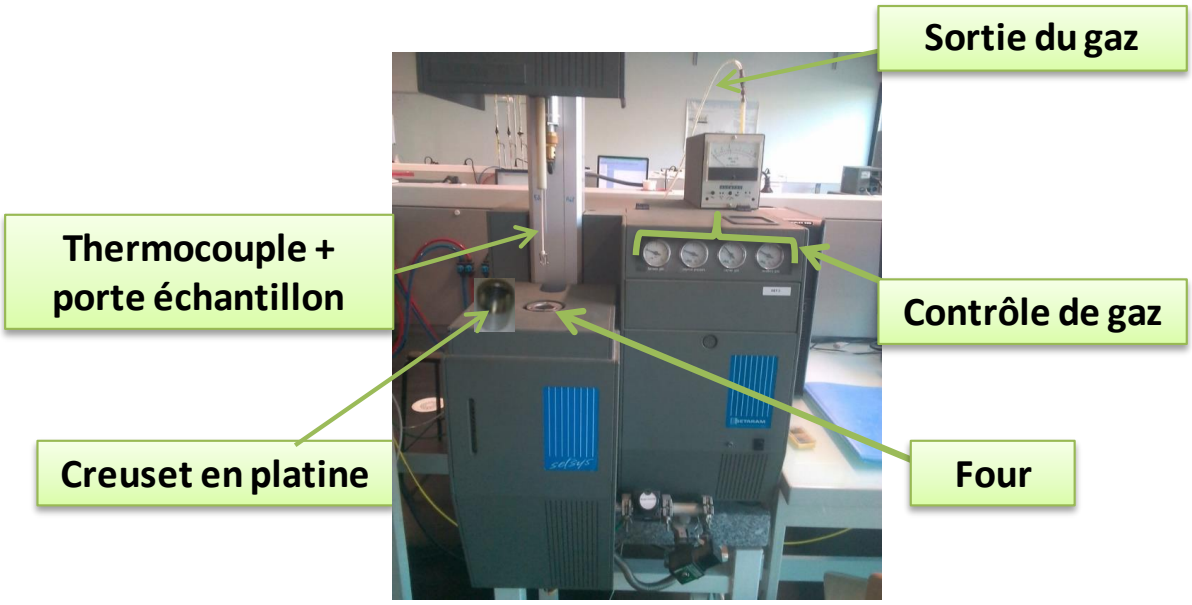


Figure II-18 : Setsys TG-DSC Evolution Setaram utilisé

II.2.3.2. Thermodilatométrie

L'analyse thermodilatométrique des matières premières fournit des indications déterminantes sur leur comportement en température en précisant les variations de leur dimension en fonction de la température. Elle permet notamment de mettre en évidence les variations volumiques (dilatation–retrait) en fonction de la température [130].

Un dilatomètre vertical Setsys Evolution TMA (Setaram, Lyon, France), température maximale 1600 °C (Figure II-19), a été utilisé pour surveiller l'expansion et/ou le retrait des échantillons étudiés lors du traitement thermique. La montée en température est de 5 °C/min jusqu'à 1200 °C avec un palier de 1 heure et la descente de 20 °C/min jusqu'à la température de 30 °C sous air. Le dilatomètre est équipé d'un enregistreur pour suivre les variations dimensionnelles des échantillons. L'étude a été effectuée sur des pastilles de forme cylindrique de 6 mm de diamètre et environ 6 mm d'épaisseur élaborées par pressage uniaxial (presse SPECAC) sous une charge de 0,25 t ; ensuite elles ont été séchées à 105 °C dans une étuve.

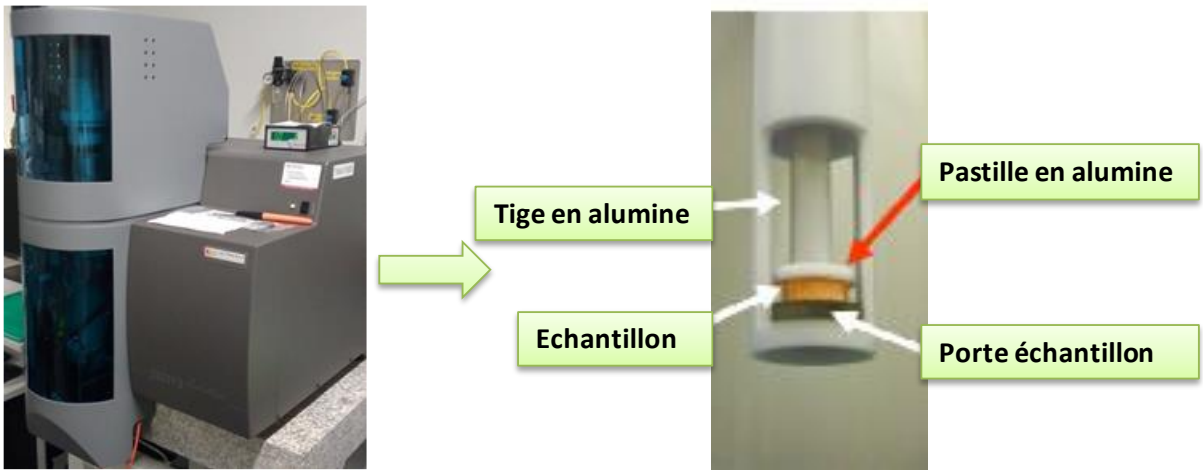


Figure II-19 : Thermodilatomètre Setsys Evolution TMA utilisé

Un échantillon de matériau placé verticalement sur un support est soumis, à une variation progressive de température. Les allongements de cet échantillon sont transmis par l'intermédiaire d'un poussoir en alumine à un système électrique-magnétique permettant de mesurer la dilatation. La température est repérée à l'aide d'un thermocouple placé à côté de l'échantillon. La formule appliquée pour la détermination des dilatations et/ou des retraits relatifs est donnée par l'équation II-12 [45]:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{(L - L_0)}{L_0} \qquad \text{Équation II-12}$$

Avec :

L : longueur de l'échantillon à un point de température donné

L_0 : longueur initiale de l'échantillon

II.2.4. Propriétés d'usage

II.2.4.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique est la grandeur qui caractérise la diffusion de la chaleur dans les milieux sans mouvement macroscopique de matière. La diffusion de la chaleur s'effectue des parties chaudes vers les parties froides. La conductivité thermique s'exprime en watts par mètre et par kelvin ($W \cdot m^{-1}. K^{-1}$). La conductivité thermique d'un matériau est fortement influencée par sa microstructure (porosité, joints de grains, défauts).

Il existe actuellement une multitude de techniques permettant de mesurer la conductivité thermique de matériaux solides, liquides ou gazeux. Elles se répartissent en deux grands groupes, les méthodes stationnaires (en régime permanent) et les méthodes transitoires (en fréquence ou en temps) [131].

Dans le cadre de la présente étude, La conductivité thermique a été mesurée par la méthode Hot disk en utilisant le modèle TPS 2500 S (Hot Disk, Suède), basée sur l'utilisation d'un capteur plan transitoire [132–134]. L'analyseur Hot Disk est un appareil de mesure de la conductivité thermique, de la diffusivité thermique et de la capacité thermique des solides, liquides, poudres et pâtes. La sonde Hot Disk utilisée dans le cadre de cette étude est constituée d'un motif électriquement conducteur en forme de double spirale, gravé sur une fine feuille de métal (Nickel). Cette spirale est prise en sandwich entre deux fines feuilles de matériau isolant (Kapton). Pour effectuer une mesure des propriétés thermiques, la sonde Hot Disk a été placée entre deux échantillons (élaborés dans les mêmes conditions) à caractériser ; les surfaces des échantillons en contact avec la sonde doivent être parallèles et la température au sein des échantillons doit être uniforme et stable. Un courant électrique est envoyé à travers la sonde, suffisamment élevé pour générer une augmentation de température de 1 à plusieurs degrés, et l'augmentation de la résistance (température) a été enregistrée au fil du temps. La sonde Hot Disk sert à la fois de source de chaleur et de capteur de température. Les échantillons utilisés à cet effet sont de forme cylindrique et cuits à des températures allant de 900 à 1200 °C, élaborés par pressage (voir paragraphe **II.1.4**). Le rayon de chaque échantillon doit mesurer au moins deux fois celui de la sonde de mesure. La sonde (disque de type kapton) utilisée lors des mesures a un rayon de 3,189 mm et celui des échantillons est environ 12 mm.

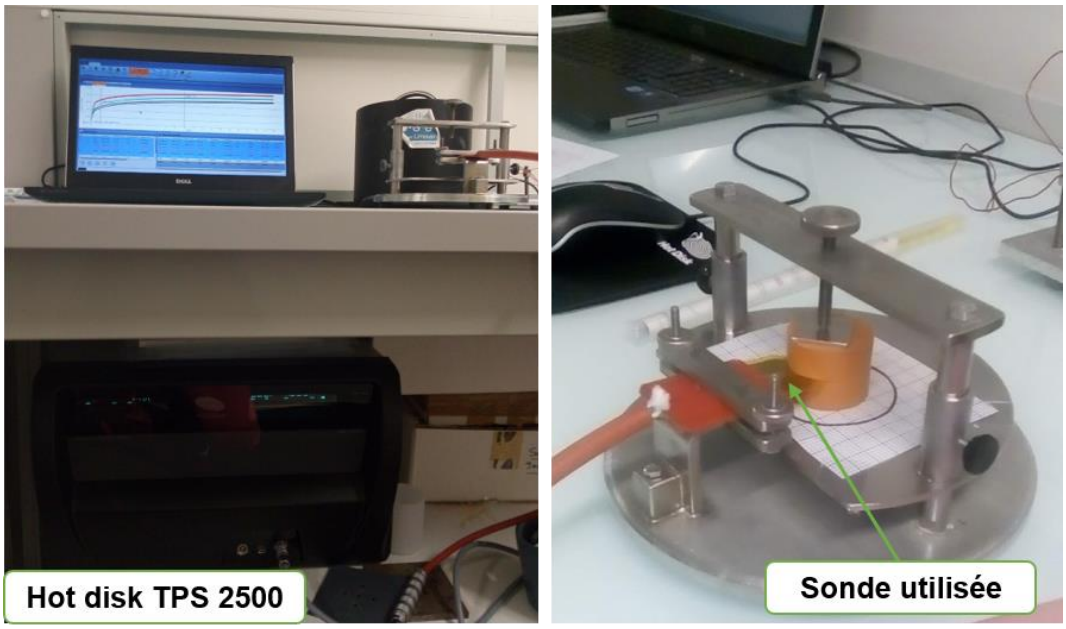


Figure II-20 : Mesure de la conductivité thermique par la méthode Hot disk

II.2.4.2. Résistance en compression diamétrale

Le comportement mécanique d'un matériau est fonction des forces extérieures appliquées et traduit les évolutions de la cohésion des atomes. Ainsi, les propriétés mécaniques dépendent de la température, de l'état de surface, des conditions d'application des efforts, de la vitesse de déformation, de l'environnement, etc.

La résistance mécanique des échantillons a été évaluée par la technique d'essai brésilien (compression diamétrale). Le test brésilien, également connu sous le nom de test de résistance à la traction indirecte, est une méthode de laboratoire normalisée pour mesurer la résistance à la traction des solides fragiles, y compris les roches [135–137]. Il a été largement utilisé pour déterminer la résistance à la traction de divers solides, tels que le béton, la céramique, les matériaux pharmaceutiques et autres matériaux fragiles [138]. Cette méthode d'essai consiste à appliquer une force de compression diamétrale sur la génératrice d'un échantillon cylindrique de béton, à une vitesse qui se situe dans une plage prescrite jusqu'à ce qu'une défaillance se produise (figure II-21). Ce chargement induit des contraintes de traction dans le plan perpendiculaire à la direction de la charge appliquée et des contraintes de compression relativement élevées dans les zones immédiatement en dessous des points d'application de la charge ; une rupture par traction se produit plutôt qu'une rupture par compression [139]. L'effort appliqué induit des contraintes de traction et de compression au sein de l'éprouvette. Pour les roches et les bétons, la rupture survient

par traction le long du diamètre vertical, entraînant un fendage vertical de l'éprouvette [140, 141].

Des échantillons cylindriques d'un diamètre variant entre 22 et 24 mm ont été testés en utilisant un capteur de force permettant d'atteindre une force maximale de 50 kN. Une vitesse de déplacement constante de 0,5 mm/min a été utilisée. L'appareil utilisé est une presse de traction/compression avec une force maximale de 50 kN de type Instron (Instron, France).

La formule suivante (équation II-13) est recommandée pour estimer la résistance à la traction indirecte en MPa de l'échantillon [135, 136, 142, 143, 144] :

$$\boldsymbol{\sigma = \frac{2F}{\pi DH}} \qquad \text{Équation II-13}$$

Avec
F (en N) l'effort fourni par la presse au moment de la rupture,
D (en mm) le diamètre de l'éprouvette et
H (en mm) sa hauteur.

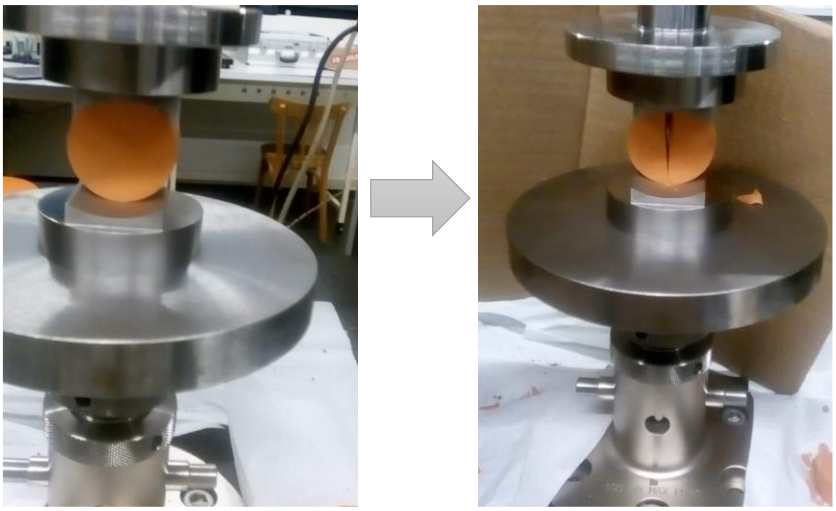


Figure II-21 : Mesure de la résistance mécanique en compression diamétrale

II.2.4.3. Porosité

Tout matériau solide contenant des cavités, des canaux ou des interstices peut être considéré comme poreux, bien que dans un contexte particulier, une définition plus restrictive peut être appropriée. La porosité est donc importante dans l'évaluation des

caractéristiques des matériaux céramiques. On peut classer les pores selon leur disponibilité à un fluide externe :

- une première catégorie de pores sont ceux totalement isolés de leurs voisins, qui sont décrits comme des pores fermés [145–147];
- les pores qui ont un canal de communication continu avec la surface externe du corps, sont décrits comme des pores apparents (ou ouverts) [148]. Différentes méthodes d'essai ont été utilisées pour déterminer la porosité des matériaux [149].

Dans le cadre de cette étude, la porosité ouverte des matériaux élaborés a été déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède (triple pesée) [150–152].

Les échantillons ont été séchés jusqu'à poids constant dans une étuve à 110 °C, et ont été pesés (masse M1) avant d'être placés dans une chambre à vide (Figure II-20). Un vide a été appliqué pour obtenir une pression résiduelle d'environ 30 mbar avant l'introduction d'eau en quantité suffisante pour recouvrir les échantillons qui sont restés dans la chambre à vide pendant 15 minutes. Les échantillons sont maintenus dans l'eau d'imbibition pendant une (01) heure en appliquant la même pression (30 mbar). Après le rétablissement de la pression atmosphérique dans la chambre à vide, les échantillons ont été pesés en suspension dans l'eau (M2). L'échantillon extrait du liquide est immédiatement épongé avec un chiffon absorbant humide, non pelucheux, puis pesé pour obtenir le poids saturé (M3).
La porosité ouverte **P** en pourcentage est alors déterminée par la relation II-14 [150, 153, 154]:

$$\boldsymbol{P}\ (\%) = \left[\frac{\boldsymbol{M3-M1}}{\boldsymbol{M3-M2}}\right] \times \mathbf{100} \qquad \text{Équation II-14}$$

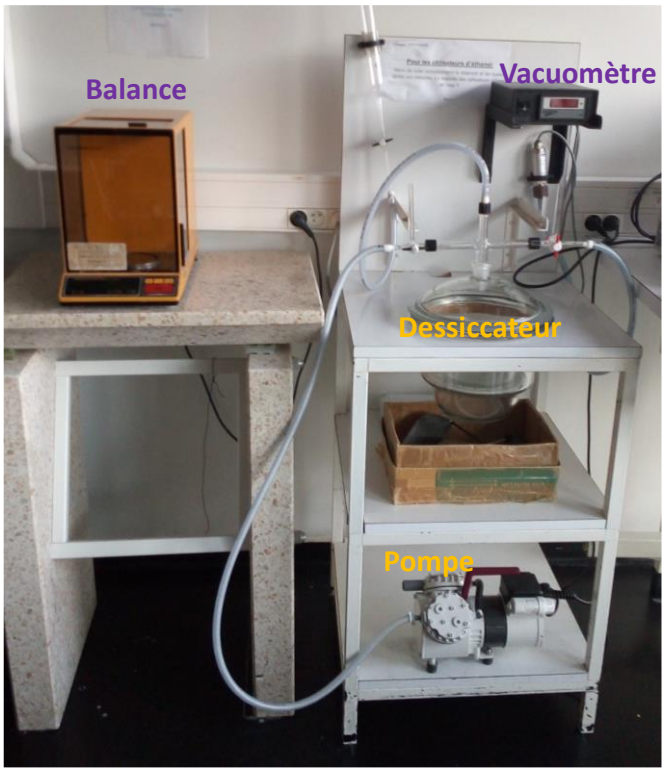


Figure II-22 : Dispositif utilisé pour la détermination de la porosité ouverte

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter brièvement, dans la première partie, les matières premières argileuses utilisées pour cette étude en présentant la situation géographique de la zone d'étude, des sites de prélèvement, les techniques d'échantillonnage ainsi que la préparation des échantillons. Ensuite les méthodes expérimentales pour leurs caractérisations physico-chimiques, technologiques, minéralogiques et thermiques qui ont été utilisées tout au long de cette investigation sont aussi présentées. Ces techniques ont permis de caractériser les différentes matières premières argileuses utilisées. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre III. Caractéristiques physico-chimiques et technologiques des matières premières argileuses

Introduction

Cette partie est destinée à la présentation des caractéristiques des matières premières prélevées dans les différents sites. En effet, la connaissance des propriétés et des spécificités de ces argiles dont les caractéristiques physicochimiques et technologiques restent encore mal connues, elle est pourtant essentielle pour l'identification de potentielles utilisations dans la confection des nouveaux produits céramiques ou pour l'amélioration des produits existants (exemples : briques en terre crue et briques en terre cuite en Centrafrique).

III.1. Caractéristiques chimiques, minéralogiques et morphologiques

III.1.1. Analyse chimique élémentaire

Les analyses par spectrométrie de fluorescence des rayons X des échantillons argileux NZ1, NZ2 et KO ont permis de quantifier les éléments chimiques majeurs, rapportés sous la forme d'oxydes. Le tableau III-1 présente les compositions chimiques respectives des matières premières étudiées. Ces dernières sont principalement composées des oxydes SiO_2 et Al_2O_3, suivis de Fe_2O_3 et de TiO_2. Les quantités de CaO, MgO, Na_2O et K_2O sont relativement faibles (< 3% massique), en raison de l'absence de carbonates.

Pour l'argile NZ1, la teneur massique en SiO_2 est de 55,62 % tandis que celle de Al_2O_3 est de 21,85 %, ce qui donne un rapport massique SiO_2/Al_2O_3 de 2,54. Ce dernier résultat indiquerait la présence de minéraux argileux de type 1 :1 et 2 :1 ainsi que de silice libre (potentiellement sous la forme de quartz) dans cet échantillon. L'échantillon NZ2 présente une teneur massique très élevée de SiO_2 (74,61 %) comparativement à celle de Al_2O_3 (12,57 %). Le rapport massique SiO_2/Al_2O_3 pour l'argile NZ2 est de 5,94, ce qui indiquerait un excès de silice plus conséquent que dans NZ1. Cependant l'argile KO présente une teneur massique en Al_2O_3 plus élevée (30,16 %) par rapport aux argiles NZ1 et NZ2, tout en ayant une quantité plus importante en Fe_2O_3 (10,81 % massique) comparativement à NZ1 et NZ2. Le rapport massique SiO_2/Al_2O_3 est de 1,43, ce qui pourrait indiquer que l'argile KO est plus proche d'une argile kaolinitique dont le rapport massique SiO_2/Al_2O_3 est de 1,17. La quantité de TiO_2 est élevée dans

NZ2 (2,74 %) comparativement aux argiles NZ1 et KO (2,21 et 1,73% massique respectivement). L'oxyde P_2O_5 est détecté en faible quantité dans ces trois argiles (< 0,15% massique).

Tableau III-1 : Compositions chimiques (% en masse) des argiles NZ1, NZ2 et KO

		NZ1	NZ2	KO
Oxydes	SiO_2	55,62	74,61	43,15
	Al_2O_3	21,85	12,57	30,16
	Fe_2O_3	8,24	3,50	10,81
	TiO_2	2,21	2,74	1,73
	K_2O	1,20	1,08	0,80
	Na_2O	0,12	0,01	-
	MgO	0,60	0,29	0,45
	CaO	0,86	0,09	0,06
	P_2O_5	0,10	0,07	0,13
PF (1050°C)		9,04	4,80	12,61
Total		**99,84**	**99,76**	**99,90**
Rapport massique SiO_2/Al_2O_3		2,54	5,94	1,43
Rapport massique Al_2O_3/Fe_2O_3		2,7	3,6	2,8

D'un point de vue industriel, le rapport massique Al_2O_3/Fe_2O_3 pourrait être utilisé pour définir l'utilisation des argiles dans la formulation de pâte céramique. Si le rapport massique Al_2O_3/Fe_2O_3 est supérieur à 5,5 ; les argiles sont dites « riches en alumine », avec une certaine couleur blanchâtre, elles sont donc compatibles pour la fabrication de céramiques réfractaires. Cependant si le rapport massique Al_2O_3/Fe_2O_3 est inférieur à 5,5 ; elles sont dites « riches en fer » et seront plutôt préconisées pour la fabrication de matériaux de construction (briques, tuiles, etc.) [155]. Par ailleurs la teneur en alumine (Al_2O_3) peut aussi être utilisée pour déterminer la réfractarité des argiles kaolinitiques :

- Al_2O_3 < 25 % : argiles destinées à la terre cuite et à la poterie ;
- Al_2O_3 de 25 à 35 % : argiles peu fusibles ;
- Al_2O_3 > 35 % argiles plus réfractaires

Pour les trois échantillons étudiés :

- Le rapport Al_2O_3/Fe_2O_3 est de 2,7 ; 3,6 et 2,8 respectivement pour NZ1, NZ2 et KO. Ces valeurs sont bien inférieures à 5,5 donc ces échantillons sont riches en fer et peuvent être utilisés dans la production des céramiques pour la construction (briques et tuiles) ;
- En tenant compte de la teneur en Al_2O_3, les argiles NZ1 et NZ2 sont utilisables pour la production de la terre cuite car la teneur en Al_2O_3 est inférieure à 25 % et l'argile KO serait peu fusible que NZ1 et NZ2 (%Al_2O_3 entre 25 et 35 %).

Les oxydes K_2O, Na_2O, Fe_2O_3, CaO et MgO sont considérés comme des constituants fondants (flux) et favorisent la vitrification. Ils peuvent influencer la densification des matériaux céramiques pendant la cuisson et permettent aussi de diminuer la température de cuisson [156]. Pour nos trois matières premières étudiées, l'ajout des matières riches en oxydes dits fondants (flux) pourrait être nécessaire pour augmenter la vitrification dans la production des matériaux céramiques issus de ces argiles [155] à cause de la faible quantité d'oxydes d'alcalins et d'alcalino-terreux (K_2O, CaO, Na_2O et MgO). Cette observation serait adaptée surtout pour l'échantillon KO dont le pourcentage massique total en oxydes dits fondants est de 1,31 % contre 2,78 % pour NZ1 et 1,47 % pour NZ2.

L'analyse chimique des éléments majeurs sous forme d'oxydes des matières argileuses a permis aussi d'identifier à partir du diagramme de composition chimique (Figure III-1) les différents domaines d'utilisation de nos matières premières pour la fabrication de produits céramiques.

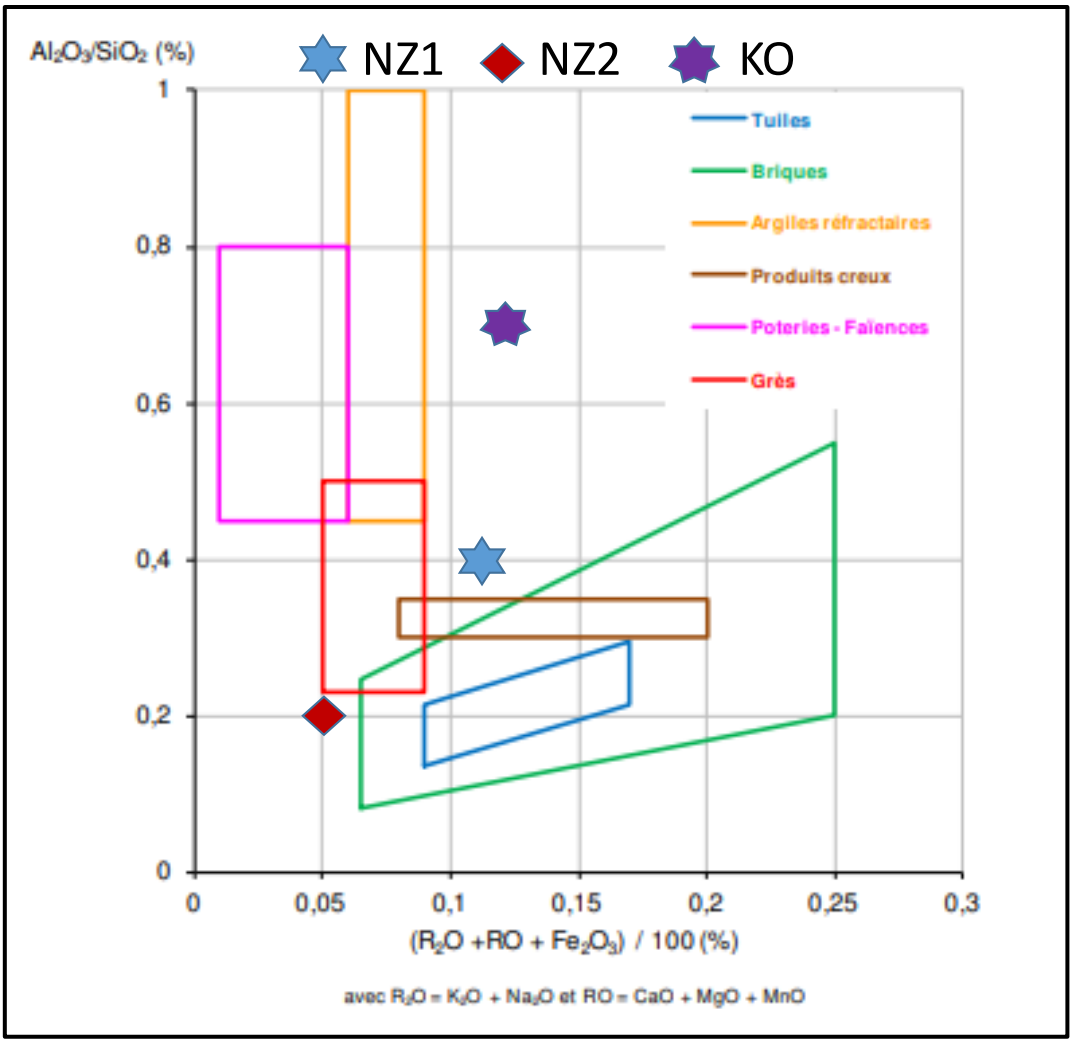


Figure III-1 : Positionnement des argiles étudiées sur le diagramme d'Augustinik [157, 158]

La localisation des échantillons sur ce diagramme transcrit de manière pertinente les déficits en éléments alcalins et alcalino-terreux. Il serait donc nécessaire, pour une exploitation industrielle dans le domaine des céramiques traditionnelles, d'envisager l'ajout de composés riches en oxydes fondants pour faciliter la consolidation à travers le développement de flux visqueux.

III.1.2. Analyses dispersives en énergie et morphologiques

L'observation MEB et l'analyse dispersive en énergie (EDS) ont été réalisés afin de qualifier la microstructure associée à la composition chimique qualitative des grains des poudres argileuses étudiées. La figure III-2 montre la composition chimique qualitative des échantillons étudiés. Ces résultats montrent que ces argiles sont constituées de grains de morphologies différentes (grains anguleux, agencement de

plaquettes aux bords très arrondis, etc.). Ils sont composés majoritairement de l'oxygène (O), du silicium (Si), de l'aluminium (Al) et du fer (Fe). Ces résultats confirment la composition chimique des échantillons en ce qui concerne les oxydes dont les teneurs étaient supérieures à 3 % massique (voir tableau III-1). Par ailleurs en comparant les pics de Al et Si dans NZ2, nous pourrions confirmer que la teneur en silicium serait plus élevée que celle de l'aluminium, ce qui confirme la probabilité d'avoir un excès de silice libre pour NZ2 comparativement aux cas des argiles NZ1 et KO.

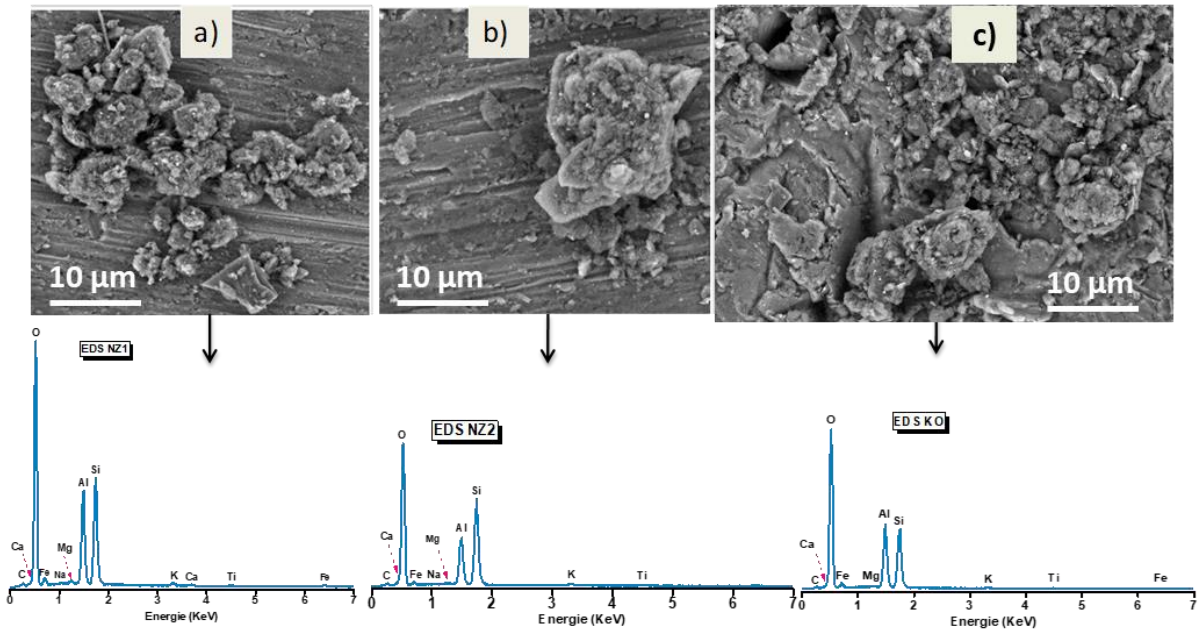


Figure III-2 : Micrographies et spectres EDS des argiles : a) NZ1, b) NZ2 et c) KO

III.1.3. Identification des phases minéralogiques

Les résultats des analyses DRX des échantillons étudiés, obtenus pour la fraction inférieure à 200 µm et pour la fraction fine (sur lame orientée), sont présentés sur les figures III-3, III-4 et III-5. Le traitement des données (indexation des pics) a été réalisé à l'aide de logiciel EVA en utilisant la base de données d'ICCD. Les phases minéralogiques argileuses présentes dans ces argiles sont la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$ et l'illite $(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$, associées à d'autres minéraux considérés comme phases secondaires. Ces phases associées sont notamment : le quartz (SiO_2), le rutile ou l'anatase (TiO_2), la goethite FeO(OH) et l'hématite (Fe_2O_3). Ces résultats montrent que ces argiles sont de type kaolino-illitique.

Les diffractogrammes de la fraction fine (b) présentent clairement les pics de ces minéraux argileux qui sont associées à un excès de quartz. Ces phases minérales sont celles couramment présentes dans les matières premières argileuses.

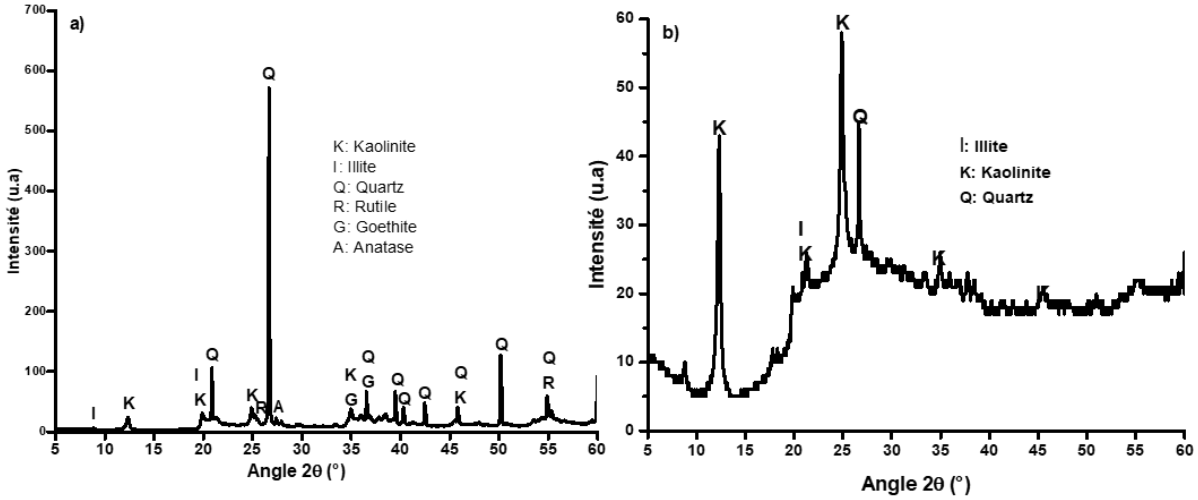


Figure III-3 : Diffractogrammes des rayons X de NZ1 : **a)** fraction inférieure à 200 µm et **b)** fraction fine

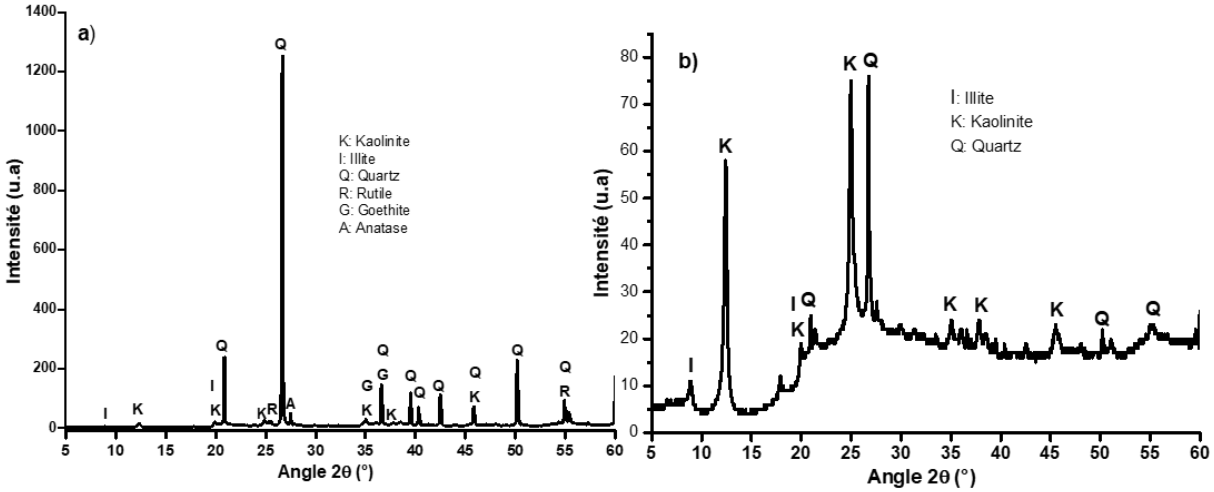


Figure III-4 : Diffractogrammes des rayons X de NZ2 : **a)** fraction inférieure à 200 µm et **b)** fraction fine

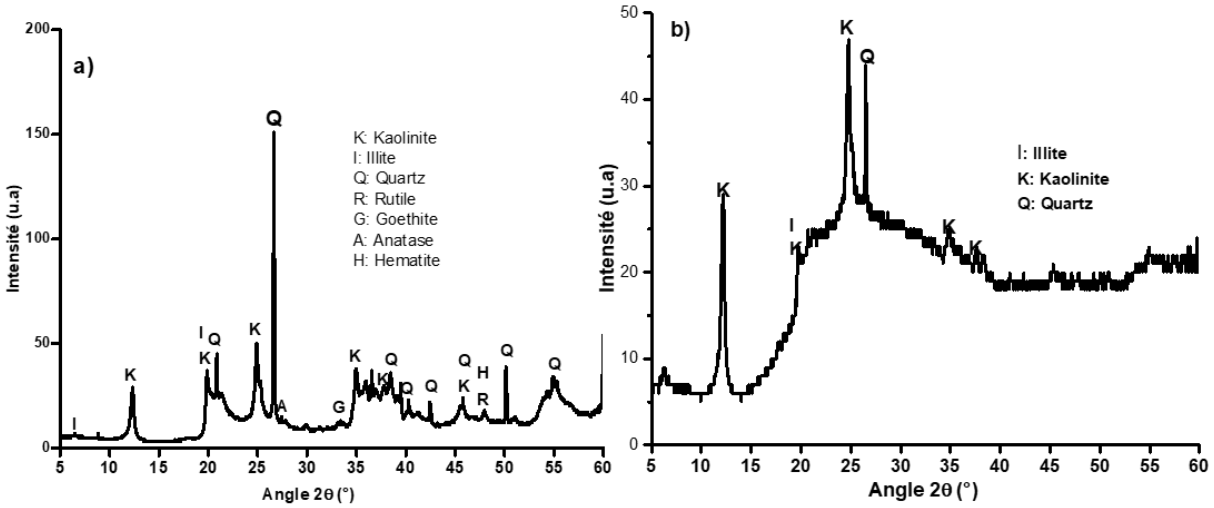


Figure III-5 : Diffractogrammes des rayons X de KO : **a)** fraction inférieure à 200 µm et **b)** fraction fine

III.1.4. Bilan semi-quantitatif des phases minéralogiques

Les résultats de la DRX peuvent être corrélés à ceux de l'analyse chimique élémentaire. En effet, le couplage des résultats de la DRX et de l'analyse chimique permet d'évaluer les quantités relatives des minéraux contenues dans le matériau à l'aide de la formule III-1 [36, 47, 159].

$$\boldsymbol{T\,(a) = \sum MiPi(a)} \qquad \text{Équation III-1}$$

Où :

- T(a) = % massique de l'oxyde de l'élément chimique a dans l'échantillon ;
- Mi = % massique en minéral i dans le matériau étudié ;
- Pi(a) = proportion massique de l'oxyde de l'élément a dans le minéral i déduite de la formule idéale attribuée à ce minéral i.

La méthode de calcul est basée sur la composition idéale de chaque minéral.

Pour chaque espèce minérale, l'indéterminé **I** est obtenu à partir de la relation III-2 [20].

$$\boldsymbol{I = \sum c - (\sum m + \sum o)} \qquad \text{Équation III-2}$$

Avec :

∑c : somme des résultats d'analyse chimique (Tableau III-3) ;

∑ m : somme des teneurs en phases minérales calculées ;

∑ o : proportion d'oxydes non pris en compte dans les calculs.

Le tableau III-2 donne la composition approximative des phases minérales des échantillons étudiés.

Tableau III-2 : Composition approximative (en % massique) des phases minérales

	Kaolinite	Illite	Quartz	Hématite	Goethite	Rutile/anatase	Indéterminé (I)
NZ1	48,4	10,4	28,9	-	9,2	2,2	0,64
NZ2	23,7	9,4	59,8	-	3,9	2,7	0,19
KO	69,7	8,9	7,68	9,37	1,44	1,73	0,95

Ces résultats basés sur des formules chimiques idéales montrent que l'échantillon KO est constitué d'une quantité importante de kaolinite (69,7%) et d'illite (8,9%), et une quantité plus faible de quartz (7,68%). Ces résultats pourront être corrélés avec les valeurs de surface spécifique et de plasticité de l'argile KO comparativement à l'argile NZ1 (teneurs massiques en kaolinite et en quartz de 48,4% et 28,9% respectivement). L'échantillon NZ2 contient une quantité élevée de quartz (59,8%), ce qui lui confèrerait un caractère plutôt réfractaire et peu plastique. La quantité de la kaolinite est appréciable dans les trois échantillons étudiés (48,4 ; 23,7 et 69,7% respectivement pour NZ1, NZ2 et KO). Les caractéristiques technologiques de ces échantillons pourraient confirmer ces résultats.

III.2. Caractéristiques technologiques

III.2.1. Teneur en eau, masse volumique et surface spécifique BET

Le tableau III-3 présente les valeurs de la teneur en eau à 105 °C, de la perte au feu à 1050 °C, de la masse volumique et de la surface spécifique BET des différents échantillons étudiés. Les résultats consignés dans ce tableau montent que :

- L'argile KO présente les plus grandes valeurs de perte au feu (12,61%) et de la teneur en eau (4,08%). Cette valeur de perte au feu exprimerait une plus grande proportion de minéraux argileux dans l'échantillon KO comparativement aux argiles NZ1 et NZ2 ;

- Les masses volumiques de l'ensemble de ces argiles sont proches de 2,67 g/cm^3, ce qui est en accord avec les valeurs des matières premières argileuses qui sont généralement comprises entre 2,3 et 2,7 g/cm^3 [160] ;

- Les valeurs de la surface spécifique sont plus élevées pour KO et NZ1 par rapport à NZ2. Cette différence serait liée à l'existence de particules fines, de matières organiques ou la présence de minéraux de fer dans ces échantillons qui contribueraient à augmenter la surface spécifique [35, 160].

L'argile NZ2 serait bien de type maigre (sableuse) avec une faible tendance kaolinitique (minéraux 1 :1) car sa surface spécifique est comprise entre 10 et 30 m^2/g ; par contre les argiles NZ1 et KO contiendraient en plus des minéraux de type 2 :1 (illites), des nodules ferriques [161] et/ou de la matière organique car leur surface spécifique est comprise entre 40 et 70 m^2/g. De manière générale, les argiles de type 1 :1 présentent une surface spécifique faible par rapport aux argiles de type 2 :1 [46]. Ainsi, la forte valeur de la surface spécifique pour NZ1 et KO pourrait-être liée à la teneur élevée en fer (tableau III-1) et de la valeur élevée de perte au feu. La distribution granulométrique de ces argiles pourrait également contribuer à expliquer ces valeurs.

Ces résultats sont en accord avec le bilan minéralogique de ces argiles : l'échantillon KO contient plus de minéraux argileux comparativement à NZ1 et NZ2.

Tableau III-3 : Teneur en eau, perte au feu, masse volumique et surface spécifique BET des échantillons étudiés

Echantillons	**Teneur en eau à 105°C (± 0,1%)**	**Perte au feu à 1050°C (%)**	**Masse volumique (± 0,01g/cm^3)**	**Surface spécifique BET (± 0,2 m^2/g)**
NZ1	2,6	9,04	2,67	45,6
NZ2	1,0	4,80	2,67	20,2
KO	4,1	12,61	2,66	70,3

III.2.2. Distribution granulométrique

L'analyse granulométrique a été effectuée afin de déterminer la distribution de tailles des grains qui constituent les échantillons étudiés. Les figures III-6 et III-7 montrent les

distributions granulométriques des matières premières argileuses qui ont été obtenues à l'aide d'un granulomètre par diffraction laser en utilisant les poudres préparées tel que décrit au paragraphe II.1.4.

Les trois échantillons NZ1, NZ2 et KO présentent une distribution granulométrique bimodale. L'allure des courbes de la figure III-6 montre que KO et NZ1 contiennent plus de particules fines que NZ2. Nous pouvons les classer de la manière suivante, par ordre décroissant de finesse :

KO >NZ1 >NZ2.

La distribution de la taille des particules des argiles détermine leur pertinence pour différentes applications. Pour des matières premières argileuses destinées à la fabrication des produits céramiques, une attention particulière doit être portée à la fraction inférieure à 2 µm [52, 162].

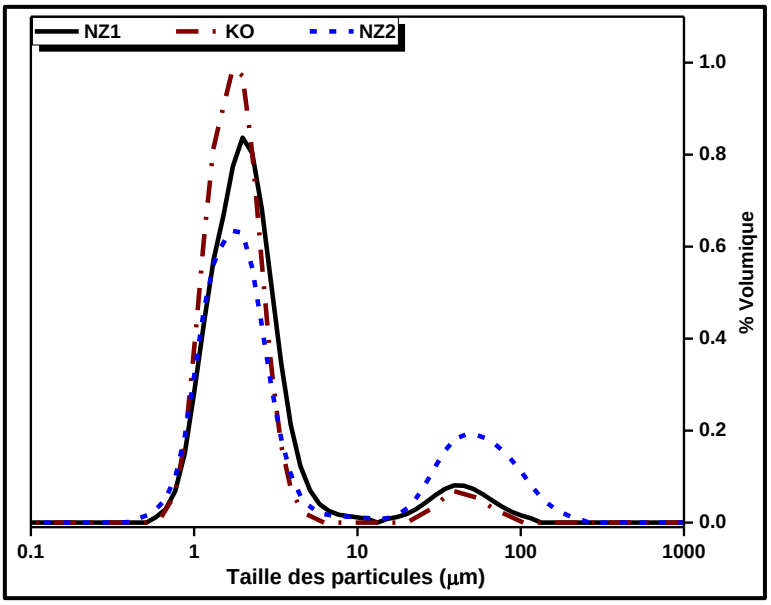


Figure III-6 : Distribution de la taille des particules des échantillons étudiées (%Volumique)

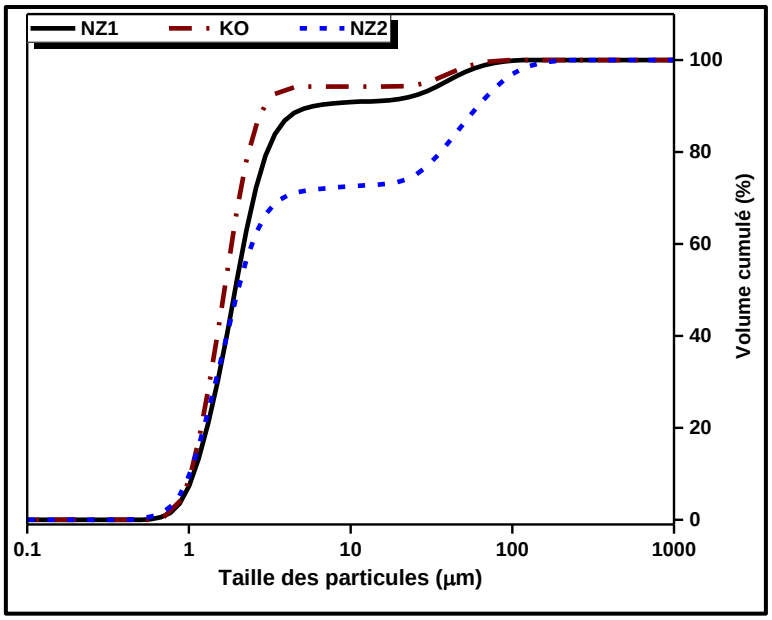


Figure III-7 : Distribution de la taille des particules des échantillons étudiées (Volume cumulé)

La fraction inférieure à 2 µm est très élevée dans les échantillons NZ1 et KO (52 et 67% respectivement) comparativement au cas de l'échantillon NZ2 (Tableau III-4, Figures III-6 et III-7) ; ce qui explique les valeurs élevées de la surface spécifique pour NZ1 et KO. Les résultats de la granulométrie ont également montré que les diamètres médians (d_{50}) des matériaux argileux sont équivalents à : 1,93 ; 2,01 et 1,66 µm respectivement pour NZ1, NZ2 et KO. Les échantillons NZ1 et NZ2 présentent une valeur de d_{50} plus élevée comparativement à KO, ce qui peut être corrélé à la présence de particules de quartz en quantité plus importante dans ces deux échantillons. Ainsi, en raison de la distribution de tailles, ces échantillons présentent des caractéristiques des matières premières argileuses et pourraient donc être utilisées pour la fabrication des produits céramiques sous réserve d'une connaissance de leur comportement en température compatible aux exigences industrielles.

Tableau III-4 : Répartition des différentes classes granulométriques

Echantillons	< 2 µm	2 à 20 µm	> 20 µm	Modes (µm)		Tailles caractéristiques des grains (µm)		
				Mode 1	Mode 2	d_{10}	d_{50}	d_{90}
NZ1	52	39	9	1,98	44,94	1,07	1,93	5,92
NZ2	48	24	27	1,98	51,47	1,01	2,01	61,45
KO	67	27	6	1,73	39,23	1,02	1,66	2,94

Ces résultats ont permis d'identifier, sur le diagramme de Winkler et Niesper [43] (Figure III-8), les différents domaines d'utilisation de ces matières premières. La localisation des échantillons NZ1 et NZ2 montre qu'ils seraient utilisables dans le domaine de la céramique traditionnelle (tuiles et briques). Tandis que la position de l'échantillon KO montre qu'il serait nécessaire de lui adjoindre une autre matière de granulométrie plus importante (potentiellement du sable) si on veut l'utiliser dans le domaine de la terre cuite. Ces observations sont différentes de celles présentées dans le paragraphe III.1. pour les argiles NZ1 et NZ2. De ce fait, la granulométrie des argiles ne suffit pas à elle seule pour déterminer avec précision le domaine d'utilisation de ces argiles. La connaissance de leur plasticité pourrait apporter des informations complémentaires et déterminantes pour l'orientation de leur valorisation industrielle.

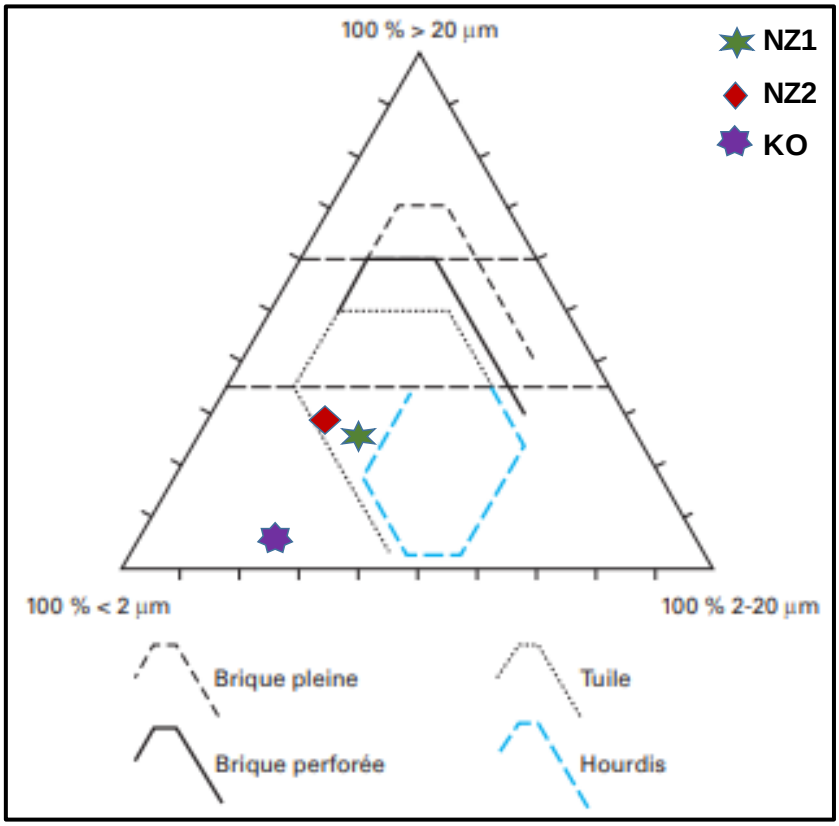


Figure III-8 : Positionnement des échantillons sur le diagramme de Winkler et Niesper.

III.2.3. Plasticité

La plasticité d'une argile exprime sa faculté à se déformer lorsqu'elle est mélangée à de l'eau. Dans le domaine de la céramique, les limites d'Atterberg font partie des

caractéristiques recherchées car elles facilitent la fabrication (surtout le façonnage) des produits. Ces limites dépendent de la taille, de la forme et de la nature chimique de la surface des particules, plus la matière première contient des particules fines, plus elle absorbe de l'eau [163]. Les limites d'Atterberg sont utilisées pour définir simplement les propriétés des sols à grains fins et sont très importantes car elles marquent la frontière entre les états liquide et plastique et entre les états plastique et semi-solide, respectivement [164, 165]. Dans le cadre de cette thèse, les limites d'Atterberg mesurées comprennent la limite de liquidité (WL), la limite de plasticité (WP), l'indice de plasticité (IP).

En considérant comme point de départ la poudre d'argile sèche, la limite de plasticité marque la transition d'un état « cassant » ou « solide » vers un état « ductile » ou « plastique » lorsque la quantité d'eau mélangée à cette poudre argileuse augmente. Par la suite, si la quantité d'eau ajoutée à l'argile continue d'être augmentée, la pâte argileuse subira une seconde transition d'un état ductile vers un état « liquide » ; c'est la limite de liquidité [164]. La figure III-9 montre les limites d'Atterberg des trois échantillons qui font l'objet de cette étude.

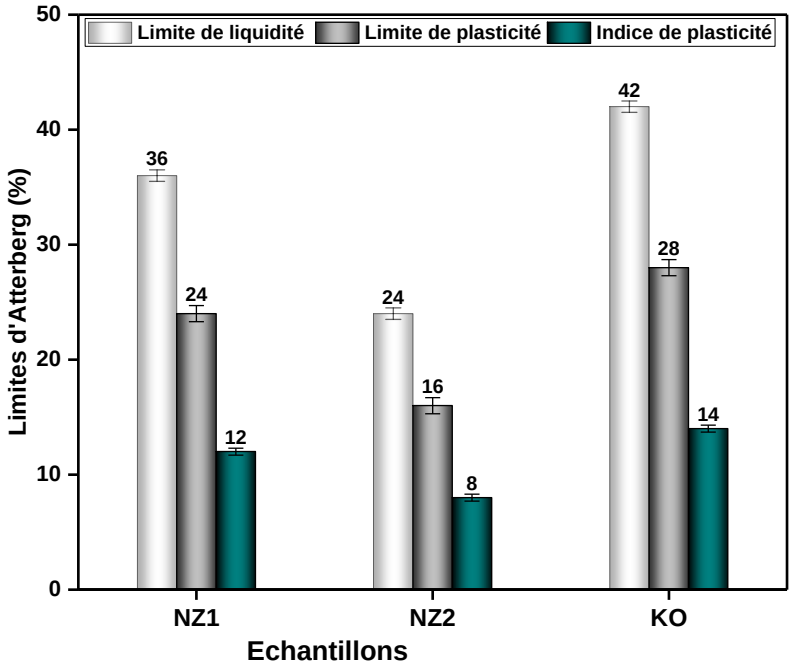


Figure III-9 : Limites d'Atterberg des trois échantillons étudiés

Les valeurs de la limite de liquidité W_L des matériaux étudiés sont égales à 36%, 24% et 42% respectivement pour NZ1, NZ2 et KO. Les échantillons NZ1 et KO présentent des limites de liquidité W_L et de plasticité W_P (24% pour NZ1 et 28% pour KO)

nettement supérieures à celle de NZ2 (W_P = 16%). L'échantillon KO absorbe plus d'eau que les deux autres échantillons, ce qui est corrélé avec la fraction < 2 µm qui montre qu'il contient de particules fines plus conséquente comparativement à NZ1 et NZ2. Ces tendances confirment bien les résultats de la granulométrie : les argiles KO et NZ1 contiennent plus de particules fines que l'échantillon NZ2. Les valeurs obtenues pour l'indice de plasticité (12, 8 et 14 respectivement pour NZ1, NZ2 et KO) montrent que les échantillons NZ1 et KO sont moyennement plastiques car 10 < I_P < 20 et NZ2 est faiblement plastique car 5 < I_P < 10 (cf Tableau I-4 du paragraphe I.2.2.4). Ces valeurs nous ont permis de classer les échantillons sur le diagramme de plasticité de Casagrande [165] pour confirmer le degré de plasticité de chaque argile (Figure III-10). La position de nos argiles sur ce diagramme montre que NZ1 et KO sont bien moyennement plastiques et NZ2 a une faible plasticité.

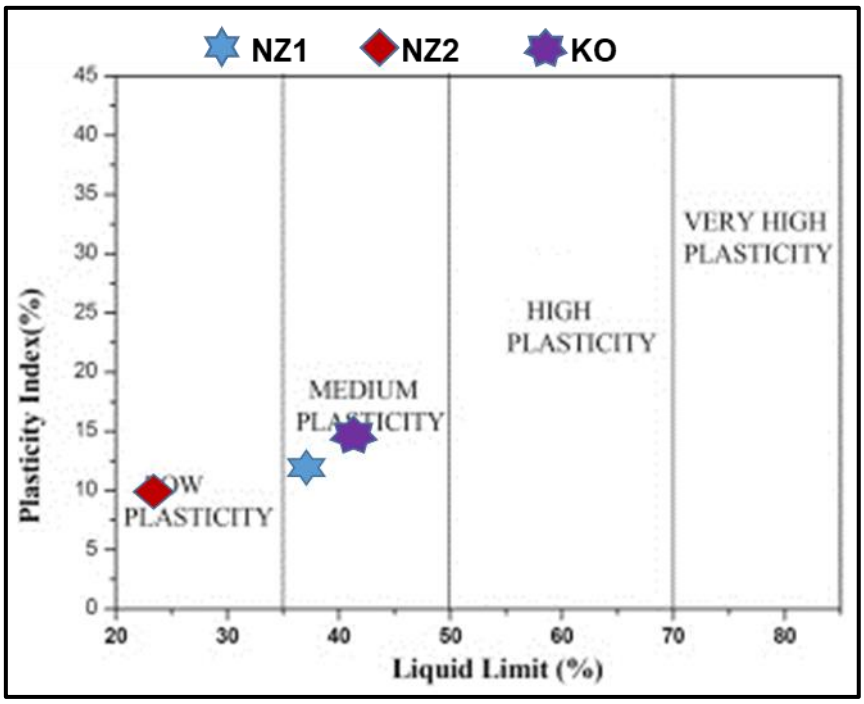


Figure III-10 : Diagramme de Casagrande [165] pour l'évaluation de la plasticité des échantillons

Conclusion

L'objectif de ce chapitre consistait à présenter les caractéristiques chimiques, minéralogiques, morphologiques et technologiques des échantillons représentatifs de

trois sites de matières premières argileuses de Centrafrique en vue d'identifier les domaines d'utilisation appropriés.

Les argiles NZ1, NZ2 et KO comportent essentiellement, en quantités massiques considérables, des oxydes SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 et TiO_2. Des teneurs moins élevées en CaO, Na_2O, K_2O et MgO ont été notées dans ces argiles, ce qui indique un déficit en constituants fondants. La détermination des rapports massiques SiO_2/Al_2O_3 a permis de montrer que l'argile KO se rapproche des caractéristiques des argiles kaolinitiques tandis que les argiles NZ1 et NZ2 présentent un excès de silice.

La caractérisation minéralogique des argiles NZ1, NZ2 et KO a montré qu'elles sont composées de kaolinite, d'illite, de quartz, de goethite, d'hématite, de rutile et d'anatase. Il en découle un caractère kaolino-illitique pour ces trois matières premières argileuses. Ce qui est en accord avec les conclusions relatives à leur composition chimique. Par ailleurs l'argile NZ2 a une teneur massique en quartz plus élevée (59,8%) comparativement aux argiles NZ1 (28,9%) et KO (7,7%), ce qui lui confère un caractère plus réfractaire et très peu plastique. En termes d'indice de plasticité élevé, nous avons le classement NZ2<NZ1<KO.

L'exploitation des valeurs de distribution en taille des grains et des compositions chimiques de ces argiles, à l'aide des diagrammes Winkler et d'Augustinik respectivement, a montré qu'elles pourraient être utilisées pour la fabrication des matériaux de construction (briques, tuiles). Toutefois, la faible teneur en oxydes fondants (CaO, K_2O, Na_2O et MgO) dans ces argiles pourrait entrainer la nécessité d'introduire des matières premières riches en oxydes de fondants pour améliorer le frittage de matériaux céramiques de NZ1, NZ2 et KO.

En somme, les résultats obtenus montrent que ces argiles sont des matières premières kaolino-illitiques susceptibles d'être utilisées dans le domaine des céramiques silicatées. Toutefois, la connaissance de leur comportement en température et de leurs propriétés d'usage (résistance en compression, conductivité thermique, porosité) nous permettront de comprendre et d'optimiser leur frittage au regard des applications finales visées.

Chapitre IV. Comportement en température et propriétés d'usage des argiles étudiées

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet de la température sur les matières premières étudiées. En effet, les céramiques sont des produits obtenus après un traitement à haute température (900 - 1250 °C pour les matériaux de construction). La température est donc un paramètre très important dans le domaine des céramiques silicatées et peut avoir un effet prépondérant sur le processus de consolidation des mélanges argileux et aussi sur leurs propriétés après cuisson. Ainsi, l'étude de l'influence de la température de cuisson sur le comportement des matières premières argileuses utilisables pour la production des matériaux céramiques est donc indispensable pour la prédiction de la température de frittage appropriée. L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement en température de ces argiles et les propriétés d'usage des matériaux élaborés. Quelques mélanges entre deux argiles seront également qualifiés au regard des comportements au frittage de chaque argile.

IV.1. Comportement en température

IV.1.1. Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique

Les courbes ATD/ATG ont été enregistrées à l'aide d'un appareil Setsys TG-DSC Evolution Setaram sous air sec à la vitesse de chauffe de 5 °C/min. Les figures IV-1a et IV-1b présentent respectivement les thermogrammes d'ATD et les courbes d'ATG des matières premières argileuses NZ1, NZ2 et KO. Les thermogrammes révèlent cinq transformations communes aux trois échantillons étudiés : trois transformations endothermiques et deux transformations exothermiques. Ces transformations thermiques observées ont été largement décrites et discutées dans la littérature [166]. Ces figures mettent en évidence les différentes transformations décrites ci-après.

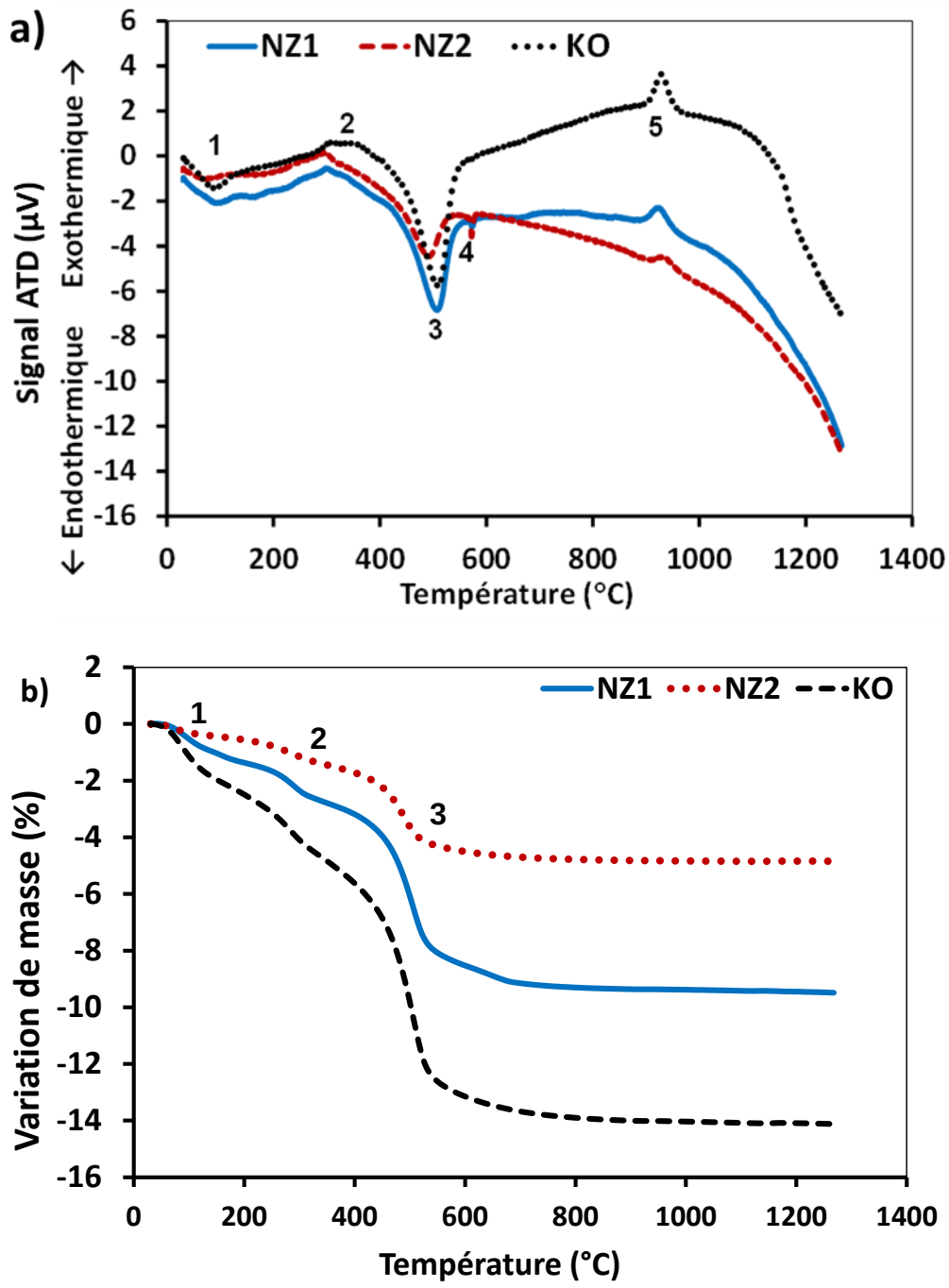


Figure IV-1 : Courbes ATD (a) et courbes ATG (b) des argiles étudiées

- La zone 1 indique un premier pic endothermique entre 50-200 °C correspondant au départ de l'eau résiduelle du façonnage et de l'eau interfoliaire ainsi qu'à la décomposition des résidus organiques [163, 167, 168] . Selon les courbes ATG des échantillons (figure IV-2), les pertes de masse associées à cette transformation sont de 2,87; 1,47 et 4,95% respectivement pour NZ1, NZ2 et KO.

- Un pic exothermique est obsevé vers 200 et 360 °C (zone 2), caractéristique de la dégradation des matières organiques. L'intensité du pic lié à la dégradation de la matière organique est plus importane pour les argiles NZ1 et NZ2 comparativement au cas de l'argile KO.
- Le deuxième phénomène endothermique (zone 3) identique pour les trois argiles étudiées, d'intensité très marquée, est observé entre 465 et 570°C. Il a été démontré que dans cet intervalle de température (400 - 600°C), la kaolinite et l'illite subissent des changements importants dans leur structure [34, 169, 170]. La kaolinite cristallisée $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ se transforme en métakaolinite $Si_2Al_2O_7$ (amorphe). La réaction mise en jeu est décrite de la manière suivante (réaction IV-1) :

$$\boldsymbol{Si_2Al_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{465-570°C} Si_2Al_2O_7 + 2H_2O} \qquad \text{IV-1}$$

Cette transformation endothermique est associée à une perte de masse importante (environ 5,14% pour NZ1, 2,79 pour NZ2 et 7,70% pour KO). La perte de masse importante observée est due au départ sous la forme de vapeur d'eau des groupements hydroxyles contenus dans les minéraux argileux (phénomène de déshydroxylation). Ces résultats sont cohérents avec le bilan minéralogique semi-quantitatif qui indique que l'argile KO a une quantité plus élevée (69,8%) de minéral argileux 1 : 1 (kaolinite) par rapport à NZ1 (48,4%) et NZ2 (23,7%). La principale perte de masse de l'argile non calcaire résulte de la déshydroxylation des minéraux argileux [171, 172]. En outre, le dépouillement des diffractogrammes des rayons X des échantillons étudiés a montré qu'ils comportent comme phases minérales de la kaolinite et l'illite. ce qui explique cette perte de masse dans cet intervalle de température car, selon les données de la littérature, la kaolinite et l'illite sont déshydroxylées entre 450 – 550 °C [173]. Contrairement au cas de la kaolinite, la déshydroxylation des illites ne s'accompagne pas d'une amorphisation. La réaction globale associée à cette transformation des illites est illustrée par la réaction IV-2 :

$$\boldsymbol{KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 \xrightarrow{465-570°C} KAl_3Si_3O_{11} + H_2O} \qquad \text{IV-2}$$

• Sur les thermogrammes d'ATD de NZ1 et NZ2, un faible pic endothermique est observé au voisinage de 573 °C, zone 4 corrspondant à la transformation du quartz α en quartz β [174]. Le pic endothermique caractéristique de cette transformation est apparu plus important pour NZ2 que pour NZ1 et n'apparait pas clairement sur la courbe d'ATD de KO, ce qui est en accord avec une teneur en quartz plus élevée dans NZ2 et plus faible dans KO. Ce résultat met en évidence la présence du quartz libre signalée par le rapport SiO_2/Al_2O_3 dans les deux échantillons NZ1 et NZ2. Par ailleurs, pour l'échantillon KO, la faible teneur en quartz (7,68%) et le rapport SiO_2/Al_2O_3 < 1,5% justifie la très faible intensité du pic de cette transformation.

• Le pic exothermique de la zone 5 situé entre 900 - 1000 °C (zone 4), observé pour les trois matières premières argileuses étudiées, est dû à la réorganisation structurale des minéraux argileux (transformation progressive de la métakaolinite en mullite) selon la réaction IV-3 [175] :

$$\mathbf{3}\,\boldsymbol{Al_2Si_2O_7} \rightarrow \ \mathbf{3}\boldsymbol{Al_2O_3}\,.\,\mathbf{2}\boldsymbol{SiO_2} \ \ + \ \mathbf{4}\boldsymbol{SiO_2} \qquad \text{IV-3}$$

Il est à noter qu'aucun phénomène exothermique associable à l'apparition de la mullite secondaire après 1100 °C n'a été observé pour les trois échantillons étudiés.
La perte de masse totale à 1200 °C (Figure IV-2) est de 9,48% pour NZ1 ; 4,84% et 14,12% pour KO. La différence avec les valeurs de perte au feu (à 1050 °C) dans le cas de NZ1 et KO pourrait être attribuée à l'eau physiquement adsorbée dans ces échantillons d'argile en poudre en ce qui concerne les tailles de grains caractéristiques fournies dans le tableau III-2.

IV.1.2. Thermodilatométrie

L'analyse thermodilatométrique fournit des informations relatives au retrait ou à l'expansion d'un matériau sous l'effet de la température sous atmosphère et contraintes contrôlées. La figure IV-2 présente les résultats du comportement dilatométrique des argiles NZ1, NZ2 et KO de l'ambiante à 1200 °C (NZ1 et KO) ou à 1250 °C (NZ2).

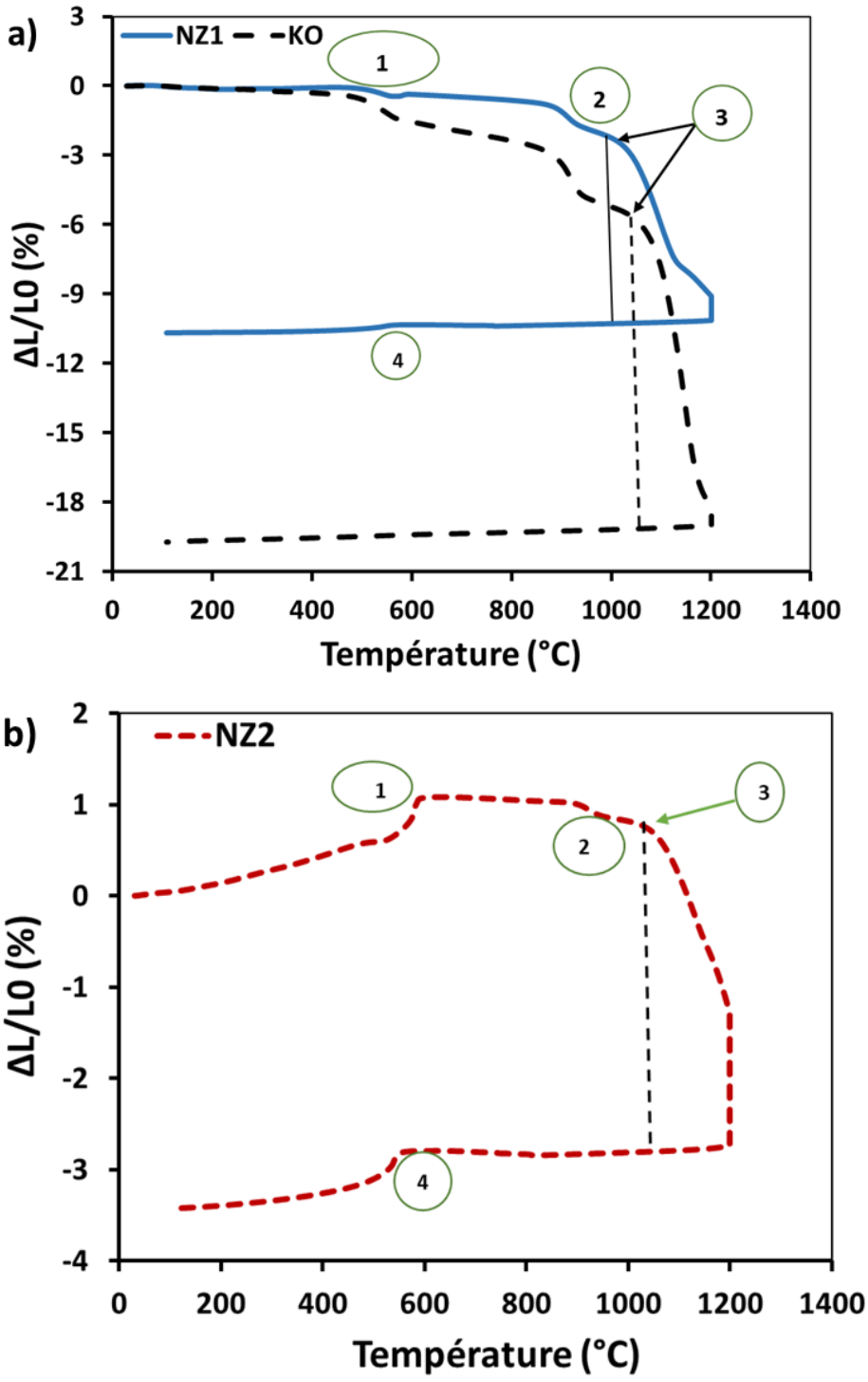


Figure IV-2 : Variations thermodilatométriques des argiles : a) NZ1 et KO ; b) NZ2

Les courbes thermodilatométriques présentées sur la figure IV-2.a) montrent que NZ1 et KO présentent un même comportement dilatométrique. Un premier retrait (zone 1) entre 400 - 650 °C est dû à la déshydroxylation des minéraux argileux, puis un deuxième retrait, entre 910 et 990 °C (zone 2) est attribué à la réorganisation structurale des minéraux argileux [176], et enfin, une densification et une consolidation

enregistrées entre 1000 et 1200 °C (zone 3). Un très faible retrait a été observé pendant la déshydroxylation, 0,38 et 1,7% pour NZ1 et KO respectivement. Des valeurs de retrait plus élevées ont été observées lors de la réorganisation structurale, avec un retrait proche de 1,81 et 5,2 pour NZ1 et KO respectivement. La différence significative survenant pendant la déshydroxylation était cohérente avec la teneur plus élevée en minéraux argileux dans KO par rapport à NZ1. La densification semble commencer plus tôt (à 1007 °C) pour NZ1 comparativement au cas de KO (1050 °C), mettant en évidence l'effet des oxydes alcalins et alcalino-terreux en quantité plus importante dans NZ1, ce qui contribue à améliorer le processus de consolidation mettant en jeu un flux visqueux. Les retraits associés dans la plage de température de 1000 à 1200 °C, correspondant à la densification sont respectivement de 7,9 et 12,17 % pour NZ1 et KO et les retraits total enregistrés à 1200 °C sont de 10,11 ; 19,08 % respectivement pour NZ1 et KO. La tendance observée est en accord avec la quantité relative de quartz (constituant non plastique) et des minéraux argileux dans les matières premières argileuses de départ KO et NZ1.

Pour l'argile NZ2 (figure IV-2b), nous observons aussi les mêmes phénomènes de transformation des matières premières argileuses pendant le traitement thermique. La température de début de densification est proche de 1030 °C pour cette argile et le retrait enregistré à 1200 °C est de 3,42 % en raison de la faible teneur en minéraux argileux dans NZ2.

La zone 4 (refroidissement) sur ces figures met en évidence la présence du quartz libre dans ces échantillons. Ce point est très marqué pour l'argile NZ2 justifiant ainsi le rapport SiO_2/Al_2O_3 qui est de 5,94 et très peu observée sur l'argile NZ1. La faible teneur en quartz pour l'échantillon KO justifie la difficulté à détecter cette transformation allotropique sur la courbe dilatométrique de KO (SiO_2/Al_2O_3 =1,43).

IV.1.3. Investigation sur le mécanisme de frittage de NZ1 et KO

Pour une poudre déterminée, les principaux paramètres de frittage sont la température, le temps, **la vitesse de chauffe** et l'atmosphère. Cette partie du travail a pour but l'étude du mécanisme de frittage (densification) des deux argiles (NZ1 et KO) qui présentent un comportement en température significativement densifiant. La cinétique de densification a été étudiée en procédant par une vitesse de chauffe constante (conditions anisothermiques) en utilisant la thermodilatométrie.

L'étude du frittage été réalisée sur des pastilles dont la préparation et les techniques d'appareillage ont été décrites au paragraphe **II.2.3.2**. Ces échantillons ont été traités entre la température ambiante et 1200 °C avec des vitesses de chauffe de 2 ; 5 ; 10 ; 15 et 20 °C/min. Dans cette partie, seul le phénomène de densification, dans l'intervalle de 1005 à 1200 °C a été considéré pour l'étude de mécanisme de frittage. Les valeurs de n et les énergies d'activation sont déterminées en appliquant les méthodes décrites au paragraphe **I.3.4.**

IV.1.3.1. Cas de NZ1

La figure IV-3 présente les courbes ΔL/L0 et dérivées de ΔL/L0 de l'argile NZ1 entre la température ambiante et 1200 °C, obtenues à la vitesse de chauffe de 2 ; 5 ; 15 et 20 °C/min. Sur cette courbe, nous observons les mêmes phénomènes observés et décrits dans le paragraphe précédent (IV.1.2) : déshydroxylation, réorganisation structurale et densification.

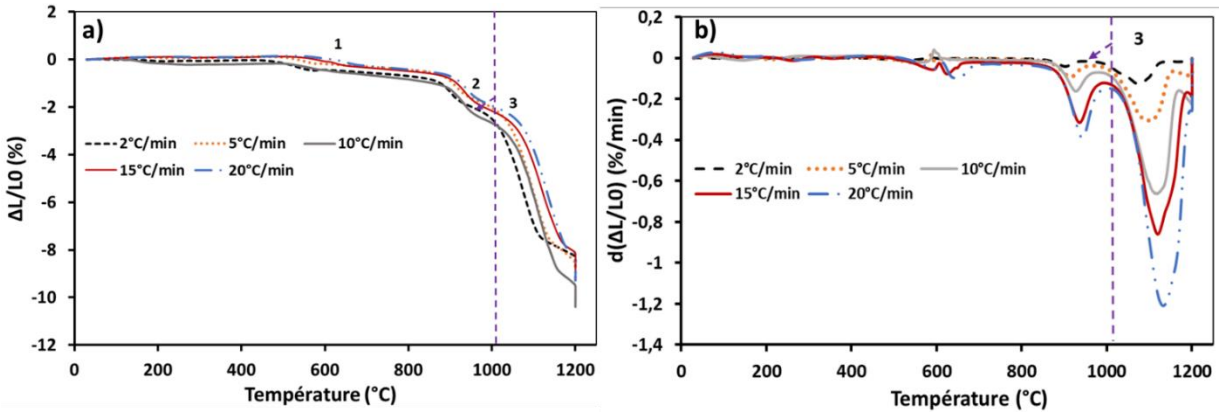


Figure IV-3 : Courbes thermodilatométriques de l'argile NZ1 traitée jusqu'à 1200 °C à différentes vitesses de chauffe **a)** $\Delta L/L_0$ et **b)** dérivées premières de $\Delta L/L_0$

Pour l'argile NZ1, le tracé de la courbe d'Arrhenius ln($\Delta L/L_0$)] en fonction de lnβ (vitesse de chauffe) pour les températures entre 1075 et 1200 °C est présenté sur la figure IV-4. La pente de la droite obtenue vaut [–1/(n+1)]. La valeur de n permet d'identifier le mécanisme du frittage. Les équations utilisées (paragraphe **I.3.4.**) sont rappelées ci-dessous :

$$(\Delta L/L_0)^{n+1} = \beta^{-1} C^* \qquad \text{Équation IV-1}$$

$$C^* = \frac{k_0 R T^2 (n+1)}{E} \exp(-E/RT) \qquad \text{Équation IV-11}$$

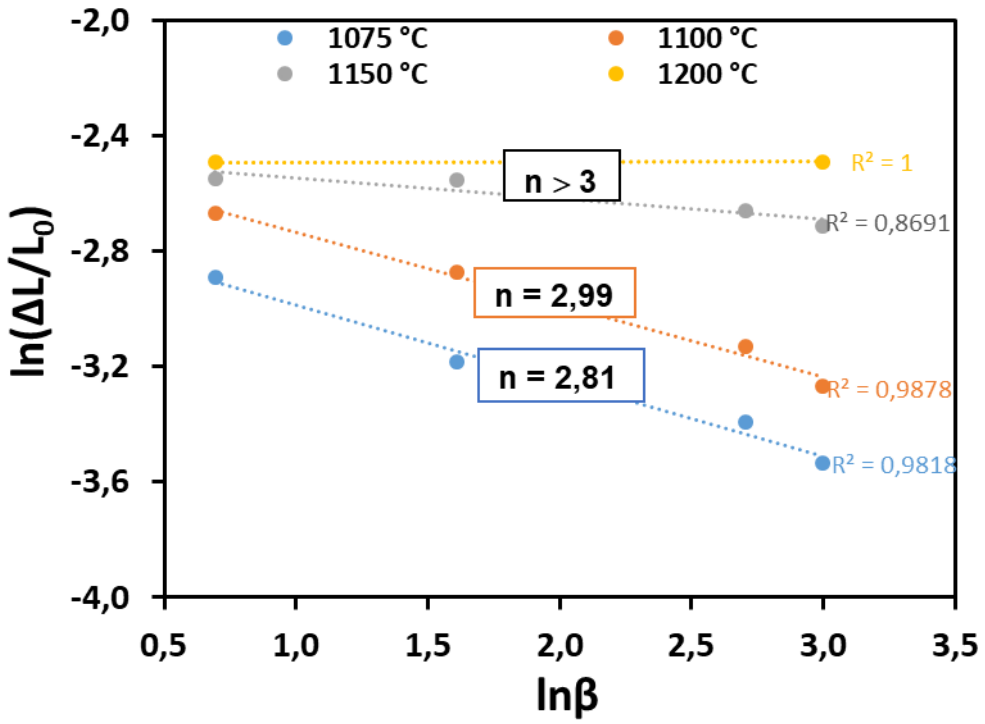


Figure IV-4 : Tracés d'Arrhenius $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de lnβ de NZ1 pour les vitesses de chauffe β de 2, 5, 15 et 20 °C/min

L'analyse de la figure IV-4 pour les températures allant de 1075 à 1200 °C donne des valeurs de n résumées dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Evolution des valeurs de n en fonction de la température

Echantillons	Température (°C)	Valeur de n
NZ1	1075	2,81
	1100	2,99
	1150	13,04
	1200	150,52

Nous constatons que pour des températures allant de 1075 à 1100 °C, la matrice argileuse est en cours de densification, ce qui fait augmenter légèrement la valeur de n qui passe de 2,81 pour 1075 °C à 2,99 pour 1100 °C. Au-delà de 1100 °C, le frittage a dépassé la température de densification ce qui donne une valeur de n de supérieure à 3 à partir de 1150 °C. Dans la plage de température de densification les valeurs de n sont proches de 3. Selon le tableau I-6, la valeur de n obtenue dans la plage de la densification correspond à un mécanisme de frittage par diffusion aux joints de grains

entre 1075 et 1100 °C et éventuellement une contribution de diffusion volumique à plus haute température (dernière phase de densification) [71].

La figure IV-5 donne les tracés d'Arrhenius, $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de 1/T caractérisant le retrait lié au frittage dans la plage de 1000 à 1200 °C pour les vitesses de chauffe de 2, 5, 15 et 20 °C/mn.

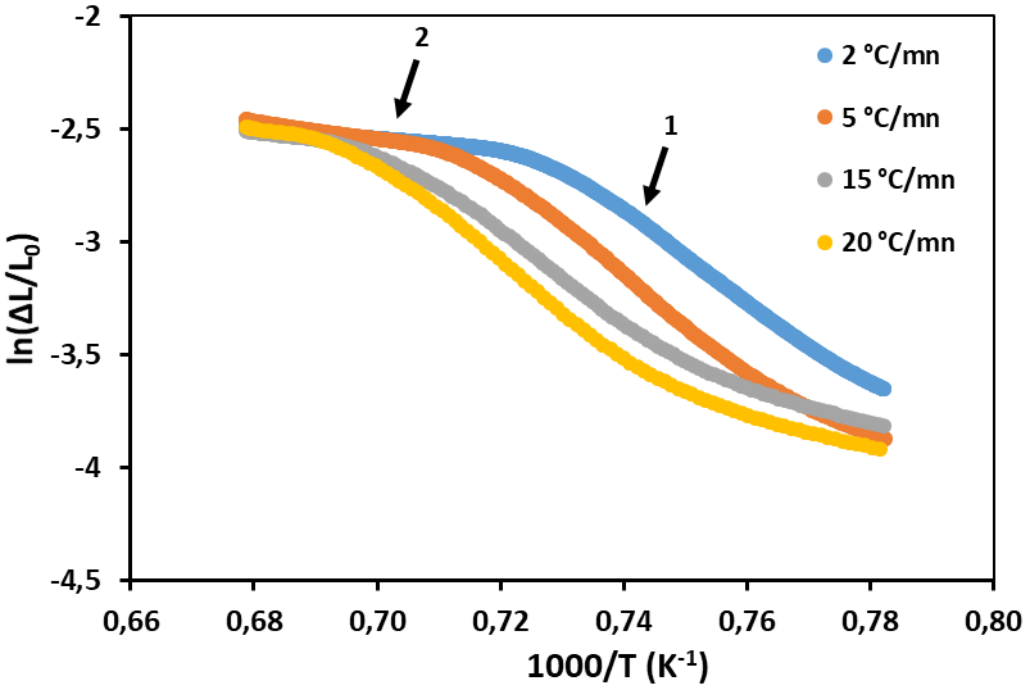


Figure IV-5 : Tracés d'Arrhenius, $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de 1/T lié à la densification de NZ1 entre 1000 et 1200 °C avec des vitesse de chauffe de 2, 5, 15 et 20 °C/mn

Pour chaque vitesse de chauffe, le tracé présente une rupture de pente entre 1000 et 1100 °C qui a été prise en compte pour la détermination appropriée de l'énergie d'activation dans la phase d'accélération de la densification. Le mécanisme de densification comporterait deux étapes. Pour les vitesses de 2 et 5 °C/mn, les deux étapes sont nettement séparées. La rupture de pente pour les vitesses de 15 et 20 °C/mn serait décalée vers des températures plus élevées, ce qui complexifie la séparation des domaines. Cependant, à 2 et 5 °C/mn, la vitesse est suffisamment lente pour que l'on observe la séparation de ces deux domaines.

La première étape (figure IV-6.a) correspondant au début de densification (mullitisation de la métakaolinite) ainsi qu'à l'accélération de la vitesse de densification, les quatre courbes sont parallèles. Les sont confondus à partir de 1080 °C pour les vitesses de

chauffe de 2 et 15 °C/mn. La seconde étape correspondrait à la formation de la mullite secondaire avec décélération de la densification de la matrice argileuse.

Les tracés d'Arrhenius pour les deux étapes du mécanisme sont présentés sur la figure IV-6. Le tableau IV-1, donne les différentes valeurs d'énergie d'activation Ea en fonction de la vitesse de chauffe sur une plage de température allant de 1000 à 1200 °C.

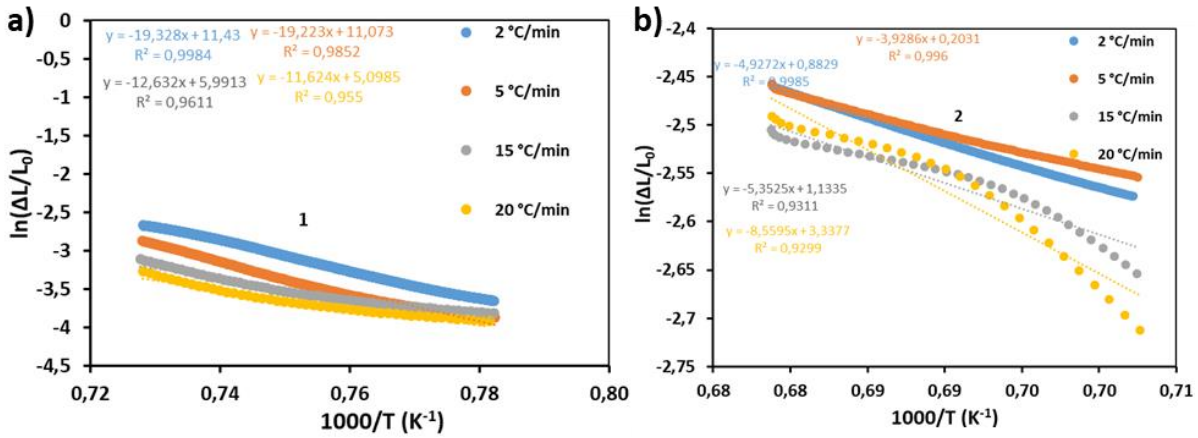


Figure IV-6 : Tracés de la courbe d'Arrhenius, $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de 1/T pour les deux étapes du mécanisme : a) de 1000-1100 °C et b) de 1150 à 1200 °C

Tableau IV-2 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la vitesse

Vitesse de chauffe (°C/mn)	Plage de température (°C)	Ea (KJ/mol)
2	1000 - 1100	626,70
5		623,30
15		409,59
20		376,90
2	1150 - 1200	273,94
5		457,27
15		623,01
20		996,29

Ces résultats montrent que l'énergie d'activation Ea varie en fonction de la vitesse de montée en température et en fonction des étapes du frittage. L'énergie d'activation liée au processus de densification de NZ1 dans la plage de 1000 à 1100 °C diminue avec l'augmentation de la vitesse de montée en température.

IV.1.3.2. Cas de KO

Les courbes thermodilatométriques et leurs dérivées pour l'échantillon KO traité entre la température ambiante et 1200 °C pendant 1 h à différentes vitesses de chauffe (2, 5, 10, 15 et 20 °C/mn) sont présentées sur la figure IV-6.

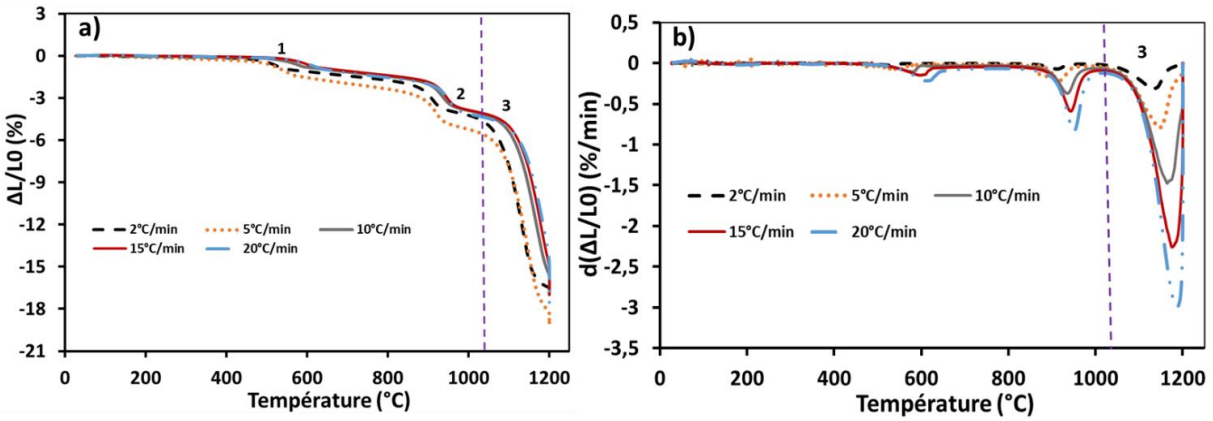


Figure IV-7 : Courbes thermodilatométriques de l'argile KO traitée jusqu'à 1200 °C à différentes vitesses de chauffe a) ΔL/L0 et b) dérivées premières de ΔL/L0

Comme précédemment, les tracés $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de lnβ allant de 1075 à 1200 °C pour KO sont présentés sur la figure IV-8.

L'analyse de cette figure donne les valeurs de n en fonction de la température (Tableau IV-3). Pour cette argile, à 1075 °C la valeur de n est encore assez élevée ($n > 3$) prouvant que la densification n'a pas encore commencé. Cependant cette valeur de n passe à 3,97 pour 1100 °C et à 2,56 pour 1150 °C. Ce qui montre que la densification de KO se fait dans la plage de température allant de 1100 à 1150 °C. Pour ces deux températures, les valeurs de n sont proches de 3. Au-delà de 1150 °C, le matériau est complètement densifié, ce qui donne la valeur de $n > 3$ à 1200 °C. De même que l'argile NZ1, la valeur de n obtenue correspond aussi à un mécanisme de frittage par diffusion aux joints de grains.

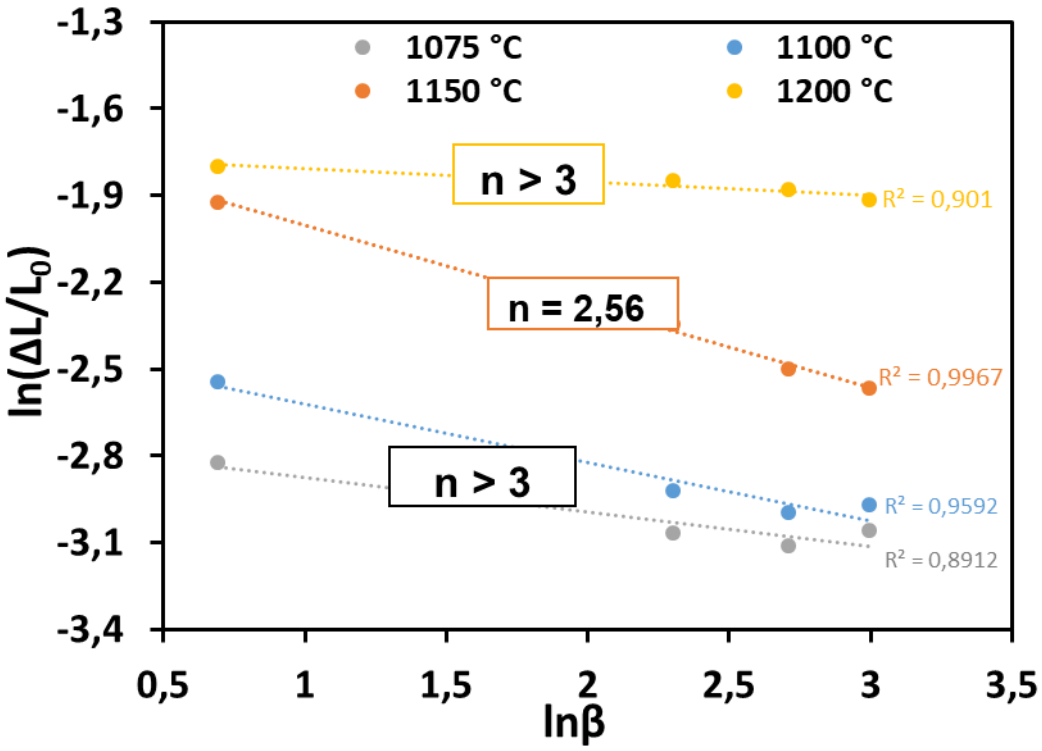


Figure IV-8 : Tracés d'Arrhenius $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de lnβ de KO pour les vitesses de chauffe β de 2, 10, 15 et 20 °C/mn

Tableau IV-3 : Evolution des valeurs de n en fonction de la température

Echantillons	Température (°C)	Valeur de n
KO	1075	7,36
	1100	3,97
	1150	2,56
	1200	21,27

Les tracés d'Arrhenius, $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de 1/T caractérisant le retrait lié au frittage entre 1000 et 1200 °C de KO pour les vitesses de chauffe de 2, 10, 15 et 20 °C/mn sont présentés sur la figure IV-9.

Pour KO, les tracés présentent une rupture de pente entre 1100 et 1150 °C bien que cette rupture ne soit pas très bien présentée pour les vitesses élevées (10, 15 et 20 °C/min). Cette absence de rupture prononcée s'explique aussi par le fait que la vitesse de montée en température est très rapide et ne permet pas la séparation des étapes. Le mécanisme de densification serait aussi à deux étapes.

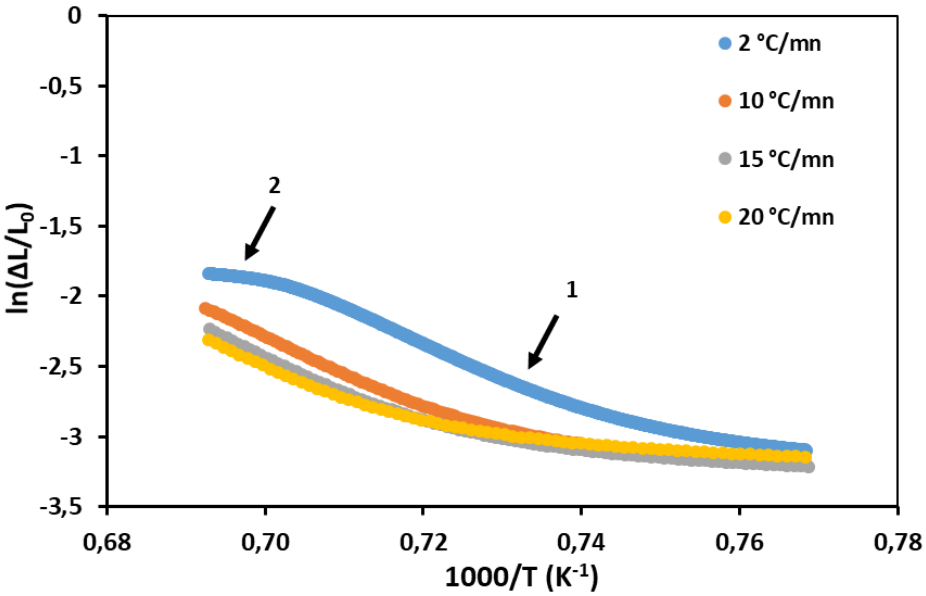


Figure IV-9 : Tracés d'Arrhenius, ln($\Delta L/L_0$) en fonction de 1/T lié à la densification de KO entre 1000 et 1200 °C avec des vitesse de chauffe de 2, 10, 15 et 20 °C/mn

Les tracés d'Arrhenius pour les deux étapes du mécanisme dans les plages de température allant de 1000 à 1150 °C et de 1150 à 1200 °C sont présentés sur la figure IV-10.

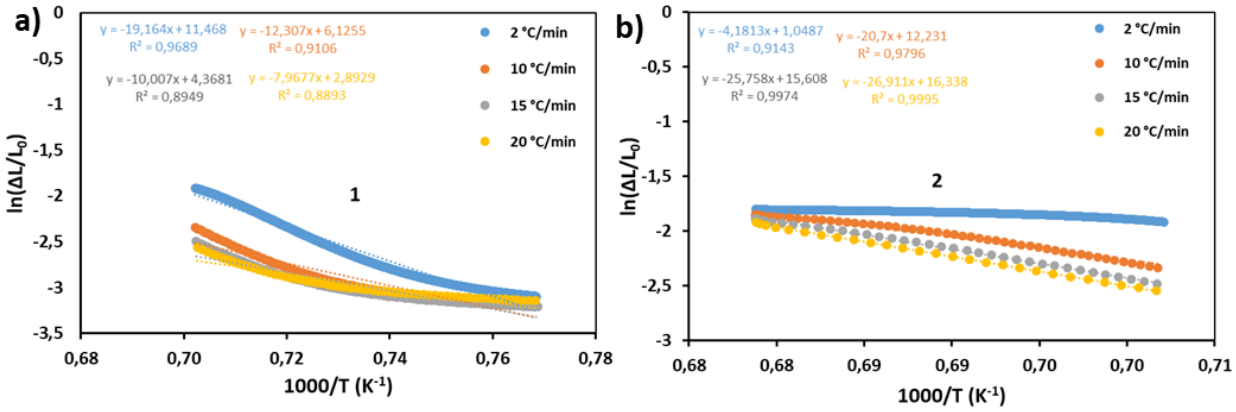


Figure IV-10 : Tracés de la courbe d'Arrhenius, ln($\Delta L/L_0$) en fonction de 1/T pour les deux étapes du mécanisme : a) de 1000 à 1150 °C et b) de 1150 à 1200 °C

La figure IV-10.a présente la phase de densification du produit élaboré. Ces courbes sont confondues pour les vitesses de chauffe plus élevées (10, 15 et 20 °C/min). L'étape 2 (figure IV-10.b) correspondrait à la formation totale de la mullite conduisant à la densification du matériau.

Le tableau IV-4, donne les différentes valeurs d'énergie d'activation Ea en fonction de la vitesse de chauffe sur une plage de température allant de 1000 à 1200 °C.

Tableau IV-4 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la vitesse

Vitesse de chauffe (°C/mn)	Plage de température (°C)	Ea (KJ/mol)
2	1000-1150	678,74
10		435,88
15		354,42
20		282,20
2	1150-1200	764,79
10		3786,20
15		4711,34
20		4922,24

De même que NZ1, l'énergie d'activation Ea diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffe dans la plage de températures de densification (1000 à 1150 °C). Pour des températures supérieures à 1150 °C, l'énergie d'activation augmente très significativement.

IV.2. Propriétés d'usage des matières premières argileuses traitées à différentes températures

IV.2.1. Masse volumique, surface spécifique et porosité

Les figures IV-11 et IV-12 ci-après présentent l'évolution de la masse volumique et la surface spécifique en fonction de la température. Pour les trois argiles frittées, nous observons que la densité varie très peu ou presque pas avec l'augmentation de la température de cuisson.

Après un séchage à 105 °C et une cuisson à 900 °C, on assiste à une diminution importante de la surface spécifique qui peut être corrélée avec le phénomène de déshydroxylation des minéraux argileux qui s'est produit entre 450°C et 600°C et l'amorce de la réorganisation structurale. En outre, la surface spécifique continue de diminuer significativement avec l'augmentation de la température de cuisson (1000 et 1100°C). Son évolution met en évidence le processus de consolidation (formation de ponts entre les grains) et de densification (à travers la réduction de la porosité) des produits à partir de 1000 °C [35]. Entre 1100°C et 1200°C, la surface spécifique n'évolue plus de manière significative, ce qui traduit une microstructure peu évolutive

à ce stade, principalement pour NZ1 et NZ2. Cependant, pour l'argile KO, la diminution de surface spécifique est beaucoup plus importante et pourrait marquer la poursuite de la densification au-delà de 1100°C.

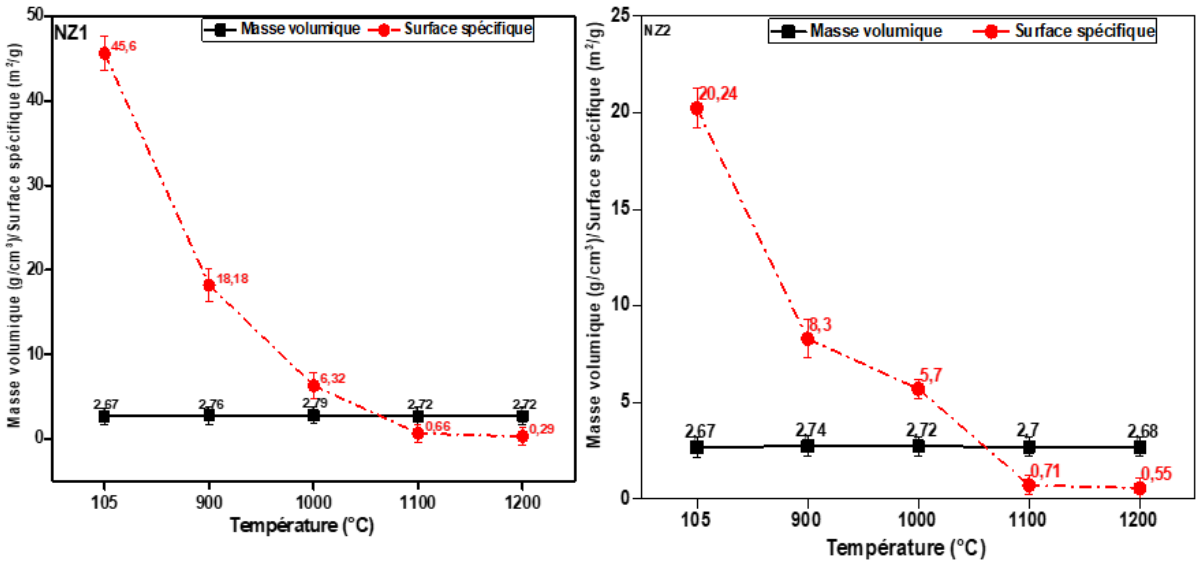


Figure IV-11 : Evolution de la masse volumique et de la surface spécifique des argiles NZ1 et NZ2 en fonction de la température de cuisson

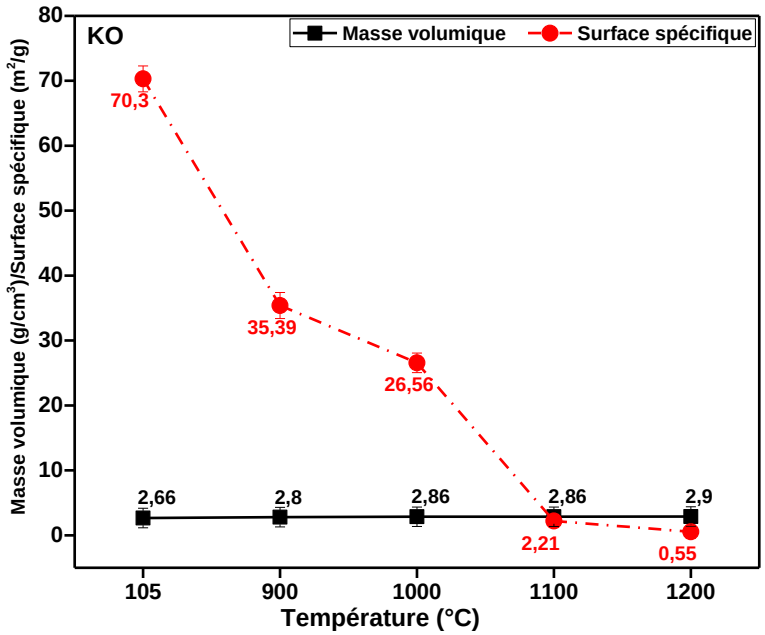


Figure IV-12 : Evolution de la masse volumique et de la surface spécifique de l'argile KO en fonction de la température de cuisson

Les changements observés de porosité en fonction de la température de frittage sont représentés sur la figure IV-13. Les résultats ont montré que la porosité diminue lorsque la température de cuisson augmente. Cette évolution est due à la densification

des produits à partir de 1000 °C (en accord avec les résultats de thermodilatométrie). Cette diminution de porosité est très significative pour les argiles NZ1 et KO comparativement à l'argile NZ2.

Dans le cas de NZ2, la porosité moyenne est de 31 % à 1000 °C et passe à 25,5 % à 1200 °C, soit une variation (quasi linéaire) de 5,5 % correspondant à une élévation en température de 200 °C. Ceci illustre la faible densification de l'argile NZ2 même à l'issu d'une cuisson à 1200 °C et la prédominance du comportement de la phase dégraissante (quartz). Pour les argiles NZ1 et KO, la variation intense de la porosité est observée entre 1000 et 1100 °C. Cette observation conforte l'intensification des interactions densifiantes dans cette plage de température, en accord avec la prédominance des mécanismes de frittage par flux visqueux et par diffusion aux joints de grains. La détermination de la conductivité thermique et de la résistance mécanique permettra de qualifier l'incidence de ces états de densification.

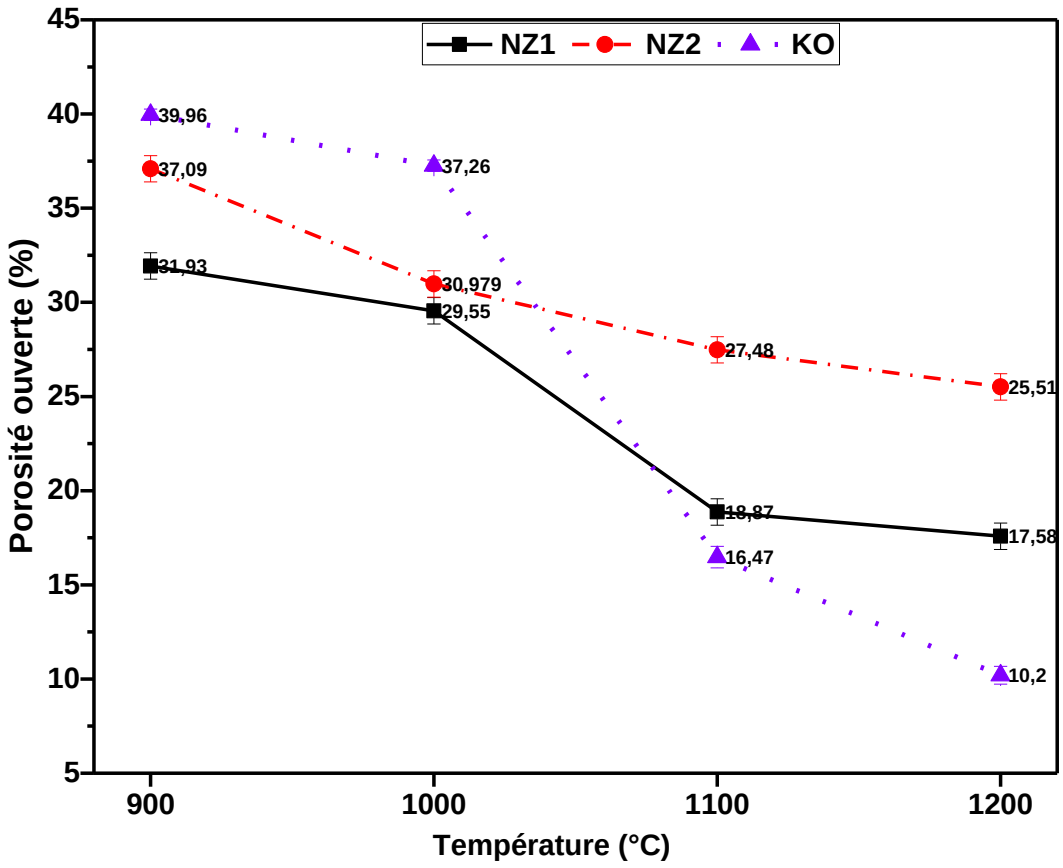


Figure IV-13 : Evolution de la porosité en fonction de la température de cuisson

IV.2.2. Performances d'usage, structure et microstructure des argiles frittées

IV.2.2.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique des matériaux argileux élaborés (NZ1, NZ2 et KO) à différentes températures ainsi que celle des squelettes solides sont présentées sur les figures IV-14 et IV-15 respectivement.

Les valeurs de conductivité thermique des matériaux consolidés entre 900 et 1000 °C sont plus faibles que celles des matériaux séchés à l'étuve à 105 °C. Cela peut être dû à la perte des groupements hydroxyles lors de la déshydroxylation de la kaolinite (entre 400 et 600 °C) et la réorganisation structurale des minéraux argileux (entre 900-1000 °C). En effet, les produits consolidés dans cette plage de température comportent essentiellement une phase amorphe et très peu de phases cristallines (spinelle ou mullite avant 1000 °C) [177]. Après une cuisson à 1100 ou à 1200 °C, la conductivité thermique des produits obtenus est plus élevée que celle des matériaux frittés à 1000 °C, ce qui impliquerait la formation de nouvelles phases plus conductrices, notamment la mullite. Par ailleurs, en tenant compte de la conductivité thermique de quelques matériaux de terre cuite (briques et tuiles) , les valeurs obtenues pour les trois argiles étudiées et frittées à T ≤ 1000 °C se situent dans l'intervalle des valeurs admises pour ces produits de terre cuite, $0,4 < \lambda < 0,8$ $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les briques et $0,45 < \lambda < 1,0$ $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les tuiles [178]. Pour une cuisson entre 1100 et 1200 °C, seule l'argile NZ2 serait compatible avec une application dans le domaine des briques et tuiles.

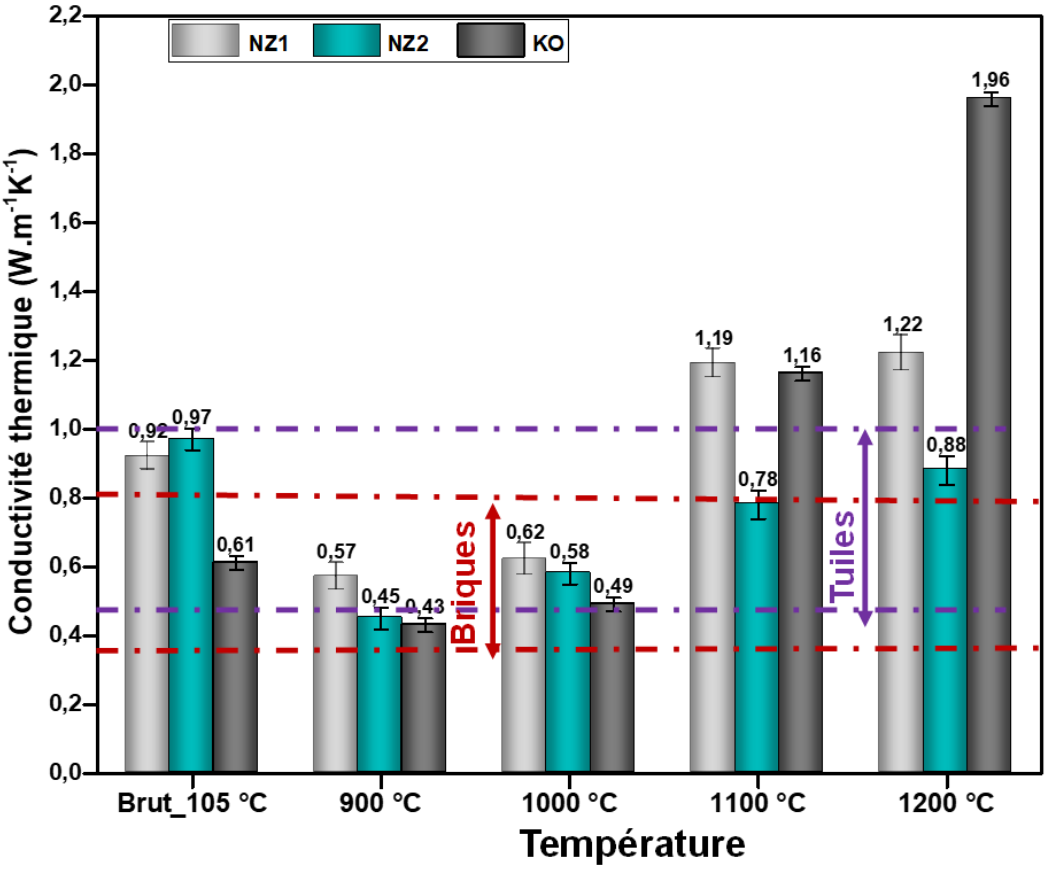


Figure IV-14 : Evolution de la conductivité thermique pour les produits argileux traités à différentes températures

En utilisant le modèle de Landauer (voir annexe 3) pour le calcul de la conductivité thermique [179], la contribution de la porosité a été enlevée afin d'avoir les valeurs de conductivité thermique relative à la phase solide (λ_s, solide dense à 100 %, Equation IV-1).

$$\lambda_s = \frac{2\lambda^2 - \lambda\lambda_p\,(3v_p - 1)}{\lambda_p + \lambda(3v_s - 1)} \qquad \text{Équation IV-2}$$

Où λ est la conductivité thermique mesurée en $W.m^{-1}.K^{-1}$, λ_p est la conductivité thermique des pores égale à 0,025 en $W.m^{-1}.K^{-1}$, v_p et v_s sont respectivement les proportions volumiques des pores et de la phase solide.

Ainsi, les différences de conductivité thermique observées sur la figure IV-15 sont directement reliées à la nature et à la proportion des phases qui constituent le squelette solide. Il apparait que pour des cuissons à 900 et 1000 °C, les squelettes solides des trois argiles présentent des valeurs de conductivité thermique proches de 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$, très similaires aux valeurs attendues pour des produits silicatés amorphes [179]. Ainsi,

la cristallisation de mullite ou de spinelle reste très faible à ce stade. Cependant pour des cuissons à 1100 °C, les valeurs de conductivité thermique du squelette solide augmentent significativement, conséquence de la formation de mullite au sein de ces produits. Plus la quantité de mullite sera importante, plus la valeur de conductivité sera élevée. Selon les données de la littérature, les valeurs de la conductivité thermique de la mullite 3 : 2 à 100 et 1400 °C sont respectivement de 4,0 et 6,0 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [180]. De ce fait, il est remarqué que l'argile NZ1 comporterait beaucoup plus de cristaux de mullite que les argiles KO et NZ2. Toutefois, après une cuisson à 1200 °C, c'est l'argile KO qui présente la plus grande valeur de conductivité thermique du squelette solide. Bien que pour NZ2 cette valeur ait également augmenté, elle reste inférieure à celle obtenue pour NZ1 (qui reste identique à celle du produit fritté à 1100 °C). Ces comportements suggèrent une intensification de la cristallisation de la mullite au sein de KO et de NZ2 avec l'augmentation de la température, tandis que pour NZ1 la formation globale de mullite se produirait autour de 1100 °C.

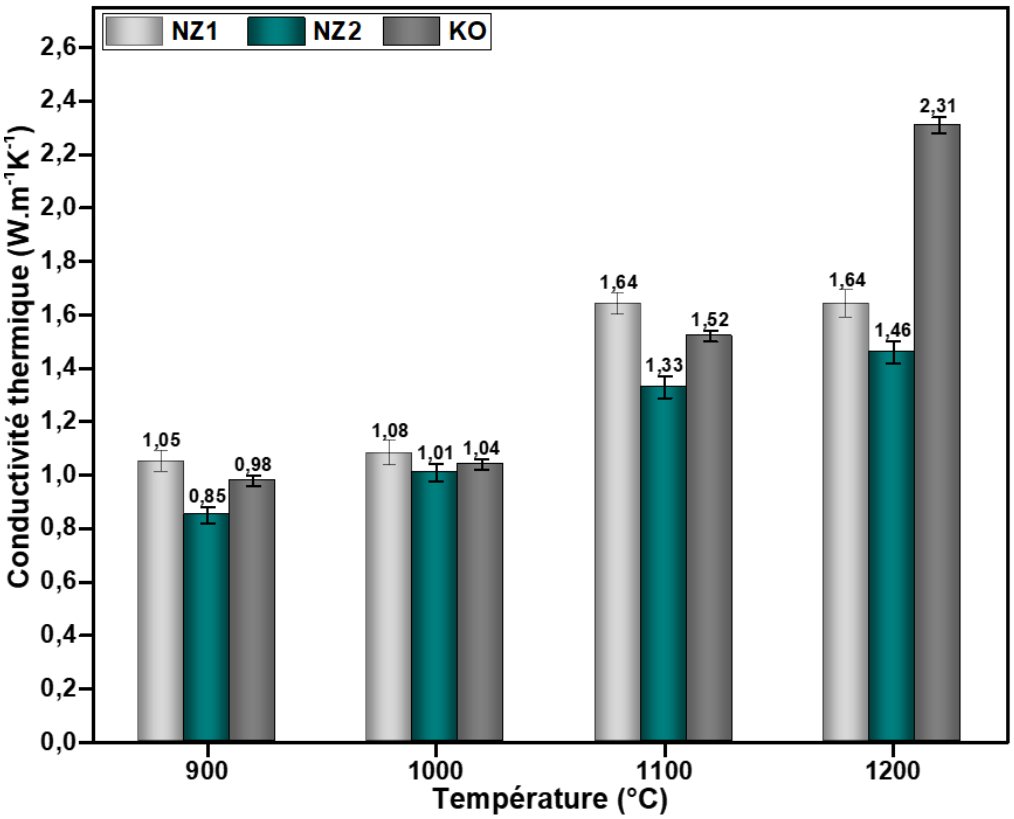


Figure IV-15 : Evolution de la conductivité thermique des squelettes solides en fonction de la température de cuisson

IV.2.2.2. Résistance en compression diamétrale

La résistance mécanique de chaque échantillon a été évaluée par la technique d'essai brésilien (essai de compression diamétrale). La figure IV-16 présente l'évolution des résultats obtenus en fonction de la température.

La résistance à la compression diamétrale des formulations en cru après séchage à 105 °C dans l'étuve est relativement faible (inférieure à 1,5 MPa). Cependant, ces échantillons pourraient être manipulés sans rupture ni déformation lors du démoulage et du transfert au four. Par conséquent, ces compositions pourraient convenir aux utilisations où elles ne sont pas soumises à de fortes contraintes avant le frittage.

Comme le montre la figure IV-12, la résistance en compression des matériaux obtenus augmente avec l'augmentation de la température de frittage (900 – 1200 °C). Nous constatons les tendances majeures décrites ci-après.

- Dès une cuisson à 900 °C, l'argile NZ1 présente une contrainte à la rupture proche de 9,0 ± 0,2 MPa, et ceci jusqu'à une température de cuisson de 1100 °C. Cependant, une amélioration de la résistance en compression diamétrale est observée après une cuisson à 1200 °C pour NZ1.
- Pour l'argile NZ2, la contrainte à la rupture augmente significativement après une cuisson à 1000 °C comparativement à une cuisson à 900 °C. Par la suite cette contrainte à la rupture reste autour de 3,0 ± 0,2 MPa pour les produits NZ2 frittés entre 1000 et 1200 °C.
- Une augmentation d'environ 1 MPa tous les 100 °C est enregistrée pour la contrainte à la rupture de l'argile KO à partir de la valeur obtenue après une cuisson à 900 °C, jusqu'à 1100 °C (passage de 7,6 à 9,7 ± 0,2 MPa). Cependant après une cuisson à 1200°C, la valeur de contrainte à la rupture obtenue pour KO est augmentée d'un facteur 1,8 (passage de 9,7 à 16,1 ± 0,2 MPa).

Les faibles valeurs obtenues pour NZ2 s'expliqueraient par sa faible teneur en minéraux argileux et le taux plus élevé du quartz. L'augmentation de la résistance en compression de NZ1 et KO s'explique par la formation de la mullite issue de la réorganisation structurale des minéraux argileux que contiennent en grande quantité ces deux argiles. Par ailleurs, l'échantillon KO dont la teneur en fer est la plus importante (10,81%), suivi de l'échantillon NZ1 (8,24%), possède les résistances en compression les plus élevées à 1200 °C. Ces argiles pauvres en éléments fondants

possèdent une faible aptitude au frittage à T ≤ 1100 °C. La mullitisation de la métakaolinite étant bien avancée à 1150 °C [181], cette corrélation suggère d'impliquer aussi la mullite dans l'amélioration des propriétés mécaniques. Par ailleurs, l'utilisation de fondant organique, riche en éléments alcalins serait une voie à explorer pour abaisser la température de cuisson de ces argiles.

Ces résultats ont prouvé qu'une température plus élevée (jusqu'à 1200 °C) aide à améliorer significativement les propriétés mécaniques.

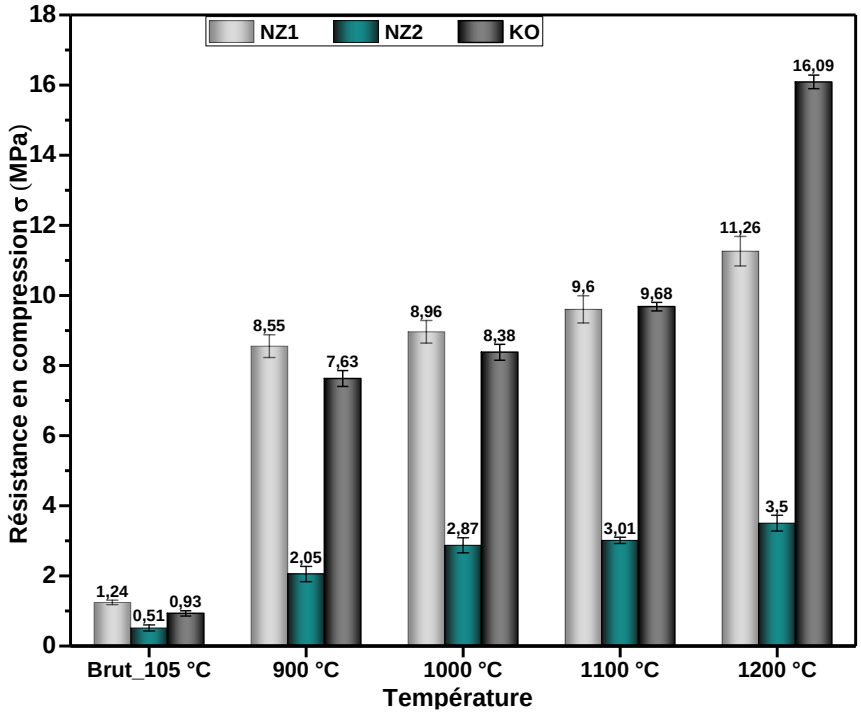


Figure IV-16 : Evolution de la résistance en compression en fonction de la température

En considérant la loi de dépendance de la valeur de la contrainte à la rupture (σ) en fonction de la porosité (P), décrite par Duck Worth [178–180] (Equation IV-2), il est possible d'estimer la contrainte à la rupture de la phase solide (exempte de pores). La valeur du coefficient b devra être fixée au regard des connaissances de la littérature pour des systèmes similaires. Ce paramètre peut varier de 3 à 7 et vaut 3,8 pour les systèmes vitreux [182]. Afin de limiter les erreurs associées à cette estimation, nous avons choisi d'utiliser la valeur la plus faible du paramètre b (b = 3).

$$\sigma = \sigma_0 \times e^{-bP}$$ Équation IV-3

Avec σ_0, la valeur de la contrainte à la rupture de la phase solide.

La figure IV-17 présente les caractéristiques mécaniques de la phase solide de ces matériaux (sans l'effet de la porosité) pour des températures allant de 900 à 1200 °C. Les matériaux de NZ1 et de KO cuits à 900 et à 1000 °C possèdent de meilleures résistances mécaniques du solide (σ_0 > 20 MPa). Contrairement aux matériaux contenant des pores, l'augmentation de la température de cuisson à 1100 °C fait baisser ces valeurs de résistance mécanique pour NZ1 et KO et une légère augmentation est notée pour NZ2. Ce comportement pourrait s'expliquer par la cristallisation d'une quantité non négligeable de mullite qui engendrerait des défauts dans la matrice (décohésion, microfissures, etc.). Par la suite ces valeurs de résistance mécanique de la phase solide augmentent de nouveau après une cuisson à 1200°C. Ce comportement traduirait le renforcement de l'état de consolidation de la matrice associée à l'écoulement du flux visqueux d'une part (la viscosité tend à diminuer avec la température) et à la diffusion aux joints de grains.

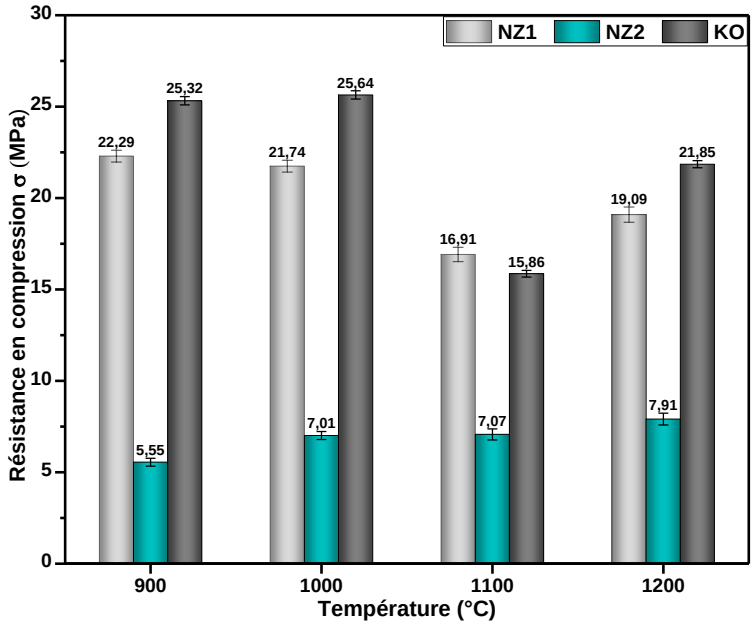


Figure IV-17 : Résistance en compression en fonction de la température des squelettes solides

Ainsi, ces résultats permettent de montrer l'importance de maîtriser la température de traitement : un écart de température pourrait modifier significativement la composition du squelette solide qui a une incidence sur les propriétés mécaniques, au même titre que sur les propriétés thermiques.

IV.2.3. Corrélation microstructure-propriétés d'usage des produits élaborés

Le paragraphe précédent a permis de noter des différences de propriétés d'usage pour les trois argiles dont la compréhension fine nécessite la prise en compte de paramètres complémentaires : microstructure, minéralogie, etc.

La figure IV-18 met en évidence la corrélation entre la résistance en compression et la conductivité thermique en fonction de la porosité. Les résultats présentés sur la figure IV-18 confirment que la température de cuisson a un effet bénéfique sur la résistance à la compression au-dessus de 1100 °C lorsque la porosité ouverte est inférieure à 20 % pour les échantillons KO et NZ1 et inférieure à 30 % pour NZ2. La résistance à la compression et la conductivité thermique ont augmenté de manière significative au-dessus de cette température, grâce à la diminution de la porosité ouverte combinée à la cristallisation de la mullite se produisant dans ces échantillons entre 1000 et 1100 °C. En général, le retrait des produits céramiques se produit lors du processus de frittage, par conséquent l'élimination des pores ouverts, ce qui favoriserait leur densification [183–185].

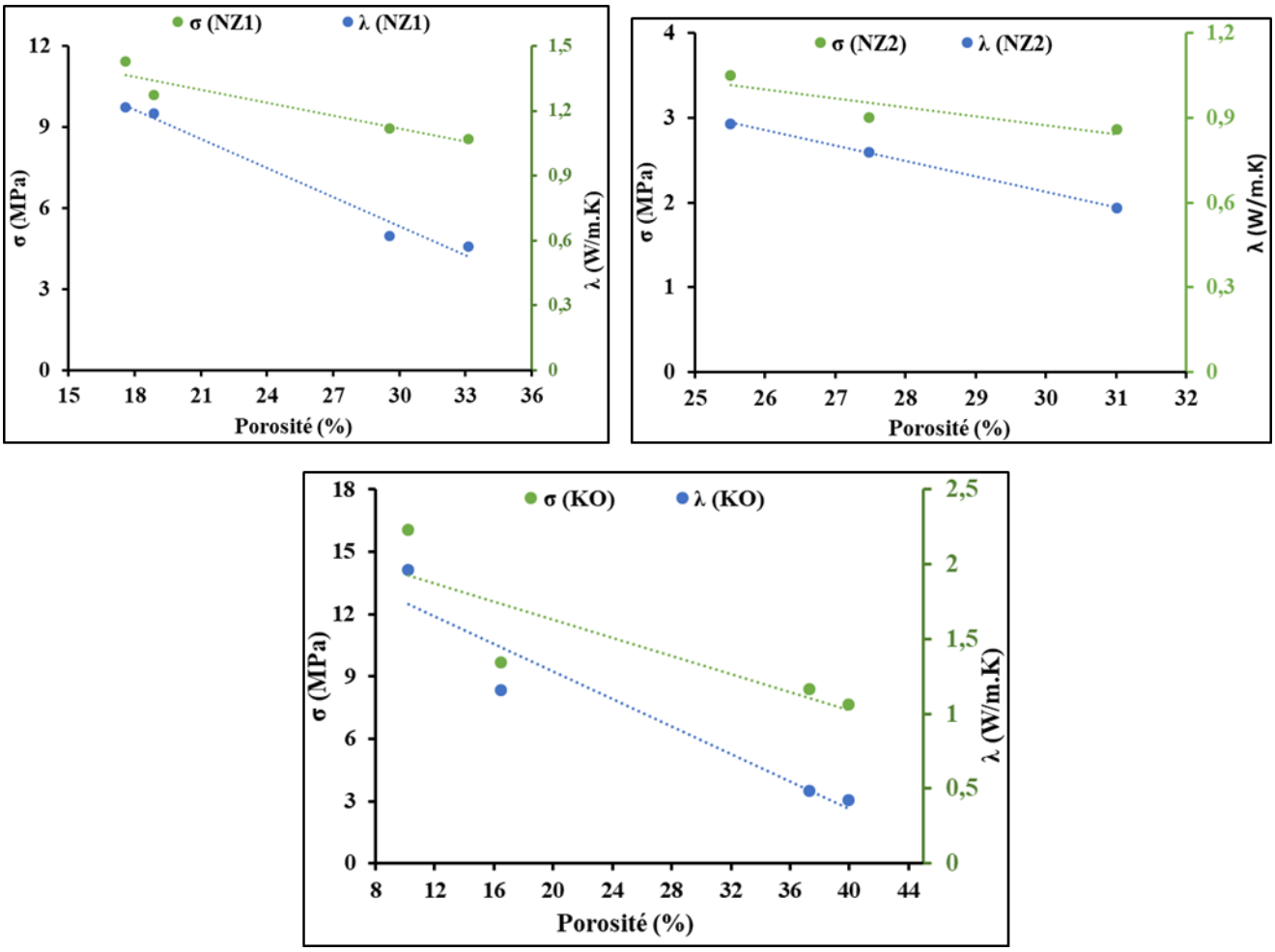


Figure IV-18 : Corrélation microstructure-propriétés d'usage des argiles NZ1, NZ2 et KO pour des températures de frittage de 900, 1000, 1100 et 1200 °C

IV.2.4. Corrélations des propriétés d'usage des frittés aux évolutions microstructurales analysées par la DRX, des observations MEB et EDS

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons frittés à 1000, 1100 et 1200 °C sont présentés sur la figure IV-19 (a, b et c). Les phases identifiées sont la mullite 3 :2, le quartz, l'hématite et la cristobalite. L'apparition de la mullite 3 :2 ($Si_2Al_6O_{13}$) dans l'intervalle de température de 1000 à 1200 °C est due à la présence de la kaolinite ($Si_2O_5Al_2(OH)_4$) dans les argiles étudiées. La transformation de la kaolinite en mullite est une réaction particulièrement importante puisqu'elle est à l'origine de la consolidation des produits céramiques silicatés lors du frittage par la formation d'un squelette rigide de mullite. Le bilan semi-quantitative de l'analyse minéralogique (tableau III-2) montre que ces échantillons contiennent une proportion non négligeable de quartz. Ces résultats expliquent bien l'apparition de quartz après

la cuisson de ces argiles. Lors du frittage des matériaux argileux, les différents composés du fer tendent à se transformer en hématite ou à se combiner partiellement avec les phases silico-alumineuses majoritaires [69]. L'hématite apparaissant sur les diffractogrammes de ces trois échantillons est due à la présence de la goethite comme composé du fer dans ces argiles. Pendant le frittage, l'excès de la silice amorphe se transforme progressivement en cristobalite, ce qui est à l'origine son apparition pour les trois échantillons car, le rapport massique SiO_2/Al_2O_3 est de 2,54 ; 5,94 et 1,43 respectivement pour NZ1, NZ2 et KO. Ce rapport montre que ces échantillons présentent un excès de silice. Par ailleurs, l'intensité des raies de la mullite et de la cristobalite sur les diffractogrammes des rayons X des échantillons NZ1 et KO est plus importante comparativement au cas de NZ2. Ce résultat s'explique par la présence des minéraux argileux en quantité importante dans ces deux échantillons (tableau III-2).

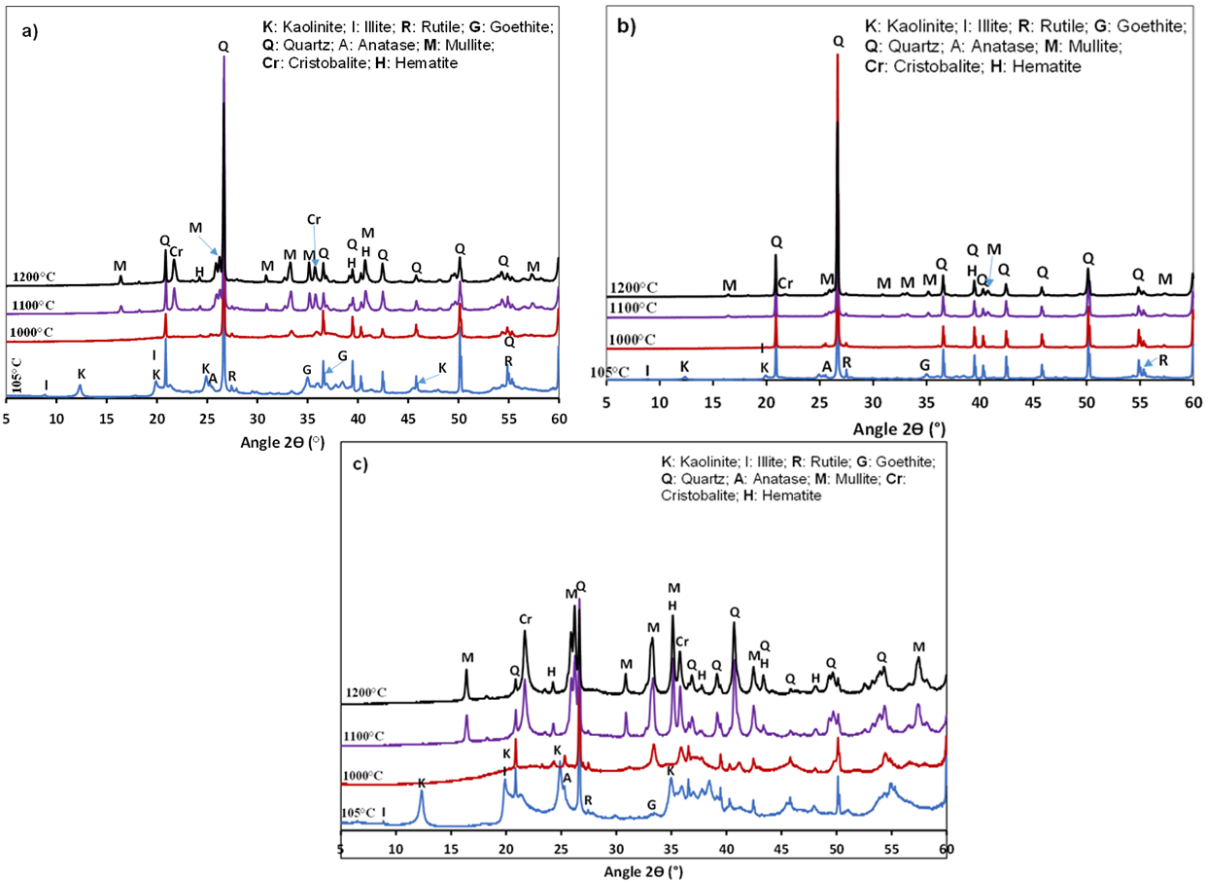


Figure IV-19 : Diffractogrammes de rayons X des argiles séchées puis frittées : a) NZ1, b) NZ2 et c) KO

Les micrographies des figures IV-20, IV-21 et IV-22 montrent la morphologie et les spectres de l'analyse chimique qualitative (EDS) de quelques matériaux observés au microscopie électronique après frittage à différentes températures.

Les résultats de l'analyse chimique qualitative (EDS) de ces trois matériaux après frittage à différentes températures montrent qu'ils sont composés majoritairement de l'oxygène (O), du silicium (Si) et de l'aluminium (Al) associés à du fer (Fe), du titane, du potassium (K), du magnésium (Mg).

Les images MEB des produits obtenus après cuisson à différentes températures des sites argileux se présentent de la manière suivante :

- **A 1000 °C**

Les images MEB de NZ1 et KO montrent une microstructure moins dense avec la formation de plusieurs pores contrairement à NZ2 qui semble être composé des particules isolées (figure IV-20).

Cette microstructure est liée à la porosité ouverte représenté sur la figure IV-13 (29,55 ; 30,92 et 37,26 % respectivement pour NZ1, NZ2 et KO).

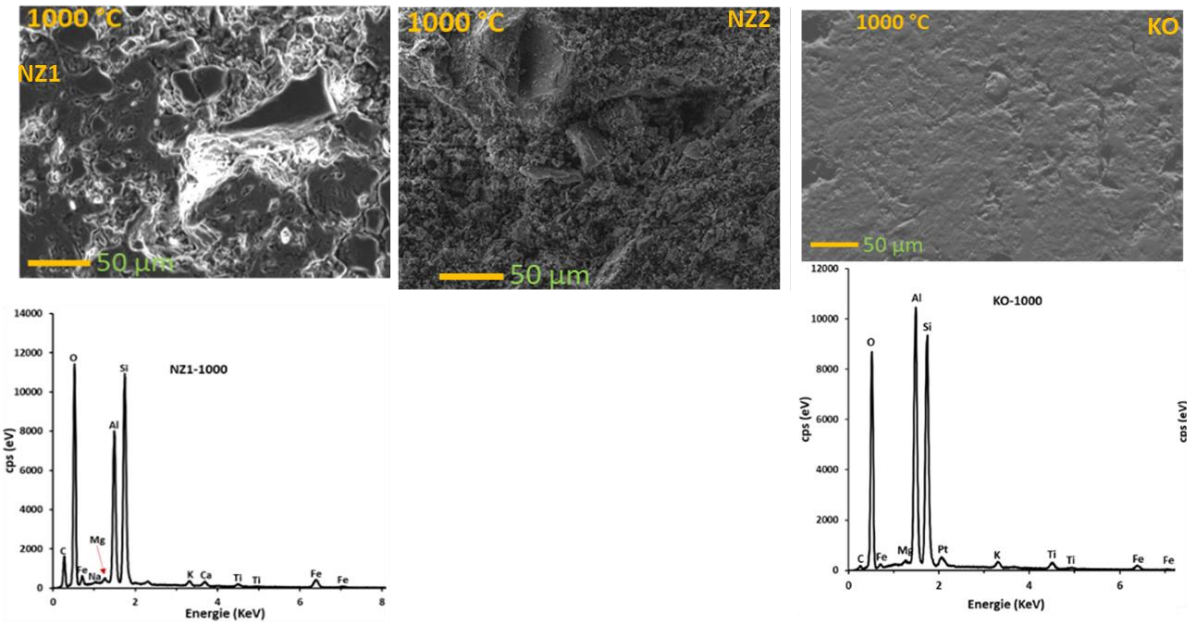


Figure IV-20 : Micrographies MEB et spectres EDS des matériaux cuits à 1000 °C

- **A 1100 °C**

A 1100 °C (figure IV-21) la densification augmente considérablement pour NZ1 et KO avec la formation d'une phase vitreuse constituée de l'aluminium (Al), du silicium (Si)

et de l'oxygène (O). Cette phase vitreuse est attribuée à la poursuite de la réorganisation structurale avec cristallisation de mullite et enrichissement en silice du flux visqueux qui serait à l'origine de la réduction significative de la porosité à cette température qui passe de 29,55 % à 18,87 % pour NZ1 et de 37,26 % à 16,47 % pour KO avec une différence de température de 100 °C. Cependant l'échantillon NZ2 reste faiblement densifié. Cette faible densification est liée à la teneur élevée du quartz dans cet échantillon (74,6 % en masse). On observe une faible diminution de la porosité pour cet échantillon qui passe de 30,92 % (1000 °C) à 27,48%.

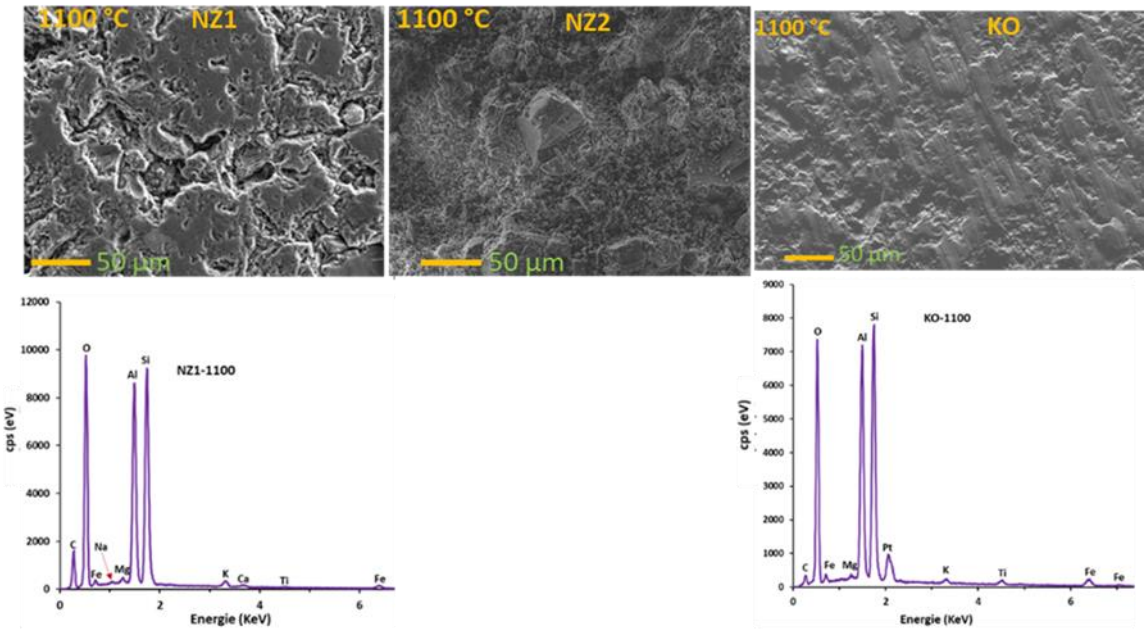


Figure IV-21 : Micrographies MEB et spectres EDS des matériaux cuits à 1100 °C

- **A 1200 °C**

A cette température (figure IV-22) les matériaux issus de l'échantillons KO présentent une microstructure très dense avec une diminution très considérable de la porosité ouverte qui passe de 16,47 % (1100 °C) à 10,20 %. Cette densification est à l'origine de l'augmentation significative de sa résistance à la compression qui est de 9,68 MPa à 1100 °C et passe à 16,09 MPa à 1200 °C. Par ailleurs, on observe une très légère diminution de la porosité pour l'échantillon NZ1, tandis que l'échantillon NZ2 présente toujours une microstructure moins dense. La faible densification de ce matériau liée à

la teneur élevée du quartz a entrainé une diminution non significative de la porosité qui passe de 27,48 % (1100 °C) à 25,51 % (1200 °C).

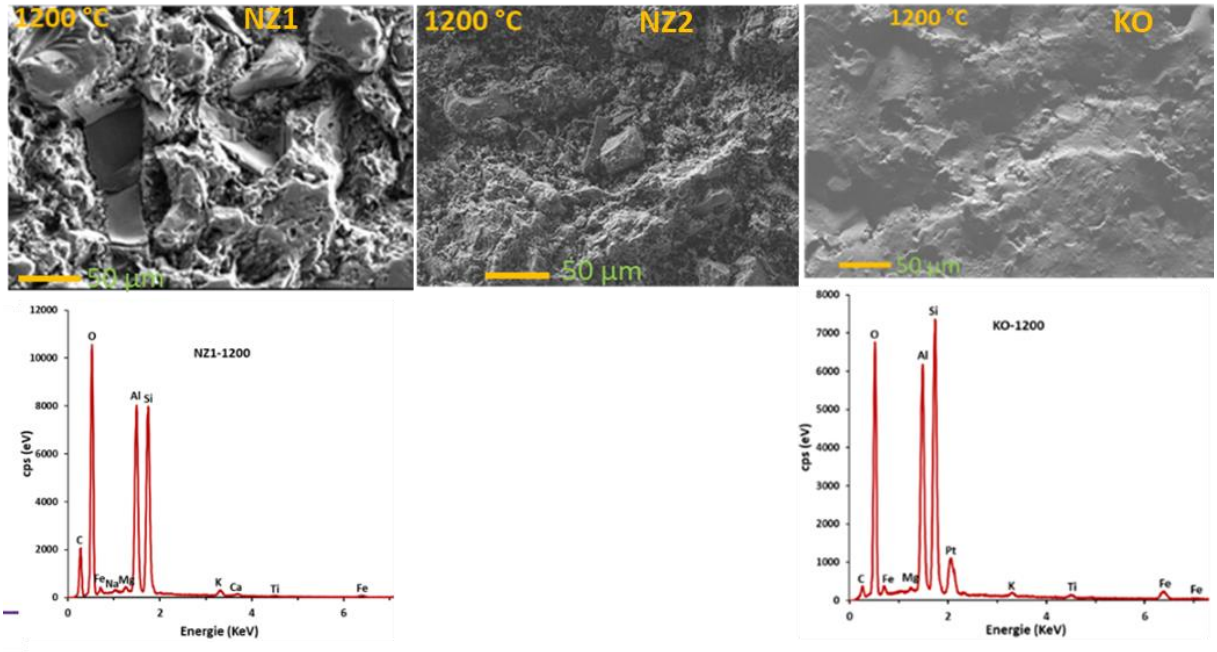


Figure IV-22 : Micrographies MEB et spectres EDS des matériaux cuits à 1200 °C

Des ajouts modérés ont été testés entre les trois argiles, afin de valoriser l'argile NZ2, moins densifiante. En effet, cette dernière pourrait servir en tant que matière dégraissante. Des ajouts de NZ1 et KO dans NZ2 ont également été testés avec pour objectif d'améliorer son comportement au frittage.

- **Mélanges KO-NZ2**

Compte tenu de la teneur importante du quartz dans l'argile NZ2, des quantités en masse de 10 et 20 % de NZ2 ont été ajoutées dans KO afin d'étudier son effet sur la conductivité thermique et la résistance en compression des matériaux élaborés.

Les valeurs de la conductivité thermique et de la résistance mécanique en compression diamétrale obtenues pour ces mélanges sont présentées sur la figure IV-23.

Les valeurs de la conductivité thermique obtenues varient très peu avec l'ajout de NZ2 comparativement à celles obtenues sans ajout. Cependant, une augmentation d'environ 13% de la résistance en compression est observée lorsque 10% en masse de NZ2 sont mélangés avec KO et frittés à 1000 °C. Au-delà d'une température de frittage à 1000 °C, l'ajout de NZ2 à un taux supérieur ou égal à 10 % en masse a un effet néfaste sur les propriétés d'usage des produits cuits. L'ajout de 10% ou de 20% en masse de NZ2 dans KO a entrainé une diminution de la conductivité thermique qui passe de 1,16±0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$ (sans ajout à 1100 °C) à 0,95±0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$, après une cuisson à 1100 °C. De façon générale, on constate que les valeurs de λ et σ diminuent lorsque la quantité en NZ2 augmente. Par ailleurs, la porosité ouverte augmente très peu avec les quantités de NZ2 ajoutées. Ces résultats mettent en évidence le caractère réfractaire de cette argile qui contient une teneur en silice très élevée (rapport massique SiO_2/Al_2O_3 = 5,94). *Il en ressort un intérêt pour le mélange 90% KO et 10% NZ2 en masse, pour garantir des propriétés d'usage requises pour les produits de terre cuite comme les tuiles et briques (conductivité thermique et résistance mécanique).*

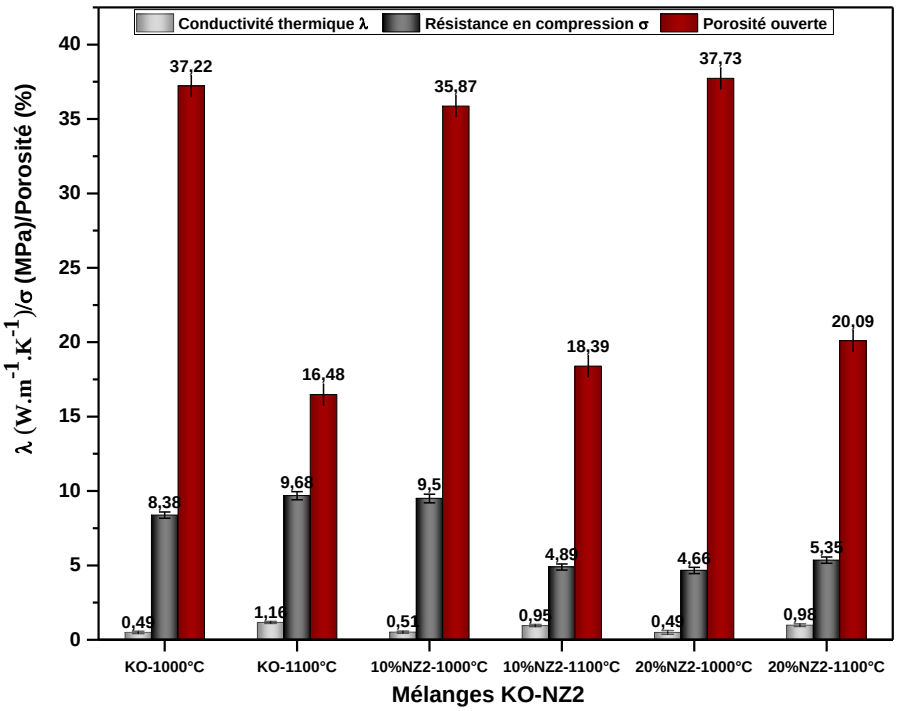


Figure IV-23 : Evolution de λ, σ et la porosité ouverte en fonction du taux d'ajout de NZ2 et de la température de cuisson

- **Mélanges NZ2-NZ1 et NZ2-KO**

Afin d'étudier l'influence des ajouts de NZ1 et KO sur les propriétés d'usage des matériaux issus de l'argile NZ2, nous avons ajouté des quantités variables d'argiles NZ1 et KO, qui contiennent une quantité importante des minéraux argileux et une plasticité moyenne, dans NZ2 afin d'étudier les comportements de ces matériaux après une cuisson à 1000 et 1100 °C pendant 1 h.

Ces résultats présentés sur la figure IV-24 montrent que l'ajout de 10% en masse de NZ1 ou KO n'améliore pas les caractéristiques de NZ2 comparativement aux résultats obtenus sans ajout de ces argiles (paragraphe IV-2.2). La quantité ainsi ajoutée dégrade davantage les propriétés d'usage. Par ailleurs, les matériaux issus du mélange NZ2-50%NZ1 présentent une nette amélioration de la conductivité thermique λ et de la résistance en compression. La conductivité thermique passe de 0,58 à 0,71±0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et de 0,78 à 0,83±0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$ respectivement après un frittage à 1000 et à 1100 °C. L'ajout de 50% en masse de NZ1 a fait baisser significativement la porosité ouverte des produits obtenus. Après un frittage à 1000 °C, elle passe de 30,98 à 27,89% ; elle évolue de 27,48 à 24,74% après un frittage à 1100 °C. Ce qui montre que l'argile NZ1, qui a une quantité importante de la kaolinite (48,4%), a fortement contribué à la modification de la microstructure et de la minéralogie de ces produits comparativement au cas de NZ2 sans ajout, et par conséquent, une amélioration des propriétés d'usage après la cuisson. *Compte tenu de la proximité de ces sites, une valorisation de ces mélanges argileux serait un atout majeur en vue de leur exploitation industrielle durable.*

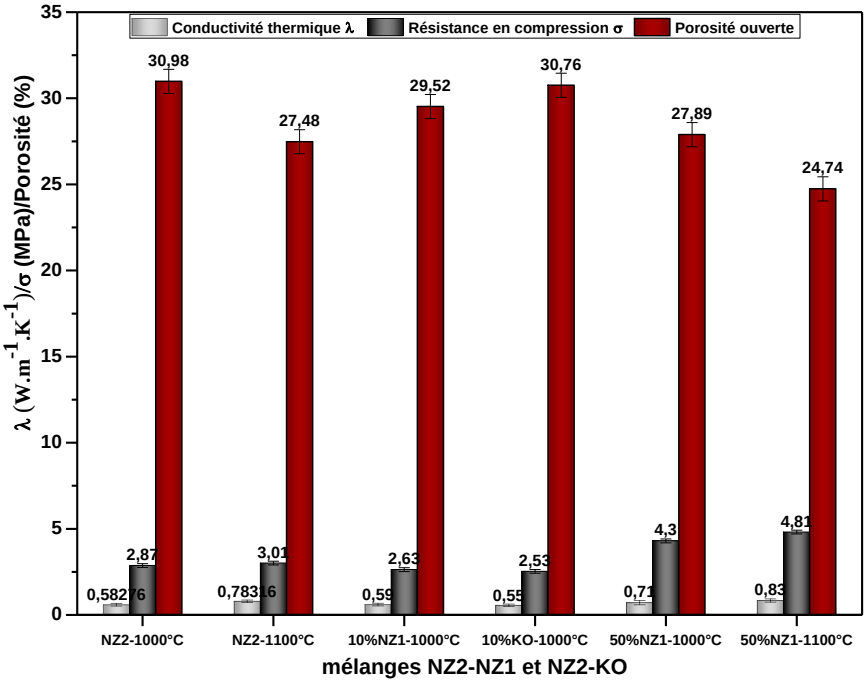


Figure IV-24 : Evolution de λ, σ et la porosité en fonction du taux d'ajout de NZ1 et KO

Conclusion

Le comportement en température des argiles sélectionnées a été abordé dans ce chapitre. La maîtrise des phénomènes pouvant se développer dans les matières premières argileuses mises en cuisson permettra de mieux orienter chaque type d'échantillon dans un domaine approprié afin d'avoir des matériaux avec des propriétés appréciables. Il ressort d'une part dans ce chapitre, que les comportements en analyses thermique, différentiels et thermogravimétrique ainsi que thermodilatométriques de ces argiles présentent bien des phénomènes observés en général dans les matières premières argileuses subissant un traitement thermique (déshydratation, déshydroxylation, réorganisation structurale et densification). Les argiles NZ1 et KO présentent un retrait plus élevé que l'argile NZ2. L'investigation sur le mécanisme de frittage des argiles NZ1 et KO dans la plage de température de densification montre que le mécanisme impliqué est un mécanisme de frittage par diffusion aux joints de grains.

D'autre part, les propriétés d'usage des matières premières argileuses consolidées par pressage et frittage entre 900 et 1200 °C ont été étudiées. Les résultats obtenus ont montré que les valeurs de la conductivité thermique des matériaux élaborés à base de ces matières premières se situent bien dans l'intervalle des valeurs permises pour les

matériaux de terre cuite (briques, tuiles, …). Cependant, l'argile NZ2 présente des propriétés plus faibles que NZ1 et KO dû à sa faible densification. Les diffractogrammes de rayons X des échantillons frittés ont confirmé la présence de la mullite et de la cristobalite dans les échantillons cuits entre 1000 et 1200 °C. Les meilleures performances mécaniques sont obtenues avec le frittage à 1100 et 1200 °C. En Centrafrique, les briques cuites à base de ces argiles sont obtenues en utilisant les bois ou les charbons pour la cuisson, ainsi il est difficile d'atteindre la température de 1100 ou 1200 °C dans ces conditions, c'est ce qui est à l'origine des qualités peu appréciables des briques présentées sur le marché centrafricain. C'est pourquoi, dans le chapitre qui suit, nous envisageons étudier l'effet d'incorporation d'un déchet végétal à différentes proportions afin de tester l'effet sur la consolidation de nos argiles à des températures relativement basses (1000 °C) pour NZ1 et KO et 1100 °C pour NZ2.

Chapitre V. Effet de l'incorporation d'un déchet végétal sur les caractéristiques physicochimiques des céramiques élaborées

Introduction

Ces dernières années, plusieurs chercheurs se sont plongés dans l'étude de l'incorporation de la biomasse dans la matrice céramique pour la production des matériaux céramiques (matériaux de construction) [8, 86, 87] . Dans certains cas, les résultats montrent que l'incorporation de ce type de matière première alternative présente un double avantage, en plus de la valorisation de ces déchets, elle peut également favoriser les propriétés des matériaux obtenus [72, 79, 186]. Raut et al ont montré que l'incorporation de fibres de palmier à huile (OPF) au taux massique de 1% dans la matrice argileuse conduisait à une diminution de 0,58 à 0,39 $W.m^{-1}.K^{-1}$ de la conductivité thermique [187]. En effet, l'utilisation de la biomasse en céramique a pour but non seulement d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux élaborées mais également d'économiser de l'énergie et de contribuer à la protection de l'environnement par la valorisation des déchets biodégradables [188].

V.1. Etat de connaissance sur le déchet végétal utilisé : enveloppe « *Musa paradisiaca* »

Le plantain (communément appelé *Fondo* en Centrafrique), du nom scientifique *Musa paradisiaca (*de la famille des *Musaceae)* [189], est une plante largement produite et utilisée à des fins alimentaires dans les régions tropicales et donc en République centrafricaine. Les peaux de plantain, destinées au rejet, ont été utilisées autrefois pour la fabrication artisanale de sel traditionnel. Cependant, ces pratiques historiques ont été progressivement abandonnées, ce qui a entraîné l'apparition de tonnes de déchets de peau de plantain dans la plupart des pays en développement de la région tropicale.

En Centrafrique, la cuisson des briques pour la construction se fait avec du charbon de bois ou du bois dont les coûts augmentent régulièrement. L'utilisation de la biomasse afin de réduire la température de cuisson des briques permet de diminuer la consommation d'énergie qui contribue aussi activement au réchauffement climatique. Le déchet utilisé est dénommé MP (figure V-1). Selon les données de la littérature, Le potassium est l'élément chimique le plus abondant dans la peau de plantain.

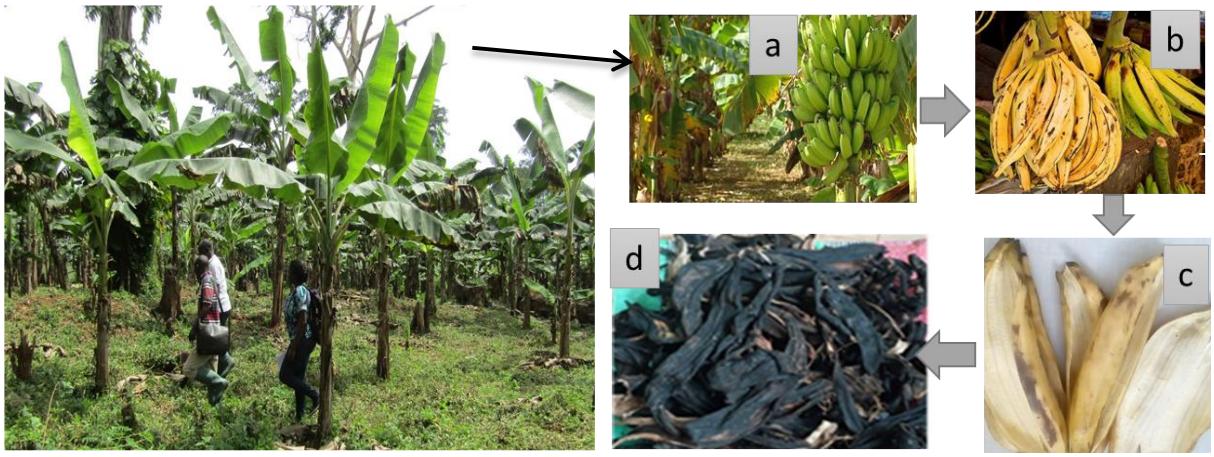


Figure V-1 : Présentation du déchet utilisé (Centrafrique) : a) plantation de plantain ; b) régime de plantain mur ; c) peaux de plantain après consommation et d) peaux de plantains séchées MP (Serewane 2018)

V.2. Préparation et caractérisation du déchet végétal utilisé

V.2.1. Préparation

Les peaux de plantain MP recueillies pour la présente étude ont été collectées en République centrafricaine et en France, séchées à l'air libre et ensuite dans un four (40 °C) pendant au moins 72 h (ou jusqu'à ce qu'une masse constante soit atteinte). Elles ont été soumises à un broyage à l'aide d'un broyeur planaire. Les jarres (volume 250 ml) et les billes sont en alumine, la vitesse de rotation utilisée est de 180 tours/min. Elles ont été tamisées en utilisant un tamis de < 200 µm ; le refus a été broyé et tamisé (passage complet). La figure V-2 montre les étapes de préparation de MP.

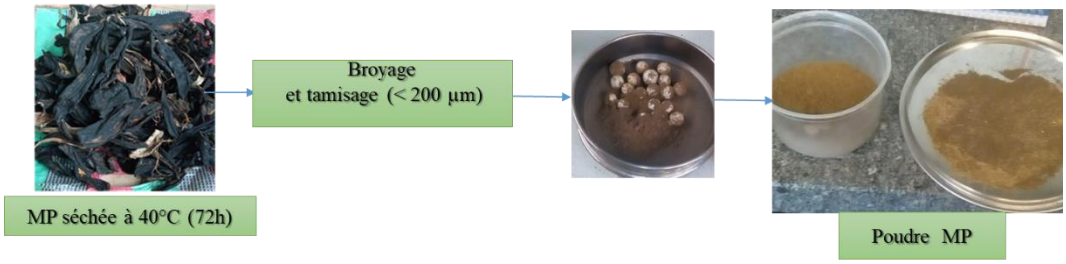


Figure V-2 : Préparation et obtention de poudre MP

V.2.2. Caractérisations physicochimiques

Le déchet organique utilisé a été caractérisé en utilisant les techniques suivantes : ATD/ATG, DRX, EDS, analyse chimique (ICP), pycnomètre à hélium.

Plusieurs auteurs ont démontré que les déchets organiques sont essentiellement une source de biomasse qui a la capacité d'être utilisée comme combustible car ses composants sont constitués de carbone, hydrogène et oxygène provenant des principaux composants de la biomasse, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Sa combustion a été encouragée en raison de l'absence d'émission de dioxyde de carbone due à la biomasse grâce à la capacité de celle-ci à consommer du dioxyde de carbone CO_2 pendant sa croissance, tout en libérant de l'oxygène O_2 [190, 191]. Chaque constituant a un intervalle de température de décomposition bien définie :

- **Hémicelluloses**

  Les hémicelluloses sont des constituants de la paroi cellulaire de la plante. Elle peut être représentée par une formule générale de polysaccharidiques notée $(C_2H_8O_4)_n$ [191, 192]. Les hémicelluloses sont une classe de polymères très variés et sont donc assez mal définis. Pour ce qui concerne l'intervalle de décomposition, les hémicelluloses se décomposent à un intervalle de température allant de 200 à 300 °C. La figure V-3 montre la structure chimique du xylane $(C_5H_8O_5)_n$ qui est un composant principal des hémicelluloses [192].

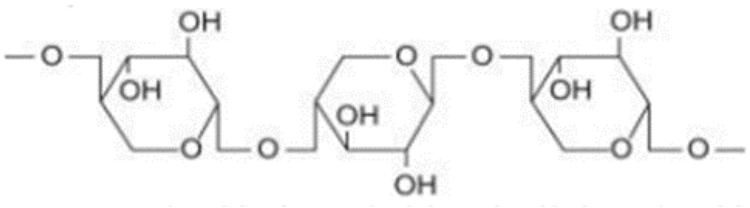


Figure V-3 : Structure d'une hémicellulose (xylane)

- **Cellulose**

  La cellulose, de formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$, est le composé organique le plus représentatif de la composition cellulaire de la biomasse. Ce matériau structuré est organisé en microfibrilles liées les unes avec les autres pour former des fibres de cellulose. Chaque fibre cellulosique est un composite dans lequel les microfibrilles sont fixées dans une matrice composée d'hémicellulose et de lignine. En traitement thermique, elle se décompose à un intervalle de température entre 300 et 400 °C. Sa structure chimique est illustrée par la figure V-4 [193].

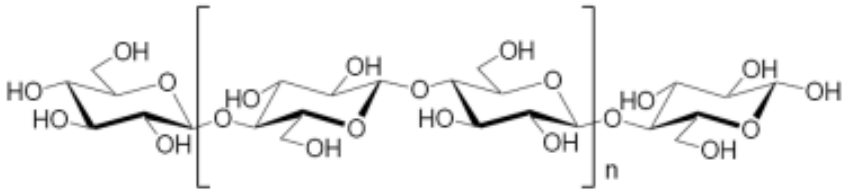


Figure V-4 : Structure chimique de la cellulose

- **Lignine**

La lignine est un groupe de composés chimiques appartenant à la famille des polymères polyphénoliques (voir figure V-5). Elle est présente dans les plantes. Ses principales fonctions sont d'apporter de la rigidité, une imperméabilité à l'eau et une grande résistance à la décomposition. Pendant le traitement thermique, la lignine se décompose à une température supérieure à 500 °C [191, 192].

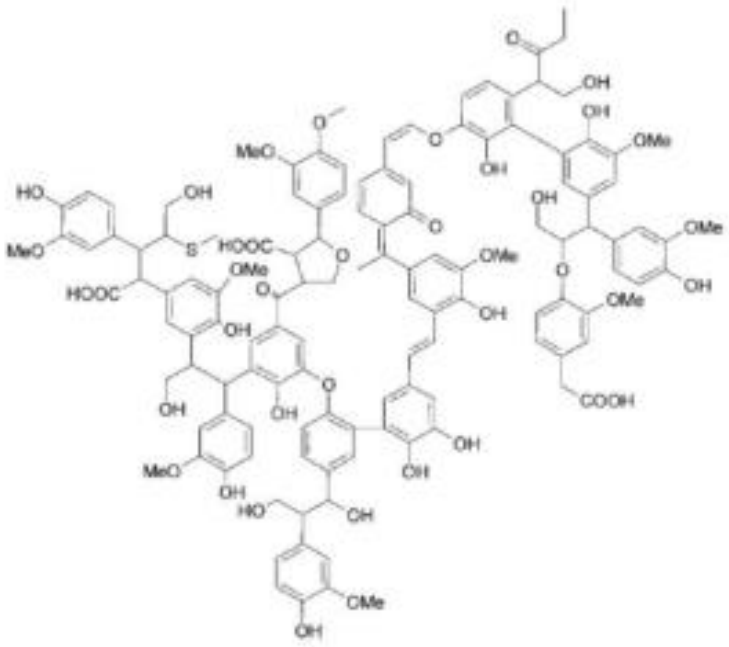


Figure V-5 : Structure de la lignine [194]

Dans le cas de notre étude, le comportement de décomposition thermique du déchet MP (figure V-6) a été étudié par analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG). Les figures V-6 a) : déchets collectés en République Centrafricaine et b) : déchets de plantain collectés auprès des ménages en France

après consommation, montrent que les échantillons collectés dans différents endroits ont des comportements en températures similaires. Ceci prouve que ces résultats sont transférables dans les zones qui cultivent cette plante.

L'étude de la figure V-6 indique que le déchet MP a subi trois étapes principales de dégradation : La première étape, zone 1 (40 - 200 °C), correspond à la déshydratation de l'eau dans le déchet MP. La perte de masse associée à cette étape est de 6,50%. Dans la zone (2) de température allant de 200 à 580 °C, les pics exothermiques observés correspondent à une décomposition maximale où l'hémicellulose, la cellulose et la lignine se décomposent, ce qui entraîne la formation d'une plus grande quantité de substances volatiles. Dans cet intervalle de température, le pic exothermique entre 200 et 340 °C est attribué à la décomposition de l'hémicellulose ; tandis que celui entre 340 et 480 °C est dû à la décomposition de la cellulose et enfin entre 580 et 650 °C se présente le pic caractéristique de la décomposition de la lignine. La perte de masse associée à cette phase de décomposition est de 79%. Dans la zone 3, le pic apparu à une température supérieure à 600 °C serait dû à l'interaction d'une phase inorganique ayant une teneur importante en potassium. La perte de masse totale dû à la décomposition de la matière organique MP (entre 40 - 1090 °C) est de 96,90%.

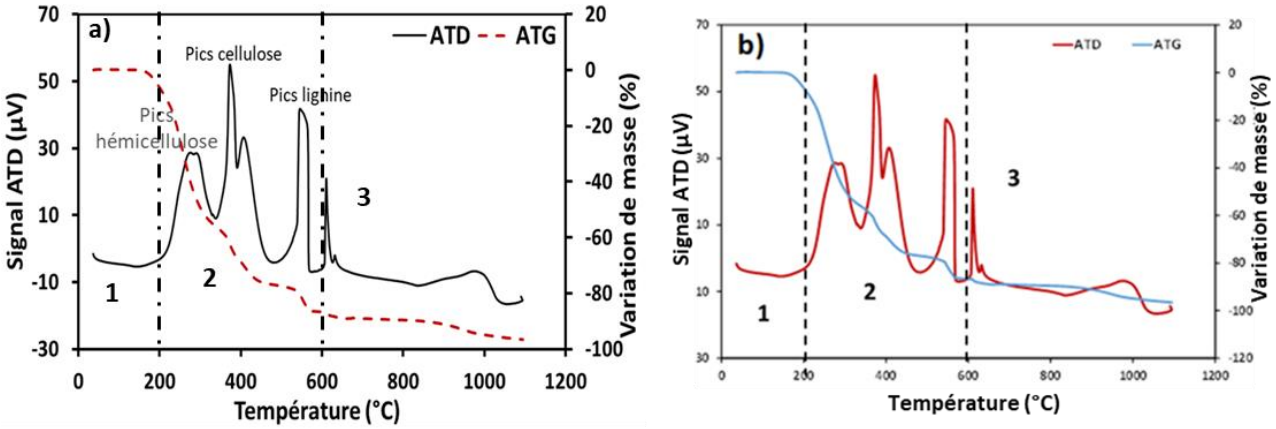


Figure V-6 : Courbe ATD-ATG de MP collecté : a) en Centrafrique et b) en France

Le diffractogramme de rayons X de MP est présenté sur la figure V-7. La nature désordonnée du diagramme de diffraction des rayons X montre que le déchet MP contient une phase amorphe correspondante à la présence de l'hémicellulose et de la

lignine. La seule phase cristalline détectée est la cellulose par ses pics pour un angle 2θ compris entre 15 et 40° [195].

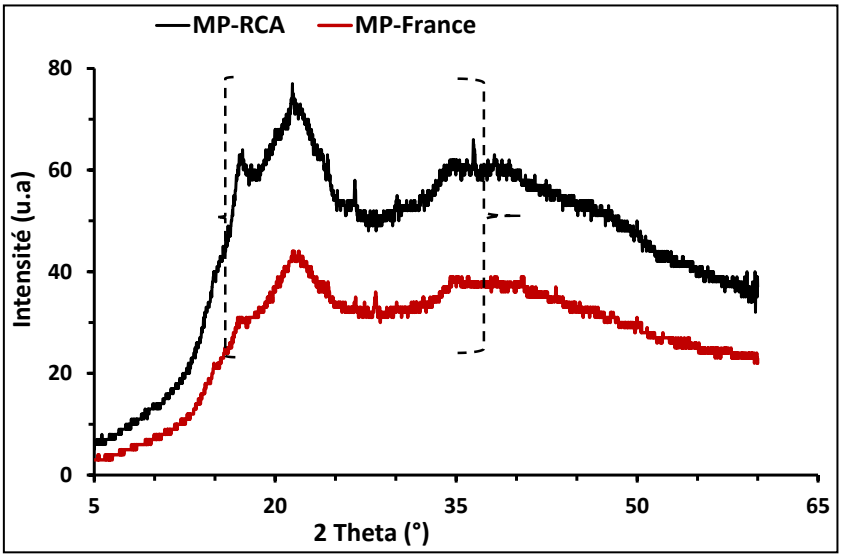


Figure V-7 : Diffractogramme de rayons X de MP

Les résultats de l'analyse dispersive en énergie EDS (figure V-8) et l'ICP (tableau V-1) montrent que ce déchet est constitué en majorité du carbone et du potassium (Conc. 26,80 mg/L).

La masse volumique de la poudre de MP est de 1,54 g±0,01/cm³. Cette valeur est comparable à celles du coton et des fibres de sisal qui tourne autour de 1,5 g/cm³ [196].

Tableau V-1 : Résultats de l'ICP (% masse), perte au feu et masse volumique de MP

%mass	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	Perte au feu à 1050°C (%)	Total	ρ (g/cm³)
MP	6,46	0,14	0,08	0,31	95,8	102,79	1,54±0,01

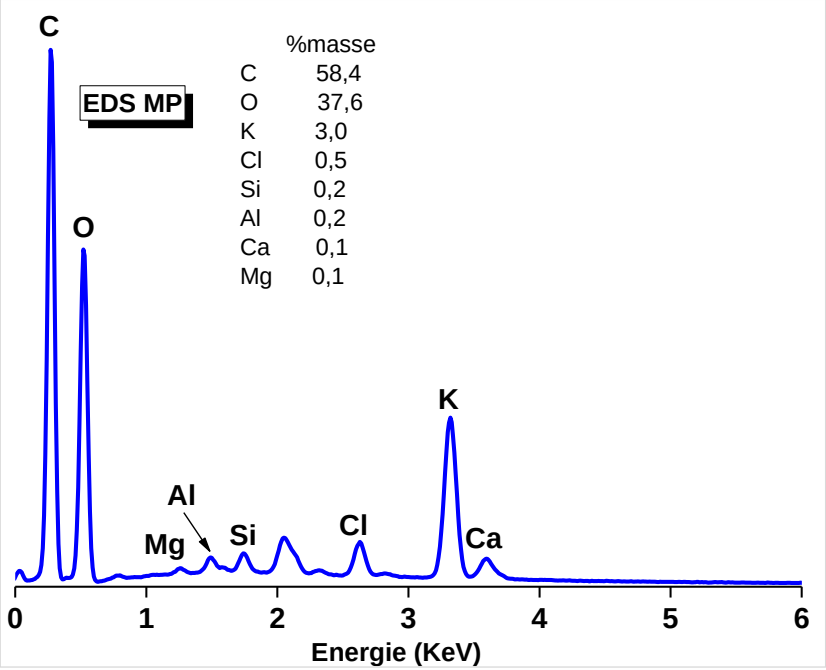


Figure V-8 : Spectre EDS de MP

V.3. Préparation et formulation des mélanges argile-MP

V.3.1. Cas des argiles NZ1 et KO

Les matières premières (argile + déchets) ont d'abord été mélangées à l'aide d'un mortier de porcelaine et ensuite soigneusement mélangées tout en pulvérisant progressivement l'eau requise dans une plaque de granulation rotative de type ERWAKA. Les granulés obtenus ont été collectés et stockés dans un récipient en plastique recouvert d'un film plastique afin d'éviter l'évaporation de l'eau avant les étapes ultérieures (mise en forme et cuisson). Les pastilles de 25 mm de diamètre ont été façonnées par pressage unidirectionnel sous 10 MPa avec incorporation de la poudre du déchet (MP) de 0, 1, 3, 5, 7 et 10 % en masse par rapport à la masse totale du mélange de poudre sèche. Les échantillons obtenus ont été séchés et cuits à une température 1000 °C afin d'étudier l'incidence de ce déchet sur les propriétés d'usage des matériaux obtenus. La figure V-9 montre les procédures de préparation des échantillons.

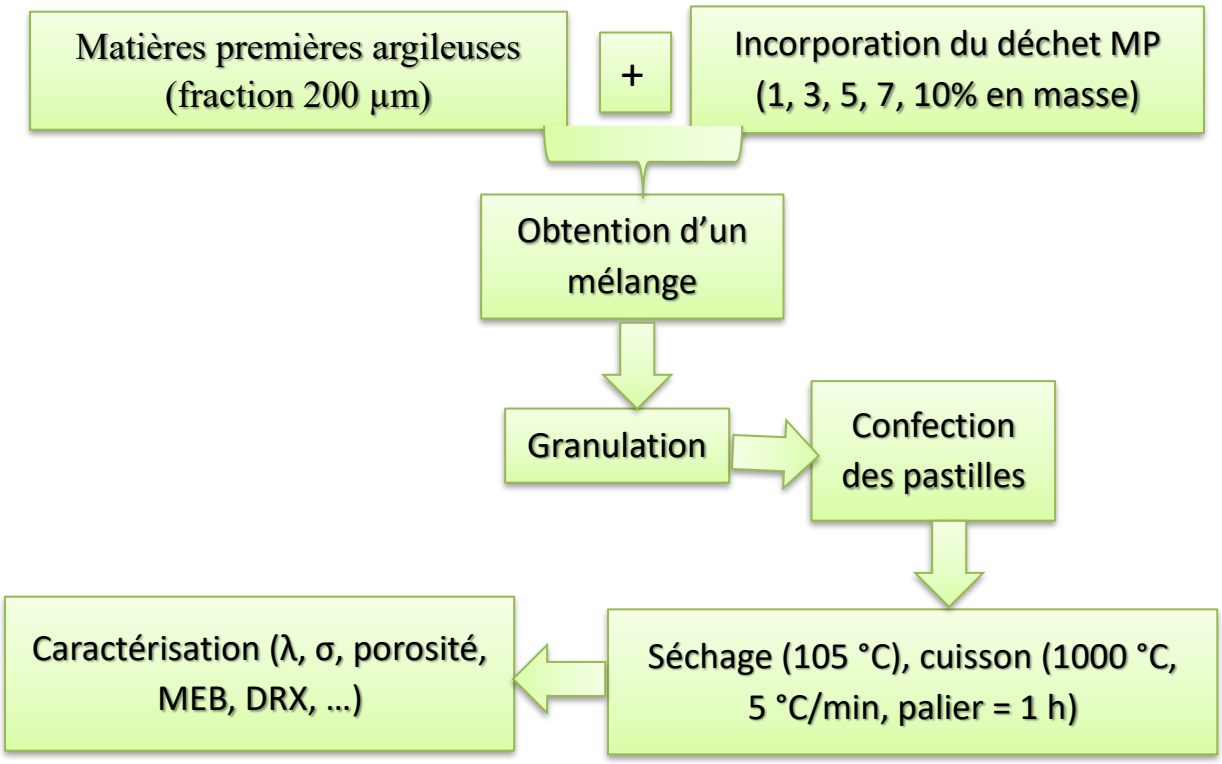


Figure V-9 : Schéma des procédures expérimentales

V.3.2. Cas de l'argile NZ2 et du kaolin BIP

La méthode de préparation des échantillons est similaire aux cas de NZ1 et KO. Cependant, différentes quantités de MP (0, 5, 10, 15, 20 ou 30% en masse) ont été mélangées avec du kaolin BIP et frittées à 1000 et 1200 °C avec un temps de palier de 1 h. Par la suite, les expériences sur le kaolin BIP ont été considérées et utilisées pour déterminer les teneurs massiques de MP à incorporer dans l'argile NZ2, le frittage a été réalisé à 1100 °C avec des temps de palier de 1 et 2 h. Les données relatives aux compositions chimiques du kaolin BIP sont résumées dans le tableau V-2 [197].

Tableau V-2 : Composition chimique du kaolin BIP [197]

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	Li_2O
48,1	36,9	1,90	<0,20	<0,20	0,26	0,17	<0,25	0,27

V.4. Caractérisation des mélanges argiles-MP et matériaux élaborés

V.4.1. Comportement en température

V.4.1.1. Analyses thermiques différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur les mélanges NZ1-5% MP et KO-3% MP selon le protocole décrit au paragraphe II.2.3.1**.**

Sur les figures V-10 et V-11, les deux échantillons présentent les mêmes phénomènes décrits dans les paragraphes IV.1.1 et V.2.2. Ces figures mettent en évidence les pics caractéristiques des constituants de la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) décrits dans le paragraphe V.2.2).

Zone 1 (37 - 200 °C), premier pic endothermique correspond au départ d'eau suivie de la zone 2 (200 - 400 °C) qui correspond à la décomposition de la biomasse (hémicellulose, cellulose). La perte de masse moyenne est de 6,36% pour NZ1-5%MP et 7,04% pour KO-3%MP) ;

Zone 3 (488 - 584 °C) : Déshydroxylation des minéraux argileux et décomposition de la lignine accompagnée d'une perte de masse respective pour NZ1-5%MP et KO-3%MP de 6,35 et 8,04%.

Zone 4 (905 - 960 °C) : Réorganisation structurale des minéraux argileux

Perte de masse total entre 37 et 1200 °C est de : 12,85% pour NZ1-5 %MP et 14,88% pour KO-3 %MP.

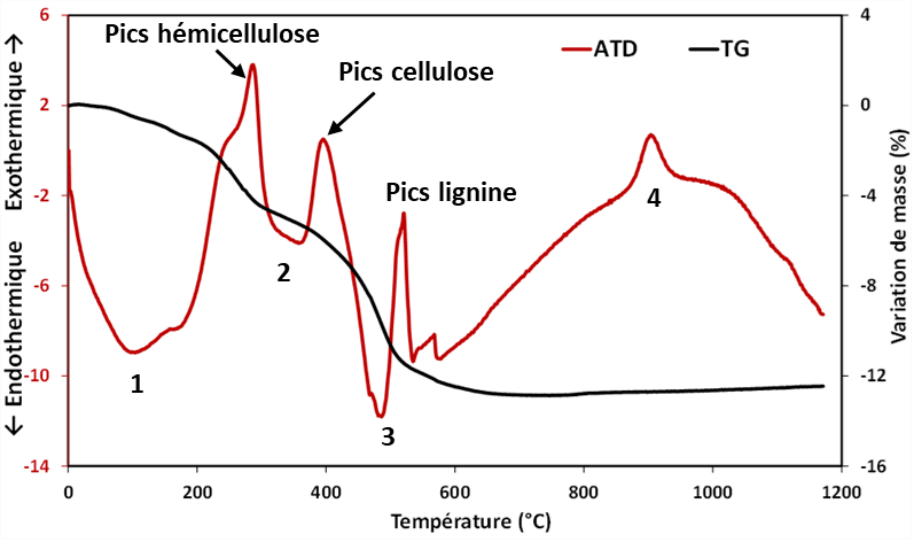


Figure V-10 : Courbe ATD-ATG de NZ1-5 %MP

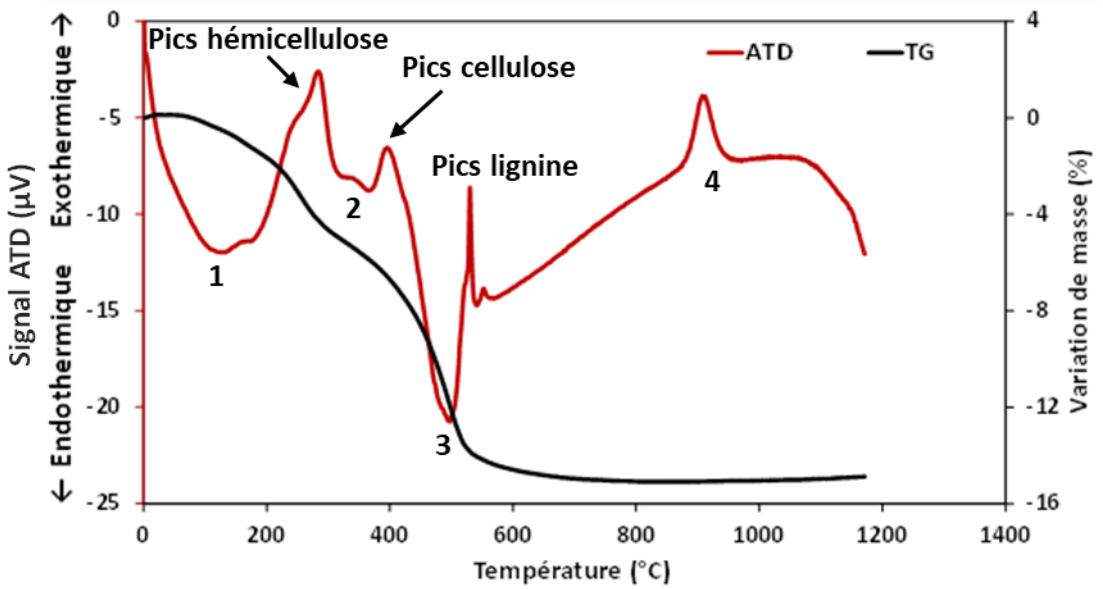


Figure V-11 : Courbe ATD-ATG de KO-3%MP

Sur les courbes d'ATD/ATG des argiles avec ou sans ajout de MP présentent les mêmes phénomènes, cependant les pertes de masses sont considérables dans le cas d'ajout de MP.

V.4.1.2. Thermodilatométrie

Un dilatomètre vertical Setsys Evolution TMA a été utilisé pour suivre les variations dimensionnelles des pastilles élaborés (comme dans le paragraphe II.2.3.2) pour des mélanges de NZ1-5%MP, NZ2-10%MP et KO-3%MP. La montée en température est de 5 °C/min jusqu'à 1200 °C avec un palier de 1 h, et pour la descente, une rampe de 20 °C/min a été utilisée jusqu'à la température de 30 °C. Les figures V-12 et V-13 mettent en évidence les différents phénomènes observés pour les mélanges NZ1-5% MP ; NZ2-10%MP et KO-3%MP.

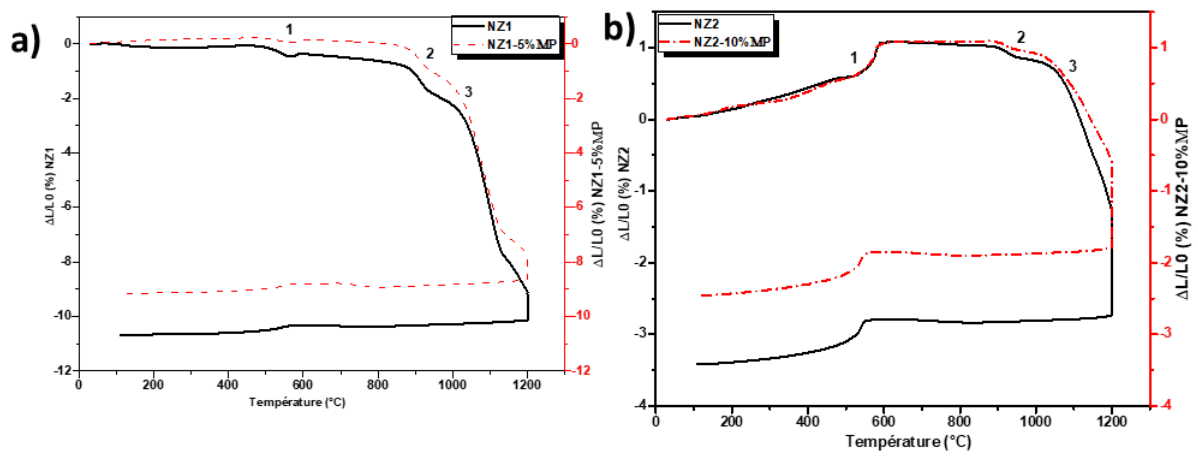


Figure V-12 : Variations dilatométriques des argiles NZ1 et NZ2 sans et avec mélange de MP : **a)** NZ1 et NZ1-5%MP ; **b)** NZ2 et NZ2-10%MP

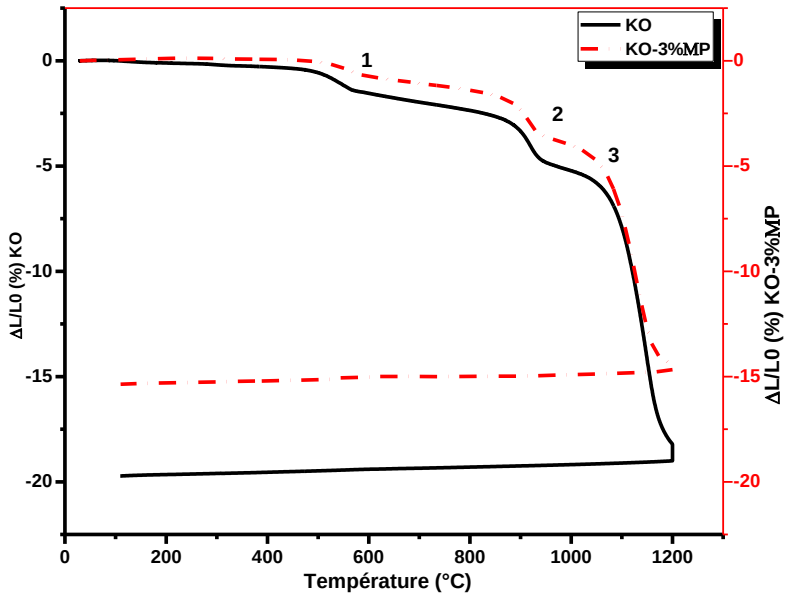


Figure V-13 : Variations dilatométriques de l'argile KO sans et avec mélange de MP

Pour comparer les résultats obtenus pour les mélanges argile-déchet avec ceux sans ajout du déchet, nous tenons à rappeler les résultats présentés au paragraphe IV.2.1 du chapitre IV.

❖ Sans ajout de MP

Comme décrit dans le paragraphe IV.1.2 :

- Température de début de densification : 1007 °C pour NZ1, 1050 °C pour KO et 1030 °C pour NZ2 ;

- Retraits enregistrés après refroidissement à 1200 °C sont de 10,11 ; 19,08 et 3,42% respectivement pour NZ1, KO et NZ2

❖ **Incorporation de MP**

Pour les différents mélanges :

- Le début de densification est observé vers 986 °C pour NZ1, 994 °C pour NZ2 et 988 °C pour KO.
- Les retraits enregistrés après refroidissement à 1200 °C sont de : 9,14 pour NZ1-5%MP ; 15,35 pour KO-3%MP et 2,46 pour NZ2-10%MP.

Le comportement en température d'un matériau dépend de la nature des minéraux qui le composent. Les oxydes alcalins et alcalino-terreux sont des composés essentiels dans la formulation des matières premières utilisées dans l'industrie céramique traditionnelle. D'après les commentaires du tableau III-1 et la figure III-1 du paragraphe III.1.1, les trois échantillons étudiés ont des teneurs faibles en oxydes alcalins et alcalino-terreux (K_2O, Na_2O, Fe_2O_3, CaO et MgO) considérés comme fondants pouvant favoriser la densification au cours du frittage. La composition chimique des éléments sous forme d'oxydes de MP (tableau V-1) indique que ce déchet contient une teneur non négligeable en oxyde de potassium K_2O (6,64% en masse) et une quantité faible de Na_2O. Du fait de sa composition chimique (richesse en oxyde alcalin K_2O), MP favorise la formation d'une phase vitreuse à bas point de fusion au cours de la cuisson (rôle de fondant énergétique). Ainsi donc, la température de cuisson des pâtes argileuses se trouve sensiblement réduite par l'emploi de MP.

V.4.1.3. Mécanisme de frittage des mélanges NZ1-5%MP et KO-3%MP

Les courbes dérivées premières de thermodilatométrie obtenues pour les mélanges NZ1-5%MP et KO-3%MP sont présentées sur la figure V-14. La zone (3) délimitée représente celle que nous avons utilisée pour ce paragraphe. C'est sur cette partie de la courbe que nous avons déterminé le mécanisme de frittage de ces deux mélanges.

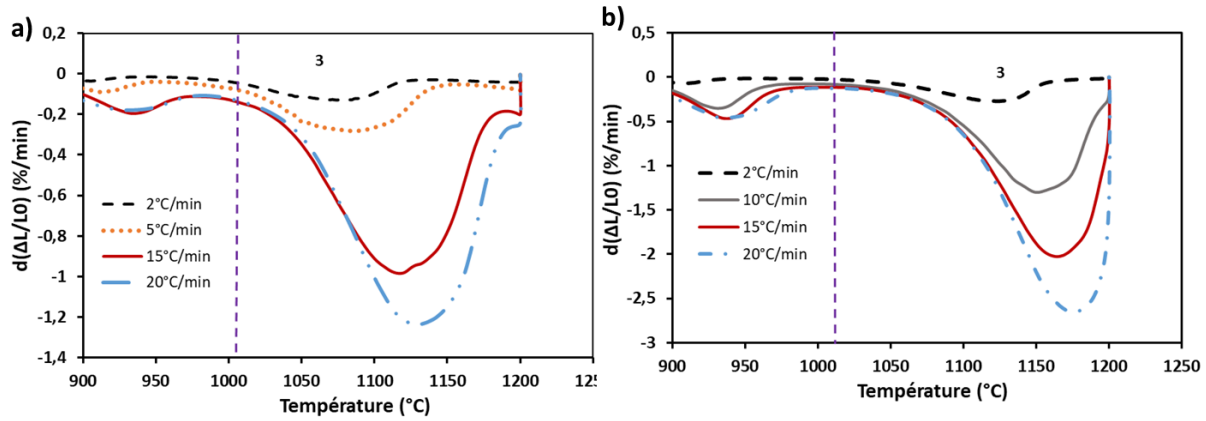


Figure V-14 : Courbes dérivées premières de thermodilatométrie des mélanges argiles-MP : a) NZ1-5%MP et b) KO-3%MP entre 900 et 1200 °C à différentes vitesses de chauffe

Les tracés d'Arrhenius $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de $\ln\beta$ pour les températures allant de 1075 à 1200 °C pour le mélange NZ1-5%MP sont présentés sur la figure V-15.

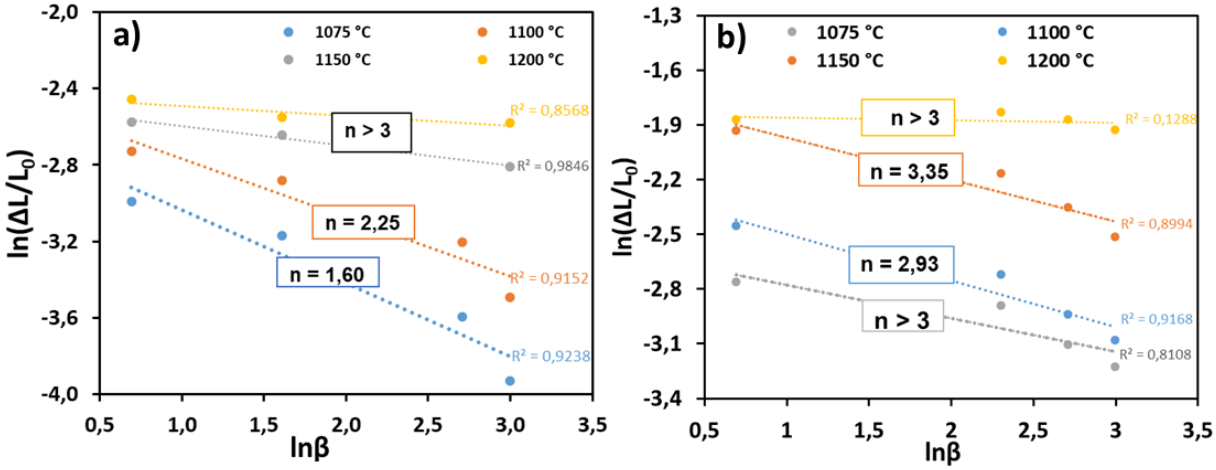


Figure V-15 : Tracés d'Arrhenius $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de $\ln\beta$ allant de 1075 à 1200 °C: a) NZ1-5%MP pour β = 2, 5, 15 et 20 °C/min ; b) KO-3%MP pour β = 2, 10, 15 et 20 °C/min

Le tableau V-3, présente les différentes valeurs de n obtenues pour les argiles sans et avec ajout de MP.

Pour le mélange NZ1-5%MP, l'exploitation de ces tracés pour les mêmes températures que dans le cas de NZ1 (1075 et 1100 °C) donne une valeur de n de 1,60 pour 1075 °C et n de 2,25 pour 1100 °C. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues sans ajout de MP. Comparativement aux valeurs obtenues sans ajout de MP (n ≈ 3), celles obtenues pour NZ1-5%MP (n ≈ 2), montrent que la densification dans le

cas de NZ1-5%MP se ferait en deux mécanismes : une diffusion en volume suivie d'une diffusion aux joints de grains [64, 65]. Sur les courbes thermodilatométriques de NZ1-5%MP (figure V-9.a), on note une expansion pendant la déshydroxylation des minéraux argileux dans la plage de température de 490 à 588 °C due à l'incorporation du déchet organique qui commence à se décomposer en libérant du gaz CO_2. Le gaz formé ne peut se libérer facilement dans la matrice du matériau argileux, ce qui provoque un léger gonflement. A partir de 900 °C, la diffusion des gaz formés vers l'extérieur est en grande partie achevée, ce qui rend possible le début de la densification du matériau à partir de 950 °C.

Les valeurs de n dans le cas du mélange KO-3%MP, sont de 2,93 et 3,35 respectivement pour 1100 et 1150 °C (plage de températures de densification). Ces valeurs montrent que le mécanisme correspondant est un mécanisme de frittage par diffusion aux joints de grains comme dans le cas de KO ($n \approx 3,97$ et 2,56 respectivement). A plus haute température ($T > 1150$ °C), les valeurs de n trouvées sont hors contexte, marquant ainsi le caractère plus réfractaire de KO comparativement à NZ1.

Pour les deux mélanges (NZ1-5%MP et KO-3%MP), l'ajout de MP, ayant une teneur importante en potassium, a facilité l'écoulement et la consolidation des matériaux, ce qui est à l'origine de la diminution de la valeur de n dans la plage de températures de densification.

Tableau V-3 : Evolution des valeurs de n en fonction de la température pour NZ1 et NZ1-5%MP

Echantillons	Température (°C)	Valeur de n
NZ1	1075	2,81
	1100	2,99
	1150	13,04
	1200	150,52
NZ1-5%MP	1075	1,60
	1100	2,25
	1150	12,46
	1200	30,35
KO	1075	7,36
	1100	3,97
	1150	2,56
	1200	21,27
KO-3%MP	1075	4,47
	1100	2,93
	1150	3,35
	1200	70,94

La figure V-13 donne les tracés de la courbe d'Arrhenius, $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de 1/T, pour les vitesses de chauffe de 2, 5, 10, 15 et 20 °C/min.

Pour le mélange NZ1-5%MP (figure V-16.a), le tracé avec la vitesse de chauffe 2 °C/min présente une rupture de pente entre 1000 et 1150 °C, le mécanisme de densification serait à deux étapes. Cependant, les tracés avec les vitesses de chauffe de 2 et 5 °C/min sont confondues au début de la densification des matériaux et se séparent progressivement à partir de 1100 °C.

Pour le mélange KO-3%MP (figure V-16.b), les tracés avec les vitesses de montée en température de 2 et de 10 °C sont confondus au début de la densification. Sur cette figure (figure V-16.b), on constate qu'entre 1000 et 1100 °C, les courbes sont linéaires, ce qui montre que la densification n'a pas encore commencé à ce stade. Cependant, on observe une rupture de pente entre 1100 et 1150 °C. Ce changement met en évidence la phase de densification des matériaux, ce qui est corrélé aux valeurs de n trouvées dans cette plage de température.

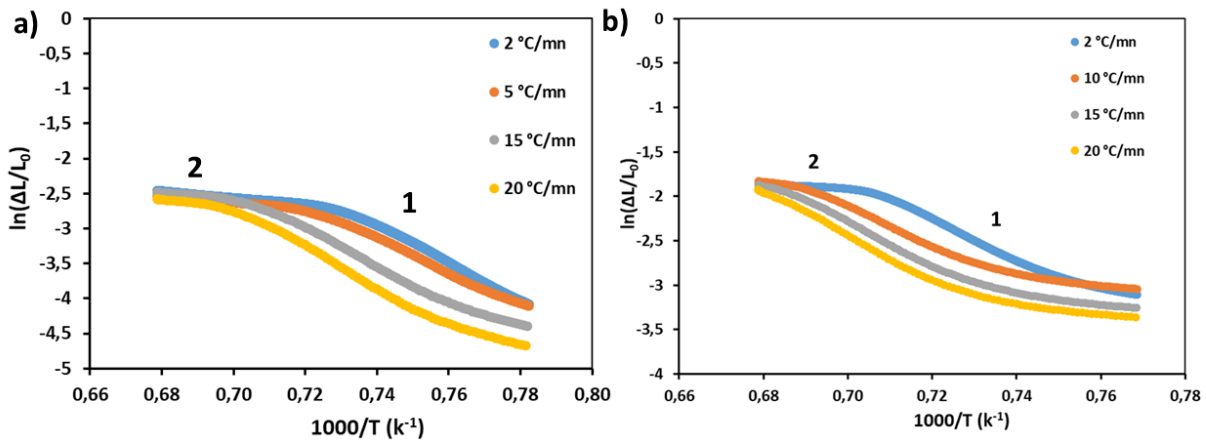


Figure V-16 : Tracés d'Arrhenius, ln(ΔL/L$_0$) en fonction de 1/T entre 1000 et 1200 °C à différentes vitesses de chauffe : a) NZ1-5%MP et b) KO-3%MP.

Pour ces deux mélanges, les tracés d'Arrhenius pour les deux étapes du mécanisme sont présentés sur les figures IV-17 et V-18 respectivement pour NZ1-5%MP et KO-3%MP.

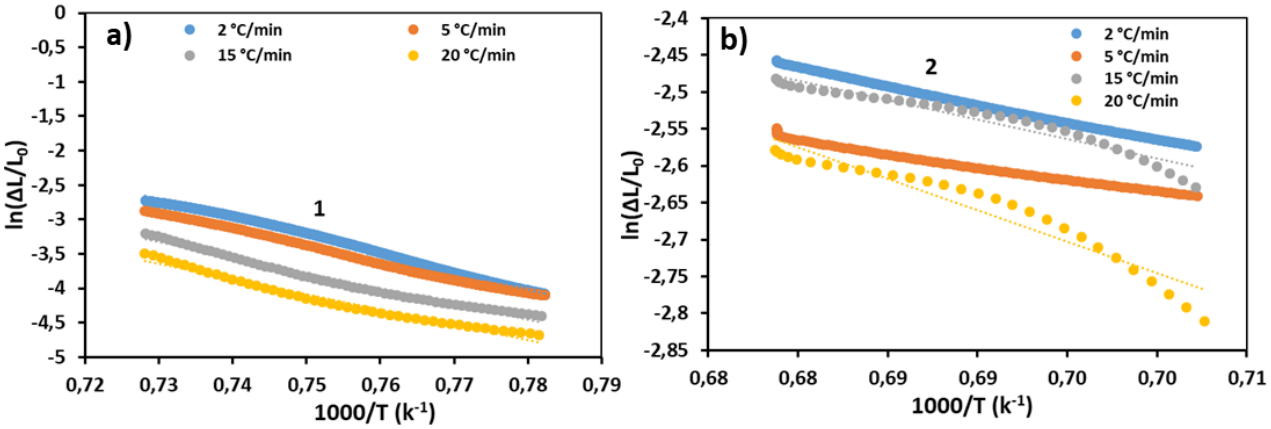


Figure V-17 : Tracés de courbe d'Arrhenius, ln(ΔL/L$_0$) en fonction de 1/T pour les deux étapes du mécanisme du mélange NZ1-5%MP : a) de 1000-1100°C et b) de 1150 à 1200°C

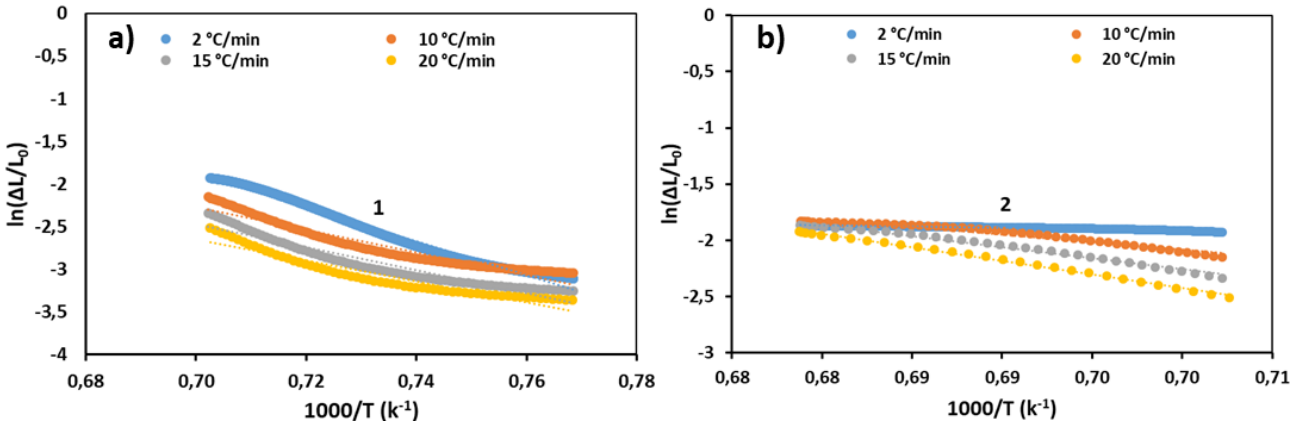


Figure V-18 : Tracés de courbe d'Arrhenius, $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de 1/T pour les deux étapes du mécanisme du mélange KO-3%MP : a) de 1000 à 1100 °C et b) de 1150 à 1200 °C

L'exploitation de ces figures donne les différentes valeurs d'énergie d'activation Ea en fonction de la vitesse de chauffe sur une plage de température allant de 1000 à 1200 °C (tableau V-4). Ce tableau présente les résultats d'énergie d'activation obtenus avec et sans incorporation du déchet MP.

Nous avons constaté qu'en ajoutant MP dans la matrice argileuse, comparativement aux valeurs obtenues sans ajout de MP dans ces argiles, l'énergie d'activation a augmenté dans les deux étapes du mécanisme de frittage, cette énergie est très importante dans la plage de température de densification.

Ces résultats montrent aussi que l'énergie d'activation varie en fonction de la vitesse de montée en température et en fonction des étapes du frittage. L'énergie d'activation liée au processus de densification dans la plage de 1000 à 1100 °C pour NZ1-5%MP et 1100 à 1150 pour KO-3%MP diminue quand la vitesse de montée en température augmente. Pour la densification de ces matériaux avec ajout de MP, cette énergie en moyenne passe de 509 (NZ1 sans ajout) à 753 kJ/mol pour NZ1-5%MP et de 437 (KO sans ajout) à 561 kJ/mol pour KO-3%MP. Cela s'explique par le fait que le déchet organique (riche en oxyde de potassium) ajouté a libéré de la chaleur au sein de la matrice argileuse pendant sa combustion et a contribué à la formation de la mullite en quantité importante.

Tableau V-4: Tableau récapitulatif des énergies d'activation

Echantillons	Vitesse de chauffe (°C/min)	Plage de température de densification (°C)	**Ea (kJ/mol)**
NZ1	2	1000 - 1100	626,70
	5		623,30
	15		409,59
	20		376,90
NZ1-5%MP	2	1000 - 1100	834,19
	5		760,73
	15		716,53
	20		700,80
KO	2	1000 - 1150	678,74
	10		435,88
	15		354,42
	20		282,20
KO-3%MP	2	1000 - 1150	758,36
	10		507,58
	15		512,26
	20		466,91

V.5. Effet des déchets végétaux sur les propriétés d'usage et la microstructure

V.5.1. Cas des mélanges NZ1-MP et KO-MP

V.5.1.1. Conductivité thermique, résistance en compression et porosité

La figure V-19 montre les valeurs obtenues à partir des mesures de conductivité thermique, de résistance à la compression diamétrale et de porosité ouverte pour les différents échantillons d'argile de NZ1 avec l'ajout de MP à une température de cuisson de 1000 °C et un palier de 1 h.

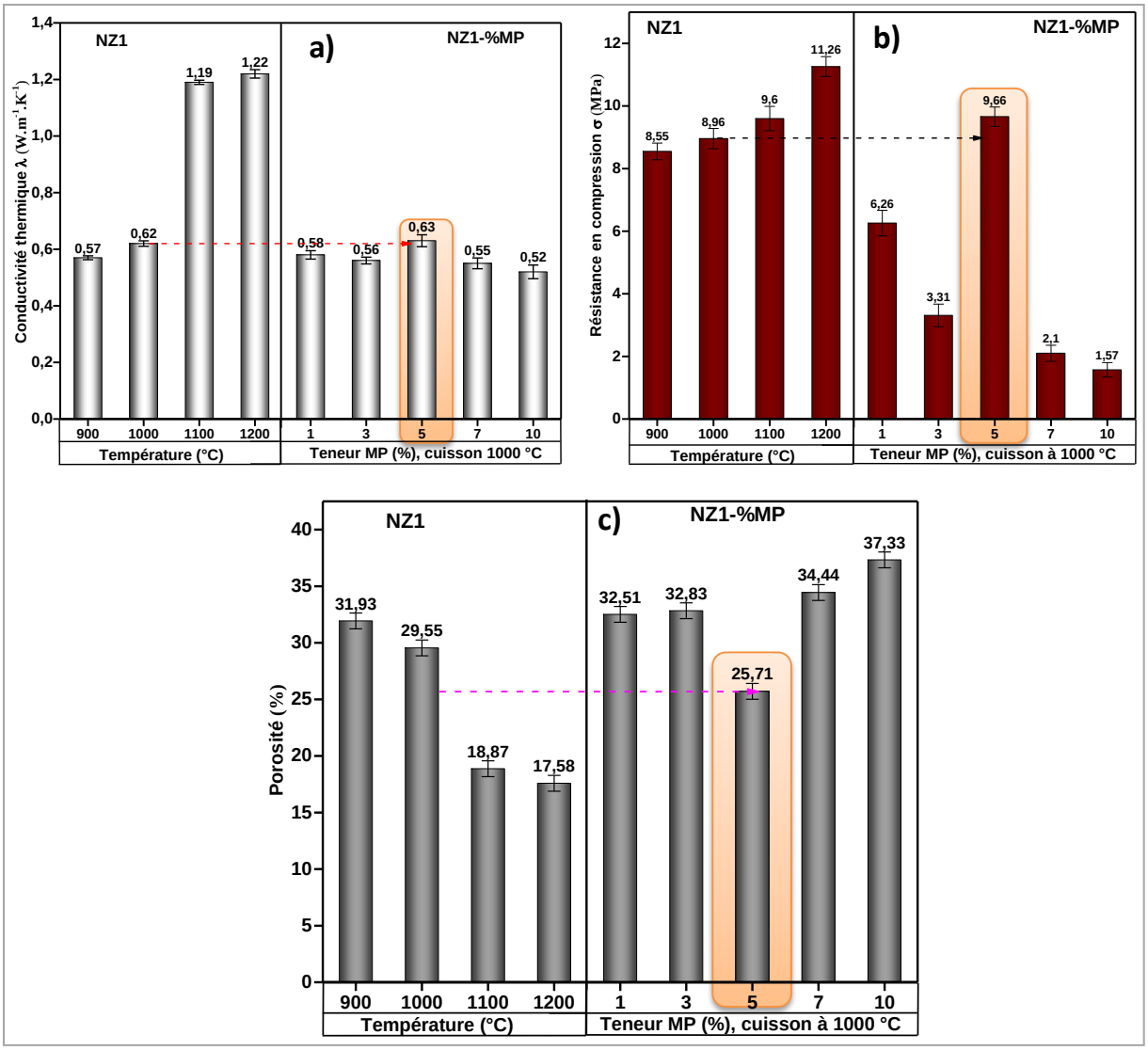


Figure V-19 : Propriétés d'usage de NZ1 sans et avec ajout de MP

a) Conductivité thermique, **b)** résistance en compression diamétrale et **c)** porosité ouverte

Pour la température de 1000 °C sans ajout de MP, la valeur de résistance à la compression diamétrale (σ) pour l'argile NZ1 est de 8,96±0,2 MPa avec la valeur de conductivité thermique (λ) de 0,62±0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour une porosité ouverte de 29,55%. Après incorporation de déchets MP (1, 3, 5, 7 et 10% en masse) et une température de cuisson à 1000 °C, les résultats ont montré une augmentation de la porosité ouverte avec l'ajout croissant de la quantité de MP (1 à 10% en masse), ce qui a conduit à une diminution de σ et λ. En revanche, par rapport à la valeur de la porosité de l'échantillon NZ1 à 1000 °C, l'incorporation de 5% de MP dans NZ1 a significativement abaissé la porosité et induit une légère augmentation de σ et λ

respectivement de 9,66 MPa et 0,63±0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Les matériaux à 7 et 10% d'ajout de MP présentent les valeurs de porosité ouverte les plus élevées (≈ 34 - 37%), leur donnant ainsi la plus faible valeur de conductivité thermique (0,52±0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et moins résistant en compression. Ces résultats sont dus probablement en raison des pores accrus, à la fois en taille, en forme et nombre ; ce qui pourrait provoquer aussi des fissures à l'intérieur de la pâte d'argile. La diminution de la résistance à la compression de ces matériaux avec ajout de MP est due à une augmentation marquée de la porosité ouverte.

Par ailleurs, les valeurs de la conductivité thermique obtenues pour tous les matériaux élaborés par ajout de 0 à 10 % en masse de MP pour l'argile NZ1 et cuits à 900 et 1000 °C sont comprises dans l'intervalle $0,4 \leq \lambda \leq 0,8\ W.m^{-1}.K^{-1,}$ valeurs requises pour les produits de terre cuite. Ces matériaux pourraient être utilisés dans les domaines qui nécessitent des matériaux moins denses.

Pour l'argile KO, les résultats sont présentés sur la figure V-20. La résistance à la compression diamétrale du matériau sans ajout obtenu à 1000 °C est de 8,38±0,2 MPa avec une conductivité thermique de 0,49±0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour une porosité ouverte de 37,22%. Pour les mélanges KO basés sur l'incorporation de déchets MP (1, 3, 5, 7 et 10% en masse) après une température de cuisson à 1000 °C pendant 1 h, nous avons observé une augmentation significative de la résistance à la compression pour les mélanges KO-MP contenant 3 et 5% en masse de MP ; 11,24 et 10,05±0,2 MPa respectivement. Cependant, la valeur de conductivité thermique ne varie pas en comparaison avec les valeurs obtenues à 1000 °C sans incorporation de MP. Certains auteurs ont conclu que l'incorporation de déchets organiques dans les matrices en céramique pour promouvoir les propriétés dépend du type d'argile utilisé [104, 198]. D'après les caractéristiques de ces deux argiles, KO présente des teneurs en oxyde de fer et en alumine plus élevées et un retrait à la cuisson plus important que l'argile NZ1 (résultats thermodilatométrie), ce qui pourrait justifier les meilleurs résultats obtenus pour l'argile KO.

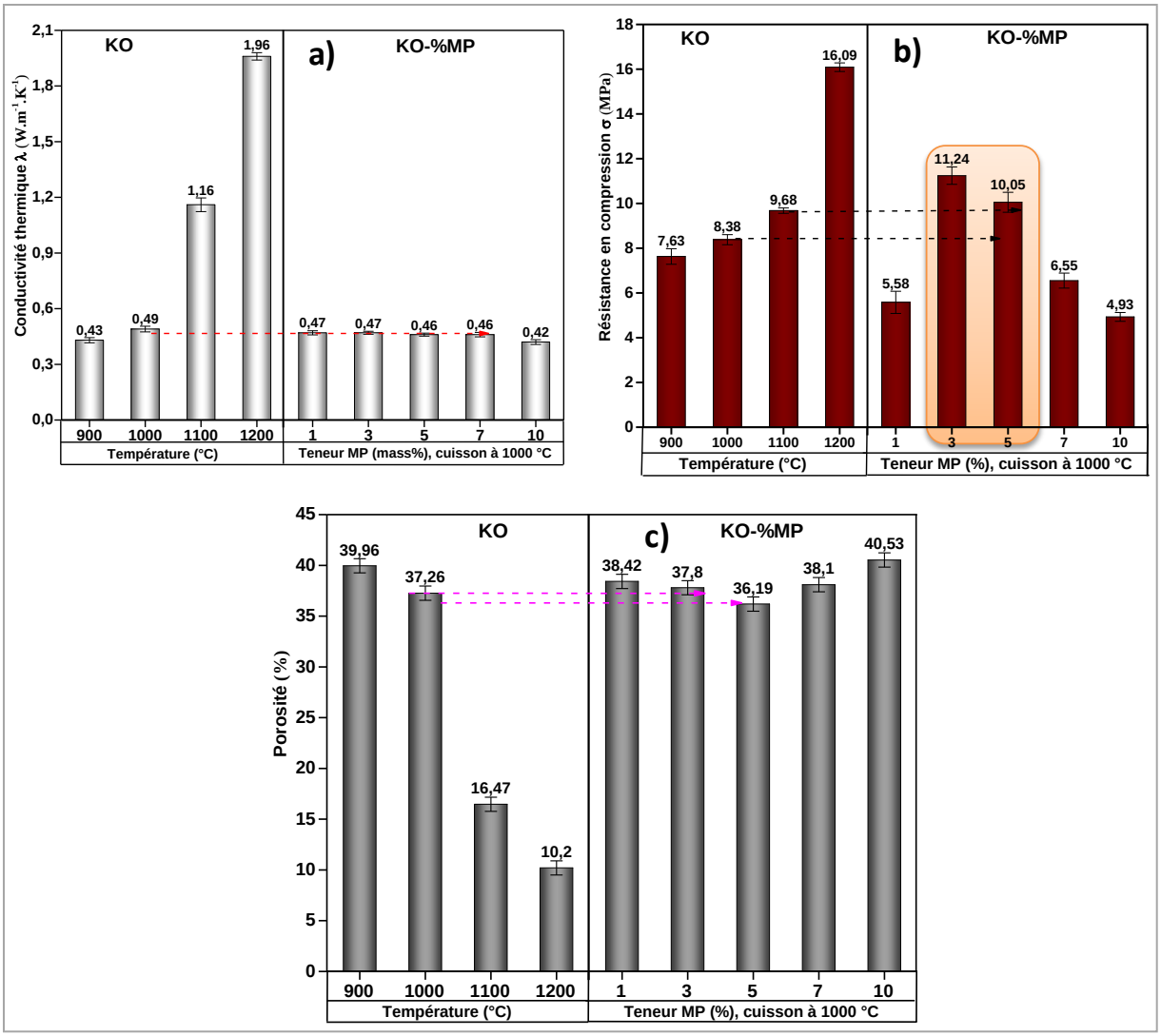


Figure V-20 : Propriétés d'usage de KO sans et avec ajout de MP

a) Conductivité thermique, **b)** Résistance en compression diamétrale et **c)** Porosité ouverte

La conductivité thermique des squelettes solides des matériaux élaborés par ajout de MP à différentes proportions et cuits à 1000 °C pendant 1 h pour les échantillons NZ1 et KO est représentée sur la figure V-21.

Pour ces argiles, l'ajout de MP a un impact significatif sur la conductivité thermique des squelettes solides des matériaux élaborés.

Pour les mélanges NZ1-MP, la conductivité thermique augmente légèrement en fonction du taux d'ajout de MP de 0 à 10 % en masse et tend à se stabiliser à partir de 5 % en masse d'ajout. Par rapport à la valeur de la référence qui est de 1,08 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 1000 °C sans ajout de MP, on obtient une augmentation d'environ 14

% de la conductivité thermique. Ces améliorations attribuées à la dégradation de la matière organique (entre 200 et 405 °C) sont intervenues avant la température de début de densification et relèvent ainsi du volume de matière organique au sein des produits.

Pour les matériaux issus des mélanges KO-MP, l'incorporation de MP dans la matrice argileuse stabilise la conductivité thermique. En effet, les éléments constitutifs du déchet MP (majoritairement de la matière organique) subissent au cours du séchage un retrait volumique qui libère un espace au sein de la matrice argileuse, et cela améliore le caractère isolant du matériau.

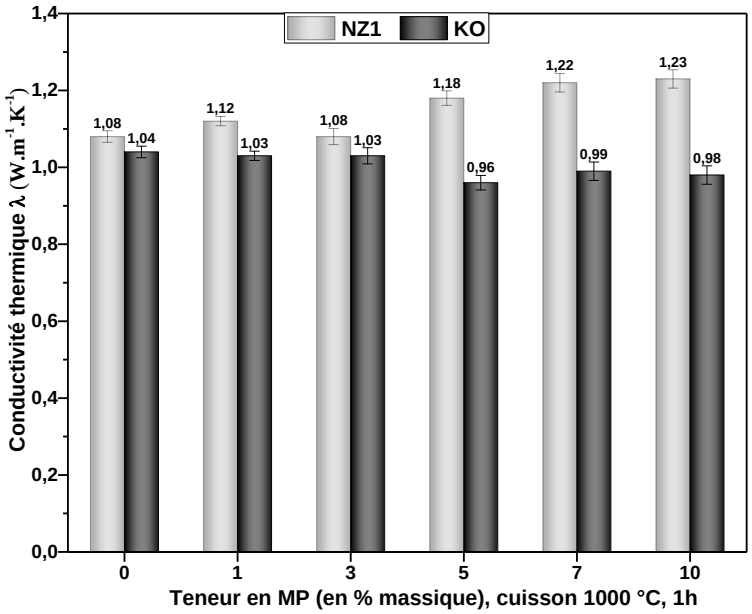


Figure V-21 : Evolution de la conductivité thermique en fonction du taux d'ajout de MP (squelettes solides)

De même, sur la figure V-22, l'ajout de poudre de MP a augmenté la résistance à la compression des matériaux à une teneur massique de 5% de MP pour NZ1 et KO car la présence de MP dans les pâtes argileuses empêcherait le développement des fissures et augmenterait ainsi la résistance à la compression des matériaux. Le frittage des céramiques silicatées fait généralement intervenir un flux visqueux qui, en favorisant la consolidation des grains et la fermeture des pores, entraîne un gain au niveau des propriétés mécaniques du produit [199]. Les composés utilisés comme fondant dans la matrice argileuse, le plus souvent riches en alcalins (Na, K, Li), favorisent la densification en augmentant l'importance du flux et en diminuant la

viscosité de la matière argileuse. Le déchet MP étant riche en oxyde de potassium, la quantité de K_2O apportée par le déchet MP serait suffisante pour former une phase vitreuse qui peut favoriser la formation de la mullite et améliorer la résistance en compression.

Après avoir observé tous ces résultats, nous pouvons dire que les matériaux obtenus avec ajout de 5% de MP pour NZ1 et de 3 à 5 % de MP pour KO présentent des caractéristiques appréciables pour les produits de terre cuite avec une porosité modérée.

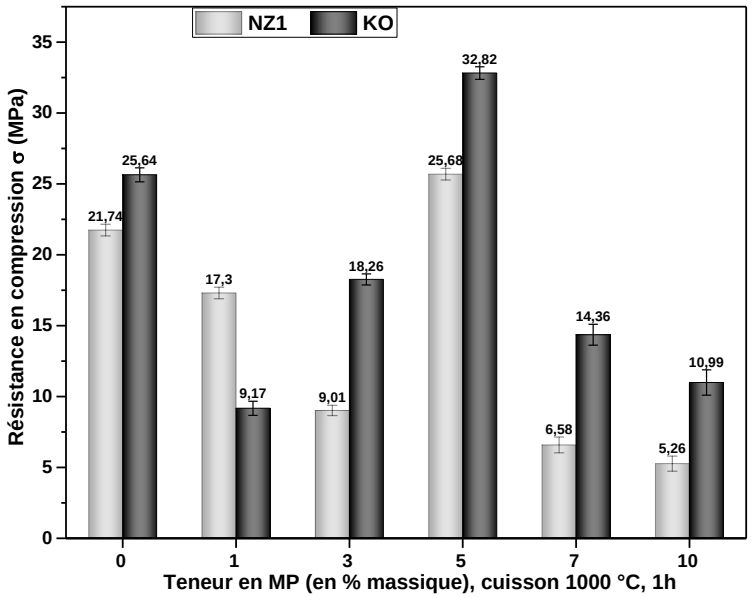


Figure V-22 : Evolution de la résistance en compression en fonction du taux d'ajout de MP (squelettes solides)

V.5.1.2. Caractéristiques physicochimiques

La figure V-23 montre les diffractogrammes de rayons X des échantillons élaborés à partir du mélange NZ1-MP et cuits à 1000 °C pendant 1 h. Les phases cristallines communes détectées sont le quartz, la mullite, l'hématite. La cristobalite est détectée aussi dans le mélange KO-MP. C'est la présence de cette nouvelle phase (anorthite) qui confère aux mélanges frittés des propriétés différentes de celles des argiles NZ1 et KO sans ajout qui ont subi les mêmes conditions du traitement thermique.

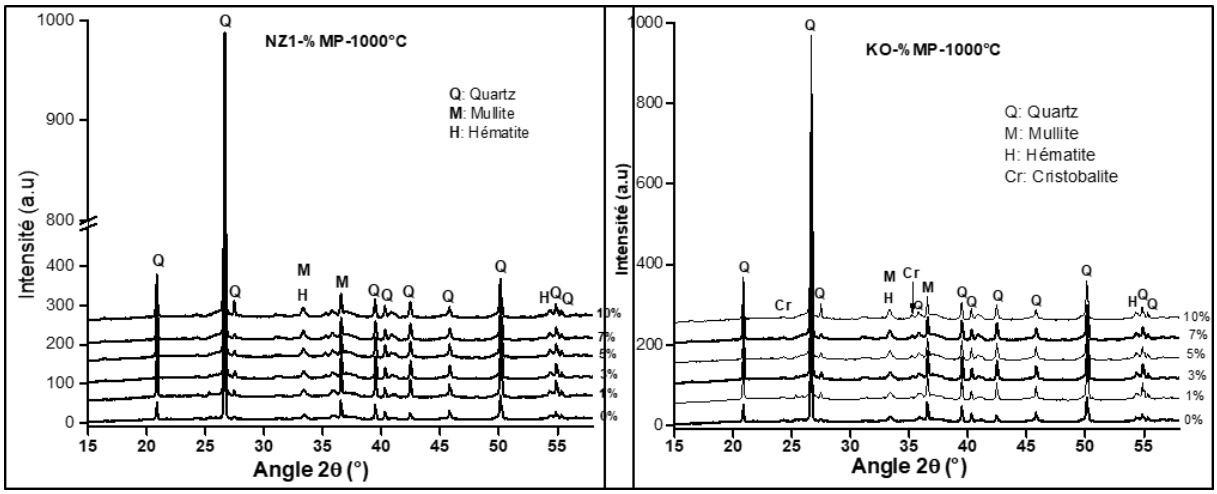


Figure V-23 : Diffractogrammes de rayon X des mélanges NZ1-MP et KO-MP à 1000 °C, 1 h

La figure V-24 présente l'évolution de la masse volumique et la surface spécifique en fonction du taux d'ajout de MP.

- **Pour les différents mélanges NZ1-MP**

Nous observons que la masse volumique diminue avec l'ajout de MP jusqu'à une teneur massique de 5% et augmente légèrement et se stabilise à partir de 7% en masse de MP. En outre, la surface spécifique varie très peu avec l'ajout de MP de 1 et 3% en masse puis elle a baissé considérablement avec l'ajout de 5% de MP. Son évolution met en évidence le processus de densification ainsi que la consolidation des produits à 5% d'ajout à 1000 °C.

- **Pour les différents mélanges KO-MP**

La masse volumique ne varie pas avec l'ajout de MP de 0 à 7% en masse et commence à baisser à 10% d'ajout. Cependant, la surface spécifique diminue avec l'augmentation du taux d'ajout de MP.

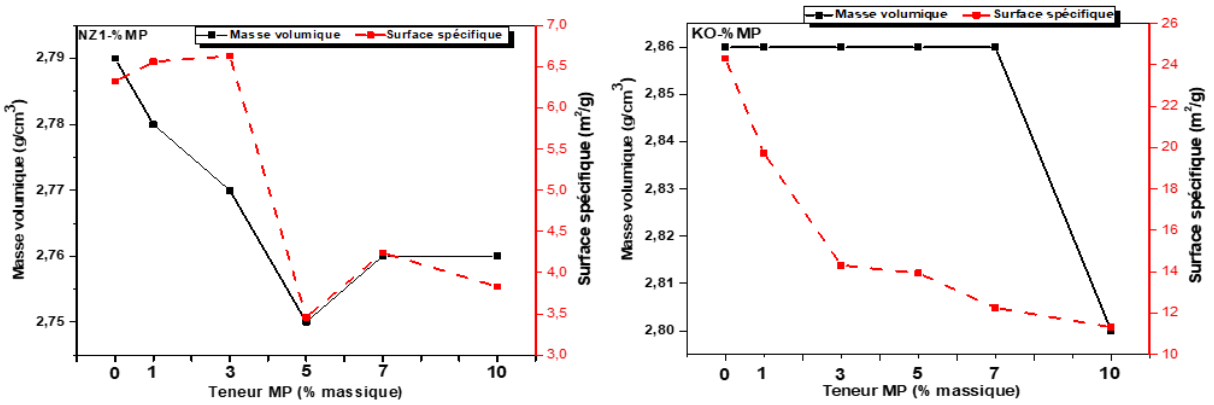


Figure V-24 : Masse volumique et surface spécifique des mélanges NZ1-MP et KO-MP à 1000 °C, 1 h

L'augmentation de la quantité de MP entraine une réduction de la masse volumique des matériaux. La principale raison d'un tel résultat est la combustion de MP qui est une matière organique et peut facilement brûler pendant le processus de frittage.

Afin de confirmer ces changements de microstructure, nous avons procédé à l'observation au microscope de plusieurs matériaux cuits.

V.5.1.3. Evolutions microstructurales des matériaux élaborés

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour examiner la surface des matériaux produits (après polissage) et ainsi observer les changements morphologiques qui se sont produits après l'ajout des déchet MP et le frittage à différentes températures.

Les micrographes MEB des matériaux cuits à 1000 °C de la figure V-25 présentent la morphologie et la taille des pores développés avec l'ajout de 0 ; 3 ; 5 et 10% en masse de MP pour les échantillons NZ1 et KO. Nous avons noté la présence des gros pores dans NZ1, NZ1-3%MP, NZ1-10%MP et KO-10%MP ; ce qui justifie les faibles valeurs de résistance à la compression obtenues après cuisson à 1000 °C pendant 1 h. A l'inverse, les échantillons NZ1-5%MP, KO-3%MP et KO-5%MP présentent une distribution en taille des pores moins hétérogène malgré la présence de quelques gros pores. En conséquence, leurs propriétés mécaniques ont été améliorées.

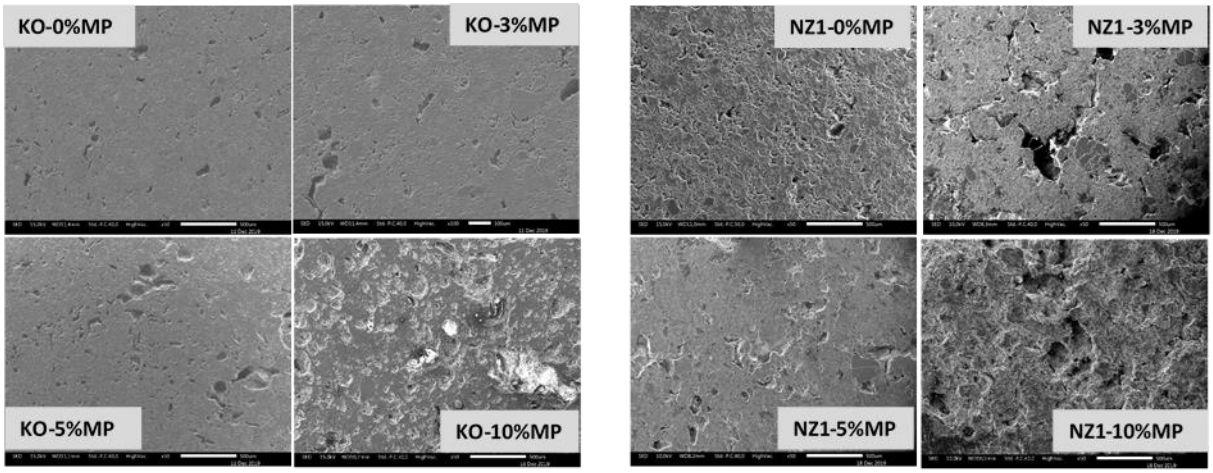


Figure V-25 : Images MEB des mélanges NZ1-MP et KO-MP

V.5.1.4. Corrélation microstructure-propriétés d'usage pour les mélanges NZ1-%MP et KO-%MP

Les corrélations entre les propriétés d'usage et la porosité sont présentées dans les figures V-26 et V-27 en utilisant une fonction mathématique appropriée.

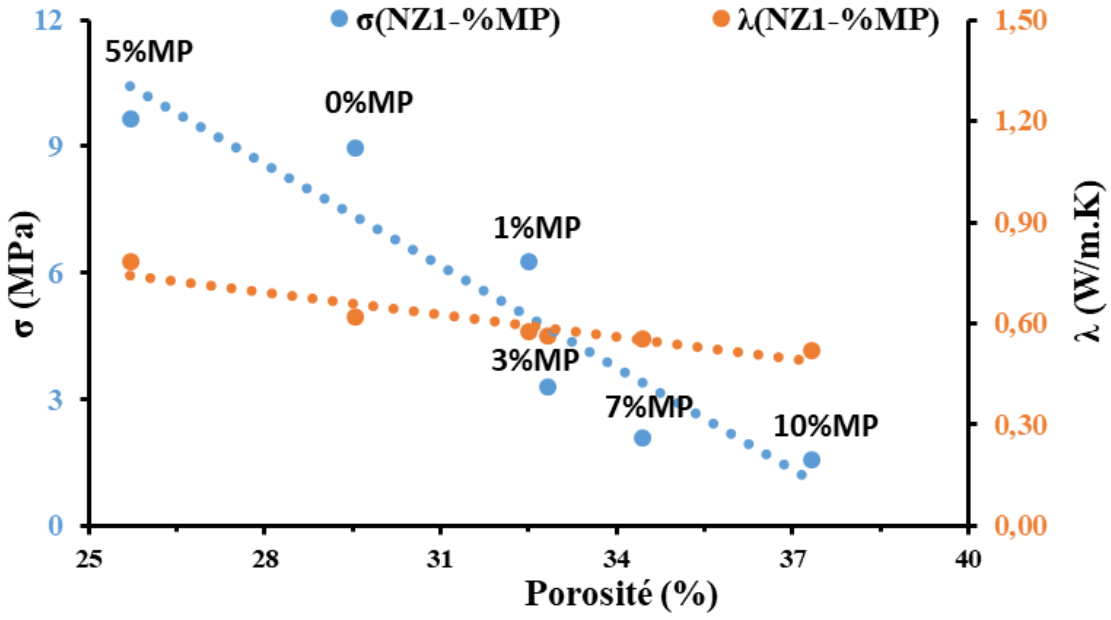


Figure V-26 : Corrélations microstructure-propriétés d'usage des matériaux élaborés à partir de NZ1-%MP à 1000 °C, 1 h

Sur la figure V-26, l'addition de MP a favorisé, dans presque tous les cas, la création de pores, à l'exception des 5% en masse MP avec de l'argile NZ1 où la porosité a été

légèrement diminuée. Par conséquent, le mélange NZ1-5%MP est apparu comme le meilleur compromis à promouvoir l'augmentation/conservation des propriétés d'usage après cuisson 1000 °C pendant 1 h en comparaison avec l'échantillon NZ1 cuit dans les mêmes conditions ou à 1100 °C. Selon cette tendance, un gain de 100 °C par rapport à la consolidation de NZ1 en ajoutant seulement 5% en masse de MP.

Pour l'argile KO (figure V-27), malgré l'effet porogène de MP, les propriétés d'usage (résistance à la compression et conductivité thermique) ont été améliorées en ajoutant 3 ou 5% en masse de MP. Ces derniers résultats ont permis d'atteindre des propriétés similaires à l'argile KO cuit à 1200 °C pendant 1 h. En conséquence, en utilisant 3% en masse de MP mélangé à de l'argile KO, la température de consolidation a été abaissée de 1200 à 1000 °C (gain d'environ 150 °C pour la cuisson). Cette tendance pourrait être justifiée par les interactions entre l'oxyde de potassium fourni par MP et l'alumine hautement réactive disponible et silice (provenant de la métakaolinite lors de la cuisson de l'argile KO) ainsi que le type de pores dans les échantillons cuits.

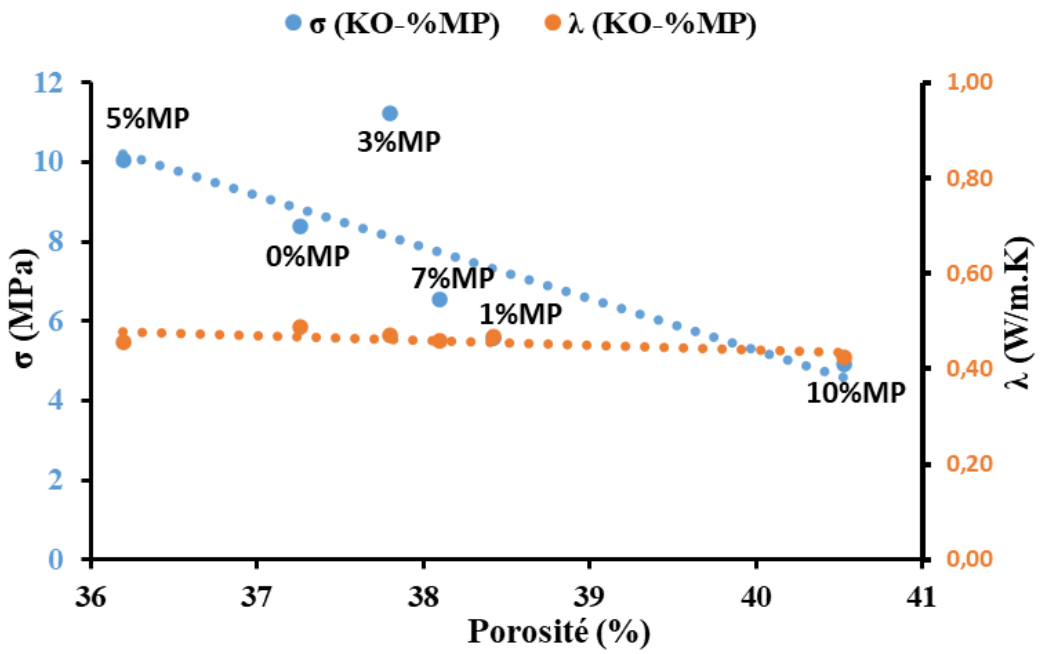


Figure V-27 : Corrélations microstructure-propriétés d'usage des matériaux élaborés à partir de KO-%MP à 1000 °C, 1 h

Le tableau V-5 met en évidence le gain lié à l'ajout de 3 ou 5 % en masse de MP dans les argiles NZ1 et KO.

Tableau V-5 : Comparaison des valeurs de résistance à la compression diamétrale et de conductivité thermique des matériaux élaborés sans et avec ajout de 3 et 5 %MP

Echantillons	Température de cuisson (°C) ; palier de 1h	σ (± 0, 2 MPa)	λ (± 0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$)	Gain d'énergie
NZ1	1100	9,6	1,19	**≈ 100 °C**
NZ1-5%MP	1000	9,7	0,63	
KO	1100	9,7	1,16	**≈ 100 à 150 °C**
KO	1200	16,1	1,96	
KO-3%MP	1000	11,2	0,47	
KO-5%MP	1000	10,0	0,46	

V.5.2. Cas des mélanges kaolin BIP-MP et NZ2-MP

V.5.2.1. Mélange kaolin BIP-MP

La figure V-28 présente les valeurs de la porosité ouverte obtenues pour le mélange kaolin BIP-MP et les corrélations aux valeurs de la résistance en compression pour des cuissons de 1000 et 1200 °C. L'augmentation de la teneur en déchets MP de 0 à 30% en masse dans les échantillons de kaolin BIP a conduit à une augmentation de la porosité totale après frittage à 1000 et 1200 °C. Une réduction significative (90%) de la résistance à la compression et une augmentation des valeurs de porosité ouverte (≈ 50%) ont été obtenues après l'ajout de 30% en masse de MP au Kaolin BIP et la cuisson à 1000 °C (palier = 1 h). Dans le cas de la cuisson à 1200 °C (palier = 1 h), une diminution plus importante de la résistance à la compression (85%) et une augmentation de la porosité ouverte (≈ 153%) ont été enregistrées. L'augmentation de la teneur en déchet MP induit un affaiblissement de la résistance en compression dû certainement aux tailles de pores engendrés par la combustion de MP (voir figure V-29). L'effet porogène du MP a été mis en évidence et corrélé avec les propriétés d'usage, qui offrent la possibilité d'ajuster les caractéristiques finales des céramiques silicatées cuites.

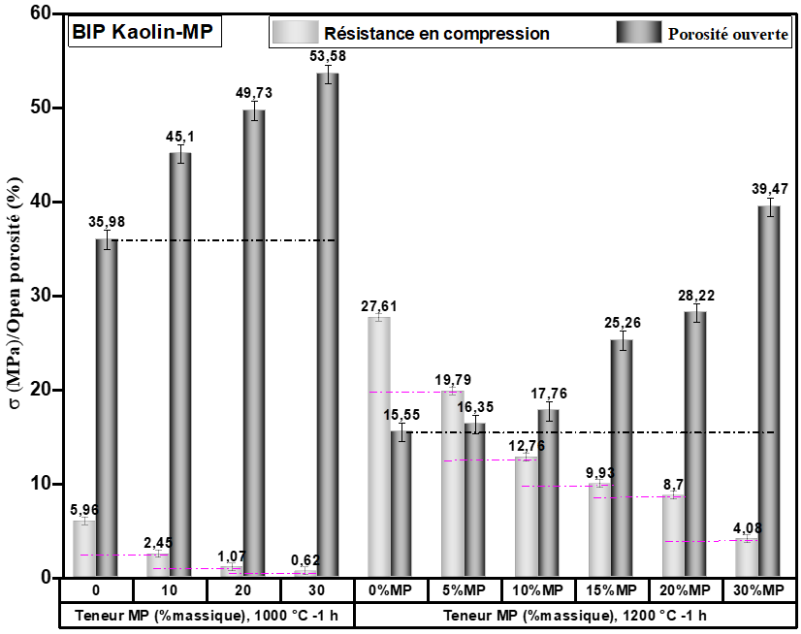


Figure V-28 : Résistance en compression diamétrale et la porosité ouverte du mélange BIP-MP cuisson 1000 et 1200 °C (palier 1 h)

L'évolution de la résistance en compression des squelettes solides (figure V-29) dans le cas du mélange kaolin BIP-MP est similaire à celle des matériaux poreux. La résistance en compression des matériaux diminue progressivement lorsque la teneur en MP augmente. Cette perte de résistance est corrélée à l'augmentation de la porosité pour les fortes teneurs en MP, ce qui peut être observé sur les images MEB de la figure V-30.

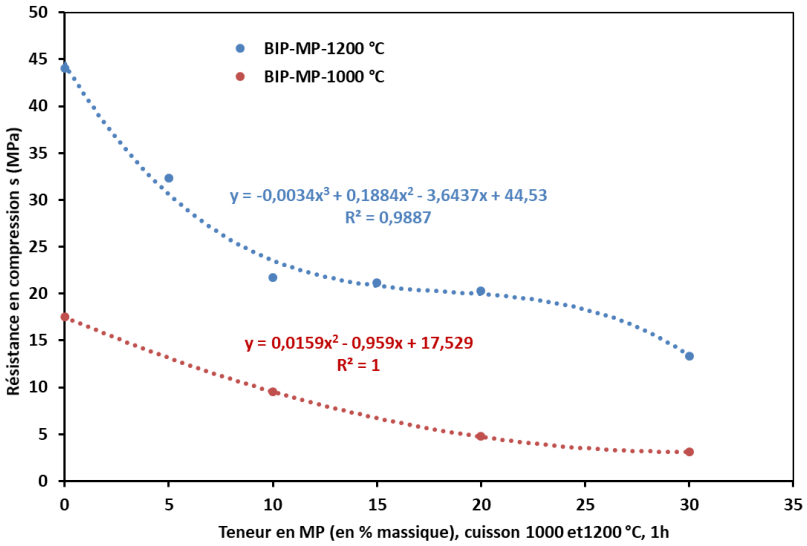


Figure V-29 : Evolution de la résistance en compression des squelettes solides des mélanges BIP-MP élaborés

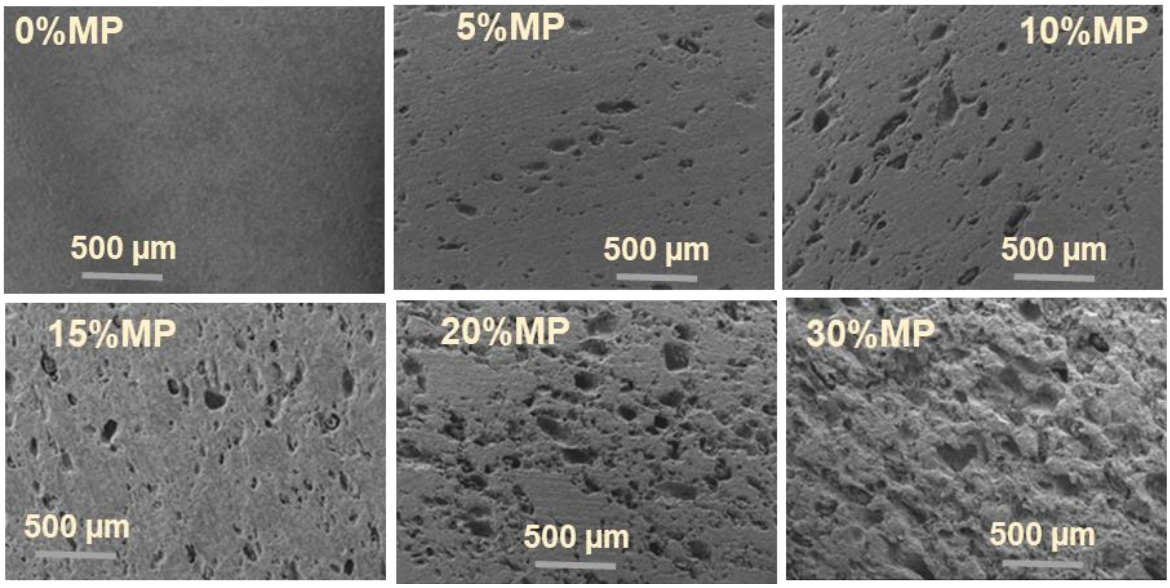


Figure V-30 : Images MEB des mélanges BIP-MP (1200 °C, 1 h)

V.5.2.2. Mélange NZ2-MP

L'effet de MP sur les propriétés d'usage de l'argile NZ2 est présenté sur la figure V-31. Pour un même temps de palier en cuisson à 1100 °C, l'incorporation de 0 à 15% en masse de MP dans l'argile NZ2 a induit une diminution de la résistance à la compression (≈ 60%) et une augmentation significative de la porosité (environ 40%) par rapport aux valeurs initiales sans déchets MP.

Nous constatons que l'incorporation de MP dans cet échantillon dégrade ses propriétés mécaniques malgré la cuisson à des températures élevées. En effet, l'incorporation de ce déchet à faible plasticité dans l'échantillon NZ2 ayant une teneur faible en minéraux argileux et une très grande proportion en quartz (tableau III-2) ; ne fait que réduire la proportion de minéraux argileux au sein du mélange. Ce qui a entrainé l'augmentation de la porosité et la dégradation des propriétés mécaniques de ces matériaux.

Le déchet MP joue le rôle d'agent porogène dans le cas des matières premières argileuses présentant moins de retrait (cas de NZ2). Ce cas a été vérifié sur une argile réfractaire, le kaolin commercial BIP (fourni par Imerys ceramics) pour la résistance à la compression et la porosité.

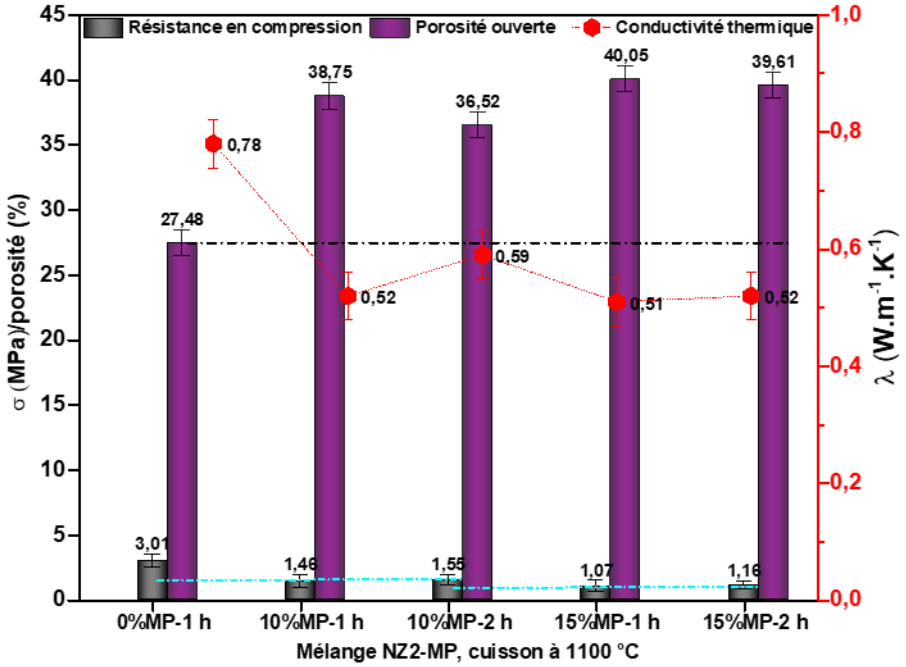


Figure V-31 : Résistance en compression diamétrale et la porosité ouverte du mélange NZ2-MP cuisson 1100 °C (palier 1 h et 2 h)

La figure V-32 présente l'évolution de la résistance en compression et de la conductivité thermique dans le cas des squelettes solides des matériaux obtenus à partir du mélange NZ2-MP.

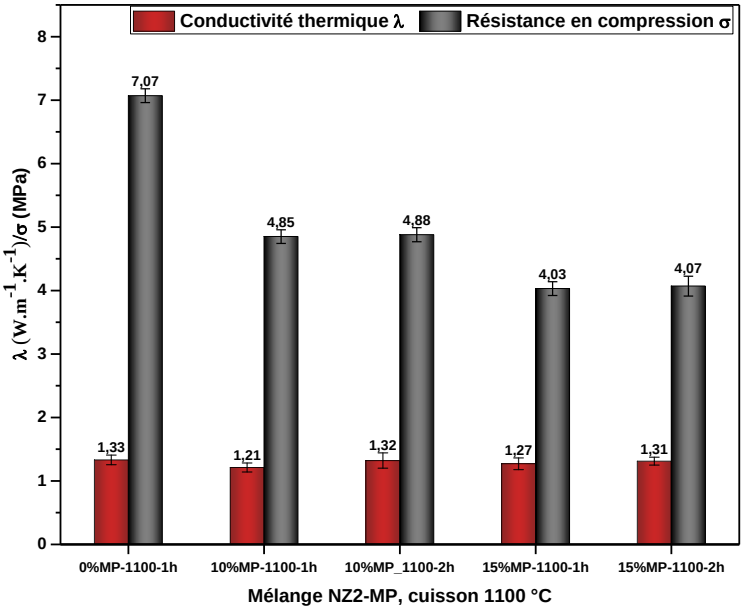


Figure V-32 : Evolution de la conductivité et de la résistance en compression (squelettes solides) des matériaux NZ2-%MP

Ces résultats montrent que l'ajout du déchet MP dans une proportion croissante diminue la résistance à la compression des matériaux. Cela est dû à la présence accrue de pores dans la structure des matériaux élaborés. En effet, l'échantillon NZ2 a un taux très élevé de SiO_2 (74,61%) et un faible taux de Al_2O_3 (12,57%) ; le rapport SiO_2/Al_2O_3 de 5,94 met en évidence la présence de silice libre dans cet échantillon. L'ajout de MP qui est une matière amorphe a fragilisé davantage la structure des matériaux issus de ce mélange.

Un paramètre important pour la production de matériaux céramiques à base d'argile est la plasticité [80]. L'argile NZ2 utilisée pour cette étude a une faible plasticité ($5 < Ip < 10$), ceci est à l'origine de sa faible consolidation même à 1200 °C. Par conséquent, l'ajout d'une matière organique, entièrement calcinée lors du frittage conduit à la production de gaz (dioxyde de carbone, vapeur d'eau, etc.), ce qui donne des matériaux poreux, plus légers et moins résistants si la température de frittage ne permet pas l'élimination de ces pores. Par conséquent, l'ajout de MP à l'argile NZ2 et le frittage à 1100 °C n'ont fait qu'accroître la porosité sans améliorer la consolidation du produit final.

Par ailleurs, les échantillons de NZ2 présentés sur la figure V-33 montrent une microstructure complexe, dominée par la présence de gros grains de quartz. Par conséquent, il est difficile d'évaluer l'évolution de la morphologie des pores lors de l'ajout de MP à NZ2.

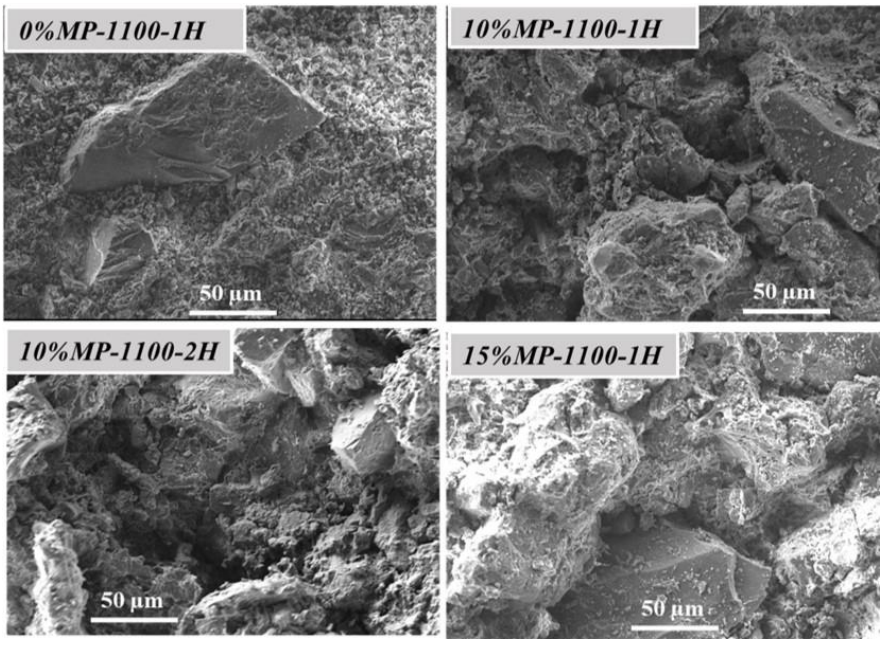


Figure V-33 : Images MEB des mélanges NZ2-MP

Conclusion

L'incorporation des déchets MP dans les argiles KO et NZ1 fait augmenter la porosité ouverte après cuisson à 1000 °C pendant 1 heure, en raison du départ de la matière organique (96% de perte de masse à 1050 °C). Néanmoins, une légère amélioration a été notée dans la résistance en compression et la conductivité thermique avec ajout de 5% en masse de déchets MP à l'argile NZ1 (cuite à 1000 °C pendant 1 heure) comparativement à l'argile NZ1 cuite à 1100 °C pendant 1 heure. De plus, une amélioration significative de la résistance en compression et la préservation de la conductivité ont été observées suite à l'ajout de 3 et 5% en masse de MP à l'argile KO (cuite à 1000 °C pendant 1 heure) comparativement aux matériaux obtenus à partir de l'argile KO cuits à 1200 °C pendant 1 heure. Cependant, l'incorporation de MP dans l'argile NZ2 ou kaolin BIP, est néfaste sur les caractéristiques des matériaux obtenus (NZ2 et BIP ont un caractère réfractaire) du fait de la création de pores. En fait, tous les matériaux frittés avec incorporation de déchets MP présentent une diminution des valeurs de résistance en compression et la porosité ouverte augmente. Ce comportement serait lié à la présence du quartz libre et la faible teneur en alumine dans NZ2 comparativement à NZ1 et KO. En outre, l'incorporation de 10 ou 15% en masse de MP dans NZ2 conduit à une diminution significative des valeurs de la conductivité thermique après cuisson à 1100 °C pendant 1 ou 2 heures. L'utilisation de 15% en masse de MP avec NZ2 a permis d'atteindre une porosité de 40% après cuisson à 1100 °C (palier = 1 heure). Dans le cas du kaolin BIP, les valeurs de la porosité ouverte (> 40%) ont été obtenues en utilisant 10% en masse de MP ou 30% en masse de MP après cuisson à 1000 ou 1200 °C, respectivement (palier = 1 heure). La résistance à la compression des matériaux obtenus avec les mélanges Kaolin BIP-MP est supérieure à la résistance des matériaux obtenus pour les mélanges NZ2-MP. Ce comportement serait lié à la présence du quartz libre et faible teneur en alumine dans NZ2 par rapport au kaolin BIP. Néanmoins, cette étude a montré que MP pourrait être utilisé pour contrôler la formation des pores lors de la cuisson des matériaux à base d'argiles à caractère réfractaire.

Conclusion générale

Nous avons, dans cette thèse, procédé à l'étude des caractéristiques chimiques, minéralogiques, morphologiques et technologiques des matières premières argileuses de Centrafrique d'approuver les potentialités de leur utilisation dans le domaine de la céramique silicatée dans un premier temps ; en second lieu l'effet de l'incorporation d'un déchet organique sur les propriétés d'usage des matériaux élaborés à partir du mélanges argile-biomasse.

L'étude est menée sur des échantillons argileux qui ont été prélevés dans trois sites différents dénommés NZ1, NZ2 et KO. Ces argiles sont utilisées pour la fabrication des briques crues et cuites en Centrafrique. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour l'étude de ces matières premières argileuses et des matériaux obtenus sans et avec incorporation d'un déchet organique.

Les analyses minéralogiques, chimiques et structurales ont permis de déterminer les caractéristiques essentielles des minéraux majoritaires de ces argiles. Les argiles NZ1, NZ2 et KO comportent essentiellement comme phases minérales de la kaolinite et de l'illite et comme phases associées du quartz, de goethite, d'hématite, de rutile et d'anatase. L'analyse semi-quantitative a montré que l'échantillon KO est constitué d'une forte proportion de kaolinite (69,7%) et une faible proportion en quartz (7,68%) comparativement à l'échantillon NZ1 (teneur Kaolinite 48,4% et quartz 28,9%). Par contre, l'échantillon NZ2 contient une proportion élevée de quartz (59,8%) et la proportion en kaolinite de 23,7%. Les résultats obtenus montrent que ces argiles sont susceptibles d'être utilisées dans le domaine des céramiques silicatées.

En termes de plasticité, les argiles NZ1 et KO sont moyennement plastiques ($10 < Ip > 20$). Par ailleurs, l'argile NZ2, avec une teneur massique de 59,8% en quartz présente un caractère plus réfractaire et très peu plastique ($5 < Ip > 10$). L'exploitation des valeurs de distribution en taille des grains et des compositions chimiques de ces argiles par utilisation des diagrammes a montré qu'elles pourraient être utilisées pour la fabrication des matériaux de construction (briques, tuiles).

Les traitements thermiques (ATD/ATG et thermodilatométrie) de ces argiles jusqu'à une température de 1200 °C ont mis en évidence des phénomènes pouvant se développer dans les matières premières argileuses (déshydratation, déshydroxylation, réorganisation structurale et densification).

Le phénomène endothermique (déshydroxylation) pour les trois argiles est observé entre 465 et 570 °C et la réorganisation structurale (phénomène exothermique) est intervenue entre 900-1000 °C. Les pertes de masse (ATD/ATG) sont de 9,48 ; 4,84 et 14,12% respectivement pour NZ1, NZ2 et KO. Les retraits enregistrés à 1200 °C (thermodilatométrie) sont de 10,11 ; 3,42 et 19,08% respectivement pour NZ1, NZ2 et KO. Les températures de début de densification sont respectivement de 1007 ; 1030 et 1050 °C pour NZ1, NZ2 et KO. Pour l'argile KO. La densification rapide de NZ1 serait due à la teneur d'oxydes de flux plus élevée dans sa composition chimique qui ont amélioré le processus de consolidation. Le mécanisme prépondérant pour le frittage de ces argiles est un mécanisme de diffusion aux joints de grains.

Les résultats des propriétés d'usage obtenus ont montré que les valeurs de la conductivité thermique des matériaux élaborés se situent entre 0,40 et 1,2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour des températures allant de 900 à 1100 °C correspondant aux valeurs permises pour les matériaux de terre cuite (briques, tuiles). Les meilleures valeurs de résistance en compression sont obtenues avec une température de cuisson allant de 1100 à 1200 °C. La porosité ouverte des matériaux obtenus à base des matières premières argileuses NZ1 et KO diminue considérablement avec l'augmentation de la température de cuisson. A partir de 1100 °C, les valeurs obtenues sont dans les limites des valeurs tolérables pour les produits de terre cuite (15 à 30%). La mullite et la cristobalite ont été détectées comme phases majeures dans les échantillons traités entre 1000 et 1200 °C.

Ces résultats montrent que pour avoir les meilleures performations des matériaux à base de ces matières premières argileuses sans additifs, les pâtes céramiques doivent être portées dans l'intervalle de température de 1100 à 1200 °C.

Après avoir caractérisé le déchet organique MP (*Musa Paradisiaca*), nous avons procédé à la caractérisation des matériaux obtenus à partir des mélanges argile-MP.

Les matériaux obtenus par incorporation du déchet organique MP à différentes proportions pour les argiles NZ1 et KO et portés à une température de 1000 °C pendant 1 h ont donné des meilleurs résultats avec une proportion d'ajout de 5% en masse de MP pour NZ1 ; 3 et 5% en masse pour KO. Dans le cas de ces deux argiles (NZ1 et KO), l'utilisation des déchets MP dans la formulation des pâtes céramiques présente un grand intérêt concernant les propriétés finales (mécaniques) et le gain lié à la température de cuisson (gain de 100 à 200 °C).

Dans le cas de NZ2, cette étude a montré la faisabilité de l'utilisation des peaux de plantain comme agent porogène pour la fabrication des céramiques poreuses (à porosité ouverte > 35%).

Les matériaux obtenus avec ou sans ajout du déchet présentent des propriétés technologiques appréciables pour les produits de terre cuite.

En effet, le présent travail a contribué à la connaissance des caractéristiques physicochimiques, technologiques et minéralogiques de trois importants gisements d'argiles de Centrafrique et a défini leur potentielle utilisation pour la production de céramiques silicatées. De plus, l'introduction d'un déchet végétal comme source de flux a été utile pour optimiser le frittage des argiles et abaisser la température de densification. Par ailleurs, la valorisation combinée des matières premières minérales et des déchets organiques pourraient offrir de nouvelles opportunités pour ajuster la microstructure des céramiques à base d'argile (isolants, matériaux de construction ou de filtration) dans un parcours durable.

Pour la suite de nos travaux, nous envisageons :

- Utiliser le plan d’expérience pour connaître la quantité exacte de poudre des déchets à incorporer dans ces argiles afin de rendre effective leur mise en œuvre ;
- Approfondir les analyses de ce déchet afin de qualifier les groupements fonctionnels et type de structure organique qui s’y trouvent pour mieux orienter son utilisation ;
- Déterminer la teneur en mullite avant et après l’incorporation du déchet MP dans la matrice argileuse.

Références bibliographiques

[1] S. Caillère, S. Hénin, et M. Rautureau, Minéralogie des argiles I Structure et propriétés physico-chimiques, 2e édition entièrement refondue de l'ouvrage "Minéralogie des argiles" de S. Caillère et S. Hénin. Paris : Masson, 1982.

[2] B. L. Romain, « Trois ans d'utilisation des attaches en céramique », Rev. Orthopédie Dento-Faciale, vol. 24, nº 3, p. 341-357, 1990.

[3] J. C. Bomba, C. P. Ndepete, C. D. Vonto, et R. Zaguy-Gueremo, « Etude lithologique et cartographique des argiles de Bangui et ses environs », Annales de l'Université de Bangui, vol. A, nº 6, p. 1-16, 2018.

[4] F. Bettaieb, « Valorisation des déchets cellulosiques tunisiens », Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2015.

[5] Vaverková, « Landfill Impacts on the Environment— Review », Geosciences, vol. 9, nº 10, p. 431, 2019.

[6] H. I. Abdel-Shafy et M. S. M. Mansour, « Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization », Egypt. J. Pet., vol. 27, nº 4, p. 1275-1290, 2018.

[7] S. Gao et al., « An economic and environment friendly way of recycling boron carbide waste to prepare B_4C/Al composite ceramic », Int. J. Appl. Ceram. Technol., vol. 16, nº 3, p. 1032-1040, 2019.

[8] T. Dele-Afolabi, A. H. M. Ariff, N. Mazlan, S. Sobri, R. Calin, et I. Z. Nur, « Effect of agro-waste pore formers on the microstructure, hardness, and tensile properties of porous alumina ceramics », Int. J. Appl. Ceram. Technol., vol. 15, nº 4, p. 1060-1071, 2018.

[9] G. Fantozzi, J.-C. Niepce Chimiste, G. Bonnefont, et J.-F. Baumard, Les céramiques industrielles : propriétés, mise en forme et applications, vol. 1. Paris : Dunod, 2013.

[10] G. Sansu, Introduction à la connaissance des matériaux céramiques, S. d. Limoges : ESNCI.

[11] H. Yanagida, K. Komoto, et M. Miyayama, The chemistry of ceramics. New York : Wiley, 1996.

[12] A. M. Simonneau et J.-C. Glandus, Résistance aux chocs thermiques et à la fatigue thermique des céramiques thermomécaniques : influence des conditions expérimentales. [s.n.], 1989.

[13] C. Mengelle, Les céramiques industrielles. Paris : Innovation 128, 1999.

[14] P. Blanchart, « Les céramiques silicatées », Tech. Ing., vol. Réf. : N4800 V1, p. 23, 2014.

[15] J. P. Temga, J. R. Mache, A. B. Madi, J. P. Nguetnkam, et D. L. Bitom, « Ceramics applications of clay in Lake Chad Basin, Central Africa », Appl. Clay Sci., vol. 171, p. 118-132, 2019.

[16] W. E. Worrall, Ceramic Raw Materials: Institute of Ceramics Textbook Series. Elsevier, 2013.

[17] M. Dupeux, Aide-mémoire - Science et génie des matériaux - 4e éd. Dunod, 2018.

[18] S. Somiya, Advanced Technical Ceramics. Tokyo : Shigeyuki Sōmiya, 1989.

[19] J.-M. Haussonne, Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration. PPUR presses polytechniques, 2005.

[20] P. Pialy, « Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.

[21] J. M. Haussonne, Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration. Lausanne : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2005.

[22] J. Poirier, « Céramiques réfractaires », Tech. Ing., vol. N4804V1, p. 1-26, 2014.

[23] G. Aliprandi et M. A. Porfirione, Matériaux réfractaires et céramiques techniques I Eléments de céramurgie et de technologie. Paris : Editions Septima, 1979.

[24] J.M. Haussonne, Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration. PPUR presses polytechniques, 2005.

[25] G. L. Lecomte-Nana, J. P. Bonnet, et P. Blanchart, « Investigation of the sintering mechanisms of kaolin–muscovite », Appl. Clay Sci., vol. 51, nº 4, p. 445-451, 2011.

[26] Institut de céramique française, Technologie céramique : matériaux, modelage, façonnage, émaux & émaillage, cuisson, décoration, contrôles. Limoges : Institut de céramique française, 2015.

[27] P. Gilard, Traité de physico-chimie des silicates Tome 3 : Les silicates dans l'industrie. Bruxelles : Les études des composés siliceux, 2000.

[28] G. L. Nana Koumtoudji Lecomte, « Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.

[29] F. F. Y. Wang, Ceramic Fabrication Processes: Treatise on Materials Science and Technology. New York : Academic Press, INC., 1976.

[30] V. Bodin et P. Gaillard, Contribution à l'étude des argiles et des pâtes argileuses : séchage et durée de cuisson, vol. 1. Paris : Institut de Céramique Française, 1931.

[31] K. Boussois, « Céramiques silicatées à résistance mécanique et ténacité élevées », Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges, 2013.

[32] C. Bischof et O. Chemin, Les Argiles réfractaires : gisements, composition, examen, traitement et emploiau point de vue des produits réfractaires en général. Paris : H. Dunod, 1906.

[33] S. Caillère, S. Hénin, et J. Orcel, Minéralogie des argiles, vol. 1. Paris : Masson et Cie, 1963.

[34] S. Caillère, S. Hénin, et M. Rautureau, Les argiles, 2e édition. Paris : Ed. Septima, 2004.

[35] M. T. Diatta, « Matières premières argileuses du Sénégal : caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2016.

[36] K. Traore, « Frittage à basse température d'une argile kaolinique du Burkina Faso : transformations thermiques et réorganisations structurales », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.

[37] A. Elgamouz, N. Tijani, I. Shehadi, K. Hasan, et M. Al-Farooq Kawam, « Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support », Heliyon, vol. 5, nº 8, p. e02281, 2019.

[38] H. N. Khoury, « Review of clays and clay minerals in Jordan », Arab. J. Geosci., vol. 12, nº 23, p. 706, 2019.

[39] S. Caillère, S. Hénin, et M. Rautureau, Les Argiles. Paris : Ed. Septima, 1989.

[40] N. Jozja, « Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2003.

[41] M. Gautier, « Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2008.

[42] A. Meunier, Les argiles par la pratique : cristallochimie, minéralogie, géologie : exercices corrigés & rappels de cours. Paris : Vuibert, 2013.

[43] M. Kornmann, « Matériaux de terre cuite - Matières de base et fabrication », Techniques de l'Ingénieur, vol. V2, nº C905, p. 20, 2009.

[44] Y. Millogo, « Etude géotechnique, chimique et minéralogique de matières premières argileuse et latéritique du Burkina Faso améliorées aux liants hydrauliques : application au génie civil (bâtiment et route) », Thèse de doctorat, Université de Ouagadougou, 2008.

[45] N. El Yakoubi, M. Aberkan, et M. Ouadia, « Potentialité d'utilisation d'argiles marocaines de Jbel Kharrou dans l'industrie céramique », Comptes Rendus Geosci., vol. 338, nº 10, p. 693-702, 2006.

[46] K. L. Konan, « Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2006.

[47] K. L. Konan, J. Sei, N. S. Soro, S. Oyetola, J.-M. Gaillard, et J.-P. Bonnet, « Caractérisation de matériaux argileux du site d'Azaguie-Blida (Anyama, Côte d'Ivoire) et détermination des propriétés mécaniques de produits céramiques. », p. 9, 2006.

[48] Ralph E. et Grim, « Relation of the Composition to the Properties of Clays », J. Am. Ceram. Soc., vol. 22, nº 1-12, p. 141-151, 1939.

[49] D. Wetshondo Osomba, « Caractérisation et valorisation des matériaux argileux de la Province de Kinshasa (RD Congo) », Thèse de doctorat, Université de Liège, 2012.

[50] L. Beddiar, F. Sahnoune, M. Heraiz, et D. Redaoui, « Thermal Transformation of Fired Clay Ceramics by Dilatometric Analysis », Acta Phys. Pol. A, vol. 134, nº 1, p. 86-89, 2018.

[51] J. M. Bhatnagar et R. K. Goel, « Thermal changes in clay products from alluvial deposits of the Indo–Gangetic plains », Constr. Build. Mater., vol. 16, nº 2, p. 113-122, 2002.

[52] S. Mahmoudi, E. Srasra, et F. Zargouni, « The use of Tunisian Barremian clay in the traditional ceramic industry: Optimization of ceramic properties », Appl. Clay Sci., vol. 42, nº 1, p. 125-129, 2008.

[53] L. Coronel et J.-L. Chermant, Frittage : microstructure et comportement mécanique d'un verre fritté. [s.n.], 1989.

[54] Ecole Supérieure de Céramique Industrielle et Institut de céramique française. Paris, Le frittage : conférences prononcées aux sessions « Ingénieurs » des cours de formation permanente organisés à Sèvres par. L'Industrie céramique.

[55] D. Bernache-Assollant et J. P Bonnet, « Frittage : aspects physico-chimiques ; Partie 1 : frittage en phase solide », Fabr. Addit. - Impr. 3D, 2005.

[56] N. Houta, « Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicatées », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2015.

[57] D. Bernache-Assollant et J. P Bonnet, « Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide », Fabr. Addit. - Impr. 3D, 2005.

[58] L. Bonnet, « Elaboration par frittage-réactif de céramiques monolithiques et composites à base de grenats d'yttrium et d'aluminium - Etude des relations entre microstructures et propriétés optiques », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2017.

[59] H. B. Zghal, M. Medhioub, et T. Mhiri, « Caractérisation physicochimique et mécanique de matériaux céramiques obtenus à partir des argiles tunisiennes », Verres, Céramiques & Composites, vol. 1, nº 2, p. 25-33, 2011.

[60] P. Pialy, N. Tessier-Doyen, D. Njopwouo, et J.-P. Bonnet, « Effects of densification and mullitization on the evolution of the elastic properties of a clay-based material during firing », J. Eur. Ceram. Soc., vol. 29, p. 1579-1586, 2009.

[61] G. Cultrone, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, O. Cazalla, et M. J. D. L. Torre, « Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing », Eur. J. Mineral., vol. 13, nº 3, p. 621-634, 2001.

[62] C. J. McConville et W. E. Lee, « Microstructural Development on Firing Illite and Smectite Clays Compared with that in Kaolinite », J. Am. Ceram. Soc., vol. 88, nº 8, p. 2267-2276, 2005.

[63] S. Lee, Y. J. Kim, et H.-S. Moon, « Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope », J. Am. Ceram. Soc., vol. 82, nº 10, p. 2841-2848, 1999.

[64] A. K. Chakravorty et D. K. Ghosh, « Kaolinite–Mullite Reaction Series: The Development and Significance of a Binary Aluminosilicate Phase », J. Am. Ceram. Soc., vol. 74, nº 6, p. 1401-1406, 1991.

[65] P. J. Sánchez-Soto, D. Eliche-Quesada, S. Martínez-Martínez, E. Garzón-Garzón, L. Pérez-Villarejo, et J. Ma. Rincón, « The effect of vitreous phase on mullite and mullite-based ceramic composites from kaolin wastes as by-products of mining, sericite clays and kaolinite », Mater. Lett., vol. 223, p. 154-158, 2018.

[66] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, et I. A. Aksay, « Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series », J. Am. Ceram. Soc., vol. 70, nº 11, p. 837-842, 1987.

[67] S. Lee, Y. J. Kim, H. J. Lee, et H.-S. Moon, « Electron-Beam-Induced Phase Transformations from Metakaolinite to Mullite Investigated by EF-TEM and HRTEM », J. Am. Ceram. Soc., vol. 84, nº 9, p. 2096-2098, 2001.

[68] T. Ondro, O. Al-Shantir, Š. Csáki, F. Lukáč, et A. Trník, « Kinetic analysis of sinter-crystallization of mullite and cristobalite from kaolinite », Thermochim. Acta, vol. 678, p. 178312, 2019.

[69] K. Traoré, C. B. Bama, P. Blanchart, et M. Gomina, « Détermination des énergies d'activation liées aux transformations thermiques d'une argile utilisée pour la poterie au Burkina Faso », J Soc Ouest-Afr Chim, nº 023, p. 1-8, 2007.

[70] J. L. Woolfrey et M. J. Bannister, « Nonisothermal Techniques for Studying Initial-Stage Sintering », J. Am. Ceram. Soc., vol. 55, nº 8, p. 390-394, 1972.

[71] M. J. Bannister, « Shape Sensitivity of Initial Sintering Equations », J. Am. Ceram. Soc., vol. 51, nº 10, p. 548-553, 1968.

[72] I. Demir, « Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks », Waste Manag., vol. 28, nº 3, p. 622-627, 2008.

[73] M. Zhang, S. Zhang, M. Wang, Z. Lu, et W. Jia, « Effects of dehumidification drying parameters on physical and chemical properties of biomass brick », Constr. Build. Mater., vol. 215, p. 696-708, 2019.

[74] C. B. de Carvalho Bello, I. Boem, A. Cecchi, N. Gattesco, et D. V. Oliveira, « Experimental tests for the characterization of sisal fiber reinforced cementitious matrix for strengthening masonry structures », Constr. Build. Mater., vol. 219, p. 44-55, 2019.

[75] C. Effting, M. V. Folgueras, S. Güths, et O. E. Alarcon, « Microstructural characterization of ceramic floor tiles with the incorporation of wastes from ceramic tile industries », Mater. Res., vol. 13, nº 3, p. 319-323, 2010.

[76] M. Sofi, Y. Sabri, Z. Zhou, et P. Mendis, « Transforming Municipal Solid Waste into Construction Materials », Sustainability, vol. 11, p. 1-22, 2019.

[77] O. Alam et X. Qiao, « An in-depth review on municipal solid waste management, treatment and disposal in Bangladesh », Sustain. Cities Soc., vol. 52, p. 101775, 2020.

[78] L. Barthet, « Contribution à l'évaluation de l'impact sur les écosystèmes de la valorisation de résidus de procédés thermiques en BTP », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.

[79] D. Eliche-Quesada et al., « The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks », Appl. Clay Sci., vol. 52, nº 3, p. 270-276, 2011.

[80] N. Phonphuak et P. Chindaprasirt, « Types of waste, properties, and durability of pore-forming waste-based fired masonry bricks », in Eco-Efficient Masonry Bricks and Blocks, Elsevier, 2015, p. 103-127.

[81] E. R. Teixeira, A. Camões, F. G. Branco, J. B. Aguiar, et R. Fangueiro, « Recycling of biomass and coal fly ash as cement replacement material and its effect on hydration and carbonation of concrete », Waste Manag., vol. 94, p. 39-48, 2019.

[82] G. Görhan et O. Şimşek, « Porous clay bricks manufactured with rice husks », Constr. Build. Mater., vol. 40, p. 390-396, 2013.

[83] A. Andrews, G. Amoah, S. Anaman, et S. Gawu, « Fabrication of Lightweight Anorthite Bodies from Lithomargic Clay », Int. J. Appl. Ceram. Technol., vol. 13, nº 3, p. 609-613, 2016.

[84] Y. Liu, W. Lian, W. Su, J. Luo, et L. Wang, « Synthesis and mechanical properties of mullite ceramics with coal gangue and wastes refractory as raw materials », Int. J. Appl. Ceram. Technol., vol. 17, nº 1, p. 205-210, 2020.

[85] F. Balo et L. S. Sua, « Techno-economic optimization model for “sustainable” insulation material developed for energy efficiency », Int. J. Appl. Ceram. Technol., vol. 15, nº 3, p. 792-814, 2018.

[86] F. Andreola, I. Lancellotti, T. Manfredini, et L. Barbieri, « The circular economy of agro and post-consumer residues as raw materials for sustainable ceramics », Int. J. Appl. Ceram. Technol., vol. 17, nº 1, p. 22-31, 2020.

[87] A. M. Hassan, H. Moselhy, et M. F. Abadir, « The use of bagasse in the preparation of fireclay insulating bricks », Int. J. Appl. Ceram. Technol., vol. 16, nº 1, p. 418-425, 2019.

[88] Nur Fatin Nazira Ab. Karim, Noor Nabilah Sarbini, Nor Hasanah Abdul Shukor Lim, Izni Syahrizal Ibrahim, Eeydzah Aminuddin, et Adrina Rosseira Abu Talib, « Thermal Insulation Properties of Organic and Inorganic Material in Clay Brick - A Review », IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci., vol. 268, nº 1, p. 1, 2019.

[89] M. J. Munir, S. M. S. Kazmi, Y.-F. Wu, A. Hanif, et M. U. A. Khan, « Thermally efficient fired clay bricks incorporating waste marble sludge: An industrial-scale study », J. Clean. Prod., vol. 174, p. 1122-1135, 2018.

[90] « Abstracts », Fuel Energy Abstr., vol. 61, nº 1, p. 2-103, 2020.

[91] M. Devant, J. A. Cusidó, et C. Soriano, « Custom formulation of red ceramics with clay, sewage sludge and forest waste », Appl. Clay Sci., vol. 53, nº 4, p. 669-675, 2011.

[92] N. V. Boltakova, G. R. Faseeva, R. R. Kabirov, R. M. Nafikov, et Yu. A. Zakharov, « Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015 », Waste Manag., vol. 60, p. 230-246, 2017.

[93] S. Zhang, Y. Li, et Z. Zheng, « Effect of physiochemical structure on energy absorption properties of plant fibers reinforced composites: Dielectric, thermal insulation, and sound absorption properties », Compos. Commun., vol. 10, p. 163-167, 2018.

[94] S. Hu, J. Xiang, L. Sun, M. Xu, J. Qiu, et P. Fu, « Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk », Fuel Process. Technol., vol. 89, nº 11, p. 1096-1105, 2008.

[95] H. Moayedi, B. Aghel, M. M. Abdullahi, H. Nguyen, et A. Safuan A Rashid, « Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass », J. Clean. Prod., vol. 237, p. 117851, 2019.

[96] D. Eliche-Quesada, M. A. Felipe-Sesé, J. A. López-Pérez, et A. Infantes-Molina, « Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks », Ceram. Int., vol. 43, nº 1, Part A, p. 463-475, 2017.

[97] O. Kizinievič, V. Kizinievič, I. Pundiene, et D. Molotokas, « Eco-friendly fired clay brick manufactured with agricultural solid waste », Arch. Civ. Mech. Eng., vol. 18, nº 4, p. 1156-1165, 2018.

[98] G. H. M. J. S. De Silva et B. V. A. Perera, « Effect of waste rice husk ash (RHA) on structural, thermal and acoustic properties of fired clay bricks », J. Build. Eng., vol. 18, p. 252-259, 2018.

[99] G. H. M. J. S. De Silva et M. L. C. Surangi, « Effect of waste rice husk ash on structural, thermal and run-off properties of clay roof tiles », Constr. Build. Mater., vol. 154, p. 251-257, 2017.

[100] C.-L. Hwang et T.-P. Huynh, « Investigation into the use of unground rice husk ash to produce eco-friendly construction bricks », Constr. Build. Mater., vol. 93, p. 335-341, 2015.

[101] S. M. S. Kazmi, S. Abbas, M. A. Saleem, M. J. Munir, et A. Khitab, « Manufacturing of sustainable clay bricks: Utilization of waste sugarcane bagasse and rice husk ashes », Constr. Build. Mater., vol. 120, p. 29-41, 2016.

[102] N. Phonphuak, C. Saengthong, et A. Srisuwan, « Physical and mechanical properties of fired clay bricks with rice husk waste addition as construction materials », Mater. Today Proc., vol. 17, p. 1668-1674, 2019.

[103] G. Görhan et O. Şimşek, « Porous clay bricks manufactured with rice husks », Constr. Build. Mater., vol. 40, p. 390-396, 2013.

[104] A. E. Souza, S. R. Teixeira, G. T. A. Santos, F. B. Costa, et E. Longo, « Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials », J. Environ. Manage., vol. 92, nº 10, p. 2774-2780, 2011.

[105] M. A. S. Schettino, F. B. Siqueira, et J. N. F. Holanda, « Densification behavior of floor tiles added with sugarcane bagasse ash waste », Ciênc. Tecnol. Mater., vol. 28, nº 1, p. 60-66, 2016.

[106] M. Frías, E. Villar, et H. Savastano, « Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture », Cem. Concr. Compos., vol. 33, nº 4, p. 490-496, 2011.

[107] O. T. Maza-Ignacio, V. G. Jiménez-Quero, J. Guerrero-Paz, et P. Montes-García, « Recycling untreated sugarcane bagasse ash and industrial wastes for the preparation of resistant, lightweight and ecological fired bricks », Constr. Build. Mater., vol. 234, p. 117314, 2020.

[108] K. C. P. Faria, R. F. Gurgel, et J. N. F. Holanda, « Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks », J. Environ. Manage., vol. 101, p. 7-12, 2012.

[109] S. M. S. Kazmi, S. Abbas, M. A. Saleem, M. J. Munir, et A. Khitab, « Manufacturing of sustainable clay bricks: Utilization of waste sugarcane bagasse and rice husk ashes », Constr. Build. Mater., vol. 120, p. 29-41, 2016.

[110] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, M. M. Tashima, et L. Soriano, « Bagasse ash », in Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete, Elsevier, p. 559-598, 2018.

[111] W. Russ, H. Mörtel, et R. Meyer-Pittroff, « Application of spent grains to increase porosity in bricks », Constr. Build. Mater., vol. 19, nº 2, p. 117-126, 2005.

[112] I. Demir, « An investigation on the production of construction brick with processed waste tea », Build. Environ., vol. 41, nº 9, p. 1274-1278, 2006.

[113] S. Ozturk, M. Sutcu, E. Erdogmus, et O. Gencel, « Influence of tea waste concentration in the physical, mechanical and thermal properties of brick clay mixtures », Constr. Build. Mater., vol. 217, p. 592-599, 2019.

[114] A. N. Adazabra, G. Viruthagiri, et P. Kannan, « Influence of spent shea waste addition on the technological properties of fired clay bricks », J. Build. Eng., vol. 11, p. 166-177, 2017.

[115] D. Eliche-Quesada, M. A. Felipe-Sesé, J. A. López-Pérez, et A. Infantes-Molina, « Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks », Ceram. Int., vol. 43, nº 1, Part A, p. 463-475, 2017.

[116] G. H. M. J. S. De Silva et B. V. A. Perera, « Effect of waste rice husk ash (RHA) on structural, thermal and acoustic properties of fired clay bricks », J. Build. Eng., vol. 18, p. 252-259, 2018.

[117] N. Phonphuak, C. Saengthong, et A. Srisuwan, « Physical and mechanical properties of fired clay bricks with rice husk waste addition as construction materials », Mater. Today Proc., vol. 17, p. 1668-1674, 2019.

[118] D. Eliche-Quesada et al., « The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks », Appl. Clay Sci., vol. 52, nº 3, p. 270-276, 2011.

[119] L. Pérez-Villarejo, D. Eliche-Quesada, J. Martín-Pascual, M. Martín-Morales, et M. Zamorano, « Comparative study of the use of different biomass from olive grove in the manufacture of sustainable ceramic lightweight bricks », Constr. Build. Mater., nº 231, p. 117103, 2020.

[120] « CAR-Mineral-Resources.pdf », https://www.wikileaks.org/car-mining/html/CAR-Mineral-Resources/CAR-Mineral-Resources.pdf

[121] J. P. Wolff, « Argile de Bangui : Mission sous – convention stratégique », Bangui, 1962.

[122] F. Anjum, A. Ghaffar, Y. Jamil, et M. I. Majeed, « Effect of sintering temperature on mechanical and thermophysical properties of biowaste-added fired clay bricks », J. Mater. Cycles Waste Manag., vol. 21, nº 3, p. 503-524, 2019.

[123] H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussi, et T. Mhiri, « Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia », J. Mater. Process. Technol., vol. 209, nº 6, p. 2812-2817, 2009.

[124] NF P94-050, « Détermination de la teneur en eau pondérale des matériaux - Méthode par étuvage », AFNOR, p. 7, sept. 1995.

[125] S. Caillère et S. Hénin, Minéralogie des argiles. Paris : Masson et Cie, 1985.

[126] S. Valette, « Techniques de caractérisation des céramiques », Ref TIP589WEB - Verres Céramiques, 2015.

[127] D. P. Lapham et J. L. Lapham, « BET surface area measurement of commercial magnesium stearate by krypton adsorption in preference to nitrogen adsorption », Int. J. Pharm., vol. 568, p. 118522, 2019.

[128] D. P. Lapham et J. L. Lapham, « Gas adsorption on commercial magnesium stearate: The origin of atypical isotherms and BET transform data », Powder Technol., vol. 342, p. 676-689, 2019.

[129] NF P94-051, « Détermination des limites d'Atterberg », AFNOR, p. 15, 1993.

[130] C. A. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux minéraux, [Nouv. Éd. Modifiée, Complétée et Actualisée]. Ed. Septima, 1990.

[131] A. DEGIOVANNI, « Conductivité et diffusivité thermique des solides », Techniques de l'Ingénieur, nº R2850V1, p. 1− 15, 1994.

[132] M. Antilén, M. Escudey, J. E. Förster, N. Moraga, D. Marty, et O. Fudym, « Application of the hot disk method to the thermophysical characterization of soils », J. Chil. Chem. Soc., vol. 48, nº 3, p. 27-29, 2003.

[133] R. J. Warzoha et A. S. Fleischer, « Determining the thermal conductivity of liquids using the transient hot disk method. Part I: Establishing transient thermal-fluid constraints », Int. J. Heat Mass Transf., vol. 71, p. 779-789, 2014.

[134] R. J. Warzoha et A. S. Fleischer, « Determining the thermal conductivity of liquids using the transient hot disk method. Part II: Establishing an accurate and repeatable experimental methodology », Int. J. Heat Mass Transf., vol. 71, p. 790-807, 2014.

[135] Y. Belrhiti et al., « Characterization of the Mechanical Behavior of Magnesia Spinel Refractories Using Image Correlation », Int. J. Appl. Ceram. Technol., vol. 11, nº 6, p. 1025-1029, 2014.

[136] A. Mehrabian et Y. N. Abousleiman, « Poroelastic solution to the Brazilian test », Int. J. Rock Mech. Min. Sci., vol. 126, p. 104201, 2020.

[137] J. Horabik, J. Wiącek, P. Parafiniuk, M. Stasiak, M. Bańda, et M. Molenda, « Tensile strength of pressure-agglomerated potato starch determined via diametral compression test: Discrete element method simulations and experiments », Biosyst. Eng., vol. 183, p. 95-109, 2019.

[138] J. F. Labuz, S. Cattaneo, et L.-H. Chen, « Acoustic emission at failure in quasi-brittle materials », Constr. Build. Mater., vol. 15, nº 5, p. 225-233, 2001.

[139] J. R. C. Proveti et G. Michot, « The Brazilian test: a tool for measuring the toughness of a material and its brittle to ductile transition », Int. J. Fract., vol. 139, nº 3, p. 455-460, 2006.

[140] A. Ammeri, « Contribution à l'étude expérimentale et numérique du comportement d'un limon sollicité en traction : Approche par éléments discrets », Thèse de doctorat en cotutelle, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis & Université Joseph Fourier de Grenoble, Tunis, 2009.

[141] NF P18-408, « Bétons – Essai de fendage », AFNOR, p. 3p, déc. 1981.

[142] N. H. Faisal et al., « Diametral compression test method to analyze relative surface stresses in thermally sprayed coated and uncoated circular disc specimens », Surf. Coat. Technol., vol. 357, p. 497-514, 2019.

[143] Á. Della Bona, P. Benetti, M. Borba, et D. Cecchetti, « Flexural and diametral tensile strength of composite resins », Braz. Oral Res., vol. 22, nº 1, p. 84-89, 2008.

[144] A. J. Noori et F. A. Kareem, « Setting time, mechanical and adhesive properties of magnesium oxide nanoparticles modified glass-ionomer cement », J. Mater. Res. Technol., nº 1172, p. 1-10, 2019.

[145] C. Vakifahmetoglu, T. Semerci, et G. D. Soraru, « Closed porosity ceramics and glasses », J. Am. Ceram. Soc., vol. n/a, nº n/a, doi: 10.1111/jace.16934.

[146] M. Marangoni et al., « Porous, Sintered Glass-Ceramics from Inorganic Polymers Based on Fayalite Slag », J. Am. Ceram. Soc., vol. 99, nº 6, p. 1985-1991, 2016.

[147] M. D. M. Innocentini et V. C. Pandolfelli, « Permeable Porosity of Refractory Castables Evaluated by the Water-Expulsion Porosimetry Technique », J. Am. Ceram. Soc., vol. 84, nº 1, p. 236-238, 2001.

[148] J. Skibinski, K. Cwieka, S. Haj Ibrahim, et T. Wejrzanowski, « Influence of Pore Size Variation on Thermal Conductivity of Open-Porous Foams », Materials, vol. 12, nº 12, p. 2017, 2019.

[149] M. Jarrahi, D. W. Ruth, M. T. Bassuoni, et H. M. Holländer, « Porosity Measurement of Low Permeable Materials Using Gas Expansion Induced Water Intrusion Porosimetry (GEIWIP) », Sci. Rep., vol. 9, nº 1, p. 1-13, 2019.

[150] H. Abjaghou et al., « Incorporation of Wooden Furniture Wastes in Fired Clay Bricks for Improved Thermal Insulation: A Feasability Study », Waste Biomass Valorization, 2020.

[151] X. Xiong, Z. Wang, X. Wang, H. Liu, et Y. Ma, « Correlations between pore structure parameters and gas permeability of corundum porous materials », J. Am. Ceram. Soc., vol. 103, nº 3, p. 2137-2145, 2020.

[152] H. Li, C. Li, et L. Wu, « Porous cordierite ceramics prepared by foam-gelcasting technique: Phase evolution and properties », J. Alloys Compd., vol. 791, p. 690-699, 2019.

[153] L. Ma, D. Wen, et D. Ding, « Study on properties of porous spinel-forsterite composite ceramics with high strength », Mater. Res. Express, vol. 6, nº 7, p. 075062, 2019.

[154] S. Rezaee, K. Ranjbar, et A. R. Kiasat, « Characterization and strengthening of porous alumina-20 wt% zirconia ceramic composites », Ceram. Int., vol. 46, nº 1, p. 893-902, 2020.

[155] M. Garcia-Valles, P. Alfonso, S. Martínez, et N. Roca, « Mineralogical and Thermal Characterization of Kaolinitic Clays from Terra Alta (Catalonia, Spain) », Minerals, vol. 10, nº 2, p. 142, 2020.

[156] D. Eliche-Quesada, F. A. Corpas-Iglesias, L. Pérez-Villarejo, et F. J. Iglesias-Godino, « Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing », Constr. Build. Mater., vol. 34, p. 275-284, 2012.

[157] A. J. Augustinik, « W woprosu o metodikie issliedoeanija driewniej keramiki », Kwart. Hist. Kult. Mater., vol. 5, nº 2, 1957.

[158] F. Haurine, « Caractérisation d'atterrissements d'argiles récents sur le territoire français, en vue de leur valorisation dans l'industrie des matériaux de construction en terre cuite », Thèse de doctorat, ENMP, Paris, 2015.

[159] S. T. Kouonang, A. S. L. Wouatong, J. G. D. Nemaleu, K. P. B. Yerima, et D. Njopwouo, « Assessment of Ceramic Properties of Fired Clayey Brick Materials from Bamessing in North-West Cameroon (Central Africa) », Interceram - Int. Ceram. Rev., vol. 65, nº 3, p. 87-95, 2016.

[160] R. Lamloumi, « Comportement des matériaux minéraux de grande diffusion lors du séchage », Thèse de doctorat en cotutelle, Université de Limoges, 2015.

[161] N. Soro, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, J. P. Laval, et P. Blanchart, « Role of Iron in Mullite Formation from Kaolins by Mössbauer Spectroscopy and Rietveld Refinement », J. Am. Ceram. Soc., vol. 86, nº 1, p. 129-134, 2003.

[162] M. Garcia-Valles, P. Alfonso, S. Martínez, et N. Roca, « Mineralogical and Thermal Characterization of Kaolinitic Clays from Terra Alta (Catalonia, Spain) », Minerals, vol. 10, nº 2, p. 142, 2020.

[163] M. Sutcu, H. Alptekin, E. Erdogmus, Y. Er, et O. Gencel, « Characteristics of fired clay bricks with waste marble powder addition as building materials », Constr. Build. Mater., vol. 82, p. 1-8, 2015.

[164] B. Dolinar, M. Miŝiĉ, et L. Trauner, « Correlation between surface area and Atterberg limits of fine-grained soils », Clays Clay Miner., vol. 55, nº 5, p. 519-523, 2007.

[165] T. Barhoumi, I. Bekri-Abbes, et E. Srasra, « Physicochemical characteristics and suitability of curative pastes made of Tunisian clay minerals and thermal waters for use in pelotherapy », Comptes Rendus Chim., vol. 22, nº 2, p. 126-131, 2019.

[166] C. A. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux minéraux, [Nouv. Éd.]. Paris: Ed. Septima, 2001.

[167] G. F. Ngon Ngon, R. Yongue Fouateu, G. L. Lecomte Nana, D. L. Bitom, P. Bilong, et G. Lecomte, « Study of physical and mechanical applications on ceramics of the lateritic and alluvial clayey mixtures of the Yaoundé region (Cameroon) », Constr. Build. Mater., vol. 31, p. 294-299, 2012.

[168] B. Caglar, B. Afsin, A. Tabak, et E. Eren, « Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement », Chem. Eng. J., vol. 149, nº 1, p. 242-248, 2009.

[169] E. Badogiannis, G. Kakali, et S. Tsivilis, « Metakaolin as supplementary cementitious material: Optimization of kaolin to metakaolin conversion », J. Therm. Anal. Calorim., vol. 81, nº 2, p. 457-462, 2005.

[170] J. A. Torres-Luna et J. G. Carriazo, « Porous aluminosilicic solids obtained by thermal-acid modification of a commercial kaolinite-type natural clay », Solid State Sci., vol. 88, p. 29-35, 2019.

[171] C. Manoharan, P. Sutharsan, S. Dhanapandian, R. Venkatachalapathy, et R. M. Asanulla, « Analysis of temperature effect on ceramic brick production from alluvial deposits, Tamilnadu, India », Appl. Clay Sci., vol. 54, nº 1, p. 20-25, 2011.

[172] M. J. Trindade, M. I. Dias, F. Rocha, M. I. Prudêncio, et J. Coroado, « Bromine volatilization during firing of calcareous and non-calcareous clays: Archaeometric implications », Appl. Clay Sci., vol. 53, nº 3, p. 489-499, 2011.

[173] E. Murad et U. Wagner, « Clays and clay minerals: The firing process », Hyperfine Interact., vol. 117, p. 337-356, 1998.

[174] T. Monatshebe, A. F. Mulaba-Bafubiandi, et D. Kasongo Nyembwe, « Mechanical properties and mineralogy of artisanal clay bricks manufactured in Dididi, Limpopo, South Africa », Constr. Build. Mater., vol. 225, p. 972-982, 2019.

[175] T. T. Mbakop et al., « Enhancing the crystallization phenomena and strength of porcelain stoneware: the role of CaO », J. Therm. Anal. Calorim., 2020.

[176] A. Yaras, M. Sutcu, O. Gencel, et E. Erdogmus, « Use of carbonation sludge in clay-based building materials processing for eco-friendly, lightweight and thermal insulation », Constr. Build. Mater., vol. 224, p. 57-65, 2019.

[177] O. Castelein, B. Soulestin, J. P. Bonnet, et P. Blanchart, « The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material », Ceram. Int., vol. 27, nº 5, p. 517-522, 2001.

[178] B. I. H. Goure Doubi, « Etude de la consolidation des matériaux “géomimétiques” à base d’argile latéritique : effet des acides et des phases ferriques », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2013.

[179] A. Michot, « Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d’argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu’à 1400 °C », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2008.

[180] A. Esharghawi, « Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.

[181] W. Duckworth, « Discussion of Ryshkewitch Paper by Winston Duckworth », J Am Ceram Soc, vol. 36, nº 2, p. 68-68, 1953.

[182] A. S. Wagh, J. P. Singh, et R. B. Poeppel, « Dependence of ceramic fracture properties on porosity », J. Mater. Sci., vol. 28, nº 13, p. 3589-3593, 1993.

[183] N. Tessier-Doyen, « Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles », Univ. Limoges, 2003.

[184] Y. Lang, C.-A. Wang, et S. Tie, « Porous YSZ Ceramics Reinforced by Different Kinds of Fibers », Int. J. Appl. Ceram. Technol., vol. 11, nº 5, p. 824-831, 2014.

[185] M. Salehi et A. Salem, « Porosity–Strength Correlations in Ceramic Raschig Ring: Effects of Sintering Temperature and Water Content », Int. J. Appl. Ceram. Technol., vol. 7, nº 6, p. 918-924, 2010.

[186] D. G. Pinatti et al., « Incorporation of the ash from cellulignin into vitrified ceramic tiles », J. Eur. Ceram. Soc., vol. 26, nº 3, p. 305-310, 2006.

[187] A. N. Raut et C. P. Gomez, « Development of thermally efficient fibre-based eco-friendly brick reusing locally available waste materials », Constr. Build. Mater., vol. 133, p. 275-284, 2017.

[188] E. Kamseu et al., « Characterization of porcelain compositions using two china clays from Cameroon », Ceram. Int., vol. 33, nº 5, p. 851-857, 2007.

[189] W.-A. L. Izonfuo et V. O. T. Omuaru, « Effect of ripening on the chemical composition of plantain peels and pulps (Musa paradisiaca) », J. Sci. Food Agric., vol. 45, nº 4, p. 333, sept. 1988.

[190] S. S. Idris, N. A. Rahman, et K. Ismail, « Combustion characteristics of Malaysian oil palm biomass, sub-bituminous coal and their respective blends via thermogravimetric analysis (TGA) », Bioresour. Technol., vol. 123, p. 581-591, 2012.

[191] R. K. Mishra et K. Mohanty, « Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis », Bioresour. Technol., vol. 251, p. 63-74, 2018.

[192] A. Diedhiou, « Étude hydrodynamique et valorisation énergétique pour transformation thermochimique de déchets de biomasse pour l'alimentation d'une briqueterie », Thèse de doctorat, Université de Compiègne, 2017.

[193] O. Pras, « Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.

[194] E. Privas, « Matériaux ligno-cellulosiques : "Élaboration et caractérisation" », phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Lieu, 2013.

[195] Y. Millogo, J.-E. Aubert, E. Hamard, et J.-C. Morel, « How Properties of Kenaf Fibers from Burkina Faso Contribute to the Reinforcement of Earth Blocks », Materials, vol. 8, nº 5, p. 2332-2345, 2015.

[196] H. M. Algin et P. Turgut, « Cotton and limestone powder wastes as brick material », Constr. Build. Mater., vol. 22, nº 6, p. 1074-1080, 2008.

[197] S. Seifi, M. T. Diatta-Dieme, P. Blanchart, G. L. Lecomte-Nana, D. Kobor, et S. Petit, « Kaolin intercalated by urea. Ceramic applications », Constr. Build. Mater., vol. 113, p. 579-585, 2016.

[198] B. Sorgho et al., « Étude des propriétés mécaniques des géomateriaux argileux associant la décoction de Parkia Biglobosa (néré) », Comptes Rendus Chim., vol. 19, nº 7, p. 895-901, 2016.

[199] F. Cambier, I. N'Dala, M. Deletter, et M. R. Anseau, « Analysis of the influence of additives on the sintering of kaolinite-based ceramics », Anal. Influ. Addit. Sinter. Kaolinite Based Ceram., vol. 49, nº 11-12, p. 219-225, 1984.

Annexe 1 : Premières pages des articles publiés

Article 1

PROCEEDINGS OF PLUMEE 2019

VALORIZATION OF CLAY MATERIALS FROM CENTRAL AFRICAN REPUBLIC AS SILICATE CERAMICS

Rosellyne SEREWANE DERAMNE [1,2], Gisèle Laure LECOMTE-NANA[1*], Bruno Serge GONIDANGA[2], Claire PEYRATOUT[1], Gado TCHANGBEDJI[3]

[1] IRCER, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068, LIMOGES
[2] Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Bangui, BP 908 Bangui, Centrafrique
[3] Laboratoire Gestion-Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD), Faculté des Sciences, Université de Lomé, 01 BP 1515 Lomé 01 Togo

Abstract: The present study is in line with sustainability and environmental issues regarding the utilization of local materials and wastes for developing silicate ceramics in RCA (Central African Republic). Two clay deposits were selected for this purpose and noted NZ1 and KO. Their chemical and mineralogical analyses revealed the presence of major clay mineral phases as kaolinite and illite; while quartz, and iron oxide/hydroxide phases were detected as secondary crystalline phases. The use of Winkler and chemical composition diagrams, according to the results of chemical analysis and granulometry of these clay materials, indicated their suitability as starting materials for the manufacture of earthenware ceramics.

Keys words: Valorization, ceramic, clay materials, Central African Republic.

1. INTRODUCTION

L'Afrique dispose d'importants gisements minéralogiques. Parmi ces gisements nous pouvons citer les argiles, utilisées depuis la plus haute antiquité dans l'artisanat traditionnel [1]. De nos jours, les domaines d'applications sont variés [2]. Indispensables à la fabrication de nombreux produits céramiques, les argiles sont des matières premières les plus importantes dans l'industrie céramique. La céramique traditionnelle est encore abondamment utilisée de nos jours dans de nombreux pays du tiers monde. Bien que la consommation de ces produits tend à se généraliser, leur production reste très peu développée dans certains pays en voie de développement.

En République Centrafricaine (RCA), plusieurs types de formations argileuses ont été observés [3][4]. Cependant, ces matériaux exploités majoritairement de façon artisanale par la population locale, n'ont pas encore fait à ce jour l'objet d'étude scientifique de caractérisations minéralogiques, physico-chimiques et structurales appropriées. Les produits en terre cuite offerts sur les marchés centrafricains sont essentiellement des briques de qualité modeste (peu esthétique, faible résistance mécanique, …) provenant des briqueteries artisanales. Les artisans qui exploitent ces matériaux sont tous confrontés à des difficultés dues essentiellement à l'insuffisance d'informations relatives aux caractéristiques des argiles contenues dans les sites. La valorisation des ressources naturelles locales en vue de la production des matériaux de bonne qualité trouve donc tout son intérêt et constitue un des atouts importants du processus de développement durable dans cette région. C'est dans ce cadre que se situe la présente étude qui a pour objectif d'apporter un appui scientifique important dans la connaissance et la caractérisation des matières premières minérales argileuses de la République Centrafricaine. Elle a l'avantage de contribuer (i) à la promotion des matériaux locaux tout en améliorant la qualité des produits issus de la transformation de ces matériaux, (ii) à inciter la création des Petites et Moyennes Entreprises (PME) dans la filière argileuse en Centrafrique.

Article 2

Received: 5 June 2020 | Revised: 5 June 2020 | Accepted: 30 June 2020

DOI: 10.1111/ijac.13590

Check for updates

Applied Ceramic TECHNOLOGY

ORIGINAL ARTICLE

Effect of the plant waste onto the properties of use and the microstructure of phyllosilicates based ceramics

Rosellyne Serewane Deramne[1,2,3] | **Gisèle Laure Lecomte-Nana**[1] | **Claire Peyratout**[1] | **Benoit Naït-Ali**[1] | **Gado Tchangbedji**[2]

[1]Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMRCNRS 7315), ENSIL-ENSCI, Université de Limoges, CEC, Limoges, France

[2]Laboratoire Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD), Faculté des Sciences, Université de Lomé, Lomé, Togo

[3]Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Bangui, Bangui, Centrafrique

Correspondence
Gisèle Laure Lecomte-Nana, Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMRCNRS 7315), ENSIL-ENSCI, Université de Limoges, CEC, 12 rue Atlantis, 87068 limoges cedex, France.
Email: gisele.lecomte@unilim.fr

Abstract

The present study aimed at using plant waste (*Musa Paradisiaca*) for manufacturing clay-based ceramics in order to promote lower sintering temperature while preserving the properties of use. Two kaolinic-illitic clays (NZ1 and KO) from Central African Republic were used mixed with 1 to 10 mass% of the plant waste (MP). The clays and the waste exhibited accessory phases: quartz and iron oxides, and K_2O respectively. MP was collected, dried and sieved (< 100 µm) previously to its mixture with clays. According to the sintering behavior of KO and NZ1 derived from thermodilatometry, the densification was obtained after firing at 1200°C. Results showed that open porosity decreased from 35% to 17% with increasing temperature in the range 900 to 1200°C for KO and NZ1. This porosity remained in the range 30%-40% while increasing the MP content (firing at 1000°C for 1h.). The optimized MP content was 3 and 5 mass% for KO and NZ1 clay materials respectively. The compressive strength and thermal conductivities were improved compared to clay samples without MP fired at 1200°C. Moreover a significant decrease in the sintering temperature was achieved, leading to energy saving in line with sustainability issues.

KEYWORDS

clays, plant waste, properties of use, silicate ceramics, sintering

1 | INTRODUCTION

Clay is a natural material that has been used by man for a very long time, especially in antiquity for pottery.[1-4] It has considerable interest in various fields due to its abundance on all continents. They are also materials widely used in the ceramic industry, the petroleum industry, refractory industry, catalysis, etc.[1,3,5,6] The properties of clay based ceramics depend on the characteristics, mineralogical composition of the parent clay and the processing conditions. The knowledge of these characteristics can help for a best exploitation and eventually may open-up new areas of application.[7-9] For example, kaolins are widely used for the manufacture of porcelains (porcellanatta, bone china…) and stoneware as well as for white earthenware products. In the case or kaolinitic-illitic clays materials, the firing temperature is lower thanks to the presence of fluxing constituents, which are suitable for terracotta, some earthenware, and stoneware products. The final use of such clay-based ceramics involves tableware, sanitary-ware, decoration, and building (fired bricks, roof tiles, pavements, wall and floor tiles, etc) products. Also utilization of such silicate ceramics is found for water filtration and depollution, depending on their microstructural, mineralogical, mechanical, and thermal properties.[10-13] Despite these common type of clay-based ceramics, some limitations prevailed regarding the enhancement of insulation properties while preserving the mechanical resistances and using lower firing temperature (environmental and economic issues).

Article 3

Received: 30 March 2020 | Revised: 24 July 2020 | Accepted: 30 July 2020

DOI: 10.1002/ces2.10065

ORGINAL ARTICLE

International Journal of Ceramic Engineering & Science

Use of a kaolinitic-illitic clay from Central African Republic and an organic waste for the production of porous ceramic materials

Rosellyne Serewane Deramne[1,2] | **Gisèle Laure Lecomte-Nana**[1] | **Claire Peyratout**[1] | **Benoit Naït-Ali**[1] | **Gado Tchangbedji**[2]

[1]Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMRCNRS 7315), ENSIL-ENSCI, Université de Limoges, Limoges cedex, France

[2]Laboratoire Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD), Faculté des Sciences, Université de Lomé, Lomé, Togo

Correspondence
Gisèle Laure Lecomte-Nana, Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMRCNRS 7315), ENSIL-ENSCI, Université de Limoges, CEC, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges cedex, France.
Email: gisele.lecomte@unilim.fr

Abstract

This work aimed at investigating the use of agricultural waste for the manufacture of porous ceramic products while promoting the valorization of local clay materials. The peel of plantain (*Musa paradisiaca*) fruits appeared as potential porogen and source of flux during the firing of silicate ceramics. A commercial kaolin served as the reference raw clay to investigate the influence of the waste content (from 0 to 30 mass%) over the microstructure and mechanical properties upon sintering at 1000 and 1200°C (dwelling time of 1 hour). The main physical and chemical characteristics of the local clay (from Central African Republic) were analyzed. This clay appeared to be a moderately plastic silica-rich clay material that exhibited a bimodal particle size distribution. Mixtures of this clay with 0, 10, and 15 mass% of the waste were submitted to compressive strength testing upon firing at 1100°C (dwelling times = 1 or 2 hours). In all samples, the compressive strength decreased while the open porosity rate increased with increasing waste content. When using the commercial kaolin, the open porosity could be tuned close to 53% and 40% after firing at 1000 and 1200°C, respectively, by adding 30 mass% of waste. Accordingly, firing at 1200°C for the latter sample led to higher compressive strength due to the enhanced consolidation related to flux oxides arising from the waste burnt out. For the local clay, the incorporation of 10 or 15 mass% of waste led to open porosity values in the range 36%-40% after firing at 1100°C regardless of the dwelling time. Accordingly, the compressive strength was decreased, 60% of the initial value for the local clay without waste.

KEYWORDS

clay, mechanical properties, microstructure, *Musa paradisiaca* waste, porous ceramic

1 | INTRODUCTION

Agricultural waste disposal is continuously increasing in developing and Third World countries. Indeed, world and national authorities are establishing strict regulations for the recovery of these wastes regarding environmental issues. Besides, some authors have pointed out the potential use of such wastes for manufacturing various materials.[1,2] In recent

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.
© 2020 The Authors. *International Journal of Ceramic Engineering & Science* published by Wiley Periodicals LLC on behalf of American Ceramic Society

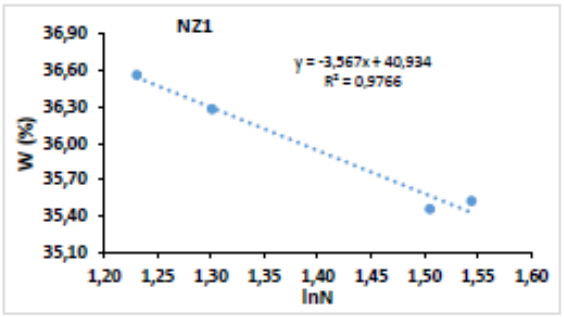
Annexe 2 : Feuille de détermination de la limite de liquidité

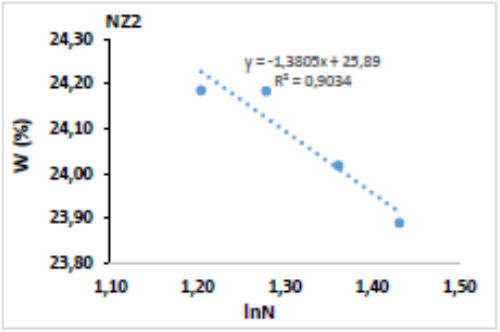
Tracés de l'équation de la droite moyenne ajustée sur les couples de valeurs expérimentales (N, W) pour la détermination de la limite de liquidité W_L.

Limite de liquidité							
Echantillons	Essai	Nombre de coups (N)	m coupelle (g)	m coupelle + MP (g)	m coupelle + MP après séchage (g)	Teneur en eau W (%)	Limite de liquidité W_L (%)
NZ1	1	32	1,1947	6,3200	4,5027	35,4574	35,9572
	2	20	1,1967	6,6425	4,6666	36,2830	
	3	17	1,1933	7,8000	5,3842	36,5659	
	4	35	1,1959	5,6846	4,0901	35,5225	
NZ2	1	19	1,1949	7,2118	5,7491	24,3099	24,0198
	2	16	1,1903	7,1997	5,7463	24,1854	
	3	23	1,1930	8,1059	6,4456	24,0174	
	4	27	1,1954	6,3635	5,1418	23,6392	
KO	1	29	1,1997	6,5531	4,3217	41,6819	41,9590
	2	27	1,1952	6,2466	4,1263	41,9745	
	3	23	1,1912	7,0212	4,5714	42,0206	
	4	18	1,1952	6,3750	4,1492	42,9708	

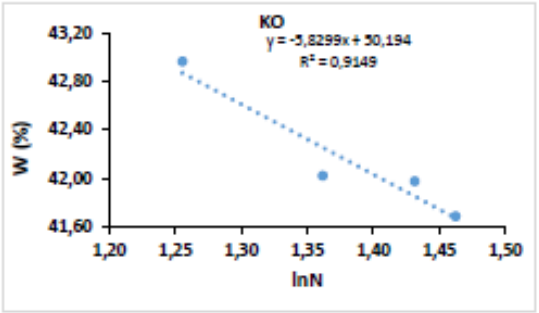
NZ1		
N	LogN	eneur eau W (%)
17	1,23	36,57
20	1,30	36,28
32	1,51	35,46
35	1,54	35,52

NZ2		
N	LogN	Teneur eau W (%)
16	1,20	24,19
19	1,28	24,18
23	1,36	24,02
27	1,43	23,89





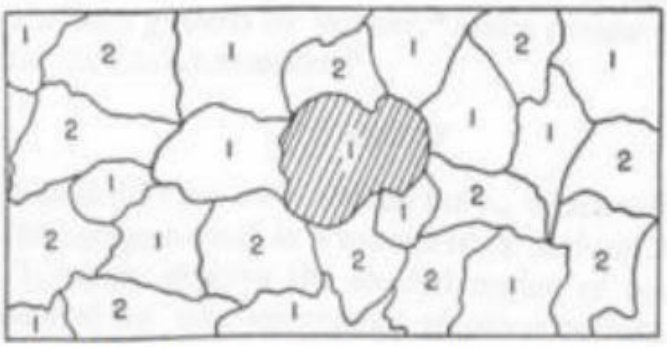
KO		
N	LogN	eneur eau W (%)
18	1,26	42,97
23	1,36	42,02
27	1,43	41,97
29	1,46	41,68



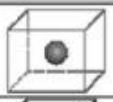
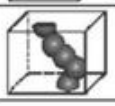
Annexe 3 : Modèle de Landauer

Description du modèle de Landauer

Landauer donne en 1952 une expression permettant de calculer la conductivité thermique effective de matériaux constitués d'un mélange de deux phases. Il a fait l'hypothèse que le matériau peut être découpé en régions de phase 1 et 2 de tailles similaires.



Représentation du découpage en régions de phase 1 et 2 de tailles similaires

Nom du modèle	Schéma	Formule
Maxwell-Eucken (HS⁺)		$\lambda = \lambda_2 \frac{\lambda_1 + 2\lambda_2 + 2v_1(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_1 + 2\lambda_2 - v_1(\lambda_1 - \lambda_2)}$
Rayleigh		$\lambda = \lambda_2 \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + v_1(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_1 + \lambda_2 - v_1(\lambda_1 - \lambda_2)}$
Landauer (E.M.P.T.)		$\lambda = \frac{1}{4}\left[\lambda_1(3v_1 - 1) + \lambda_2(3v_2 - 1) + \left(\left[\lambda_1(3v_1 - 1) + \lambda_2(3v_2 - 1)\right]^2 + 8\lambda_1\lambda_2\right)^{1/2}\right]$
Hashin et Shtrikman (HS⁻)		$\lambda = \lambda_1 + \frac{v_2}{\frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} + \frac{v_1}{3\lambda_1}}$, avec : $\lambda_1 < \lambda_2$

Modèle utilisé

Différents modèles permettant de calculer la conductivité d'un mélange de phases ; λ_1 et λ_2 sont respectivement les conductivités thermiques des phases 1 et 2 ; v_1 et v_2 sont respectivement les fractions volumiques des phases 1 et 2, λ est la conductivité thermique résultante.

Résumé

La gestion des déchets est devenue une préoccupation importante à l'échelle globale ces dernières années. Aujourd'hui, la réglementation impose la valorisation de ces déchets afin de limiter les quantités mises en décharge et de préserver les ressources naturelles. C'est ainsi que dans le domaine de la céramique, certains déchets organiques sont utilisés pour l'élaboration des matériaux de construction à base d'argiles. Dans ce contexte, trois sites argileux (notés NZ1, NZ2 et KO) et un déchet organique (peaux de plantain : *Musa Paradisiaca,* noté MP) abondant en Centrafrique (et dans toute la région tropicale), ont été visés pour ce travail. Il en résulte que ces argiles, riches en kaolinite, illites et quartz, peuvent être utilisées dans le domaine des terres cuites. Pour NZ1 et KO, la porosité ouverte diminue de 50% avec l'augmentation de la température de frittage entre 900 et 1200 °C, tandis que leurs valeurs de conductivité thermique et de contrainte à la rupture sont améliorées. L'ajout de 3 et 5% de MP, respectivement pour KO et NZ1 a permis d'améliorer la résistance à la compression diamétrale d'au moins 10% des céramiques obtenues. Une diminution significative de température de cuisson a été observée, conduisant à une économie d'énergie de cuisson (ΔT entre 100 à 200 °C). Pour l'argile NZ2, l'incorporation de MP conduit à une porosité ouverte comprise entre 36 et 40% et à une diminution de près de 60% de la résistance à la compression diamétrale après une cuisson à 1100 °C. Dans tous les systèmes argileux, le frittage par flux visqueux est prépondérant dès le début de la consolidation et est couplé avec un mécanisme de diffusion aux joints de grains avec l'augmentation de la température de frittage. La présence de MP, contribue à favoriser le développement du flux visqueux, d'où l'amélioration de l'état de densification observé pour NZ1 et KO à 1000 °C. Les valeurs de conductivité thermique et de contrainte à la rupture du squelette solide ont permis de qualifier l'incidence de la formation de mullite et de la quantité de phase amorphe au regard des compositions respectives de ces matériaux argileux.

Mots-clés : Argile, kaolinite, illites, Musa Paradisiaca, limites d'Atterberg, céramiques silicatées, frittage, flux visqueux, propriétés d'usage

Abstract

In recent years waste management has become an important concern worldwide. Current regulations require the valorization of these wastes in order to limit the landfill disposal volume and to preserve natural resources exploitation. Indeed, in the field of ceramics, some organic wastes are used for the elaboration of construction clay-based materials. In this context, three clay deposits (labeled NZ1, NZ2 and KO) located in Bangui (capital of Central African Republic, CAR) and one organic waste (plantain skins: *Musa Paradisiaca*, labeled MP) commonly found in CAR (and in the tropical region) were selected to perform this work. These clays, mainly constituted with kaolinite, illites and quartz, appeared to be suitable for the manufacture of earthenware. For NZ1 or KO samples, the open porosity decreased significantly while the thermal conductivity and stress to rupture values increased continuously upon increasing sintering temperature from 900 to 1200 °C. By adding 3% and 5 mass% of MP to KO and NZ1 respectively, the mechanical resistance was improved by a rate of 10% after firing at 1000 °C. Consequently, a reduction of energy cost during firing (ΔT ≈ 100 to 200 °C) was achieved. For NZ2 – MP mixtures sintered at 1100 °C for 1h or 2h, the open porosity was between 36 and 40% while the compressive strength was significantly decreased (by a rate of 60%). The sintering of these clay-based materials involved viscous flow and grain boundary diffusion mechanisms respectively while increasing the sintering temperature. The addition of MP enhanced the occurrence of the flux, leading to a better strengthening of NZ1 and KO samples after sintering at 1000 °C. The values of thermal conductivity and stress to rupture calculated for the solid phase allowed highlighting the effect of mullite crystallization and amorphous phase content regarding the studied compositions.

Keywords: Clay, kaolinite, illites, Musa Paradisiaca, Atterberg limits, silicate ceramics, sintering, viscous flow, properties of use

