

UNIVERSITE de LIMOGES

Ecole Doctorale n°258 : Sciences – Technologie - Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Année: 2003

Thèse n° 15-2003

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR des UNIVERSITES de LIMOGES et de OUAGADOUGOU

Spécialité : Science des Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

Présentée et soutenue publiquement par

Karfa TRAORE

Le 05 juin 2003.

Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales.

Thèse dirigée par BLANCHART Philippe et OUEDRAOGO Guy Venance

JURY:

Mr BONNET J. P.	ENSCI de Limoges	<i>Président</i>
Mr YVON J.	Centre de Recherche F. Flessinger de Nancy	<i>Rapporteurs</i>
Mr GOMINA M.	ISMRA de Caen	
Mr LABBE J. C.	Université de Limoges	<i>Examineurs</i>
Mr OUEDRAOGO G. V.	Université de Ouagadougou	
Mr BLANCHART P.	ENSCI de Limoges	
Mr LEGMA J. B.	Université de Ouagadougou	<i>Invité</i>

A ma mère

A feu mon père

A ma femme

A mes enfants

A mes sœurs et frères

A mes encadreurs bienveillants

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention de cotutelle entre le GEMH de l'ENSCI rattaché à l'Université de Limoges et le LPCTM de l'UFR-SEA de l'Université de Ouagadougou.

Je suis très reconnaissant à Mr P. BLANCHART, Maître de Conférence à l'ENSCI de Limoges, pour avoir dirigé avec bienveillance, rigueur et disponibilité mes travaux de thèse et pour avoir développé à mon égard des rapports humains que j'apprécie énormément.

Le Pr J. P. BONNET, Directeur du GEMH de l'ENSCI, n'a ménagé aucun effort pour m'intégrer dans son équipe et me faire bénéficier ainsi, d'un environnement scientifique et humain irréprochable. Qu'il soit remercié pour son soutien constant durant toutes ces années.

Que Mr G. V. OUEDRAOGO, Professeur à l'Université de Ouagadougou, codirecteur de mes travaux de thèse, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et pour avoir développé à mon égard, des rapports humains que j'apprécie énormément.

Mon initiation à la recherche sur les argiles a été assurée avec bienveillance par feu le Pr T. S. KABRE de l'Université de Ouagadougou. Je dédie ce travail à sa mémoire.

Je suis heureux d'exprimer mes vifs remerciements à Mr M. GOMINA, Chargé de Recherche à l'ISMRA de Caen pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour les mesures de propriétés mécaniques et pour avoir accepté de juger ce travail. Je met la présente occasion à profit pour exprimer toute ma

gratitude à Mr J. P. Jernot, Chargé de Recherche à l'ISMRA de Caen pour la réalisation des analyses d'images.

Je suis très honoré de la présence dans le jury de thèse de Mr J. C. LABBE, Professeur à l'Université de Limoges et de Mr J. YVON, Professeur au Centre de Recherche F. Flessinger de Nancy. Qu'ils soient assurés de ma profonde gratitude.

Je profite de l'occasion qui m'est offerte pour remercier Mr J. P. LAVAL de l'Université de Limoges, pour ses judicieux conseils lors des analyses par diffraction des rayons X.

Je suis très heureux que Mr J. B. LEGMA, Professeur à l'Université de Ouagadougou, ai bien voulu accepté de participer à mon jury de thèse. Qu'il retrouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Durant toutes ces années j'ai bénéficié du soutien, de la bienveillance et de l'amitié de tout le personnel Administratif, Technique et de Soutient de l'ENSCI de Limoges. La réalisation de ce travail est en partie leur œuvre. A tous je dis merci pour tout.

Je remercie le Dr K. BAYO de l'Université de Ouagadougou pour son soutien indéfectible durant toute ces années. Il est pour moi ce jeune frère dont la sagesse m'a été d'un grand apport.

Que Mr R. OUEDRAOGO, Maître de conférence à l'Université de Ouagadougou et responsable du LPCTM, et toute son équipe trouvent ici toute ma reconnaissance pour leur disponibilité sans faille.

Je remercie de tout cœur Mr C. DABIRE pour les soutiens multiformes dont j'ai bénéficié de sa part.

Il m'est impossible de passer sous silence la profonde amitié que m'a témoigné et continue de me témoigner le Dr F. GUILLOTIN et tous les thésards de l'ENSCI.

Que mon épouse Yvette et mes enfants Florentine, Wilfried et Daniel trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur soutien moral et leur indulgence durant toutes ces années.

Aux autorités Universitaires de Ouagadougou, je tiens à dire merci pour tout le soutien qu'elles m'ont toujours apporté et pour l'octroi de voyages d'étude notamment dans le cadre du programme PAEsup du Gouvernement Français.

Ce travail n'aurait pas abouti sans le soutien financier des organismes Français que sont l'IRD (ex-ORSTOM) et AIRE développement. Leur soutien financier dans le cadre de la valorisation des matériaux locaux du Burkina, contribue à la lutte contre la pauvreté et à l'avènement d'un développement durable dans ce pays sahélien et enclavé qu'est le Burkina. A travers ces Organismes de développement, je dis merci à tous les contribuables Français.

Table des matières

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I: aperçu bibliographique sur la définition des argiles, les méthodes de leur étude et certaines de leurs applications	7
I-1. Définition et classification des argiles	7
I-1.1. Définition	7
I-1.2. Les grandes familles de minéraux argileux	7
I-1.2-a) Les types de minéraux argileux	9
I-1.2-b) Les espèces de minéraux argileux	9
I-1.2-c) La famille des minéraux inter stratifiés	11
I-1.2-d) Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux	11
I-2. Les matières argileuses kaoliniques.	12
I-2.1. Composition chimique et minéralogique	12
I-2.2. Les minéraux associés à la kaolinite	13
I-2.2-a) Les minéraux du fer	13
I-2.2-b) Le quartz	13
I-3. Les applications des matières argileuses	14
I-3.1. Considérations générales	14
I-3.2. Composition des pâtes céramiques	15
I-4. Les méthodes d'études des minéraux argileux	17
I-4.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	18
I-4.1-a) Considérations générales	18
I-4.1-b) Application de la DRX à l'analyse quantitative	19
I-4.1-c) Méthode du standard interne	21
I-4.1-d) DRX et cristallinité des kaolinites	23
I-4.2. Analyse thermique différentielle (ATD)	27
I-4.2-a) Considérations générales	27
I-4.2-b) L'aire du pic en analyse thermique différentielle	27
I-4.2-c) ATD et cinétique chimique	29
I-4.2-d) Théorie de Kissinger	30
I-4.3. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)	31
I-4.4. Analyse Dilatométrique	32
I-4.4-a) Considérations générales	32
I-4.4-b) Dilatation des matières cristallisées	32
I-4.4-c) Dilatation des matériaux hétérogènes	35
I-4.4-d) Dilatométrie et mécanisme réactionnel	37
I-4.5. Spectrométrie Mössbauer	39
I-4.5-a) Principe	39
I-4.5-b) Le déplacement isomérique	40
I-4.5-c) La séparation quadripolaire	41
I-4.5-d) Application aux argiles	41
I-5. Le frittage des céramiques	41
I-5.1. Considérations générales	41
I-5.2. Le frittage des matériaux hétérogènes	42
I-5.2-a) Influence des inclusions	43
I-5.2-b) Influence des pores	44

I-5.2-c) Compétition entre croissance granulaire et densification	45
I-5.2-d) Recristallisation	46
I-5.2-e) Hétérogénéités	46
I-6. Quelques rappels de la mécanique linéaire élastique de la rupture	48
I-6.1. Les trois modes fondamentaux de rupture	48
I-6.2. Taux d'énergie de déchirure GC et valeur critique du facteur d'intensité de contrainte KC	49
I-6.2-a) Propagation d'une fissure à partir d'un défaut	50
I-6.2-b) Méthodes de mesure de la ténacité	51
I-6.2-c) Méthodes de mesure du taux d'énergie de déchirure	54
Bibliographie	56

Chapitre II: Les matières premières argileuses utilisées dans la région de Ouagadougou. 59

II-1. Origine et contexte géologique	59
II-1.1. Origine des matériaux	59
II-1.2. Esquisses géologiques et description des couches	61
II-2. Caractérisation des matières premières	64
II-2.1. Étude Diffractométrique aux rayons X	64
II-2.1-a) Préparation des échantillons et méthodes expérimentales	64
II-2.1-b) Résultats	64
II-2.2. Analyse thermique différentielle	67
II-2.2-a). Préparation des échantillons	67
II-2.2-b). Résultats	68
II-2.3. Analyse dilatométrique	70
II-2.3-a) Préparation des échantillons et méthode	70
II-2.3-b) Résultats	70
II-2.4. Analyse chimique élémentaire	74
II-2.4-a) Préparation des échantillons et méthode expérimentale	74
II-2.4-b) Résultats	74
II-3. Choix d'une matière première modèle	75
II-3.1. Compositions minéralogiques	76
II-3.2. Cristallinité de la kaolinite contenue dans POA1	77
II-3.3. Spectrométrie Mössbauer de la matière POA1	79
II-3.3-a) Préparation des échantillons et méthodes	80
II-3.3-b) Résultats	80
II-4. Conclusion	81
Bibliographie	83

Chapitre III: Comportement thermique de l'argile POA1 entre 25 et 1100°C 85

III-1. Etude du processus de déshydroxylation de l'argile POA1	85
III-1.1. Analyses thermiques différentielle et thermo-gravimétrique	85

III-1.1-a) Préparation des échantillons et méthodes	86
III-1.1.b) Résultats	87
III-1.2. Analyses dilatométriques	91
III-1.2-a) Préparation des échantillons et méthodes	92
III-1.2-b) Résultats	92
III-1.3. Analyse par diffraction des rayons X	96
III-1.3-a) Préparation des échantillons et méthodes	96
III-1.3-b) Résultats	96
III-2. Etude du processus de réorganisation structurale de la méta kaolinite	98
III-2.1. Analyse thermique différentielle de l'argile POA1	98
III-2.1-a) Préparation des échantillons et méthodes	98
III-2.1-b) Résultats	99
III-2.2-Analyse dilatométrique	100
III-2.2-a) Préparation des échantillons et méthodes	100
III-2.2-b) Résultats	102
III-3. Conclusion	108
Bibliographie	110
Chapitre IV: Comportement thermique des mélanges d'argile POA1 et de calcite au dessus de 900°C	115
IV-1. Composition des mélanges céramiques et broyage	116
IV.1.1. Composition des pâtes céramiques	116
IV.1.2. Effet du broyage sur les mélanges	117
IV-2. Déterminations quantitatives par diffraction des rayons X	118
IV-2.1. Préparation des échantillons et méthodes	118
IV-2.2. Résultats	121
IV-2.2-a) Courbes de calibrage	121
IV-2.2-b) Compositions minéralogiques des tessons	121
IV-3: Etude des mélanges par analyses thermiques	125
IV-3.1. Préparation des échantillons et méthodes	125
IV-3.2. Résultats	125
IV-3.2-a) Analyses thermiques différentielles	125
IV-3.2-b) Etude cinétique par ATD	128
IV-4: Analyse Dilatométrique	130
IV-4.1: Préparation des échantillons et méthodes	130
IV-4.2: Résultats	130
IV-5. Conclusion	133
Bibliographie	134
Chapitre V: Transformations structurales dans le mélange argile-calcite au cours du frittage	137
V-1. Etude de la séquence de réactions par diffraction des rayons X.	138
V-1.1. Préparation des échantillons et méthodes	138
V-1.2. Résultats	138

V-2. Observations en microscopie électronique en transmission (MET).	141
V-2.1. Préparation des échantillons et méthodes	141
V-2.2. Résultats	142
V-3. Structure des phases et mécanismes de transformation	145
V-3.1. La méta kaolinite	145
V-3.2. La géhlénite	146
V-3.3. L'anorthite	148
V-4. Conclusion.	153
Bibliographie	155
Chapitre VI: Microstructure et Propriétés mécaniques des pâtes frittées	157
VI-I. Propriétés mécaniques des pâtes frittées	157
VI-I.1. Préparation des éprouvettes	157
VI-I.2. Essais de flexion 3 points	158
VI-1.3. Analyse de la rupture selon le modèle des répartitions extrémales de Weibull	159
VI-1.3-a) Méthode d'estimation du module de Weibull	164
VI-1.3-b) Résultats expérimentaux	165
VI-1.4. Mesures de ténacité	173
VI-2. Observation microscopique des faciès de rupture	174
VI-2.1. Préparation des échantillons	174
VI-2.2. Résultats	174
VI-3. Analyse morphologique des matériaux-corrélation avec le comportement mécanique	179
VI-3.1. Préparation des échantillons et techniques d'analyse d'image	179
VI-3.2. Résultats	182
VI-4. Conclusion	183
Bibliographie	184
Conclusion générale	187

Introduction

Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom.

Grâce à ses multiples propriétés, l'argile permet aussi bien de soigner certaines maladies (ulcères), que de fabriquer des objets usuels divers. L'argile présente en particulier, un intérêt agronomique et industriel considérable.

A l'état de fines particules, les minéraux argileux sont les constituants de nombreuses formations géologiques et des sols particulièrement recherchés pour certains types de cultures. En outre, les argiles ont un rôle dans le domaine des pesticides.

De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et Al_2O_3 , connaît un nouvel essor dans la construction, la céramique industrielle et artisanale, l'industrie pharmaceutique et la poterie.

Les briques d'aluminosilicates servent au revêtement des hauts fourneaux, des fours d'affinage et de nombreux fours de laboratoire. On élabore aussi, des matériaux céramiques plus durs que la porcelaine et la faïence traditionnelles, ainsi que des couronnes dentaires à base de quartz-alumine.

De nombreux travaux réalisés ou en cours, sont relatifs à l'utilisation des minéraux argileux comme la montmorillonite ou les inter-stratifiés riches en smectites, pour la fonderie. De même, les argiles comme la kaolinite, la palygorskite et certains mélanges de minéraux argileux, ayant une activité catalytique, favorisent la polymérisation du styrène.

La majorité des céramiques sont issues de matières premières minérales silico-alumineuses compactées et consolidées par frittage. Les matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables. Les critères de choix des utilisateurs sont moins liés à

la composition chimique globale des matériaux argileux qu'à leur comportement pendant les différentes étapes de la fabrication des produits céramiques.

La majorité des produits céramiques sont obtenus par frittage, généralement entre 900 et 1200°C. L'étape du frittage, essentielle au procédé de fabrication des céramiques, s'accompagne de la transformation des minéraux initiaux. Il s'agit de processus complexes, difficiles à appréhender en raison du caractère progressif et/ou transitoire de certaines transformations.

La tendance actuelle de l'industrie céramique est de réduire au minimum la durée et la température du frittage des produits. Par exemple, des cycles thermiques de 40 min sont aujourd'hui utilisés pour préparer des carreaux de sol à 1200°C. L'optimisation des compositions et des procédés nécessaires à la fabrication de produits aux caractéristiques d'usage satisfaisantes, a été réalisée par une approche essentiellement empirique guidée par l'expérience.

Au Burkina Faso, les terres argileuses notamment kaolinitiques sont essentiellement utilisées pour la confection des matériaux de construction traditionnelle et moderne (briques, tuiles, carreaux, sanitaire) ainsi que pour la confection de nombreux articles de poterie.



Figure i: Vue générale d'un village avec son four traditionnel.



Figure ii: Vue intérieure d'un four et aspect des poteries traditionnelles.

Plus de 90% de la population du Burkina Faso utilise les poteries en terre cuite pour la collecte et la conservation de l'eau de boisson ou encore pour la conservation et la cuisson des denrées alimentaires. C'est dire toute l'importance des produits en terre cuite pour ce pays sahélien et enclavé d'Afrique de l'Ouest.

Pour mieux percevoir le contexte économique et social des activités liées aux produits de terres cuites, nous allons présenter certains aspects de ce secteur de développement rural au Burkina Faso. En ce qui concerne la fabrication des poteries, de nombreux villages possèdent des fours artisanaux très simples (figure i) dans lesquels on fait cuire avec du bois ou des tiges de mil, des poteries de formes simples (figure ii).

Le travail d'extraction et de traitement des matières premières se fait localement, ainsi que le façonnage des pièces. Les techniques utilisées sont essentiellement manuelles. Pour la majorité des communautés villageoises du Burkina, le secteur des poteries en terre cuite est exclusivement investi par les femmes. Vu la forte demande de produits en terre cuite, on peut affirmer que ce secteur participe à la lutte contre la pauvreté en milieu rural.



Figure iii: Séance de cuisson dans un four traditionnel de village.

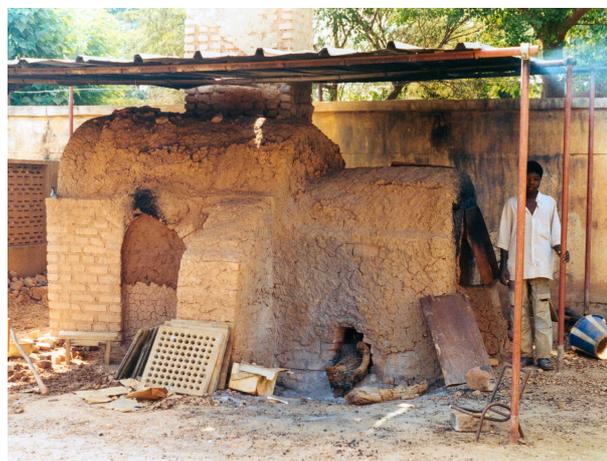


Figure iv: Modèle de four de potier fermé, alimenté au bois.

Pour ce qui est de la cuisson, le four est "contrôlé" visuellement et empiriquement, comme on le voit sur la figure iii. Il existe aussi quelques fours plus élaborés et fermés, dont

l'intérêt est la possibilité de mieux contrôler l'homogénéité de la cuisson et aussi d'atteindre des températures plus élevées (figure iv).

Le Burkina Faso a aussi une industrie de matériaux du bâtiment qui fabrique essentiellement des briques creuses à base de mélanges argile-ciment. Les briques qui contiennent environ 10% de ciment sont extrudées et séchées à l'air. En ce qui concerne les tuiles de couverture, une cuisson est nécessaire alors que le seul four existant doit être alimenté au fuel, dont le coût dépasse les moyens financiers du consommateur local. On voit sur les figures v et vi l'aspect de cette petite industrie et quelques produits fabriqués.

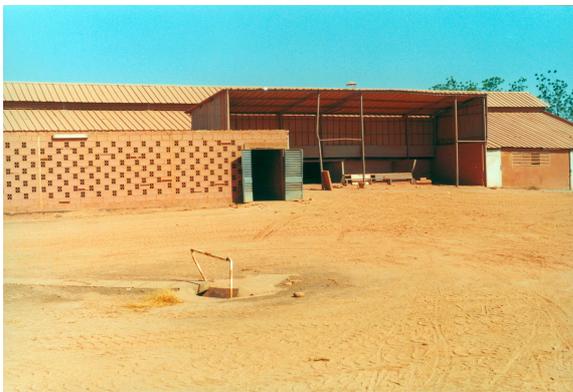


Figure v: Usine de pisé de la briqueterie industrielle de Ouagadougou (SO.CO.GIB).



Figure vi: Briques de pisé extrudées et séchées à l'air.

En conséquence, il faut noter que la qualité des produits en terre cuite ou de pisé est souvent médiocre, faute d'investigations rationnelles sur les matériaux utilisés et sur les procédés de fabrication. La composition des mélanges initiaux est empirique, basée uniquement sur l'expérience. En outre, les cycles thermiques de cuisson des terres cuites, d'une durée moyenne de 45 à 60 mn, ne sont pratiquement pas contrôlés et la température atteinte est, dans le meilleur des cas, comprise entre 900 et 1100°C.

Dans ce contexte, les problèmes majeurs qui se posent aux utilisateurs des matières argileuses au Burkina Faso, sont la maîtrise de la composition et du processus de frittage des pâtes céramiques, en vue de l'amélioration des performances des produits et aussi l'amélioration du rendement lors de la fabrication.

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but, d'une part, l'étude de la composition minéralogique et chimique, et d'autre part, l'étude du comportement thermique, de terres argileuses utilisées depuis des décennies, dans la fabrication des céramiques traditionnelles, par les populations locales au Burkina Faso. Le document présentant les résultats obtenus comporte six chapitres essentiellement consacrés aux transformations de phases lors du frittage et à l'étude des propriétés mécaniques des tessons. Le premier chapitre est un aperçu bibliographique sur la définition des argiles, les méthodes de leur étude et certaines de leurs applications. Le chapitre II traite de la caractérisation chimique et minéralogique des terres argileuses utilisés pour la poterie, dans la région de Ouagadougou, capitale du Burkina Faso. Le chapitre III traite de la caractérisation physico-chimique et du frittage à basse température d'une de ces matières, choisie comme modèle compte tenu de sa composition chimique et minéralogique.

Dans le chapitre IV de ce travail, nous avons procédé à une étude du frittage en phase solide de mélanges contenant la matière première modèle d'une part et des pâtes composées de minéraux de référence, d'autre part. Dans le chapitre V du mémoire nous avons procédé à une étude des mécanismes de transformation de phases qui interviennent au cours du frittage des mélanges. Le VI^{ème} et dernier chapitre du mémoire traite de la microstructure et des propriétés mécaniques des pâtes après frittage. Ainsi, l'objectif initial de l'amélioration des propriétés mécaniques a été atteint, bien que les matières soient frittés à température relativement basse.

Notre souhait à terme est que cette démarche expérimentale et scientifique, appliquée à une matière première africaine d'utilisation courante, contribue au développement durable de nos pays. Cette préoccupation est toujours restée au cœur de notre activité de recherche sur la valorisation des matériaux locaux. Certains résultats de nos travaux sont accessibles et transposables à une activité traditionnelle et artisanale. Toutefois l'idée directrice de nos travaux est liée au fait que les approches du développement durable considèrent la connaissance technologique comme la variable déterminante.

Par ailleurs l'initiation à la recherche scientifique et technologique des acteurs du développement est certainement un investissement durable qui sera rentabilisé localement à

travers la formation professionnalisée d'étudiants, futurs acteurs de l'économie et de la société.
Il s'agit là sans doute, d'un enjeu dont le bénéfice est considérable pour les pays du sud.

Chapitre I:

Aperçu bibliographique sur la définition des argiles, les méthodes de leur étude et certaines de leurs applications.

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur la définition des argiles, les méthodes de leur étude et certaines de leurs applications

I-1. Définition et classification des argiles

I-1.1. Définition

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Ils sont organisés 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.

I-1.2. Les grandes familles de minéraux argileux

La structure de base des silicates phylliteux comme de tous les silicates est l'ion SiO_4^{4-} , où le silicium est tétra coordonné par rapport à l'oxygène.

L'ion aluminium Al^{3+} peut être éventuellement tétra coordonné, jouant ainsi le même rôle que Si^{4+} ; mais il est le plus souvent le centre d'un octaèdre et est alors hexa coordonné. Ceci est possible à cause du rapport des rayons ioniques $r_{\text{Al}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}}$ qui vaut 0,430. Cette valeur est en effet proche de 0,414 qui est le rapport frontière entre le domaine de la coordinence tétraédrique et celui de la coordinence octaédrique¹.

Il est donc possible, suivant l'agencement des tétraèdres SiO_4^{4-} (et éventuellement AlO_4^{5-}) de

représenter le radical silicate par le symbole $(\text{Si}_{m-x} \text{Al}_x \text{O}_n)^{(2n+x-4m)-}$.

Fréquemment de faible granulométrie, les argiles sont des minéraux, souvent mal cristallisés et hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Ils sont souvent présents en mélanges complexes d'espèces. Les minéraux argileux sont formés par l'empilement de feuillets, eux même constitués d'un empilement de couches. L'équidistance basale d est la somme des épaisseurs du feuillet et de l'inter feuillet (figure I-1).

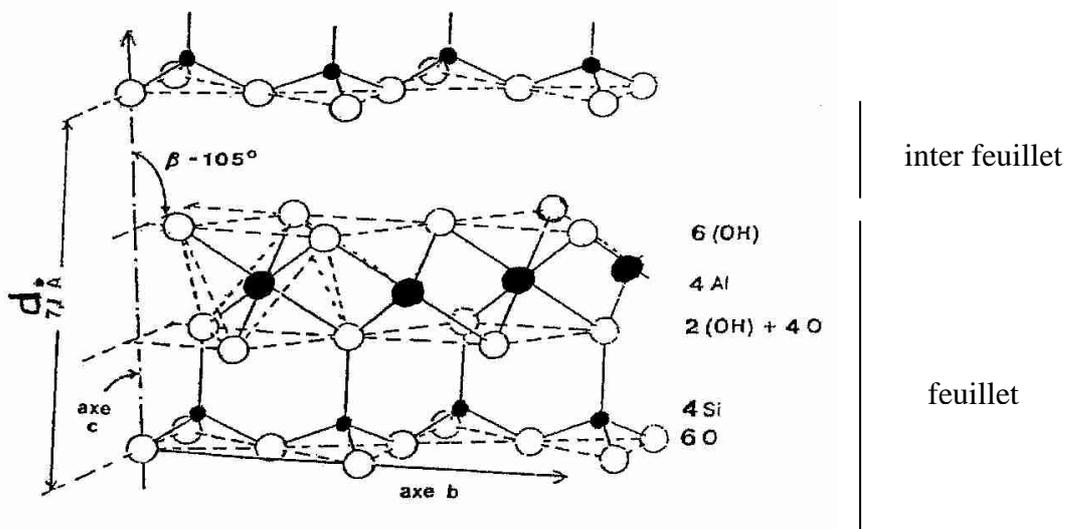


figure I-1 : Notion de feuillet, d'inter feuillet et de distance basale d pour un minéral de type 1:1 (groupe de la kaolinite)¹.

Selon les critères suivants, il est possible de distinguer les types de minéraux argileux phylliteux par:

- le nombre de couches d'octaèdres et de tétraèdres dans le feuillet élémentaire (une ou deux);
- l'équidistance entre deux feuillets dans les conditions naturelles;
- la variabilité de l'équidistance entre deux feuillets sous l'action de traitements variés.

I-1.2-a) Les types de minéraux argileux

Selon le nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux:

-les minéraux de type 1:1 (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite;

-les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas;

-les minéraux de type 2:1:1(ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe de la chlorite.

I-1.2-b) Les espèces de minéraux argileux

Selon la nature et donc l'épaisseur de l'interfeuillet on distingue les principales espèces de minéraux argileux suivantes:

- 1:1 (ou T-O) sans inter feuillet, l'équidistance basale est alors de 7,1Å; exemple la kaolinite. Avec de l'eau comme inter feuillet, l'équidistance basale est de 10,1Å; c'est le cas de l'hallowite;

- 2:1 (ou T-O-T) sans inter feuillet, l'équidistance basale varie de 9,2 à 9,3Å; exemple de la pyrophyllite. Avec un inter feuillet constitué de cations, l'équidistance de base est de 10 Å; exemple des micas. Avec des cations alcalins ou alcalino-terreux fortement solvatés dans l'inter feuillet, l'équidistance basale varie de 14 à 15 Å; c'est le cas des vermiculites et des smectites;

- 2:1:1 (ou T-O-T-O) avec un inter feuillet constitué d'octaèdres de type brucite, l'équidistance basale est de 14,2 Å; exemple des chlorites².

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1:1	kaolinite	kaolinites	dichite nacrite kaolinite métahalloysite halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$
		serpentine	antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
2:1	talc	pyrophyllite	pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		talc	talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	smectite	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	vermiculite dioctaédrique	vermiculite dioctaédrique	$(Al,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		vermiculite trioctaédrique	vermiculite	$(Mg,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	micas	micas dioctaédrique	muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		micas trioctaédrique	phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
2:1:1	chlorite	chlorite dioctaédrique	sudoite	$Al_4Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$
		chlorite trioctaédrique	espèces différentes	$(Mg,Fe...)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

Tableau I-1 : Classification des phyllosilicates³.

La plupart des groupes de minéraux argileux se divisent en deux sous-groupes principaux : les minéraux dioctaédriques et les minéraux trioctaédriques. La distinction entre les deux sous-groupes se fait à partir de la composition des couches d'octaèdres : si les six valences négatives du site octaédrique sont compensées par trois cations divalents tels que Fe^{2+} ou Mg^{2+} , la couche est dite tri octaédrique. Si la compensation est assurée par deux cations trivalents comme Fe^{3+} ou Al^{3+} , on a une structure di octaédrique. Le tableau I-1 donne en résumé, la classification des phyllosilicates³.

I-1.2-c) La famille des minéraux inter stratifiés

Un minéral inter stratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillets de minéraux argileux simples différents. Dans ce cas l'empilement des différents types de feuillets se fait selon des séquences répétitives (par exemple A-B - A-B - A-B ...).

Un inter stratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est à dire si aucune séquence répétitive ne se dessine².

Le tableau I-2 présente les minéraux inter stratifiés naturels les plus courants.

Type d'interstratification	
Alternance régulière : Système à deux composés	Muscovite-montmorillonite
	Illite-smectite
	Glauconite-smectite
	Chlorite-smectite
	Chlorite-vermiculite
	Mica-vermiculite
	Serpentine-chlorite
	Kaolinite-smectite
Alternance de type ABAA Système à deux composés	Illite-smectite
	Glauconite-smectite
Alternance aléatoire : Système à deux composés	Illite-smectite
	Glauconite-smectite
	Mica-vermiculite
	Mica-chlorite
	Smectite-chlorite
	Kaolinite-smectite
Système à trois composés	Illite-chlorite-smectite
	Illite-smectite-vermiculite

Tableau I-2 : Les minéraux inter-stratifiés naturels les plus courants¹.

I-1.2 - d) Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux

Ces minéraux appartiennent à la famille de la sépiolite ou de la palygorskyte. Leurs structures ont des caractères communs avec celles des phyllosilicates, car leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet dans le sens de la largeur. Les couches T sont continues

et constituées de tétraèdres qui n'ont pas tous la même disposition. Les couches octaédriques, elles, sont discontinues. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque famille.

I-2. Les matières argileuses kaolinitiques.

I-2.1. Composition chimique et minéralogique

On s'intéresse plus particulièrement à ce groupe minéralogique en raison de ses propriétés bien adaptées aux procédés céramiques. Les argiles kaolinitiques sont constituées pour l'essentiel, de kaolinite qui est souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspaths. La classification des argiles kaolinitiques se fait selon la teneur en Al_2O_3 du matériau calciné. Les argiles à faible teneur en alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$ en masse) sont généralement utilisées dans les terres cuites, tandis que les argiles riches en alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 40\%$ en masse) sont utilisées pour les céramiques réfractaires.

Les argiles kaolinitiques ont une perte au feu élevée qui est due à l'élimination de l'eau de constitution, à la décomposition de certains minéraux associés tels les carbonates et à la combustion des matières organiques.

La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $\text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{O}_5(\text{OH})_4$ est la suivante:

$\text{SiO}_2 \approx 46,5\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 39,5\%$; $\text{H}_2\text{O} \approx 14,0\%$.

La kaolinite est un minéral réfractaire (température de liquidus d'environ 1800°C), mais en association avec des minéraux comme les micas, les feldspaths ou les carbonates, la température d'apparition d'une phase liquide lors du frittage se trouve abaissée. Les teneurs en oxydes de fer et de titane influencent la couleur des tessons céramiques. Quant aux matières organiques, elles affectent la rhéologie des suspensions et le comportement de la matière lors de la mise en forme.

Il importe donc de compléter l'analyse chimique des matières kaolinitiques par une analyse minéralogique. Les principaux minéraux associés à la kaolinite dans les argiles utilisées en technologie céramique sont:

- illites, micas, muscovite;
- smectites, chlorite, inter stratifiés;
- quartz ;
- feldspaths ;
- carbonates d'alcalino-terreux ;
- matières organiques.

Les minéraux associés favorisent une très grande diversité des propriétés des argiles kaolinitiques.

Les argiles kaolinitiques forment avec l'eau, des suspensions colloïdales et des pâtes plastiques, homogènes, stables et aptes au moulage et au coulage, ce qui est à l'origine de leur utilisation dans de nombreux procédés céramiques.

I-2.2. Les minéraux associés à la kaolinite

I-2.2 - a) Les minéraux du fer

Dans les matériaux argileux, le fer se rencontre essentiellement sous forme d'oxydes, d'oxyhydroxydes et/ou d'hydroxydes. Ce sont la goethite ($\text{FeOOH}\alpha$) la lépidocrocite ($\text{FeOOH}\gamma$), l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$), la maghémite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$), 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.

I-2.2 - b) Le quartz

La silice se rencontre essentiellement sous forme de quartz dans les argiles kaolinitiques. Il modifie notamment la rhéologie des pâtes plastiques à base d'argiles. Au cours du frittage, le quartz peut réagir avec d'autres minéraux associés (feldspath,

carbonate,...) mais cette réaction ne concerne souvent que les grains les plus fins. La transformation du quartz résiduel dont les grains sont plus gros, est favorisée par l'augmentation de la température. La transformation réversible quartz $\beta \leftrightarrow$ quartz α à 573°C s'accompagne d'une variation volumique qui peut être à l'origine d'un abaissement des propriétés mécaniques des matériaux frittés. Par contre, la transition cristobalite $\beta \rightarrow$ cristobalite α s'avère moins dommageable pour les produits frittés.

De nombreux travaux⁴ ont montré que le quartz grossier réagit peu au dessous de 1250°C. En outre, la morphologie particulière des grains de quartz, reconnaissables à leur forme anguleuse, est conservée jusqu'à 1200°C.

I-3. Les applications des matières argileuses

I.3.1. Considérations générales

Les propriétés des argiles ont été reconnues et utilisées depuis la plus haute antiquité. Nos ancêtres de la préhistoire fabriquaient des poteries rudimentaires et des outils en silex.

La composition d'une solution saline est modifiée au contact de l'argile: des cations "disparaissent" et sont remplacés par d'autres empruntés à l'argile elle même; c'est le phénomène d'échange de cations⁵.

Les argiles servent aussi à diluer les pesticides utilisés en agriculture lors de leur épandage. Le pesticide, doit atteindre sa cible sans être décomposé par l'argile pendant les étapes suivantes : production, transport, stockage et application.

Les argiles du groupe des smectites (montmorillonite) ou encore la sépiolite et la palygorskite sont utilisées dans l'industrie pour leur propriété d'absorption et d'adsorption:

- absorption des huiles et graisses (sols des garages, d'usines, ...), dégraissage;
- décoloration des huiles et usage comme liant pour les aliments du bétail;
- usages pharmaceutiques (excipients, pansements gastro-intestinaux,..);
- boues de forage en milieu salin, engrais en suspensions.

Les inter stratifiés smectite - kaolinite servent en fonderie comme liant des sables de

moulage.

De nombreux travaux ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques. On retiendra:

- les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers;
- les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et dans leur polymérisation en peptides;
- les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène dans une montmorillonite;
- les tentatives de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux.

De l'étude comparative des activités catalytiques de divers minéraux argileux sur la polymérisation du styrène, il ressort que la kaolinite, la palygorskite et certains mélanges kaolinite-palygorskite-illite-montmorillonite donnent des résultats satisfaisants⁶.

Les argiles kaolinitiques non modifiées ont un caractère semi-renforteur des gommés naturelles; ce pouvoir est d'autant plus grand que les argiles utilisées sont pures et bien cristallisées. La teneur en kaolinite est favorable au semi-renforcement tandis que les teneurs en quartz et en mica lui sont défavorables^{7,8}.

L'industrie papetière a connue depuis une cinquantaine d'années, un développement considérable qui la place au premier rang des consommateurs de kaolins. En papeterie, l'utilisation se répartit entre les kaolins de masse, servant à améliorer les propriétés optiques de la trame cellulosique et les kaolins de couchage qui assurent la qualité et l'aspect esthétique de l'impression. Plus récemment, sont apparus les cartons couchés dans la fabrication d'emballages supports publicitaires⁹.

Les industries céramiques du bâtiment sont utilisatrices d'argiles kaolinitiques. Les carreaux de grès cérame par exemple, sont soumis à des conditions d'utilisation particulières; on recherche alors une résistance mécanique élevée et une bonne régularité des produits¹⁰.

I-3.2. Composition des pâtes céramiques

Les produits céramiques silicatés tels que les tuiles, les carreaux, les porcelaines, les

faïences, les grès à usage domestique, et certains réfractaires sont essentiellement composés de matières premières argileuses (tableau I-3)

Produits	Température de cuisson(°C)	Kaolin	Argile réfractaire	Argile kaolinitique blanche	Argile kaolinitique	Argile à grès et poteries	Chamotte
Réfractaires	1400-1600		50-90				10-50
Porcelaine	1300-1400	30-50					
Carreaux	1000-1250				40-80		
Sanitaire	1200-1280				10-30	10-30	20-50
Vitreous	1200-1280	15-25		20-30			
Faïence	900-1200	0-25			20-60		
Poterie	900-1100				0-25	20-60	0-50

Tableau I-3: Compositions de mélanges de matières premières utilisées en technologie céramique¹.

Le mélange argile-eau donne une pâte plastique, malléable et facile à mettre en forme. Cette pâte se contracte fortement pendant le séchage et le frittage. Pour limiter les effets du retrait sur les produits finaux, des produits non plastiques sont souvent ajoutés à la pâte. La résistance mécanique de la préforme se trouve ainsi améliorée et l'élimination de l'eau au cours du séchage est favorisée; parmi les ajouts communément utilisés on peut citer le sable, certains carbonates et des tessons de poterie broyés.

L'apparition d'une phase liquide lors du frittage est souvent amplifiée par les interactions entre minéraux argileux et associés. C'est le cas des feldspaths alcalins. Dans certaines conditions de température et de composition, les oxydes de fer et certains composés riches en calcium comme la craie peuvent aussi contribuer à la formation d'une phase liquide. De façon générale, la formation d'une phase liquide diminue la porosité de la pièce et augmente ses propriétés mécaniques.

En technologie céramique, les argiles kaolinitiques sont recherchées du fait de leurs

propriétés assez bien connues, leur plasticité appréciable, leur faible retrait au séchage, l'absence de gonflement interfoliaire et la coloration peu marquée des tessons. A l'état naturel, la kaolinite pure n'existe pas, mais certaines matières premières naturelles en sont proches. Il est toutefois difficile de séparer les minéraux par des méthodes physiques ou chimiques au delà d'une pureté dépassant les 97%.

La composition d'une pâte céramique est variable. En général, elle contient:

- de l'argile kaolinique contenant plus de 50% de kaolinite;
- jusqu'à 25% en masse de quartz;
- des feldspaths alcalins et des minéraux du groupe illite/mica; leur teneur peut atteindre 25% en masse dans le cas d'applications qui nécessitent l'apparition d'une phase liquide à basse température. Des carbonates alcalino-terreux peuvent aussi être utilisés;
- des argiles très plastiques comme les smectites et l'halloysite. Elles améliorent les propriétés rhéologiques des pâtes et la tenue mécanique des pièces crues; leur teneur peut atteindre 5% en masse;
- des adjuvants organiques utilisés pour faciliter la mise en forme;
- des éléments colorants que sont souvent le fer et le titane contenus dans les argiles.

Les différentes étapes du procédé de fabrication des céramiques à base de matières premières argileuses dépendent de la méthode de mise en forme utilisée (pressage, calibrage, extrusion ou coulage).

I-4. Les méthodes d'études des minéraux argileux

Les matières argileuses sont caractérisées par la présence d'une proportion de particules fines dont la taille supérieure est généralement fixée à 2 μm . Cette fraction est constituée par les minéraux argileux, mais on y trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates.

L'analyse des aluminosilicates comme les argiles nécessite l'association de plusieurs techniques. Les rapports centésimaux des constituants majeurs (concentration supérieure à 0,1%) tels que SiO_2 ; Al_2O_3 ; TiO_2 ; Fe_2O_3 ; K_2O ; Na_2O peuvent varier dans des proportions considérables ; aussi toute méthode générale d'analyse est difficilement applicable à la grande

diversité de produits aluminosilicatés issus du sol.

Les traces ou les faibles quantités inférieure à 0,1% présentes dans ces minéraux (Mn, Cu, Zn, les sulfates et les chlorures), nécessitent des techniques analytiques appropriées, suffisamment spécifiques et directes pour qu'il y ait le minimum d'interférences dues au nombre important d'oxydes présents dans ces matières¹¹.

I-4.1. Diffractométrie des Rayons X (DRX)

I-4.1 - a) Considérations générales

La DRX constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux. Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX ; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{équation I-1}).$$

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde de la source, d est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin, θ est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et n est l'ordre de la diffraction.

En somme, pour une source émettrice de rayons X, le balayage selon un angle d'incidence θ d'une préparation représentative d'un échantillon (E), permet d'accéder à tous les espacements réticulaires (d) de l'échantillon. La figure I-2 illustre la loi de Bragg et les conditions nécessaire à sa validité.

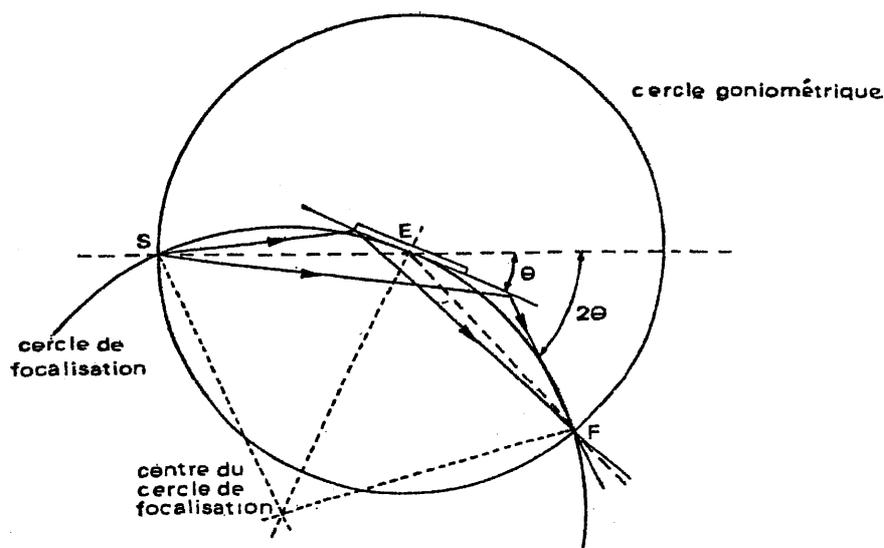


figure I-2 : Illustration de la loi de Bragg¹².

Les points S (Source) et F (récepteur) appartiennent au cercle goniométrique. Ils doivent être strictement alignés avec le point E (échantillon) pour $\theta = 0$, et appartenir au cercle de focalisation, pour θ non nul.

La réflexion basale des minéraux argileux correspond à l'équidistance d , somme des épaisseurs du feuillet et de l'inter feuillet.

Les réflexions harmoniques correspondent aux divisions successives par un nombre entier, de la valeur de l'équidistance basale.

I-4.1-b) Application de la DRX à l'analyse quantitative

Plusieurs méthodes d'analyse quantitative par DRX sont possibles, certaines utilisant un standard externe, d'autres un standard interne et enfin une autre catégorie sans standard. L'application de ces méthodes aux matériaux argileux est rendue délicate à cause de la grande variabilité de la composition chimique et de la structure de ces matériaux. Cette variabilité affecte non seulement les intensités diffractées mais aussi le choix des minéraux de référence. L'intensité diffractée par le composant P d'un mélange de phases cristallines est donnée par l'équation¹²:

$$I_p = K_p \cdot w_p / \mu \quad (\text{équation I-2}).$$

w_p est la fraction massique de P dans le mélange, K_p est une constante qui dépend du composant P, de la réflexion considérée et des conditions expérimentales. μ est la moyenne des coefficients d'atténuation massique du mélange. L'équation I-2 peut s'écrire sous la forme:

$$I_p = K_p(w_p/\rho_p) / \sum w_p \cdot \mu_p. \quad (\text{équation I-3}).$$

ρ_p est la densité du composant P et $\sum w_p \mu_p$ est le coefficient d'atténuation moyen. Dans l'équation I-2, ρ_p est incluse dans la constante K_p .

Pour les minéraux dont la composition est connue le coefficient d'atténuation massique se calcule à partir des coefficients des atomes constitutifs du minéral. Ainsi pour un composé contenant les atomes A,B,C,..., dans des proportions massiques w_a, w_b, w_c, \dots , avec les coefficients d'atténuation massiques $\mu_a, \mu_b, \mu_c, \dots$, le coefficient du minéral est:

$$\mu_{(\text{minéral})} = \mu_a w_a + \mu_b w_b + \mu_c w_c + \dots \quad (\text{équation I-4}).$$

Cette sommation s'applique à tous les atomes constituant le minéral.

Pour un mélange de minéraux formé des constituants P, Q, R, ..., dans les proportions massiques w_P, w_Q, w_R, \dots , on obtient le coefficient d'atténuation massique moyen du mélange:

$$\mu_{(\text{mélange})} = \mu_P w_P + \mu_Q w_Q + \mu_R w_R + \dots \quad (\text{équation I-5}).$$

Cette sommation s'applique à tous les minéraux constituant le mélange.

Enfin si la composition chimique d'un matériau est exprimée sous forme de pourcentage en masse d'oxydes, les constituants P, Q, R, ..., seront relatifs à ces oxydes.

Le tableau I-4 donne les coefficients d'atténuation massique des éléments couramment rencontrés dans les matières argileuses, pour les longueurs d'ondes des sources de RX les plus communes. Dans le tableau I-5 nous avons les coefficients d'atténuation massiques calculés pour la raie $\text{CuK}\alpha$ de certains oxydes et espèces minérales.

Coefficients d'atténuation massique				
Z	élément	Cu K α	Co K α	Fe K α
6	C	4,21	6,68	8,25
8	O	11,0	17,4	22,2
9	F	15,9	25,1	32,0
11	Na	30,3	47,1	59,9
12	Mg	40,9	63,5	80,2
13	Al	50,2	77,5	97,5
14	Si	65,3	100,4	126,0
15	P	77,3	118,0	148,0
16	S	92,5	141,0	177,0
17	Cl	109,0	165,0	205,0
19	K	148,0	222,0	274,0
20	Ca	171,0	257,0	317,0
22	Ti	202,0	300,0	370,0
24	Cr	252,0	375,0	462,0
25	Mn	272,0	405,0	59,9
26	Fe	304,0	56,2	70,4
27	Co	339,0	62,9	78,3
28	Ni	48,8	73,7	91,8
29	Cu	51,5	78,1	97,4
30	Zn	59,5	88,7	110,0
55	Cs	326,0	484,0	597,0
56	Ba	336,0	499,0	615,0

Tableau I-4 : Coefficients d'atténuation massique des éléments communément présents dans Les matières argileuses¹³.

I-4.1-c).Méthode du standard interne

La méthode du standard interne est la plus communément utilisée pour l'analyse quantitative des mélanges par DRX. Un standard S est ajouté au mélange à analyser dans une proportion massique connue ; les raies diffractées par S et par les composants P, Q, R... sont comparées dans deux mélanges : l'un (a) où S est dans un mélange inconnu à analyser et l'autre (b) où S est en mélange connu.

Si w_s est la masse de standard interne S ajoutée à 1g de substance à analyser, la proportion massique de S est alors $w_s/(1 + w_s)$ et celle du constituant P est $w_P/(1 + w_s)$.

l'équation I-2 appliquée à S et P donne dans ce cas:

$$I_P = K_P[w_P / (1 + w_S)]/\mu \quad (\text{équation I-6}).$$

$$I_S = K_S[w_S / (1 + w_S)]/\mu \quad (\text{équation I-7}).$$

Minéral ou oxyde	Coefficient d'atténuation massique	Minéral ou oxyde	Coefficient d'atténuation massique
Na ₂ O	25.3	Calcite, CaCO ₃	73,4
K ₂ O	124.8	Siderite, FeCO ₃	151,5
MgO	29.1	Dolomite, MgCa(CO ₃) ₂	48,8
CaO	125.3	Pyrite, FeS ₂	190,9
FeO	239.3	Kaolinite, Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	30,8
Al ₂ O ₃	31.8	Metakaolinite, Al ₂ Si ₂ O ₇	34,2
Fe ₂ O ₃	215.9	Montmorillonite	33,4
SiO ₂	36.4	Muscovite, KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	43,9
TiO ₂	125.5	Illite	50,9
AlO(OH)	28.5	Chlorite, (Mg ₅ Al)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	29,4
FeO(OH)	195.0	K-Feldspar, KAlSi ₃ O ₈	50,6
		Na-Feldspar, NaAlSi ₃ O ₈	34,3
		Mullite, 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	33,1

Tableau I-5 : Coefficients d'atténuation massique calculés, pour certains oxydes et espèces Minérales et pour la raie CuK α ¹³.

En faisant le rapport des intensités on obtient:

$$I_P / I_S = (K_P / K_S)(w_P / w_S) = R_{PS} (w_P / w_S) \quad (\text{équation I-8}).$$

R_{PS} est une constante et l'équation I-7 indique la proportionnalité entre le rapport des intensités d'une part et le rapport des quantités de constituants d'autre part.

Si on introduit à chaque fois dans les mélanges une fraction w_S constante du standard, on peut écrire:

$$I_P / I_S = \alpha w_P \quad (\text{équation I-9}).$$

L'équation I-9 est celle de la droite de calibration et α désigne sa pente; à partir de la

courbe de calibration, il est aisé de déduire la fraction W_p du constituant P dans le mélange à étudier.

Les mélanges doivent être très homogènes et avoir une granulométrie très fine. Le standard interne S doit avoir un coefficient d'atténuation massique proche de celui du matériau étudié. En outre sa raie prise en compte pour les dosages (en général la plus intense) doit se situer dans le même domaine angulaire 2θ que les raies des phases cristallines à déterminer, sans qu'il n'y ait de superposition.

I-4.1 - d) DRX et cristallinité des kaolinites

Les minéraux argileux comportent généralement des défauts cristallins. Par exemple, dans la nature, les kaolinites existent sous des formes allant des très bien cristallisées à des très désordonnées. Les diffractogrammes de poudres de la figure I-3 indiquent l'influence de l'état cristallin sur la forme des raies de diffraction caractéristiques de la kaolinite: des raies intenses et fines deviennent diffuses, et mal résolues, avec l'augmentation du désordre structural et des défauts d'empilement des feuillets de la kaolinite.

Les propriétés physico-chimiques des kaolinites sont fortement dépendantes de la nature et de la quantité de défauts. De nombreuses relations empiriques ont été établies afin d'estimer ce désordre cristallin. Elles sont basées sur l'intensité, la hauteur et la forme des pics de diffraction des bandes ($hk0$). Lorsque le désordre cristallin augmente dans le plan (a,b), les raies correspondantes deviennent plus larges et leur intensité diminue. Elles peuvent même constituer des ensembles sans pics distincts. L'indice de cristallinité le plus utilisé est celui décrit par Hinckley. Sensible à l'ensemble des défauts présents dans le plan (a,b), il est défini à partir des pics des bandes ($02l$) et ($11l$) (figure I-4) en utilisant l'expression:

$$H_i = (A + B) / A_t \quad (\text{équation I-10}).$$

A et B sont les hauteurs respectives des réflexions ($1-10$) et ($11-1$) par rapport au bruit de fond local des bandes ($02l$) et ($11l$) et A_t est la hauteur du pic ($1-10$) mesuré à partir du fond continu existant en dehors de ces bandes. Il est prouvé qu'une relation existe entre l'évolution de l'indice de Hinckley d'une kaolinite et l'augmentation du nombre de défauts structuraux dès lors que tous les diffractogrammes sont enregistrés sur le même appareil et dans les mêmes conditions¹.

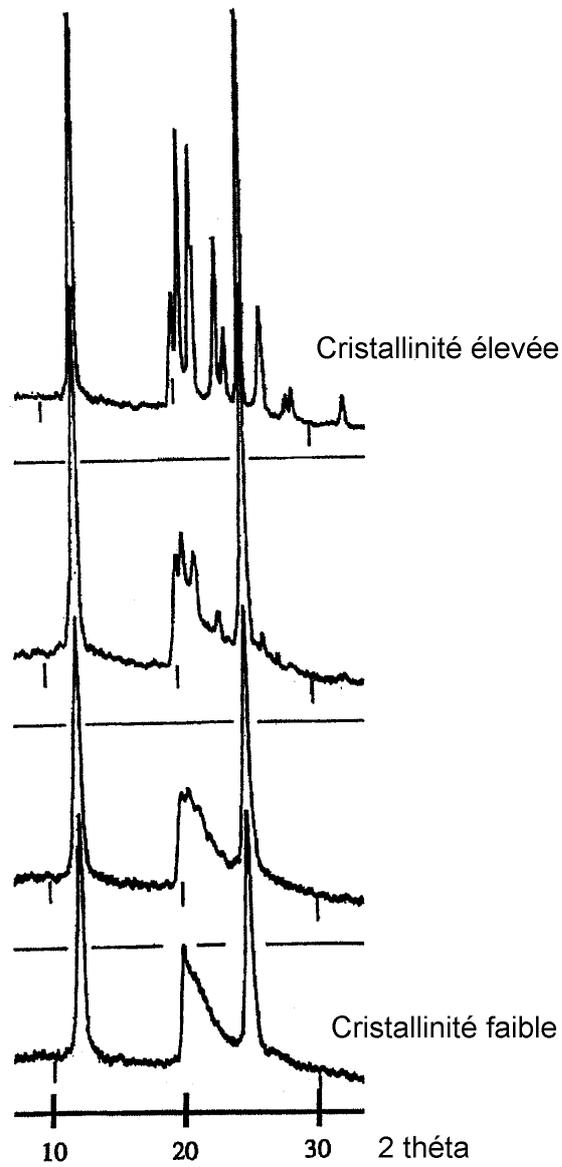


Figure I-3. Diffractogrammes de différentes argiles montrant l'évolution de la cristallinité de la kaolinite¹.

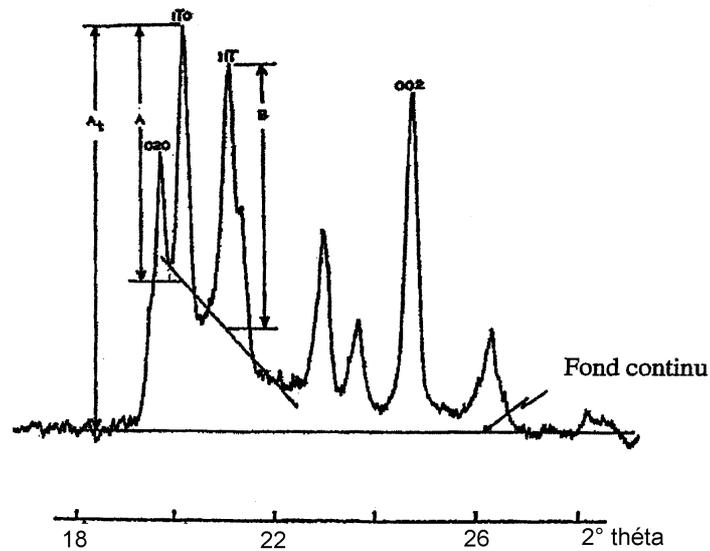


Figure I-4. Définition des paramètres A, B et A_t utilisés pour calculer l'indice de Hinckley d'une kaolinite¹.

La forme et la position des pics (001) des spectres de diffraction de la kaolinite peuvent aussi être utilisés pour estimer le nombre de défauts d'empilement selon l'axe c. Ces réflexions sont sensibles à l'épaisseur des domaines cohérents dans la direction [001]. Non seulement la largeur mais aussi la position des pics (001), notamment (001) et (002), dépendent de la loi de distribution du nombre de feuillet. La position de la raie (001) est d'autant plus décalée vers les petits angles que le nombre de défauts structuraux présent au sein du minéral est grand. La distance basale de la raie (001) de la kaolinite (0,715nm) augmente donc avec le nombre de défauts d'empilement.

L'effet de ce désordre sur les réflexions (001) et (002) est illustré par la figure I-5. Les raies deviennent moins fines lorsque le désordre augmente. Il est donc possible d'utiliser le critère de la largeur des raies pour estimer le degré de cristallinité des kaolinites dès lors que les pics concernés sont suffisamment isolés sur les diffractogrammes.

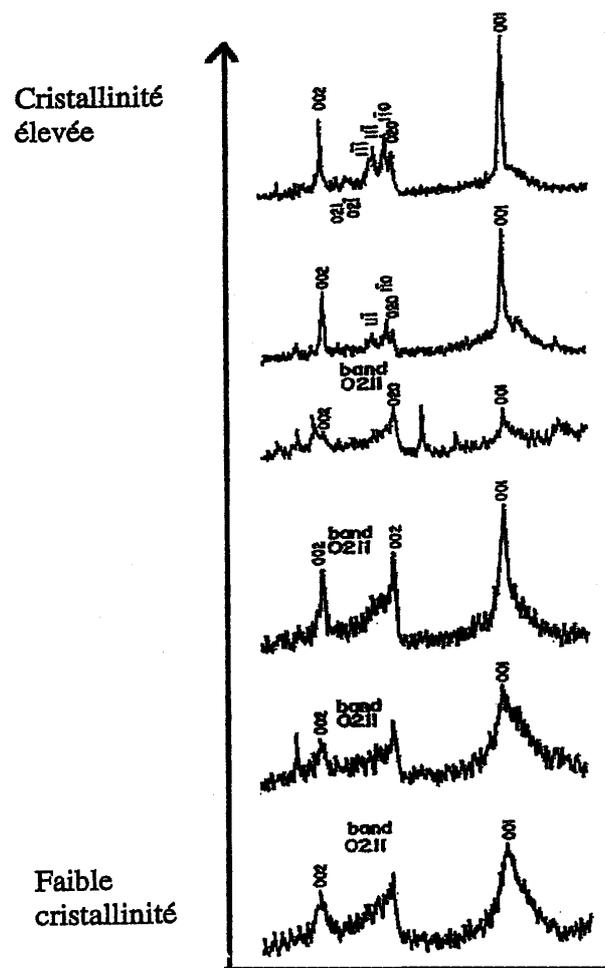


Figure I-5. influence des défauts d'empilement sur la forme des réflexions (001) et (002) de la kaolinite¹.

La largeur à mi hauteur de ces raies est liée au nombre L de feuillets par domaine cohérent par la relation de Scherrer:

$$L = K\lambda / (\beta \cos\Theta \cdot 7,15) \quad (\text{équation I-11}).$$

β est la largeur à mi-hauteur du pic, Θ l'angle de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau incident et $K = 0,91$. On considère que la kaolinite est bien cristallisée quand $L \cong 75$ feuillets par domaine.

I-4.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

I-4.2 - a) Considérations générales

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques. On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température exploré. Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement. Cette différence atteint son maximum quand la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus au moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint¹⁴.

L'ATD est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des minéraux argileux.

I-4.2 - b) L'aire du pic en analyse thermique différentielle

Jusqu'aux années 40, il était admis que l'aire du pic d'ATD était à peu de chose près, proportionnelle à l'effet thermique du phénomène étudié. Ce n'est que dans les années 50 que fut établie l'équation de Kerr et Kulp¹⁴:

$$m\Delta H = g\lambda \int_{t_a}^{t_b} \Delta T dt. \quad (\text{équation I-12}).$$

Dans cette formule, l'intégrale représente l'aire du pic (figure I-6) et $g\lambda$ une constante de proportionnalité, avec:

m la masse de matière réagissante;

ΔH la variation d'enthalpie par gramme de la matière réagissante;

ΔT la différence de température entre échantillon et témoin;

t le temps; t_a et t_b correspondent au début et à la fin du pic, respectivement.

Le terme $g\lambda$ est un coefficient de transfert de chaleur ($\text{cal.deg}^{-1}.\text{s}^{-1}$) que l'on peut décomposer en deux paramètres: λ conductivité thermique ($\text{cal.deg}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{cm}$) et g coefficient de forme géométrique qui a pour dimension une longueur.

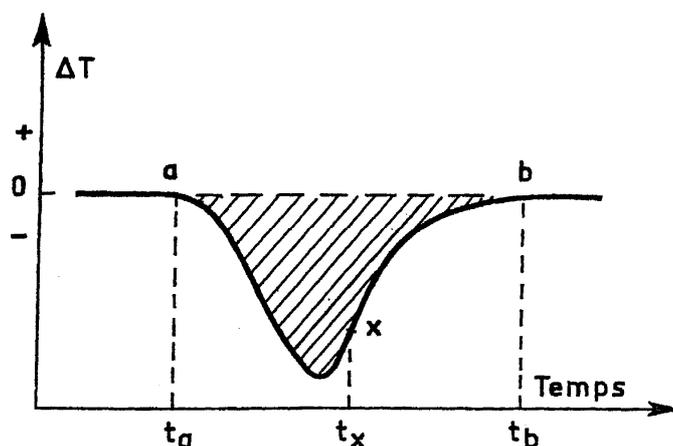


Figure I-6. Pic ATD d'une réaction endothermique¹⁴.

La partie hachurée est la surface qui correspond à l'intégrale de l'équation I-12. Au point a l'échantillon et le corps de référence sont supposés être à la même température. Ensuite la réaction endothermique qui a pour siège l'échantillon, se déclenche. Quand elle est terminée, la différence de température diminue progressivement pour devenir nulle en b. Lorsque l'échantillon et le corps de référence sont de même masse on peut alors admettre que leurs chaleurs spécifiques sont voisines et susceptibles d'être confondues (surtout si on utilise le corps de référence pour diluer l'échantillon). De même, en utilisant des creusets identiques, l'échantillon et le corps témoins ont des géométries semblables, et on peut là aussi, admettre que leurs conductibilités thermiques λ sont voisines ainsi que leurs coefficients de transfert de chaleur g . Dans ces conditions, l'équation I-12 peut se mettre sous la forme:

$$m\Delta H = K \int_{t_a}^{t_b} \Delta T dt. \quad (\text{équation I-13}).$$

ΔH (endothermique) doit être compté ici négativement, car ΔT qui représente $(T_1 - T_2)$ prend une valeur négative. T_1 et T_2 sont les températures respectives de l'échantillon et du témoin au temps $t=t_x$; K est le coefficient de transfert de chaleur pour l'échantillon, et il peut

être décomposé en les termes g et λ ci-dessus mentionnés¹⁴.

L'équation I-13 indique essentiellement que la surface du pic est proportionnelle à la masse de matière réagissante, pour un phénomène thermique déterminé (ΔH) et un appareillage donné (g). Par contre cette proportionnalité changera, si d'un échantillon à l'autre, la conductibilité thermique (λ) varie.

Toutefois, il faut admettre que des simplifications importantes ont été introduites. La température n'est pas uniforme dans l'échantillon et dans le corps de référence. Les coefficients de transmission K concernant l'échantillon et le témoins ne peuvent être confondus que si la géométrie des deux cellules, leur remplissage et leurs propriétés thermique sont rigoureusement identiques. Enfin les chaleurs spécifiques de l'échantillon et du corps témoin sont toujours plus ou moins différentes¹⁴.

Le choix du corps de référence doit être judicieux afin que les valeurs de diffusibilité soient pratiquement les mêmes pour l'échantillon et le témoins. Du reste, cette différence, même petite, évolue avec la température, et il en résulte une dérive de la ligne de base. Un bon palliatif souvent utilisé est la dilution de l'échantillon par 25 à 75% du corps témoins.

I-4.2-c). ATD et cinétique chimique

La réaction chimique généralement prise en considération est la suivante:



X et Y représentent des espèces chimiques à l'état solide et Z est un gaz. Dans ce cas, la réaction peut être suivie en thermogravimétrie différentielle (DTG). Cette technique offre l'avantage de fournir à chaque instant la vitesse de la transformation.

L'équation généralement adoptée est celle d'Arrhenius qui peut s'écrire sous la forme:

$$d\alpha/dt = Ae^{-E/RT}(1-\alpha)^n \quad (\text{équation I-15});$$

Dans cette équation, α représente le degré de transformation, t le temps, T la température absolue, R la constante des gaz, E l'énergie d'activation. La constante A est appelée facteur de fréquence et n est l'ordre de la réaction. $(1-\alpha)$ représente la fraction non transformée du corps solide X qui peut être exprimée pondéralement par:

$$1-\alpha = m/m_0$$

(équation I-16).

m_0 est la masse initiale de X et m celle à l'instant t .

l'équation d'Arrhenius correspond à une cinétique homogène et le degré de transformation y est exprimé en terme de concentration. Cette équation a été étendue à certaines réactions hétérogènes. En ATD, le régime de chauffe est linéaire et la vitesse de chauffe β est constante. L'intégration de l'équation I-15 et le développement en série (les termes situés au delà du second étant négligés) donnent:

$$(n-1)^{-1}[(1-\alpha)^{1-n} - 1] = (ART^2 / E\beta)e^{-E/RT}(1-2RT/2) \quad (\text{équation I-17}).$$

Les paramètres cinétiques A , E , n , qui figurent dans les relations précédentes caractérisent essentiellement un processus hétérogène complexe et non la réaction chimique proprement dite. Ils sont de fait sous la dépendance des conditions opératoires notamment la géométrie de l'échantillon et la vitesse de chauffe¹⁴.

I-4.2-d). Théorie de Kissinger

La théorie de Kissinger^{14,15} repose sur la similitude des courbes d'ATD et de thermogravimétrie différentielle (DTG). Cette théorie admet que le maximum de la vitesse de réaction $d\alpha/dt$ indiquée sur les courbes de DTG, correspond au maximum $(\Delta T)_m$ du pic d'ATD; on a alors:

$$d/dt(d\alpha/dt)=0 \quad (\text{équation I-18}).$$

La différentiation de l'équation I-15 conduit à:

$$d/dt(d\alpha/dt)=d\alpha/dt[E\beta/RT^2 - An(1-\alpha)^{n-1} e^{-E/RT}] \quad (\text{équation I-19})$$

A la température T_m qui correspond au maximum de la vitesse de réaction, le premier terme est nul ce qui implique:

$$E\beta/RT_m^2 = An[1-\alpha]_m^{n-1} e^{-E/RT_m} \quad (\text{équation I-20})$$

En combinant les équations I-17 et I-20 il vient que:

$$n[1-\alpha]_m^{n-1} = 1 + (n-1)2RT_m/E \quad (\text{équation I-21}).$$

Si le terme $2RT_m/E$ est petit devant 1, on peut écrire:

$$n[1-\alpha]_m^{n-1} \approx 1$$

(équation I-22).

On arrive donc à:

$$E\beta/RT_m^2 = Ae^{-E/RT_m}$$

(équation I-23),

$$\text{Soit } \ln(E\beta/RT_m^2) = \ln A - E/RT_m$$

(équation I-24).

Cette équation qui ne dépend pas de l'ordre de la réaction, se ramène à:

$$\ln(\beta/T_m^2) = C - E/RT_m$$

(équation I-25).

L'énergie d'activation E est obtenue à partir de la pente de la droite de Kissinger: $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $(1/T_m)^{15}$; C est une constante.

I-4.3. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

La chauffe d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG).

L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température 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 ATD.

I-4.4. Analyse Dilatométrique

I-4.4 - a) Considérations générales

Le fait de chauffer un matériau accroît son énergie interne, en raison de l'agitation thermique. L'accroissement des distances inter-atomique moyennes peut être corrélée avec la température par un facteur de proportionnalité qui est le coefficient de dilatation.

La mesure de la dilatation d'un matériau ne permet, en général, que de caractériser sa dilatation linéaire. Pour chaque température on peut définir les coefficients de dilatation linéaire et volumique par:

$$\alpha_L = dL / LdT. \quad (\text{équation I-26}) \text{ et}$$

$$\alpha_V = dV / VdT \quad (\text{équation I-27}).$$

L désigne une longueur et V un volume.

Par suite, le comportement thermique d'un matériau quelconque peut être, entre autre, caractérisé par les valeurs que prend le coefficient de dilatation entre deux températures données, ou à la limite (quand l'une des deux températures précitées tend vers l'autre) par le coefficient vrai de dilatation à une température donnée¹⁶. D'autre part, de nombreux matériaux sont susceptibles d'évoluer structurellement en fonction de la température du fait qu'ils peuvent être le siège d'un polymorphisme simple, de réactions invariantes, de transformations de seconde espèce, etc.

I-4.4-b). Dilatation des matières cristallisées

Pour un cristal donné, le coefficient de dilatation thermique augmente d'abord rapidement à basse température, et atteint ensuite un palier au delà d'une température dite de Debye, caractéristique de la matière. L'augmentation du coefficient de dilatation résulte de la formation de défauts structuraux dont le nombre croît avec la température comme indiqué en figure I-7^{7,17}.

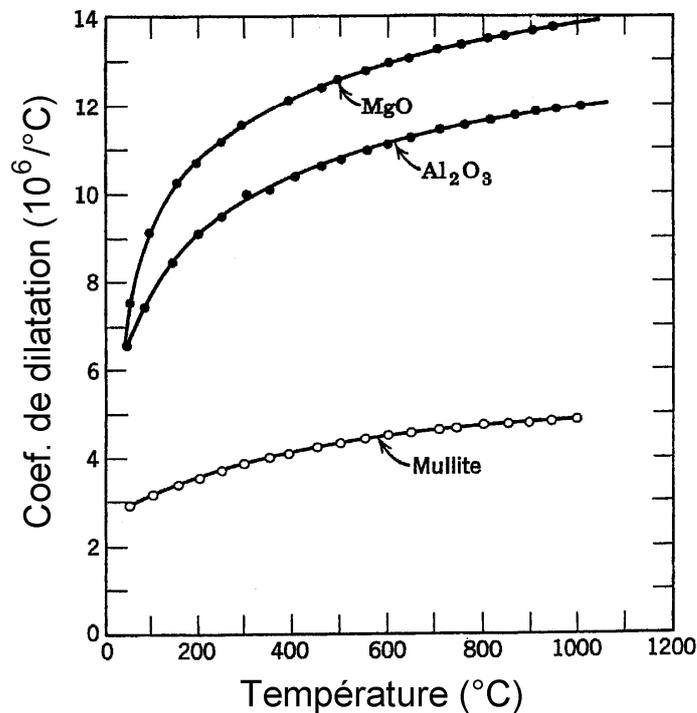


Figure I-7. Coefficients de dilatation linéaire thermique de quelques oxydes Céramiques¹⁷.

Le volume spécifique de la plupart des cristaux augmente avec la température. Cette variation de volume, due à des vibrations du réseau est en corrélation étroite avec l'augmentation du contenu énergétique. Par conséquent, les changements du coefficient de dilatation thermique avec la température, ont lieu parallèlement aux variations de la chaleur spécifique c_p

Dans le cas d'un cristal cubique, les coefficients de dilatation suivant des axes cristallographiques différents sont égaux et les variations dimensionnelles avec la température sont symétriques. Pour les matériaux isotropes, le coefficient de dilatation volumique moyen dans un intervalle de température limité, est en corrélation avec la dilatation linéaire, et l'on obtient:

$$1 + \alpha_v \Delta T = 1 + 3\alpha_L \Delta T + 3(\alpha_L \Delta T)^2 + (\alpha_L \Delta T)^3 \quad (\text{équation I-28}).$$

Il vient alors que:

$$\alpha_V = 3\alpha_L + 3\alpha_L^2 \Delta T + \alpha_L^3 \Delta T^2 \quad (\text{équation I-29}).$$

Puisque α_L est généralement petit, par approximation au premier terme du développement, on a:

$$\alpha_V = 3\alpha_L \quad (\text{équation I-30}).$$

Pour les cristaux anisotropes, la dilatation thermique change suivant les différents axes cristallographiques comme indiqué dans le tableau I-6¹⁷. A haute température, l'anisotropie tend à diminuer et le rapport des coefficients de dilatation selon des axes différents se rapproche de l'unité.

A ces différents types d'évolution sont associées des modifications de structure cristalline, qui se traduisent de façon plus ou moins conséquente sur la dilatabilité ou plus simplement sur les dimensions macroscopiques des échantillons soumis à l'essai¹⁷.

Cristal	Normale à l'axe c	Parallèle à l'axe c
Al ₂ O ₃	8,3	9,0
Al ₂ TiO ₅	-2,6	11,5
3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	4,5	5,7
TiO ₂	6,8	8,3
ZrSiO ₄	3,7	6,2
CaCO ₃	-6	25
SiO ₂ (quartz)	14	9
NaAlSi ₃ O ₈ (albite)	4	13
C (graphite)	1	27

Tableau I-6. Coefficients de dilatation thermique pour quelques cristaux anisotropes.

$(\alpha_L \cdot 10^6 / ^\circ\text{C})^{17}$.

I-4.4-c). Dilatation des matériaux hétérogènes

Un matériau céramique fritté est constitué de grains cristallins et de phases amorphes dont les formes et l'orientation sont à priori aléatoires. Par ailleurs les coefficients de dilatation de chacune de ces phases peuvent être anisotropes. Il en résulte, lors du refroidissement du matériau chauffé, des contraintes locales pouvant provoquer des microfissurations. Lorsque les phases constituent des domaines de petite taille, les liaisons intergranulaires sont suffisamment fortes pour ne laisser subsister que des micro contraintes localisées.

Le coefficient de dilatation résultant d'une distribution de phases issues frittage a pu être évalué. En analysant le déplacement de chaque grain, lié à d'autres par des joints de grains subissant des contraintes supposées purement hydrostatiques, on obtient le coefficient de dilatation volumique selon l'équation I-31 suivante:

$$\alpha_{(\text{résultant})} = (\alpha_1 K_1 F_1 / \rho_1 + \alpha_2 K_2 F_2 / \rho_2 + \dots) / (K_1 F_1 / \rho_1 + K_2 F_2 / \rho_2 + \dots) \quad (\text{équation I-31}).$$

Dans cette équation, α_i , K_i , F_i , et ρ_i , sont respectivement le coefficient de dilatation, le module d'élasticité, la fraction massique et la densité de la phase i . Cette relation a pu être vérifiée dans de nombreux cas, comme le montre la figure I-8 relative à des composites métal-céramiques¹⁷.

Les considérations précédentes montrent donc que chaque fois qu'un matériau est susceptible, au cours de son histoire, d'être soumis à un traitement thermique, l'étude de son comportement dimensionnel peut apporter de multiples et précieux renseignements. Certes, pas plus qu'une quelconque méthode physique prise isolément, la dilatométrie ne résout à elle seule l'ensemble des problèmes relatifs au traitement thermique des matériaux. Toutefois, cette méthode simple, qui ne nécessite d'employer que des échantillons aisément façonnables, présente d'énormes intérêts car elle permet de mettre en évidence et de caractériser des phénomènes ou des processus extrêmement diversifiés et non spécifiques.

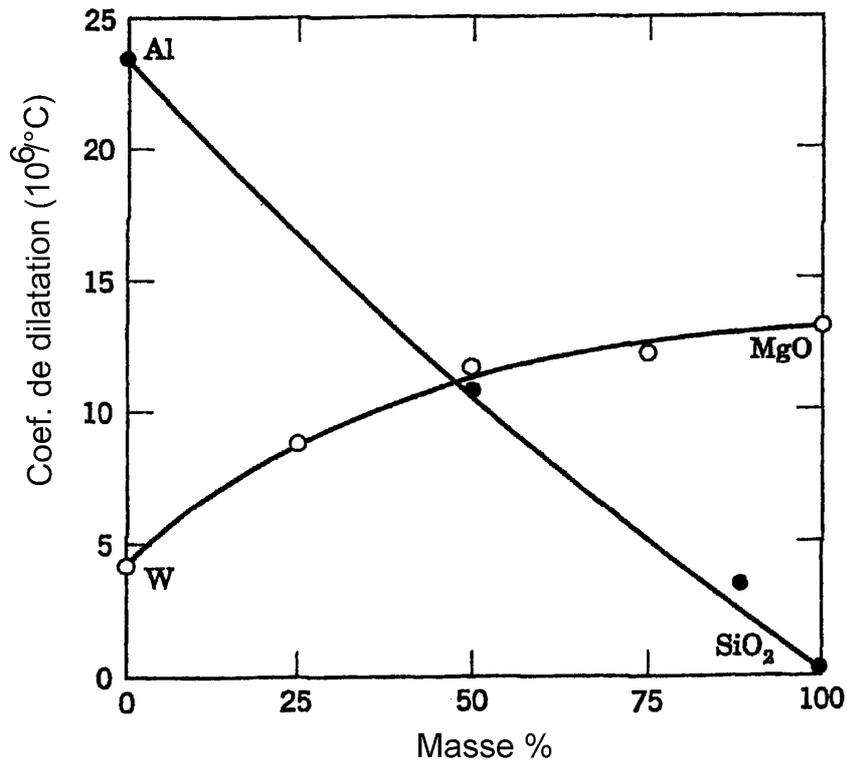


Figure I-8. Coefficients de dilatation thermique pour des poudre de verre à base d'oxydes: les traits pleins sont obtenus à partir de l'équation I-31¹⁷.

Toute courbe dilatométrique traduit donc par essence des variations dimensionnelles se produisant, soit en condition non isotherme, soit en condition isotherme. En fait, pour un matériau donné, l'allure de ces variations peut être influencée, non seulement par la température, mais aussi par la présence de défauts physiques (lacunes, dislocations) ainsi que par la quantité et la nature des atomes de soluté ajoutés volontairement ou non au solvant de base; en outre, et c'est là un des intérêts essentiel de la dilatométrie, tout changement de structure cristalline induit des variations de volume spécifique des atomes constituant les mailles élémentaires, donc des variations dimensionnelles.

I-4.4-d) Dilatométrie et mécanisme réactionnel

Conformément aux travaux de Bannister, l'équation qui régit le stade initial du frittage selon la technique dite de vitesse constante de chauffe¹⁸, est de la forme:

$$d(\Delta L/L_0)/dt = k/(\Delta L/L_0)^n \quad (\text{équation I-32}).$$

$\Delta L/L_0$ est le retrait linéaire; L_0 et L sont les longueurs initiales et finale de l'échantillon; t est le temps tandis que n est une constante relative au mécanisme qui est prépondérant lors du frittage; en outre, on a:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (\text{équation I-33}).$$

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

Pour un frittage gouverné par le mécanisme du flux visqueux, le facteur k est de la forme¹⁹:

$$k = 3\gamma/8r\eta \quad (\text{équation I-34}),$$

avec $n=0$.

Dans le cas de particules sphériques^{19,20}, lorsque le frittage survient par un mécanisme de diffusion volumique, alors $n=1$ et k est donné par:

$$k = 1,95\gamma\Omega D_v / zr^3 T \quad (\text{équation I-35}).$$

Lorsqu'il s'agit d'un frittage par diffusion de joints de grains, on a $n=2,1$ et k est de la forme: $k = 0,48\gamma\Omega D_b / zr^4 T$ (équation I-36).

Dans toutes ces équations:

η est la viscosité,

γ l'énergie superficielle,

Ω le volume d'une particule transportée par un ion ou un atome en tant que facteur de diffusion limitant,

D_v et D_b sont les coefficients de diffusion,

z la constante de Boltzmann,

r le diamètre de la particule,

T la température absolue.

La vitesse constante de chauffe se définit par:

$$\beta = dT/dt \quad (\text{équation I-37}).$$

En remplaçant les équation I-33 et I-37 dans l'équation I-32, on obtient:

$$(\Delta L/L_0)^{n+1} = [(n+1)]/\beta \int_{T_0}^T k_0 \exp(-E/RT) dT \quad (\text{équation I-38}).$$

E est l'énergie d'activation et R la constante des gaz. D'ordinaire le retrait en début de chauffe est négligeable et on peut écrire:

$$k_0 \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT = \int_0^T k_0 \exp(-E/RT) dT \quad (\text{équation I-39}).$$

Lorsque $E \gg RT$, l'équation I-39 donne:

$$(\Delta L/L_0)^{n+1} = [k_0 RT^2(n+1)/\beta E]. \exp(-E/RT) \quad (\text{équation I-40}).$$

L'équation précédente peut se mettre sous la forme:

$$(\Delta L/L_0)^{n+1} = \beta^{-1} C^* \quad (\text{équation I-41}).$$

Avec:

$$C^* = \frac{k_0 RT^2(n+1)}{E} \exp(-E/RT) \quad (\text{équation I-42}).$$

Le tracé de $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de $\ln \beta$ caractérise le mécanisme prépondérant du frittage avec une pente¹⁹ égale à $-[1/(n+1)]$. Les valeurs de k_0 et n sont données dans la littérature pour certaines géométries et mécanismes de frittage^{18,20}.

Par ailleurs certains auteurs²¹ préconisent l'usage de la courbe $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de $(1/T)$ pour déterminer l'énergie d'activation; d'autres, plus nombreux, recommandent pour la caractérisation du stade initial du frittage, le tracé de $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de $(1/T)$. On obtient alors une courbe dont la pente vaut $-E/(n+1)R$.

I-4.5. Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une méthode de choix pour l'étude des noyaux atomiques. En particulier elle permet de caractériser leur état de vibration, la densité électronique locale et le moment magnétique effectif. Ce type de données fournit des renseignements précieux sur l'état de valence des atomes correspondants, les liaisons qu'ils forment avec leur voisins et leur position dans le réseau cristallin.

La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe est particulièrement bien adaptée pour l'étude de la nature et de la distribution des minéraux contenant du fer. Elle est utilisée pour caractériser les matières premières argileuses car elle ne présente pas d'interférences avec les autres minéraux non ferrugineux.

I-4.5-a) Principe

L'effet Mössbauer est un phénomène de résonance nucléaire. Il se produit dans le domaine des rayons γ : il y a émission, sans effet de recul du noyau et absorption résonante des rayons γ par les noyaux liés au solide. Les expériences s'effectuent en transmission : le rayonnement de fluorescence d'un matériau source traverse un matériau qui joue le rôle d'absorbant. On mesure le nombre de photons γ transmis en fonction de la longueur d'onde des rayons γ émis (figure I-9). La source est un solide contenant un isotope radioactif par exemple ^{57}Co , l'absorbant est un solide contenant l'isotope stable correspondant (dans ce cas là, ^{57}Fe). En déplaçant l'un des deux solides à une vitesse relative de l'ordre d'un mm/s, un effet Doppler produit un changement d'énergie suffisant pour balayer la région du spectre désirée. Le comptage des impulsions détectées par un compteur à scintillation est effectué par un analyseur à canaux. Les principaux paramètres fournis par la spectroscopie Mössbauer sont le déplacement chimique δ , le couplage quadripolaire Δ , la séparation magnétique hyper fine et la largeur de raie à mi-hauteur σ_H .

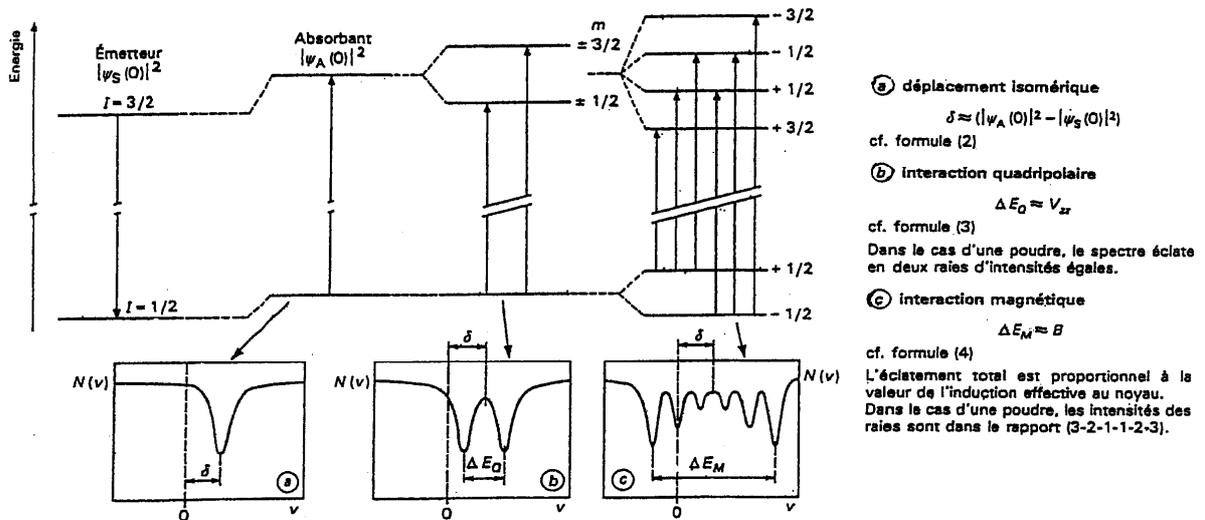


Figure I-9. Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyper fines dans le cas d'une transition entre les états de spins 3/2 et 1/2: effets sur le spectre Mössbauer¹.

I-4.5-b). Le déplacement isomérique.

L'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire, translate les niveaux nucléaires fondamental et excité de quantités ΔE_f et ΔE_e . Il en résulte un changement d'énergie du photon γ tel que :

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = Ze^2 |\psi(0)|^2 (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) / 6\epsilon_0 \quad (\text{équation I-43}).$$

Avec ϵ_0 permittivité électrique du vide,

Ze charge nucléaire,

$\psi(0)$ fonction d'onde électronique du site nucléaire,

$\langle r_e^2 \rangle$ et $\langle r_f^2 \rangle$ rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans l'état excité et dans l'état fondamental (constants pour un atome donné).

Si les environnements électroniques des noyaux émetteur S et absorbeur A sont différents, la raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité:

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = Ze^2 (\langle r_c^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2) / 6\epsilon_0 \quad (\text{équation I-44}).$$

δ est le déplacement isomérique entre le noyau émetteur et le noyau absorbeur.

I-4.5-c). La séparation quadripolaire

L'interaction quadripolaire électrique est due à l'asymétrie de la distribution de charges qui entourent le noyau Mössbauer. Cette asymétrie peut provenir de l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome et l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à l'atome. L'interaction quadripolaire Δ reflète donc la symétrie de l'environnement et la structure locale dans le voisinage de l'atome Mössbauer. Elle donne des informations sur la nature des différents niveaux électroniques de l'atome, sur les populations des différentes orbitales, les phénomènes d'isomérisation, les structures des ligands, les intermédiaires de réaction à vie courte, les propriétés semi-conductrices et les structures de défauts des solides. Les deux paramètres ci dessus mentionnés, sont caractéristiques de l'état d'oxydation et de la nature du site occupé²².

I-4.5-d) Application aux argiles

Dans les minéraux argileux le fer peut se substituer à l'aluminium ou au magnésium en sites octaédriques. Les octaèdres qui sont des environnements privilégiés du fer ont deux sites cristallographiques M1 (trans.) et M2 (cis), qui diffèrent par les positions relatives des groupements OH. Dans les minéraux 1:1, les deux sites sont équivalents et correspondent à un arrangement cis tandis que dans les minéraux 2:1, ils sont bien distincts et peuvent être identifiés par spectrométrie Mössbauer.

I-5. Le frittage des céramiques

I-5.1. Considérations générales

Le cycle d'élaboration d'un produit céramique peut être schématisé d'une des façons

suivantes:

Poudre-mise en forme-traitement thermique (frittage)-finition.

Ce protocole est imposé par les propriétés des céramiques: hautes températures de fusion, ce qui exclut le plus souvent la mise en forme par coulée du produit fondu, grande fragilité et dureté rendent très délicat l'usinage.

Au cours de la cuisson, la pièce se consolide en gardant sa forme; sa porosité peut diminuer jusqu'à s'annuler éventuellement. Afin de conserver une tenue mécanique, l'ensemble de la pièce ne peut atteindre son point de fusion durant le traitement thermique. Le frittage peut donc se définir comme la consolidation, sous l'action de la chaleur, d'un milieu dispersé, sans fusion totale de celui-ci. Cette consolidation est souvent accompagnée d'une augmentation de la densité qui se traduit par un retrait volumique.

Si au cours de cette consolidation une partie de la matière atteint son point de fusion, on invoque un frittage en phase liquide; dans le cas contraire, il s'agit d'un frittage en phase solide. Le frittage en phase liquide fait intervenir le concept de mouillabilité et de flux visqueux, tandis que le frittage en phase solide fait intervenir essentiellement le concept de défauts ponctuels. Dans les deux cas, le frittage peut s'effectuer sous une pression extérieure additionnelle (frittage sous charge, uni axiale ou isostatique). Le plus souvent la composition chimique du produit après frittage est semblable dans son volume à celle de la poudre initiale, le traitement thermique ne servant qu'à la consolidation. Mais dans certains cas, le traitement thermique a un double but: synthèse d'un nouveau composé chimique par réaction solide-solide ou Solide-gaz, densification de ce nouveau composé; on parle alors de frittage réaction²³.

I-5.2. Le frittage des matériaux hétérogènes

Les poudres de départ, composées de matières premières minérales sont des matériaux hétérogènes en ce qui concerne leur composition chimique, la répartition des phases cristallines ainsi que la distribution de taille des grains et des pores.

Une des particularités essentielle du frittage de ces poudres est l'existence de transformations complètes de phases cristallines avec la température. D'autre part la densification s'accompagne de réactions entre phases voisines, ce qui fait apparaître de

nouvelles phases cristallines et / ou liquides. Ces nouvelles phases peuvent être transitoires ou subsister dans le matériau final.

De manière générale, on connaît encore mal les mécanismes d'ensemble du frittage de ces poudres. Toutefois, au delà des mécanismes de frittage proposés dans la littérature pour ce qui concerne les matières de type oxydes²³, il est possible de proposer certains mécanismes susceptibles d'intervenir lors du frittage des matières hétérogènes.

I-5.2-a). Influence des inclusions

La cinétique des joints de grains dépend des mécanismes par lesquels ceux-ci sont freinés. Leur déplacement peut être ralenti par la présence d'inclusions (figure I-10). Des impuretés (atomes ou particules) peuvent introduire des contraintes mécaniques locales lorsqu'elles sont dispersées dans un réseau hôte²⁴.

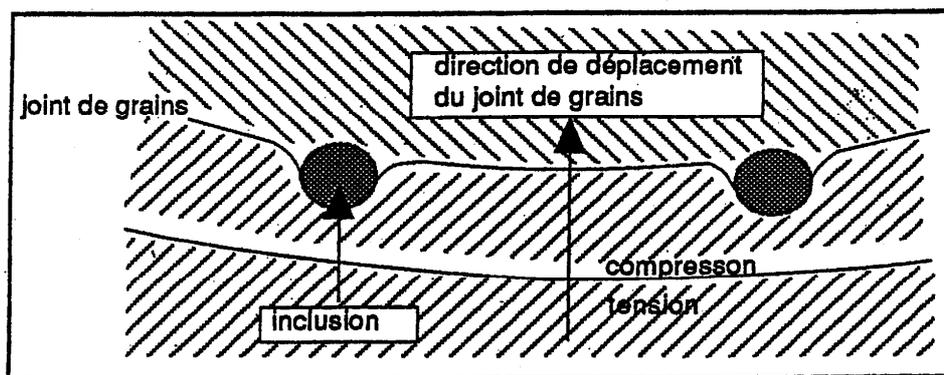


Figure I-10. Déplacement des joints de grains et blocages par des inclusions²⁴.

De façon générale, les impuretés exercent une force de freinage sur le joint de grain qui se déplacent lors de la densification. Si les impuretés peuvent diffuser suffisamment vite pour rester liées aux joints de grains, les conditions sont réunies pour que la force de rétention exercée par les impuretés soit importante. Par contre si la vitesse de déplacement du joint de grain est disproportionnée par rapport à celle des impuretés, le joint de grain tend à les dépasser, ce qui diminue leur capacité de rétention²⁴.

I-5.2-b). Influence des pores

Les pores jouent un rôle similaire à celui des impuretés vis à vis de la migration des joints de grains. C'est pour cette raison que la croissance granulaire se produit généralement durant les derniers stades du frittage au cours desquels il y a moins de pores pour freiner les joints de grains. A la fin du frittage, non seulement les grains grossissent mais les pores commencent à coalescer. Ce dernier processus peut résulter d'un phénomène appelé mûrissement d'Ostwald: les petits pores disparaissent pour s'unir aux pores les plus grands par diffusion. Il peut aussi arriver que plusieurs petits pores de taille se réunissent en raison de la disparition d'un petit grain (figure I-11)^{11,24}.

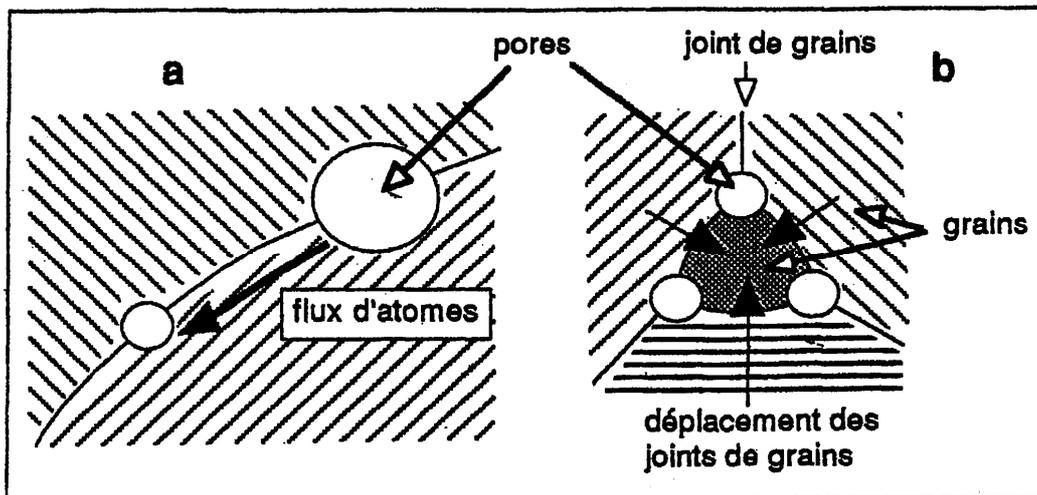


Figure I-11. Croissance des pores par (a) mûrissement d'Ostwald; (b) élimination d'un grain²⁴.

Un pore se déplace par transport de matière diffusant en surface, par le réseau cristallin, ou par transport en phases vapeur. La migration des atomes contrôle la croissance granulaire qui n'est pas affectée par les pores. Dans un diagramme où la taille des grains R est portée en fonction de la taille des pores R_p (figure I-12), la ligne d'égalité de mobilité sépare un domaine où les pores contrôlent la croissance granulaire et un domaine où les pores ne contrôlent pas cette croissance²⁵.

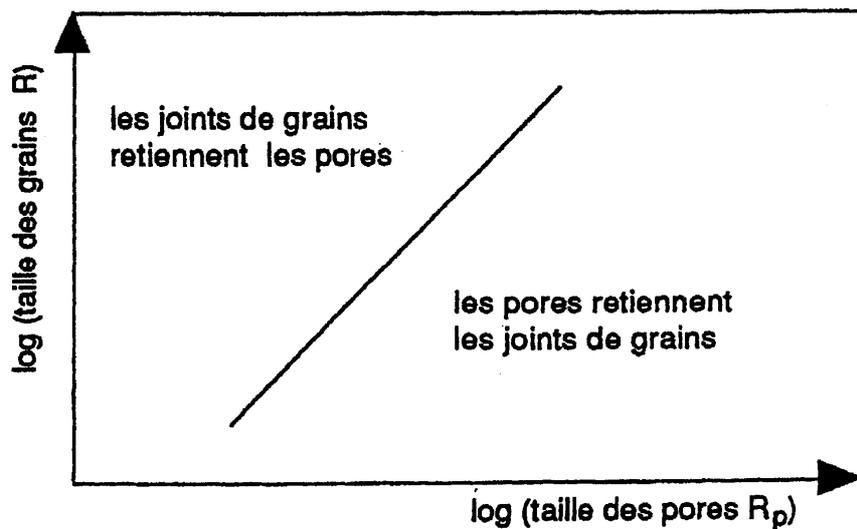


Figure I-12. Séparation des domaines où les pores contrôlent la migration des Joints de grains, et où les joints de grains retiennent les pores²⁴.

La position de cette ligne dépend du mécanisme de déplacement le plus efficace en ce qui concerne les pores.

I-5.2-c). Compétition entre croissance granulaire et densification

Dans la littérature^{24,25} on trouve des lois d'échelle qui consistent à comparer deux échantillons dont les dimensions linéaires diffèrent par un coefficient multiplicatif L . Dans ces conditions toute longueur croît comme L , toute surface comme L^2 et tout volume comme L^3 . L'objectif est de comparer comment le temps t nécessaire à une transformation relative donnée, change en fonction de L suivant le mécanisme de transport opérationnel. Dans certaines approches, seule est retenue la dépendance du temps t pour un changement $\Delta V/V_0$ donné au cours de la densification, ou pour une vitesse de croissance granulaire en fonction de la taille R des grains.

Pour certains mécanismes de transport, les lois d'échelle indiquent que le frittage aussi bien que la croissance des grains diminuent lorsque la taille des grains augmente. Dans d'autres cas, il apparaît aussi qu'une accélération de la densification se produit avec le temps.

I-5.2-d). Recristallisation

Au cours du frittage, la rétention des joints de grains par les pores diminue graduellement en raison de leur disparition progressive. Aussi les joints de grains finissent-ils par se séparer des pores. On est alors dans le régime de croissance anormale avec recristallisation. Dans ce cas, les grains croissent linéairement avec le temps. Deux cas de séparation ou de rattrapage entre les pores et les joints de grains sont à considérer .

Dans le premier cas, les pores ne sont plus capables de retenir les joints de grains qui se déplacent librement; c'est ce qui finit souvent par se produire avec un matériau suffisamment pur.

Dans le second cas, les joints de grains sont déjà séparés des pores. Lorsque leur déplacement se fait plus lentement, les pores les rattrapent et sont freinés par ces derniers. Ceci se produit en particulier lorsque des impuretés en inclusion participent au ralentissement de la croissance anormale²⁵.

I-5.2-e). Hétérogénéités

Outre le manque d'homogénéité dans la composition chimique, plusieurs facteurs participent à l'hétérogénéité des matières.

- Agglomération

L'agglomération d'une poudre traduit une déficience dans sa préparation en vue du frittage au cours duquel, la distribution de taille des pores qui en résulte, conduit à des fluctuations de son énergie. La désagglomération de la poudre est donc une étape importante, et elle peut s'effectuer par diverses techniques de mélanges et de dispersion en milieu liquide.

- Distribution de la taille des grains

Dans un mélange hétérogène de grains de taille variable, la séparation des pores et des joints de grains se fait d'abord avec les grains les plus gros. En conséquence, la distribution des tailles de grains doit être la plus étroite possible. La densité théorique que l'on peut atteindre pour des particules mono dispersés est de 99.3% contre 90.6% pour une distribution de taille de grains dans laquelle le diamètre maximum serait plus du double du diamètre moyen²⁵.

Les effets possibles d'une dispersion de taille mono dispersé ont pu être testés expérimentalement avec des poudres préparées par la méthode sol-gel. Il a été montré que des sphères peuvent s'organiser en "cristaux colloïdaux" à l'intérieur desquels elles sont aussi bien ordonnées que les atomes dans un cristal. En fait un "cristal colloïdal" se densifie très bien. Toutefois, un échantillon de grande taille est en général composé d'un grand nombre de ces cristaux et le processus de densification crée des joints de grains inter-amas pour former des défauts qui sont difficiles à éliminer par la suite.

Lorsque la différence de taille entre deux populations de sphères est trop grande, les petites sphères forment des amas entre les grosses. Elles se densifient les premières en formant de gros pores entre les grosses sphères. De tels mélanges sont défavorables à une bonne densification. Toutefois, le comportement est différent lorsque les deux populations de sphères ont un écart de taille modéré. Lors de la mise en forme de ces poudres, le meilleur tassement est obtenu pour un rapport des rayons de 5/7. En variant la proportion en volume de chaque type de sphères entre 0% et 100%, on obtient un ordonnancement colloïdal mono cristallin pour chaque proportion extrême. Par contre un réseau complètement aléatoire est formé sans joints de grains et sans dislocations pour un mélange de 50%-50% des deux types de sphères. Ce réseau aléatoire est celui qui densifie le mieux²⁵.

- Effet de la forme des pores

La forme des pores est également importante. Elle est déterminée par le nombre de grains entourant un pore ainsi que l'angle diédral ϕ entre deux plans de grains entourant le pore. L'angle diédral est relié à la tension du joint de grain γ_{jg} , ainsi qu'à celle de la surface du pore γ_{sp} , par la relation:

$$\gamma_{jp} = 2\gamma_{sp} \text{Cos}(\phi/2) \quad (\text{équation I-45}).$$

Lorsque ϕ atteint la valeur donnée par cette relation, et que le pore se trouve situé à la jonction de plusieurs grains de sorte que ces faces soient planes, le pore devient stable et la densification s'arrête.

- Composition chimique et additifs

Très souvent, les céramiques comportent plusieurs types d'ions. Chaque ion doit diffuser en proportion avec la stœchiométrie pour réaliser la densification. En conséquence, l'ion le plus lent se déplaçant par le chemin le plus rapide contrôle le processus. Ce

phénomène peut être résumé par un coefficient de diffusion effective D_{eff} donné par:

$$D_{\text{eff}} = D_a D_c / (D_a + D_c) \quad (\text{équation I-46}).$$

Dans cette équation, D_a est le coefficient de diffusion du chemin le plus rapide pour l'anion et D_c celui du cation. Si les anions oxygène par exemple présentent un coefficient de diffusion faible, il est possible d'accélérer ce processus par des additifs de plus faible valence dont la taille est proche de celle des ions dans le matériau, en quantité proche de la limite de solution solide. La formation de lacunes d'oxygène accroît alors leurs mobilité et augmente les coefficients de diffusion tout en maintenant l'électroneutralité du matériau céramique.

I-6. Quelques rappels de la mécanique linéaire élastique de la rupture

La Mécanique de la rupture procède par l'analyse du champ de contrainte-déformation autour d'un défaut pour définir des critères de rupture en déterminant les relations entre les paramètres du matériau et les sollicitations extérieures nécessaires pour amorcer puis propager une fissure. La Mécanique Linéaire Élastique de la Rupture (MLER) s'adresse aux matériaux homogènes, isotropes, à réponse linéaire et élastique jusqu'à la rupture. Un tel matériau a un comportement fragile, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de déformation viscoélastique ou plastique avant la rupture brutale et catastrophique du matériau. C'est le cas pour le verre à vitre, par exemple, réputé pour sa fragilité. Dans ce paragraphe nous exposerons les concepts de base de la Mécanique Linéaire Élastique de la Rupture qui nous serviront pour l'étude expérimentale de nos céramiques frittées.

I-6.1. Les trois modes fondamentaux de rupture

L'application d'une sollicitation mécanique à un matériau peut être analysée en terme de superposition linéaire de l'action des trois modes fondamentaux dits mode I (mode d'ouverture de fissure), mode II (mode de cisaillement) et mode III (mode de déchirement)(Figure I-13). Le mode I est le plus sévère car à même de provoquer une propagation de fissure pour un niveau de contrainte appliqué notablement plus faible que celui associé aux deux autres modes.

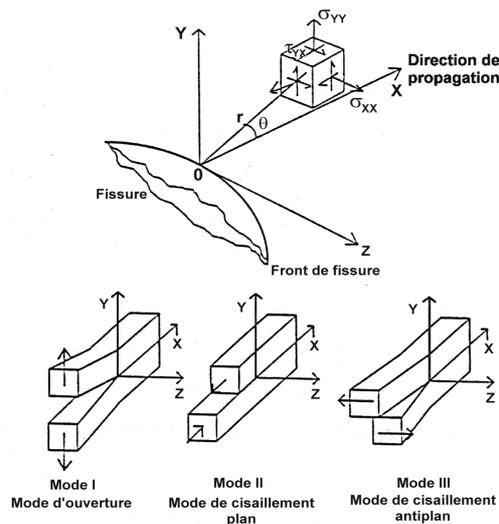


Figure I-13 : Etat de contraintes en front de fissure et illustration des trois modes fondamentaux de propagation d'une fissure.

I-6.2. Taux d'énergie de déchirure G_C et valeur critique du facteur d'intensité de contrainte K_C

En considérant un solide idéal de module d'élasticité E , constitué d'un arrangement parfait d'un réseau cristallin cubique de paramètre de maille b , la contrainte en tension nécessaire pour séparer deux plans atomiques voisins (contrainte à la rupture) est donnée par :

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E\gamma}{b} \right)^{1/2} \quad (\text{équation I-47})$$

où γ est l'énergie spécifique de surface du matériau ou énergie de surface.

En fait, les valeurs mesurées par l'application de sollicitations mécaniques sont notablement plus faibles. La tenue mécanique médiocre d'un matériau est imputable à la présence de défauts hérités de l'élaboration (pores, inclusions), introduits lors de l'usinage (micro fissures), ou induits en service (micro fissures, impacts, fissures de fatigue). Ceux-ci peuvent, dans des structures fragiles, provoquer des ruptures brutales à de bas niveaux de contraintes. En effet, les bords aigus des défauts jouent un rôle de concentrateurs de contraintes²⁵ et les fissures sont amorcées à partir de ces singularités du matériau. Pour Inglis,

il y a rupture quand la valeur de la contrainte maximale au bord du défaut, exprimée en fonction de la contrainte appliquée et des caractéristiques géométriques du défaut, atteint la résistance ultime du matériau. Cette approche caractérise donc un matériau donné par une valeur de contrainte critique σ_c . De plus, elle admet qu'il y a rupture catastrophique aussitôt que et si seulement cette valeur est atteinte.

I-6.2-a). Propagation d'une fissure à partir d'un défaut

Une condition nécessaire pour l'extension d'une fissure dans un matériau a été proposée par Griffith²⁶, qui a procédé par couplage d'une analyse thermodynamique de la rupture avec l'approche mécanique de Inglis. Plus précisément, la condition classique d'état d'équilibre d'un solide soumis à des forces de surfaces est doublée du postulat que l'énergie libre d'un corps fissuré et les forces qui lui sont appliquées ne doivent pas augmenter pendant l'extension de la fissure. Ainsi, la contrainte critique provoquant l'instabilité d'un défaut de taille a est :

$$\sigma_c = A \left(\frac{E\gamma}{a(1-\nu^2)} \right)^{1/2} \quad (\text{équation I-48})$$

où ν est le coefficient de Poisson, A est une constante fonction de la géométrie du défaut, des dimensions de l'éprouvette et du mode de sollicitation.

Griffith stipule alors que la rupture surviendra pour une valeur de contrainte telle que le taux d'énergie de déformation soit au moins égal à celui nécessaire pour la création de nouvelles surfaces. Donc la fissure se propage lorsque ce taux d'énergie de déchirure, noté G_I en mode I de rupture, atteint une valeur critique G_{Ic} égale à l'énergie de surface du matériau :

$$G_{Ic} = 2\gamma \quad (\text{équation I-49}).$$

Orowan²⁷ a montré par la suite que dans le cas des matériaux fragiles ce critère traduit une condition nécessaire et suffisante de rupture, alors que dans le cas général $G_c \gg 2\gamma$; en effet ce terme inclut tous les mécanismes d'endommagement et de rupture et pas seulement celle de création de surfaces.

Irwin²⁸ ne considère plus une valeur locale de contrainte qui conduirait à la rupture catastrophique mais propose une approche conceptuellement différente, basée sur l'analyse du champ (distribution) de contraintes au voisinage du défaut, dont l'expression générale est :

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{r^{1/2}} f_{ij}(\theta) \quad (\text{équation I-50}).$$

où r et θ sont les coordonnées cylindriques du point considéré par rapport à l'origine située en fond de fissure; $f_{ij}(\theta)$ est un coefficient angulaire.

Le facteur K , appelé facteur d'intensification de contrainte est noté K_I (respectivement K_{II} et K_{III}) pour une rupture en mode I (respectivement en mode II et III). Cette analyse a l'avantage de considérer tout le volume contraint, contrairement au critère local de concentration de contrainte, et surtout elle permet de distinguer entre eux des défauts géométriques homothétiques mais de tailles différentes.

Par la suite, Irwin²⁸ pose une équivalence entre le taux critique d'énergie de déchirure G_{Ic} (qui est une valeur caractéristique du matériau, fonction de la température, de la microstructure, etc) et la valeur critique du facteur d'intensité de contrainte, K_{Ic} :

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} \text{ en contrainte plane} \quad (\text{équations I-51-a et b}).$$

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} (1 - \nu^2) \text{ en déformation plane}$$

Cette valeur critique K_{Ic} est une constante du matériau appelée ténacité du matériau. Notons que les expressions I-51 qui définissent un critère de rupture par une relation entre un paramètre de champ (K) et un paramètre d'énergie (G) prennent en compte les configurations de chargement.

I-6.2-b). Méthodes de mesure de la ténacité

Les méthodes pratiques de mesure de la ténacité pour différentes géométries d'éprouvettes s'inspirent de l'expression générale :

$$K_{Ic} = \sigma_c Y \sqrt{a_c} \quad (\text{équation I-52}).$$

Elles consistent à mesurer la contrainte critique σ_c nécessaire pour provoquer la rupture brutale d'une éprouvette, du fait de la présence d'un défaut critique de taille a_c . Le facteur Y est introduit afin de tenir compte des dimensions finies des éprouvettes d'essai et de la géométrie du chargement.

L'expression du facteur d'intensité de contrainte en mode I de rupture est donnée dans la figure I-14 pour différentes configurations d'essai²⁹.

Dans le cas d'une éprouvette de flexion portant une entaille de longueur a , de section rectangulaire ($B \times W$), on a:

$$K_{Ic} = \frac{3 P_c L \sqrt{a}}{2 B W^2} Y \quad \text{en flexion 3 points}$$

$$K_{Ic} = \frac{3 P_c (L - S) \sqrt{a}}{2 B W^2} Y \quad \text{en flexion 4 points}$$

(équations I-53-a et b),

où L est la distance entre les appuis inférieurs, S celle entre les appuis supérieurs, W et B sont respectivement la hauteur et la largeur de l'échantillon, tandis que P_c est la force appliquée.

Dans le cas d'une éprouvette compacte de traction portant une entaille de longueur a , de largeur W , de hauteur $2H$ et d'épaisseur B , on a:

$$K_{Ic} = \frac{P_c}{B W} Y \sqrt{a} \quad \text{(équation I-54).}$$

	<p>EPROUVETTE DE FLEXION ENTAILLEE</p> $K_I = \frac{3}{2} \frac{PS}{bh^2} a^{1/2} f\left(\frac{a}{h}, \frac{l}{h}\right)$	<p>SENB</p>
	<p>EPROUVETTE DE DOUBLE CANTILEVER</p> $K_I = 3,45 \frac{Pa}{bh^{3/2}} \left[1 + 0,7 \frac{h}{a} \right]$	<p>DC</p>
	<p>EPROUVETTE DE TRACTION ENTAILLEE</p> $K_I = \frac{Pa^{1/2}}{bw} f\left(\frac{a}{h}\right)$	<p>CT</p>
	<p>EPROUVETTE CYLINDRIQUE ENTAILLEE</p> $K_I = \frac{P}{d^{3/2}} \left[1,72 \frac{D}{d} - 1,27 \right]$	<p></p>
	<p>EPROUVETTE DE DOUBLE TORSION</p> $K_I = \frac{PWm}{d^2} \left[\frac{3(1+\nu)}{W} \right]^{1/2}$	<p>DT</p>
	<p>EPROUVETTE DE DOUBLE CANTILEVER EN FORME DE COIN</p> $K_I = \frac{2P}{d} m^{1/2} \quad m = \frac{l}{h} + \frac{3a^2}{h^3}$	<p>TDCB</p>
	<p>EPROUVETTE A MOMENT CONSTANT</p> $K_I = \frac{M^c}{\sqrt{Ib}} \quad M^c = \text{moment}$ <p>$I = \text{moment d'inertie d'un bras}$</p>	<p>CM</p>
	<p>EPROUVETTE DE FLEXION INDENTEE</p> $K_I = 1,12 \sigma \sqrt{\pi a} f\left(\frac{a}{c}\right)$ <p>$a = \text{profondeur du défaut}, 2c = \text{largeur du défaut}$</p>	<p></p>
	<p>EPROUVETTE COMPACTE DE TRACTION</p> $K_I = \frac{P\sqrt{\pi}}{bw^{1/2}} f\left(\frac{a}{w}\right)$	<p>CT</p>

Figure I-14: Différentes géométries d'éprouvettes et systèmes de chargement utilisés pour les mesures du facteur d'intensité de contrainte (J.C. Glandus, 1981).

De nombreuses difficultés expérimentales peuvent entacher la mesure de ténacité (imprécision sur la taille du défaut, finesse du défaut...). La validité des mesures de ténacité exige des dimensions minimales d'éprouvette afin de garantir des conditions de déformation plane. Dans le cas des matériaux métalliques, les protocoles d'essai et le dimensionnement des éprouvettes sont l'objet de spécifications du comité américain pour les essais mécaniques^{30,31}. Les éprouvettes compactes de traction et de flexion entaillées sont particulièrement recommandées. Les dimensions minimales requises sont:

$$a, B, (W - a) \geq 2.5 \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (\text{équation I-55}),$$

où σ_y est la limite élastique du matériau.

I-6.2-c). Méthodes de mesure du taux d'énergie de déchirure

Dans le cas des matériaux à caractère très fragile, la méthode du travail de rupture est certainement la plus pratique (préférable à l'emploi des expressions I-50) pour la détermination du taux d'énergie de rupture, G_c . Elle consiste à mesurer le travail fourni pour créer une surface libre $2S$:

$$G_c = 2\gamma = \frac{1}{S} \int P dh \quad (\text{équation I-56}).$$

La méthode de la complaisance exploite la diminution de la raideur de l'éprouvette en fonction de la longueur de la fissure:

$$G = \frac{P^2}{2B} \frac{dC}{da} \quad \text{à déplacement imposé}$$

$$G = \frac{h^2}{2BC^2} \frac{dC}{da} \quad \text{à chargement imposé} \quad (\text{équation I-57-a et b}),$$

avec $C = h/P$ la complaisance de l'éprouvette.

Bien que les expressions théoriques $C(a)$ soient disponibles dans la littérature pour différents types d'éprouvettes³⁰, il est vivement recommandé d'établir une relation expérimentale $C(a)$ pour chaque matériau^{32,33}.

Dans les faits, le concept de ténacité définit la condition nécessaire et suffisante pour la propagation d'une fissure issue d'un défaut contenu dans un matériau, mais il ne fournit

aucune information sur le processus de rupture: l'histoire du matériau s'arrête à l'instant de l'amorçage de la fissure; les processus d'endommagement ne sont même pas évoqués.

Dans ce paragraphe ont été posés les fondements de la mécanique linéaire élastique de la rupture qui ont conduit à un critère valide de rupture d'un matériau idéal fragile. Cependant les matériaux structuraux doivent survivre à l'étape d'amorçage de la fissure à partir d'un défaut préexistant ; ces concepts doivent donc être approfondis pour prendre en compte les différents mécanismes d'endommagement et de rupture qui caractérisent les matériaux réels.

Bibliographie.

¹CASTELEIN O., Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin: application au frittage rapide, Thèse de Doctorat de l-Université de Limoges, 2000.

²HOLTZAPFFEF T., Les Minéraux argileux: préparation, analyse diffractiométrique et détermination, Société Géologique du Nord, 1985, 12.

³ALLIPRANDI G., Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques-I Eléments de Céramurgie et de Technologie, Editions Septima Paris, 1979, 237-250.

⁴BRINDLEY G.W., BROWN G., Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, Mineralogical Society, 1980, 5 , 411-436.

⁵CAILLERE S., HENIN S., RATUREAU M., Minéralogie des Argiles, Tomes I et II, 2ème édition Masson et Cie, 1982.

⁶NJOPWOUO D., ROQUES G., WANDJI R., Contribution à l'étude de l'action catalytique des argiles sur la polymérisation du styrène: Caractérisation des polystyrènes, Industrie Minérale-Mines et Carrières-Les Techniques, 1987.

⁷YVON J., GARIN P., DELON J. F., CASES J. M., Valorisation des argiles kaolinitiques de Charente dans le caoutchouc naturel, Bull. Minéral., 1982, 105.

⁸NJOPWOUO D., Minéralogie de la fraction fine des matériaux argileux de Misséllélé et de Mussaka (Cameroun) utilisables dans le renforcement du caoutchouc naturel, Ann. Fac. Sci. Chim., 1988, 1(2).

⁹DELON J. F., LIETARD O., CASES J. M., RICHARD M., SAURET G., MAUME J. P., Possibilités d'emploi des kaolins de Charente dans le coulage des papiers et cartons, Bull. Minéral., 1982, 105.

¹⁰DELON J. F., YVON J., VAUQUELIN M., Incorporation des argiles des Charente dans les pâtes de grès cérames, l'Industrie Céramique, 1983, 769.

¹¹VOINOVITCH I. A., DEBRAS GUEDON J., LOUVRIER J., L'analyse des silicates, Hermann Editeur, 1962.

¹²KLUG H. P., and ALEXANDER L. E., X-Ray Diffraction Procedures of Polycrystalline and Amorphous Materials, Editions John Willey and Sons, 1974.

¹³BOUAZIZ R., ROLLET A-P., l'analyse thermique tome 1: les changements de phase, Editions GAUTHIER-VILLARS, 1972.

¹⁴BOUAZIZ R., ROLLET A-P., l'analyse thermique tome 2: l'examen des processus chimiques, Editions GAUTHIER-VILLARS, 1972.

¹⁵PRODANOVIC D., ZIVKOVIC Z. B., RADASAVLJEVIC S., Kinetics of the dehydroxylation and mullitization processes of the halloysite from the Farbani Potok locality-Serbia, Applied Clay Science, 1997, 12.

¹⁶BERNACHE-ASSOLLANT D., Chimie physique du frittage, Editions Hermès, 1993.

¹⁷KINGERY W.D., BOWEN H. K., UHLMANN D. R., Introduction to ceramics, 2nd Edition John Wiley and Sons, 1976.

¹⁸BANNISTER J. M., Shape sensitivity of initial sintering equations, Journal of the American Ceramic Society, 1968, 51(10).

¹⁹NASAR R. S., CERQUEIRA M., LONGO E., VARELA J. A., The effect of ZnO on the sintering and stabilisation of ZrO₂.MgO system, Ceramics International, 1999, 25.

²⁰WOOLFREY J. L., BANNISTER M. J., Nonisothermal techniques of studying initial-stage sintering, Journal of the American ceramic society, 1972, 55(8).

²¹YOUNG S. W., CUTLER B. I., Initial sintering with constant rates of heating, Journal of the American Ceramic Society, 1970, 52(12).

²²CASTELEIN O., ALDON L., OLIVIER-FOUCARDE J., JUMA J. C., BONNET J.P., BLANCHART P., Fe Mössbauer study of iron distribution in kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate, Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22.

²³PIERRE A. C., Les céramiques techniques, Edition Septima, 1994.

²⁴THEVENOT F., Céramiques composites à particules: cas du frittage-réaction, Edition Septima, 1992.

²⁵INGLIS C. E., Trans. Inst. Nav. Arch., 1913, 55, 219.

²⁶GRIFFITH A. A., Phil. Trans. Roy. Soc., 1920, 221A, 163.

²⁷OROWAN E., WELDING J., 1955, 157-s, 34.

²⁸IRVIN G. R., Handbuch der Physik, Editions-Springer Berlin, 1958, 6, 551.

²⁹GLANDUS J. C., Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Limoges, 1981.

³⁰BROWN W.F., SRAWLEY J.E., ASTM STP n° 410, 1966.

³¹BROWN W.F., KAUFMAN J.G., ASTM E399-74, ASTM STP n°632, 221, 1977.

³²BOUAOUADJA N., Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon: Spécialité Science des Matériaux, INSA de Lyon, 1986.

³³GOMINA M., CHERMANT J.L., OSTERSTOCK F., BERNHART G., MACE J., Fracture Mechanics of Ceramics, Editions R.C. Bradley et al.- Plenum Press- N.Y. London, 1986, 7.

Chapitre II:

Les matières premières argileuses utilisées dans la
région de Ouagadougou.

Chapitre II : Les matières premières argileuses utilisées dans la région de Ouagadougou.

Les terres argileuses qui font l'objet de la présente étude proviennent de sites situées dans la région de Ouagadougou, capitale du Burkina Faso, dans un rayon de 100 km. La ville de Ouagadougou est située entre 1° et 2° ouest d'une part et entre 12° et 13° nord d'autre part; Les sites étudiés sont exploités par les populations locales, essentiellement pour la confection de poteries diverses et dans une moindre mesure pour la confection de matériaux de construction (briques, revêtements des toits ou des murs). Les caractéristiques géologiques de ces gisements seront décrites et chaque argile sera étudiée en utilisant plusieurs techniques complémentaires.

II-1. Origine et contexte géologique

II-1.1. Origine des matériaux

La figure II-1 donne l'emplacement des sites d'exploitation. Nous avons effectué un prélèvement d'une cinquantaine de kg de terre argileuse par site, à divers endroits et niveaux de façon à assurer la représentativité de nos échantillons.



Figure II-1. Emplacement des sites de prélèvement des terres argileuses.

Le tableau II-1 est une présentation des sites de prélèvement (annexe).

Référence du prélèvement	Localité	Coordonnées géographiques	Observations
GUI1	Guilloungou	entre 12°30' et 12°45' N entre 1°15' et 1°30' O	blanchâtre sans gravier
KIL1	Kilwin	1°36' et 12°24' N	gris blanchâtre
KOU1	Kounda	1°30' O et 12°10' N	Jaunâtre avec gravier
POA1	Poa	entre 2 et 3° O et 12° et 13° N	Gris blanchâtre

Tableau II-1 : Présentation des sites de prélèvements.

Les sites étudiés sont exploités depuis des décennies. Malgré cette exploitation soutenue, les réserves de la région de Ouagadougou, en matériaux argileux restent très importantes, et peuvent satisfaire une demande sans cesse croissante (annexe).

II-1.2. Esquisses géologiques et description des couches

Le précambrien inférieur ou antébirimien forme l'ossature de la majeure partie du Burkina Faso. Cette ossature apparaît sous forme de vastes noyaux à prédominance granito-migmatitique; sur ces noyaux se moulent les formations épimétamorphiques, rarement mésométamorphiques, des sillons birimiens du précambrien moyen.

Les migmatites et les granites indifférenciés couvrent la région de Ouagadougou; ils donnent une plaine à petits affleurements inégalement répartis de migmatites hétérogènes et de granites calco-alcalin variés¹.

Les sites de prélèvement des échantillons GUI1, KIL1, sont des plaines alluviales où l'on distingue plusieurs horizons. Ces plaines s'étendent sur plusieurs km et la couche argileuse a une épaisseur moyenne de 3m.

Le site de Kounda (KOU1) est une altération in situ où l'on distingue un ensemble d'horizons faiblement altérés.

Le site de prélèvement de l'échantillon POA1 est de loin le plus important. Il s'agit d'une pénéplaine interrompue par quelques éminences granitiques en forme de dos de baleine. Le réseau hydrographique est de type dendritiques et certaines rivières sont, par alluvionnement argilo sableux, en voie de comblement.

On rencontre essentiellement des granitoïdes calco-alcalins à biotite plus ou moins tectonisés et anatectiques, traversés par de petits massifs circonscrits de granodiorite porphyroïde.

La présence de quelques espèces végétales résiduelles de type FICUS GNAPHALOCARPA et MITRAGINA INERMIS, sont les témoins d'un milieu jadis très humide. La situation végétale actuelle indique une savane clairsemée, conséquence sans doute de l'activité anthropique, car pour la céramique potière, on utilise des combustibles du groupe des ligneux.

Le site se localise dans le lit d'un cours d'eau en voie de comblement. Les argiles d'origine alluvionnaire (figure II-2), couvrent une superficie importante dans ce lit et sont exploitées par des potières.



Figure II-2. Dépôt superficiel d'argiles dans les périodes de crue du site POA1. On note un assèchement accompagné de fentes de dessiccation développées en réseau.

L'ouverture d'une carrière d'exploitation (figure II-3) permet d'observer trois horizons, montrant une évolution pédologique nuancées du sommet à la base du profil:

- horizon 1: puissance de 20 cm environ. Ce niveau argileux de couleur gris foncée est probablement enrichi en matière organique;
- horizon 2: puissance de 30 cm environ, couleur gris jaunâtre, riche en résidus de racines de graminées;
- horizon 3: puissance supérieure à 2 m. Ce niveau argileux de couleur gris claire, est tacheté de nodules ou de concrétions de couleur rouge sang. C'est ce niveau qui fournit l'essentiel de la matière première pour la poterie (figure II-4).

Le site POA1 est exploité depuis des décennies par plus de dix mille potières dont la renommée est régionale.



Figure II-3. Carrière d'exploitation de l'argile potière POA1 dans le lit du cours d'eau (bas fond).



Figure II-4. Exploitation souterraine de l'argile potière de l'horizon 3.

Au Burkina Faso, les poteries en terres cuites sont diversement et couramment utilisées par plus de 90% de la population. En milieu urbain, les terres cuites sont utilisées par la quasi totalité des ménages pour la décoration et/ou la conservation de l'eau de boisson. En milieu rural, les terres cuites sont utilisées pour la cuisson et la conservation des aliments, la collecte et la conservation de l'eau de boisson (annexe).

II-2. Caractérisation des matières premières

II-2.1. Étude Diffractométrique des rayons X

II-2.1.-a) Préparation des échantillons et méthodes expérimentales

Lors de chaque prélèvement nous nous sommes assurés de la représentativité des échantillons en prélevant à plusieurs endroits et en réalisant une homogénéisation des prélèvements.

Les échantillons prélevés sont séchés à l'air pendant une semaine; la masse moyenne de chaque prélèvement est de 50 kg. En vue de l'analyse diffractométrique des poudres, une dizaine de grammes de chaque échantillon est ramené par broyage fin à une granulométrie inférieure à 80 μm .

Les diffractogrammes de poudres ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre Brüker D 5000 à monochromateur arrière en graphite, utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ et fonctionnant sous 40 kV, 50 mA. Les diffractogrammes ont été traités par le logiciel Diffracplus D Quant version 2.2

II-2.1-b) Résultats

Les figures II-5 à II-8 donnent les diffractogrammes de poudre des échantillons.

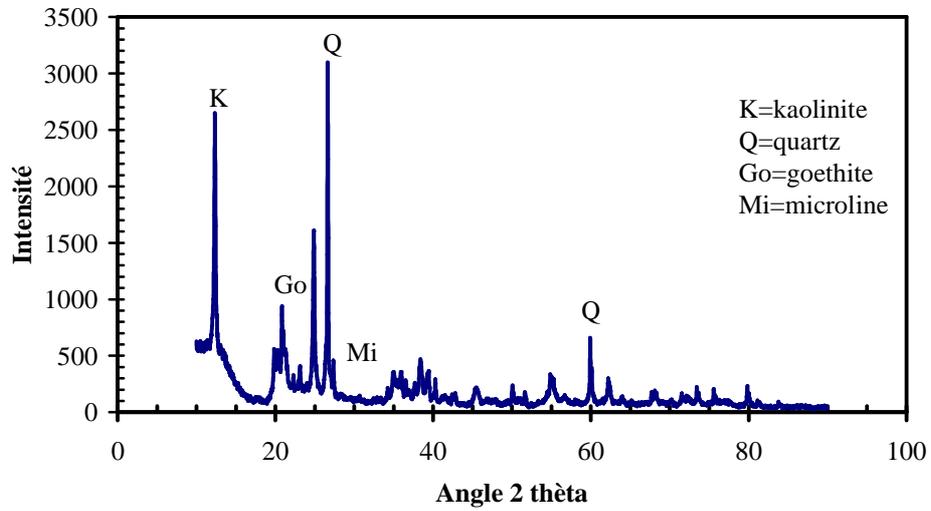


Figure II-5 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon GUI1.

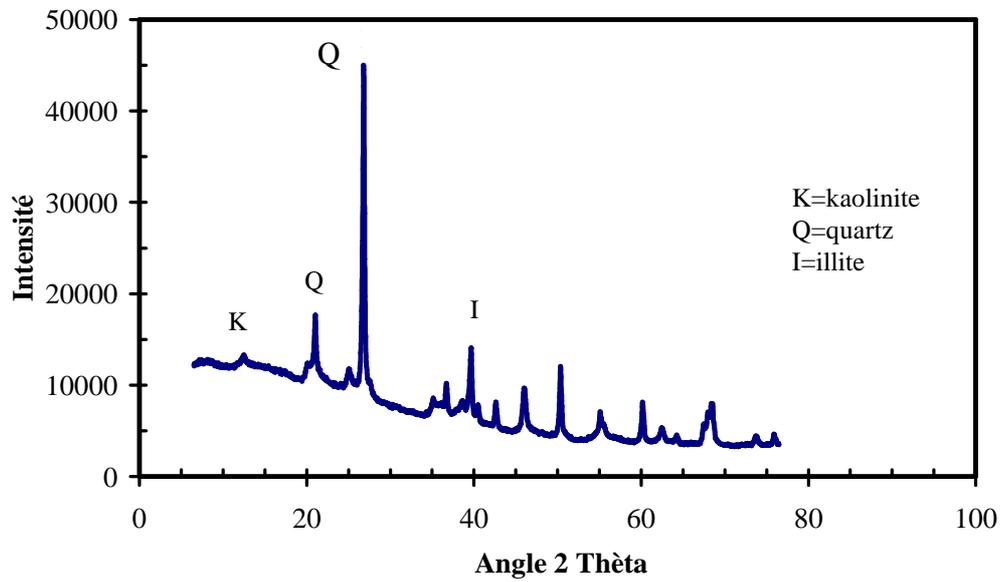


Figure II-6 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon KIL1.

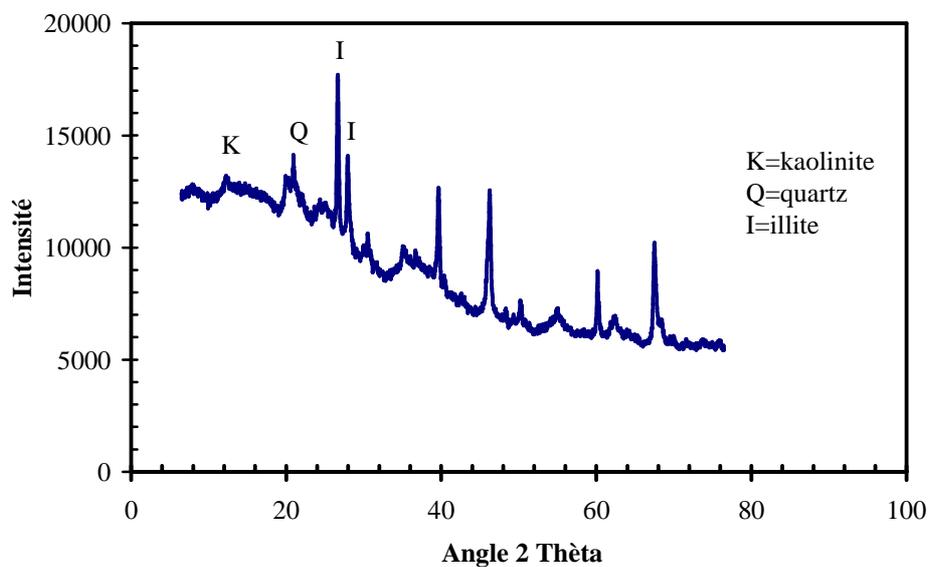


Figure II-7. : Diffractogramme de poudre de l'échantillon KOU1.

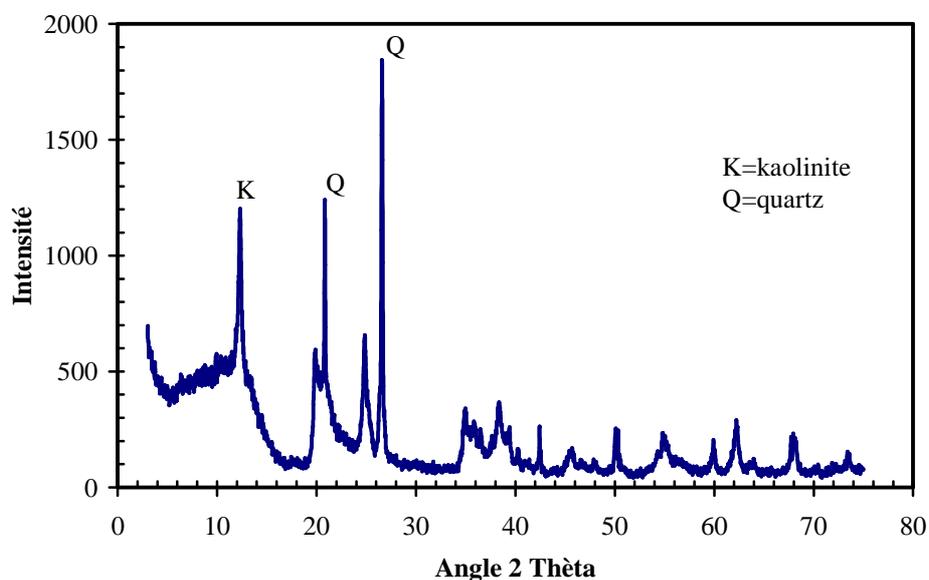


Figure II-8 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon POA1.

Les diffractogrammes indiquent que les matériaux argileux utilisés dans la région de Ouagadougou sont essentiellement kaolinitiques et / ou illitiques (tableau II-2).

Les argiles KIL1 et KOU1 sont illitiques. Comme minéraux associés on a systématiquement le quartz et la kaolinite.

Les argiles GUI1 et POA1 sont kaolinitiques. Parmi les minéraux associés à la kaolinite on a toujours le quartz; l'échantillon GUI1 contient en plus, de la goethite et de la microcline. L'échantillon POA1 ne comporte que de la kaolinite et du quartz. Il s'agit là d'un mélange naturel semblable aux mélanges rencontrés en Céramique traditionnelle et moderne où le quartz est souvent ajouté aux minéraux argileux.

Phases cristallines	Echantillons			
	POA1	KOU1	GUI1	KIL1
quartz	++	++	++	+++
kaolinite	++++	+++	+++	++
illite	-	+	-	+
goethite	-	-	+	-
microcline	-	-	++	-

Tableau II-2. Importance semi-quantitative des phases cristallines dans les matériaux étudiés: + + + +=très majoritaire; + + +=majoritaire; + +=moyenne; +=minoritaire; - = non détectée.

II-2.2. Analyse thermique différentielle

II-2.2-a). Préparation des échantillons

Pour l'ATD, les échantillons ont été ramenés par broyage à une granulométrie inférieure à 100 μ m. La référence est de l'alumine calcinée et la masse d'essai est de 70 mg pour l'échantillon et la référence. Les poudres sont légèrement tassées dans des creusets identiques, en platine. Les mesures ont été faites avec un appareil ATD Linseis en atmosphère d'air.

II-2.2-b). Résultats

Les figures II-9 à II-12 représentent les courbes ATD des échantillons POA1, KOU1, GUI1, et KIL1, chauffés à 1100°C, à la vitesse de 10°C/min.

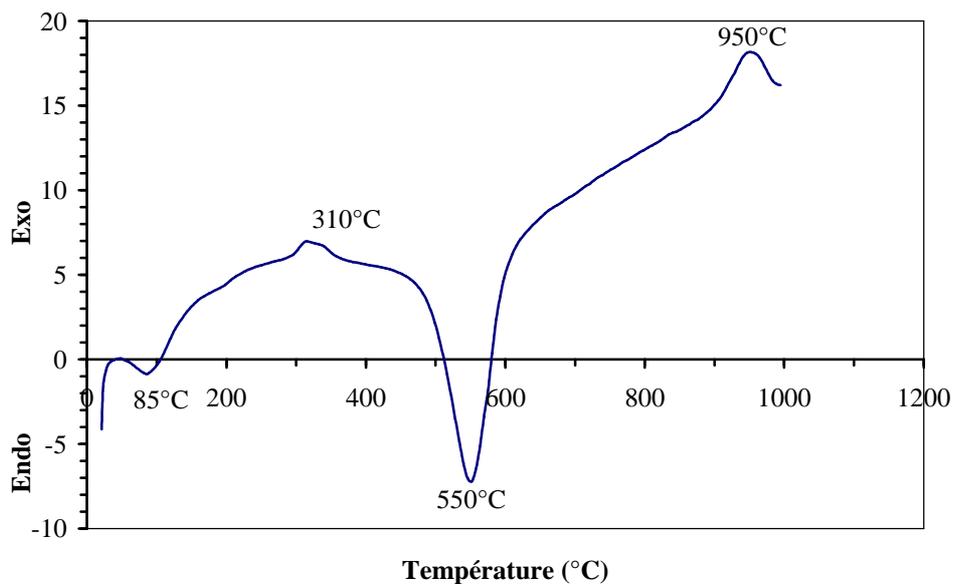


Figure II-9 : Courbe ATD de l'échantillon GUI1.

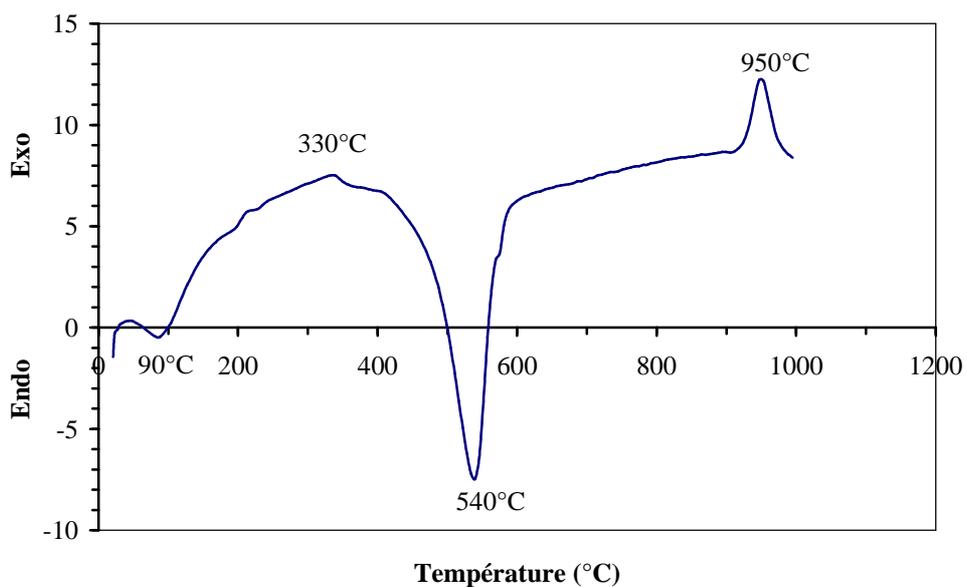


Figure II-10 : Courbe ATD de l'échantillon KIL1.

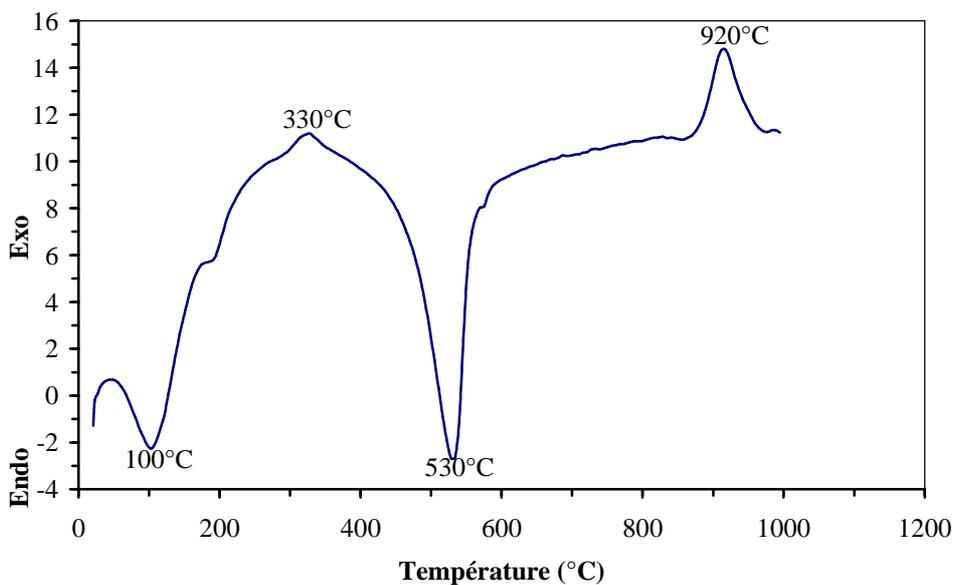


Figure II-11 : Courbe ATD de l'échantillon KOU1.

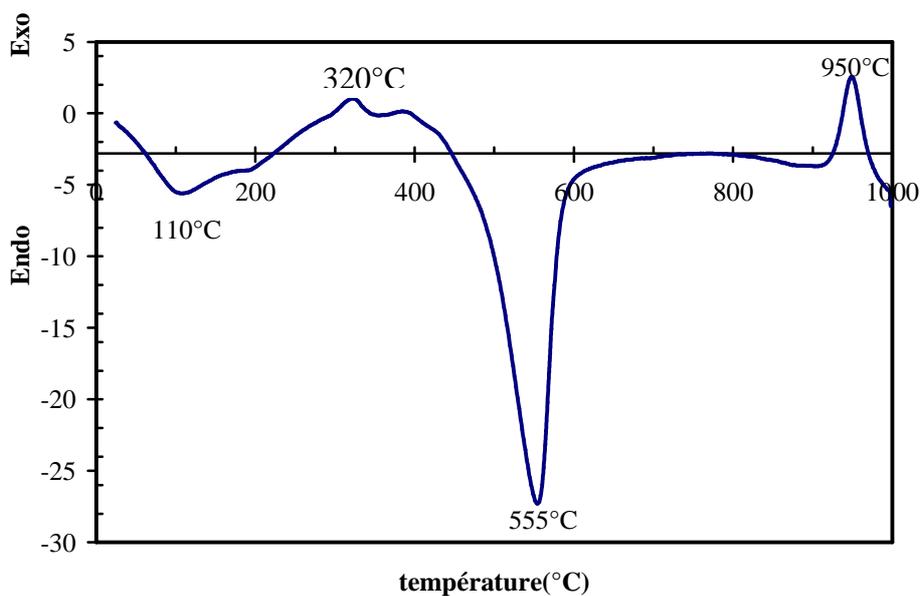


Figure II-12: Courbe ATD de l'échantillon POA1.

La forme des courbes d'ATD ci dessus est typique de celle obtenue avec des matières contenant des minéraux argileux². On y distingue essentiellement deux pics: un pic endothermique entre 400 et 600°C correspondant à la déhydroxylation des minéraux argileux.

Un second pic exothermique entre 900 et 1000°C correspond à la réorganisation structurale des minéraux argileux.

De façon qualitative, on observe que les pics de l'échantillon POA1 sont les plus grands, ce qui suggère que cette argile est riche en minéraux argileux. Par contre, la position et la largeur des pics ne fait pas apparaître de différence notable entre GUI1 et POA1 d'une part (kaolinitiques) et KOU1 et KIL1 d'autre part (illitiques). Ceci est sans doute lié à l'influence notable de la morphologie et de la répartition des phases minérales sur les phénomènes thermiques. En d'autres termes, pour la caractérisation des phases minérales dans les matériaux argileux, l'ATD doit être associée à d'autres techniques d'analyse qui lui sont complémentaires.

II-2.3. Analyse dilatométrique

II-2.3-a). Préparation des échantillons et méthode

Les poudres des argiles, de granulométrie inférieure à 100µm, sont compactées par pression uni axiale dans un moule. On obtient des pastilles de 10,5mm de long sur 5mm de diamètre. Les mesures ont été faites à l'aide d'un dilatomètre à poussoir horizontal ADAMEL DI10, en atmosphère d'air.

II-2.3-b) Résultats

Les figures II-13 à II-16 représentent les dilatomogrammes des échantillons chauffés jusqu'à 1100°C à la vitesse de 10°C/min.

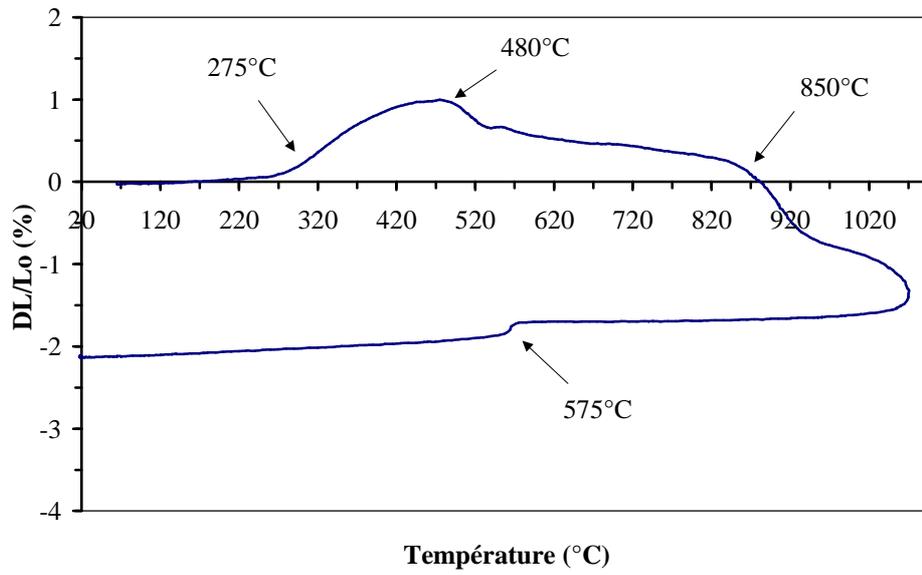


Figure II-13. Dilatogramme de l'échantillon GUI1.

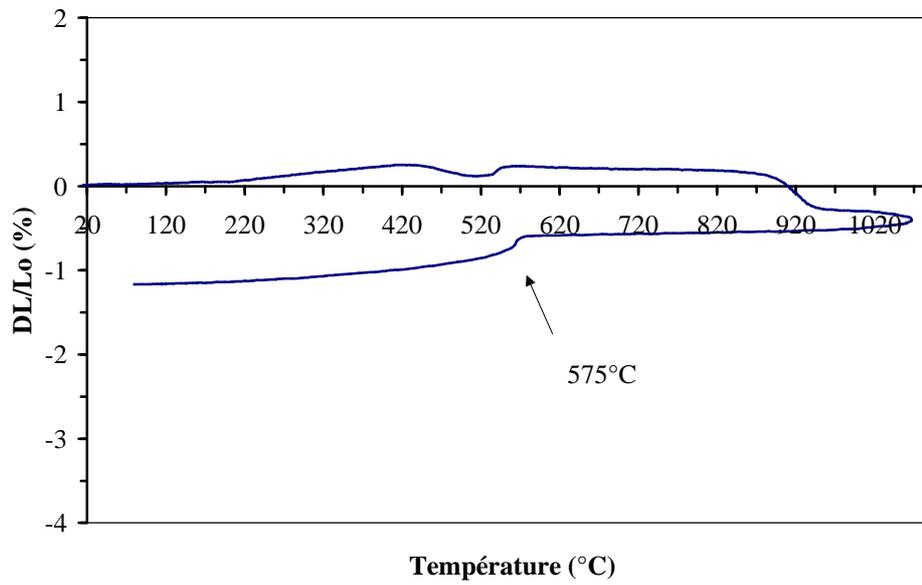


Figure II-14. Dilatogramme de l'échantillon KIL1.

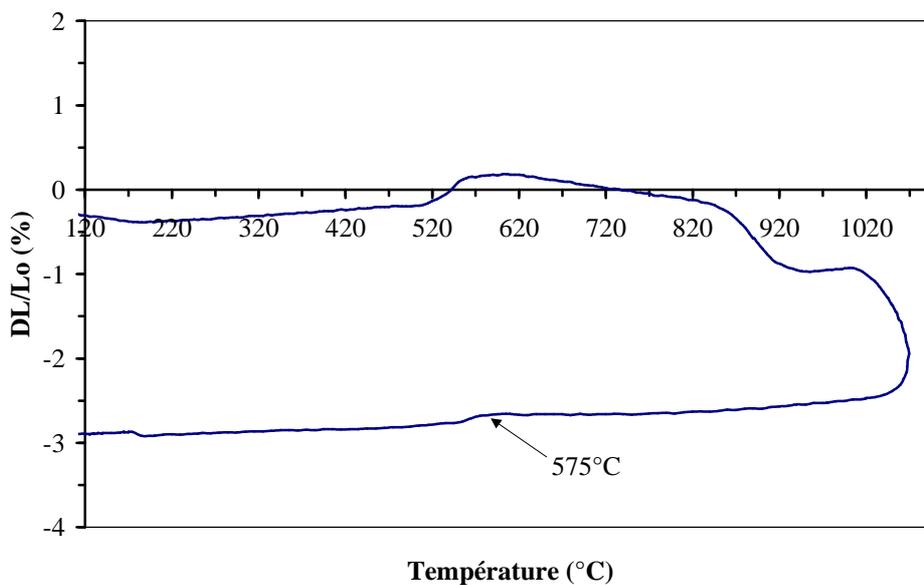


Figure II-15. Dilatogramme de l'échantillon KOU1.

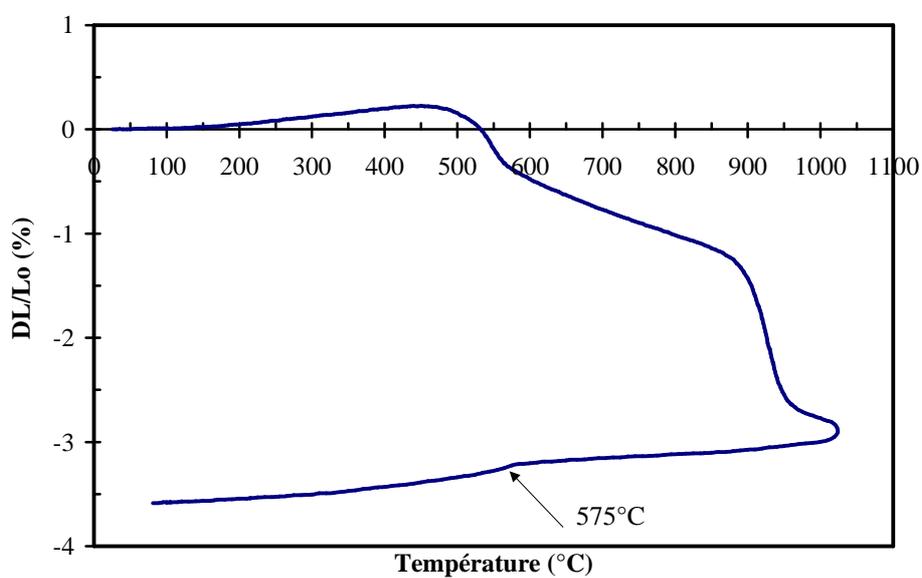


Figure II-16. Dilatogramme de l'échantillon POA1.

La forme des dilatogrammes présentés ci dessus est typique de celle obtenue avec des matières contenant des minéraux argileux³; on observe:

- une légère dilatation jusqu'aux environs de 450°C;

- un premier retrait entre 500 et 850°C. Il correspond à la déshydroxylation des minéraux argileux. Cet effet couplé à un phénomène endothermique, est pratiquement inexistant sur les dilatogrammes des échantillons illitiques KOU1 et KIL1. Pour ces échantillon l'effet quartz lors de l'échauffement semble plus important en raison de la taille plus importante des grains de quartz;

- pour les échantillons illitiques KOU1 et KIL1, après la dilatation thermique initiale jusqu'à 500°C environ, on observe une légère expansion entre 500 et 650°C, vraisemblablement associée à la présence de sable provoquant une anomalie de poussée du quartz. A partir de 650°C, le retrait de la kaolinite a tendance à se manifester, mais il est contrebalancé par un gonflement généralement dû à la présence de matières organiques associées. Ce phénomène persiste jusqu'à 800-850°C, ce qui explique la présence d'un pseudo palier sur les courbes de chauffage de ces deux échantillons;

- un second retrait entre 900 et 1000°C associé à un phénomène exothermique, correspondant à la réorganisation structurale de la méta kaolinite.

- un retrait principal qui débute dès 1000°C et devient très rapide à partir de 1050°C environ.

- au refroidissement, la transformation du quartz résiduel est observée aux environs de 575°C.

On remarque que les retraits liés à la déshydroxylation et à la réorganisation structurale sont beaucoup plus importants pour l'argile POA1. Ceci laisse supposer que cette matière est riche en minéraux argileux, notamment en kaolinite comme le suggère le tableau II-2

II-2.4. Analyse chimique élémentaire

II-2.4-a). Préparation des échantillons et méthode expérimentale

Lors de l'analyse par fluorescence X, l'échantillon doit présenter au faisceau source une face parfaitement plane, dont la composition superficielle est égale à celle de l'échantillon moyen. Pour ce faire, chaque échantillon est confectionné sous forme de pastille de 200 mg contenant 25% de cellulose comme liant. Les spectres des échantillons ne révélant aucune raie caractéristique du cuivre, nous avons ajouté 0,6% de cuivre comme étalon interne à chaque pastille. L'échantillon doit être homogène; ceci est obtenu par broyage intensif et par pastillage à la pression de 10 tonnes/cm²; chaque pastille présente une surface de 1 cm².

Les mesures ont été effectuées au Département de Physique et Chimie nucléaire de l'Institut des radio-isotopes de l'Université Abdou Moumouni de Niamey au Niger. Le système de mesure comprend:

- un détecteur Si (Li) de marque PGT refroidi à l'azote liquide et dont la résolution mesurée est de 170 eV pour la raie 5,9 keV du ⁵⁶Fe;
- un tube de rayons X SIEMENS FK 60-04 avec anode en molybdène;
- un générateur SIEMENS-KRITALLOFLEX 710/710H qui alimente le tube par une tension de 45 kV et un courant de 10 mA.
- un dispositif électronique associé qui permet le dépouillement des spectres de fluorescence X à l'aide d'un programme AXIL⁴.

II-2.4-b). Résultats

Le tableau II-3 donne la composition chimique élémentaire des échantillons. La comparaison des compositions chimiques est faite avec celles d'argiles pures (Kg1 et Kg2) contenant essentiellement une phase kaolinite. Kg1 et Kg2 sont des kaolins de référence extraites dans l'état de Georgie au USA. Kg1 est bien cristallisée tandis que Kg2 a un faible degré de cristallinité.

Echan- tillons	Résultats exprimés en %									
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	Total	PF
GUI1	21,6	5,6	0,2	2,5	58,5	0,3	0,9	0,7	90,3	9,7
KIL1	18,2	2	0,1	1,1	70,5	0,1	0,3	1,1	93,3	6,7
KOU1	22,1	6,6	2	1,4	55,1	2,4	1,4	0,8	91,8	8,2
POA1	28,2	4,5	0,1	0,7	54,3	0,2	0,3	1,4	89,6	10,4
Kg1	39,7	0,2	< 0,1	<0,1	44,2	-	< 0,1	1,4	85,5	13,8
Kg2	38,5	1,1	-	<0,1	43,9	-	< 0,1	2,4	85,9	13,8

Tableau II-3 : Composition chimique élémentaire des échantillons et des argiles de référence Kg1 et Kg2.

A l'exception de KIL1, les échantillons sont relativement riche en Fe₂O₃ (plus de 4%). Les échantillons contiennent tous, plus de 50% de SiO₂ et ont une teneur en Al₂O₃ comprise entre 15 et 30%. Il s'agit de matières silico-alumineuses avec prédominance de SiO₂. Pour l'ensemble des échantillons, la perte au feu est comprise entre 6 et 9% sauf pour l'échantillon POA1 où l'on dénote une perte au feu de 10,4%. Cette valeur relativement élevée de la perte au feu doit être rapprochée du fait que l'échantillon POA1 contient une proportion importante de kaolinite (la perte au feu de la kaolinite est de 14%). Il en est de même en ce qui concerne la teneur élevée en Al₂O₃ (40% pour la kaolinite).

En ce qui concerne l'argile POA1, on peut penser que sa teneur relativement élevée en Al₂O₃, associée à des teneurs limitées en impuretés favorisent un comportement thermique plus proche de celui d'une kaolinite pure, comparativement aux autres argiles.

II-3. Choix d'une matière première modèle

Comme on a pu le voir, les matières premières argileuses de la région de Ouagadougou, diffèrent sensiblement de par leur compositions chimique et minéralogique, et aussi de par leur comportement thermique. Dans cette étude, nous souhaitons choisir une matière première ayant un comportement représentatif lors de son utilisation ultérieure dans une composition céramique. Pour cette raison nous présentons une discussion visant à orienter notre choix.

II-3.1. Compositions minéralogiques

D'après les résultats de la diffraction des rayons X, les phases cristallines majeures contenues dans l'ensemble des échantillons sont les minéraux suivants:

- la kaolinite (K) : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
- le quartz (Q) : SiO_2
- l'illite (I) : $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$
- la goethite (Go): $\text{FeO}(\text{OH})$
- la microcline (Mi): KAlSi_3O_8

En rapprochant les résultats de l'analyse diffractométrique de ceux de l'analyse chimique élémentaire, on peut procéder par calcul à une quantification des phases cristallines détectées dans les échantillons. Le bilan minéralogique quantitatif est obtenu grâce au calculs minéralogiques effectués à partir de la relation suivante:

$$T(a) = \sum M_i P_i(a) \quad (\text{équation II-1}).$$

Dans cette relation, on a:

- $T(a)$ = teneur (oxyde %) en l'élément chimique "a";
- M_i = teneur (%) en minéral "i" dans la matière étudiée et contenant l'élément "i";
- $P_i(a)$ = proportion de l'élément "a" dans le minéral "i" (cette proportion est déduite de la formule idéale attribuée au minéral "i").

Le tableau II-4 donne les compositions minéralogiques des échantillons. On voit de nouveau que l'argile POA1 a une composition minéralogique comparable à celle d'une kaolinite associée à du quartz, sans autre association de minéraux minoritaires. Il est prévisible que cette argile aura un comportement thermique proche de celui d'un mélange "modèle" de kaolinite et de quartz.

Echan- tillon	Kaolinite (%K)	Illite (%I)	Goethite (%Go)	Microline (%Mi)	Quartz (%Q)	Anatase (%A)	Total
POA1	71,3	-	-	-	21,1	-	92,5
KOU1	44,2	12,0	-	-	29,1	-	85,3
GUI1	46,4	-	6,2	17,2	25,4	-	95,3
KIL1	37,4	8,9	-	-	49,1	-	95,4
Kg1	≈ 96	-	-	-	< 1	> 1	≈ 96
Kg2	≈ 97	-	-	-	< 1	> 2	≈ 97

Tableau II-4: Composition minéralogique des échantillons et des argiles de référence Kg1 et Kg2.

II-3.2. Cristallinité de la kaolinite contenue dans POA1

Pour compléter les informations apportées par les analyses chimiques et minéralogiques, nous avons procédé à une étude comparative des cristallinités des argiles Kg2 et de la fraction argileuse de POA1 par DRX: Pour ce faire nous avons mesuré l'élargissement de la raie (001) (figure II-17). Nous avons également comparé les hauteurs respectives des raies (110) et (111) (figure II-18). Les résultats des mesures sont données dans le tableau II-5.

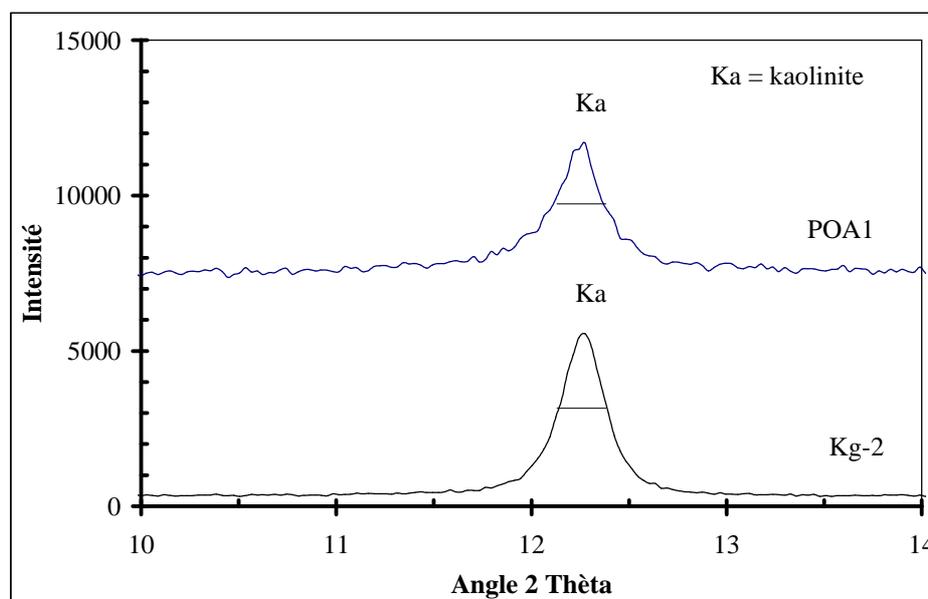


Figure II-17. Largeur à mi-hauteur (en 2θ) de la raie (001) pour Kg2 et la kaolinite contenue dans POA1.

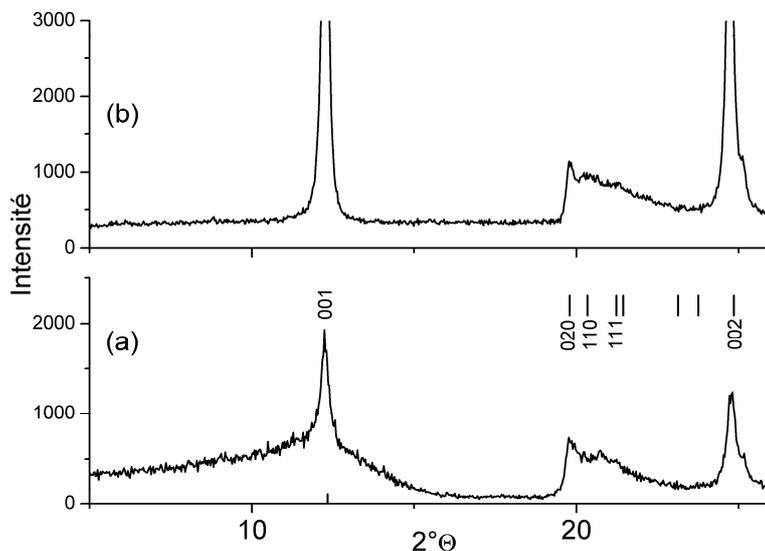


Figure II-18. Hauteurs des raies (110) et (111): (a)=Kg2; (b)=POA1.

Argile	Largeur (2θ) à mi-hauteur de la raie (001)
Kg1	0,17
Kg2	0,24
POA1	0,27

Tableau II-5. Largeur à mi-hauteur de la raie (001) de la kaolinite contenue dans POA1 et des kaolinites de référence Kg1 et Kg2.

Toutefois la faible cristallinité de Kg2 et de la fraction fine de POA1 n'a pas permis la mesure de l'indice H_i de Hinckley, comme indiqué par l'équation I-10 du chapitre I. Néanmoins on constate au tableau II-5 que la largeur à mi-hauteur de la raie (001) de POA1 est significativement plus large que dans le cas d'une kaolinite de cristallinité élevée (comme dans le cas de Kg1).

Il ressort de cette étude que les argiles Kg2 et la fraction fine de POA1 ont des cristallinités semblables. On peut donc conclure que la kaolinite contenue dans POA1 peut

être classée dans la catégorie des kaolinites peu ordonnées sans être extrêmement désordonnée.

II-3.3. Spectrométrie Mössbauer de la matière POA1

Comme indiqué au II-3 de ce chapitre, le fer constitue l'essentiel des impuretés contenues dans la matière première POA1. Le comportement d'une matière argileuse lors du frittage est influencé non seulement par les minéraux majoritaires mais aussi par les impuretés dont le fer; ce dernier modifie aussi la réorganisation structurale de la matière première ainsi que la structure du matériau fritté. Pour certains produits tels que la porcelaine blanche, 1% de fer suffit à colorer le produit fini, le rendant ainsi peu compétitif. La coloration due au fer dépend de la valence de cet élément et aussi de son environnement structural. On peut en faire une caractérisation par spectrométrie Mössbauer pour non seulement déterminer la valence du fer structural, mais aussi pour déterminer l'influence de son environnement structural immédiat.

Dans la kaolinite, l'aluminium est souvent substitué partiellement par du fer structural. On a pu, par spectrométrie Mössbauer, confirmer⁶ la présence de Fe^{3+} en coordinence 6. Simultanément on peut aussi observer la présence de Fe^{2+} en site tri octaédrique^{7,8,9} et celle de Fe^{3+} en coordinence 4. Quelques valeurs de référence de paramètres Mössbauer sont indiquées dans le tableau II-6.

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)
Fe^{III} octaédrique	0,37	0,58	0,40
Fe^{II} octaédrique	1,00	2,39	0,30

Tableau II-6. Paramètres Mössbauer du fer en substitution de l'aluminium en site octaédrique dans la kaolinite⁵.

II-3.3-a). Préparation des échantillons et méthodes

Les spectres Mössbauer du ^{57}Fe ont été obtenus à température ambiante à l'aide d'un montage standard à Spectromètre EG&G équipé d'une source ^{57}Co (Rh). La vitesse de déplacement a été calibrée par référence au sextuplet enregistré à partir d'une feuille de $\text{Fe}\alpha$ pur. Les valeurs de déplacement sont référencées par rapport au centre du spectre, pour une valeur nulle d'accélération. Le matériau absorbant a été préparé avec approximativement 1,5g d'argile broyée, inséré dans un support entouré de plomb. Etant donné la quantité de fer dans la matière POA1 (4,5%), le temps d'acquisition a été de 12h afin de maximiser le rapport signal/bruit. Les mesures ont été faites au Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques de l'Université de Montpellier.

Le spectre expérimental a été simulé sous la forme de Lorentziennes utilisant la méthode des moindres carrés selon le programme ISO¹⁰. Les résultats peuvent être simulés sous la forme de sous-spectres caractéristiques de chaque type de fer présent. On observe typiquement des doublets pour Fe^{2+} et Fe^{3+} mesurés dans la structure d'un matériau, et des sextuplets pour le fer ayant des caractéristiques ferromagnétiques. Les résultats sont quantifiés par:

- la valeur de déplacement du centre du sous-spectre par rapport au centre du diagramme (le déplacement isomérique);
- la valeur d'écartement du sous-spectre (l'écartement quadripolaire);
- la surface relative de chaque sous-spectre qui est proportionnelle à la quantité d'atomes présents.

II-3.3-b) Résultats

Pour la matière POA1, le spectre Mössbauer expérimental est donné en figure II-19. La simulation donne deux doublets caractéristiques bien distincts: l'un très large et l'autre nettement plus petit. Le doublet de plus grande surface ($\delta=0,37\text{mm/s}$; $\Delta=0,59\text{mm/s}$), correspond à du fer Fe^{III} en site octaédrique. Il représente 95,5% du fer total contenu dans la matière POA1. Le second doublet, de petite surface ($\delta=1,17\text{mm/s}$; $\Delta=2,2\text{mm/s}$), correspond à du fer Fe^{II} , aussi en site octaédrique. Il représente 5,5% du fer contenu dans POA1. Au

total, l'argile POA1 ne contient que du fer structural en site octaédrique en absence de tout fer magnétique détectable qui serait attribuable à des oxydes ou oxyhydroxydes; du reste l'analyse par DRX faite au II-2 indique bien que l'argile POA1 ne contient que de la kaolinite et du quartz, en absence de tout minéraux de fer.

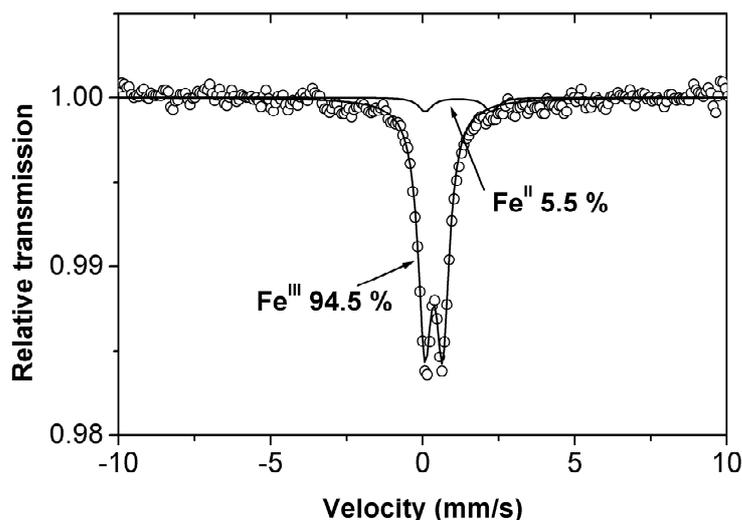


Figure II-19: Spectres Mössbauer expérimentaux (°) et calculés (-) de l'argile POA1 à la température ambiante de 25°C.

II-4. Conclusion

Les propriétés d'une terre argileuse sont nécessairement fonction de sa composition chimique et minéralogique. L'analyse chimique et minéralogique d'une matière première permet d'expliquer ou même de prévoir d'importantes propriétés potentielles comme la couleur du tesson, son pouvoir réfractaire, la tendance à voir se former un cœur noir au cours de la cuisson ou encore la propension que peut avoir le tesson à devenir vacuolaire avec le gonflement. L'échantillon POA 1 qui contient 71% de kaolinite et 21% de quartz, est un mélange naturel dont la composition chimique est pratiquement identique à celle des mélanges réalisés pour la confection des produits en terre cuite¹¹. C'est sans doute ce qui explique l'intérêt porté à ce site par les potières de la région depuis plusieurs décennies. De par sa teneur en Al₂O₃ (28%) l'échantillon POA1 est le plus réfractaire des 4 et sa composition chimique est similaire à celle de certaines argiles utilisées dans l'industrie céramique

Française (Groupes DAMREC, AGS, CERATERA). L'analyse par spectrométrie Mössbauer à montré que la quasi totalité du fer contenu dans l'argile POA1 est structural et en site octaédrique.

Compte tenu de ces résultats, il apparaît que le matériau POA1 présente un intérêt certain en vue de certaines applications. Pour la suite de la présente étude, nous avons choisi ce matériau. En outre, prenant en compte la similitude des cristallinités de Kg2 et de la kaolinite contenue dans POA1, nous réaliserons des mélanges synthétiques de minéraux de composition comparable à celle de POA1. Les pâtes céramiques à base de ces mélanges serviront de mélanges modèles pour comprendre le comportement de notre matière première naturelle.

Bibliographie

¹KALOGA B., Le manteau kaolinitique des plaines du centre-sud de la Haute Volta (Burkina Faso). Dynamique de relation avec le manteau smectitique,. Edition de l'ORSTOM Paris, 1987.

²BOUAZIZ R., ROLLET A-P., l'analyse thermique tome 1: les changements de phase, Editions GAUTHIER-VILLARS, 1972.

³BERNACHE-ASSOLLANT D., Chimie physique du frittage, Editions Hermès, 1993.

⁴BEN-MOHAMED A., FRANJI J. P., FONTAN J., DRUILLET A., FOULANI P., Analyses multi élémentaires semi quantitatives par fluorescence X des aérosols sols et principaux aliments du Niger, Anales de l'Université de Niamey, 1991.

⁵CASTELEIN O., Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin: application au frittage rapide, Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 2000.

⁶MALDEN P. J., MEADS R. E., Substitution by iron in kaolinite, Nature, 1967, 215, 844-846.

⁷JEFFERSON D.A., TRICHER M. J., WINTERBOTTOM A. P., Electron microscopy and Mössbauer spectroscopic studies of iron-stained kaolinite minerals, Clays and Clay Minerals, 1975, 23, 355-360.

⁸CUTTLER A.H., The behavior of a synthetic ⁵⁷Fe doped kaolin, Mössbauer and electron paramagnetic resonance studies, 1980, 15, 429-444.

⁹PETIT S., DECARREAU A., Hydrothermal synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites, Clay Miner., 1990, 25, 181-196.

¹⁰CASTELEIN O., ALDON L., OLIVIER-FOUCARDE J., JUMA J. C., BONNET J.P., BLANCHART P., Fe Mössbauer study of iron distribution in kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate, Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22.

¹¹SIGG J., Les produits de terre cuite, Editions Septima Paris, 1995.

Chapitre III:

Comportement thermique de l'argile POA1 entre 25 et
1100°C.

Chapitre III: Comportement thermique de l'argile POA1 entre 25 et 1100°C.

Ce chapitre est consacré aux transformations thermiques et au frittage de l'argile POA1 seule. En raison de sa teneur élevée en kaolinite, POA1 subit deux transformations majeures à savoir la déshydroxylation (500 et 650°C) et la réorganisation structurale (au delà de 900°C). Le matériau final est donc très différent de la matière première de départ. Les techniques utilisées pour l'étude de ces deux transformations importantes sont complémentaires et permettent de détailler les différents aspects des transformations thermiques de l'argile POA1.

III-1. Etude du processus de déshydroxylation de l'argile POA1

Il est désormais établi que le processus de déshydroxylation gouverne l'essentiel de l'évolution thermique des matières kaolinitiques lors du frittage; plusieurs mécanismes sont proposés pour ce processus mais aucune de ces approches ne semble définitive à l'heure actuelle^{1,2}.

III-1.1. Analyses thermiques différentielle et thermo-gravimétrie

L'analyse thermique différentielle donne la différence de température entre un échantillon et un corps de référence, tous deux chauffés ou refroidis selon un programme préétabli. On fait apparaître ainsi l'effet calorifique d'une modification d'ordre physique (changement de phase) ou d'ordre chimique (réaction). L'origine des accidents observés en ATD réside dans la manifestation d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur, ou encore l'intervention dans un domaine étroit de température d'une forte variation de la chaleur spécifique³.

La thermogravimétrie est l'association de la pesée continue de substances participant à une réaction donnée avec une variation linéaire de la température en fonction du temps. Lorsque la température des substances en réaction est maintenue constante, on passe au cas limite de la thermogravimétrie isotherme⁴.

III-1.1 a) Préparation des échantillons et méthodes

Conformément aux travaux de Rollet et Bouaziz⁵ des précautions spécifiques ont été prises lors des mesures par analyses thermodifférentielle et thermogravimétrie:

- le corps de référence, constitué d'alumine calcinée, a été utilisé pour diluer l'échantillon;
- l'échantillon dilué et le corps de référence ont la même masse d'essai de 70 mg ;
- les poudres à analyser sont légèrement tassées dans les creusets en platine.

Dans ces conditions, la surface S du pic endothermique de déshydroxylation est proportionnelle à la masse m de kaolinite réagissante⁵, comme indiqué par la formule (I-13). De même, il est établi que la perte de masse dans l'intervalle de température correspondant à la déshydroxylation est proportionnelle à la quantité de kaolinite réagissante⁶. Selon la théorie de Kissinger⁵ décrite en I-4.2, la formule I-25 relative à la détermination de l'énergie d'activation est applicable.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des mélanges contenant au moins 25% d'alumine calcinée comme diluant et des proportions variables de kaolinite de référence Kg2. Dans un second temps, un mélange contenant 25% d'alumine calcinée et 75% du matériau POA1 a été examiné par ATD/ATG à des vitesses de chauffe de 2, 4, 10 et 20°C/min.

Les analyses thermodifférentielles et thermogravimétrie ont été réalisées à l'aide d'un équipement RIGAKU avec ATD et ATG couplées et simultanées sous atmosphère d'air.

L'un des avantages du couplage de l'ATD/ATG est la simultanéité des mesures sur le même échantillon, avec un contrôle effectif du temps et de la température.

III-1.1.b) Résultats

- Détermination semi-quantitative par ATD/ATG de la kaolinite contenue dans POA1.

Les poudres d'argile ont été diluées avec 25% d'alumine calcinée utilisée comme corps de référence.

La figure III-1 donne les thermogrammes ATD-ATG ainsi que la courbe de thermogravimétrie différentielle (T.G.D.), d'un mélange contenant 50% de Kg2, chauffé à la vitesse de 10°C/min entre 20 et 1000°C.

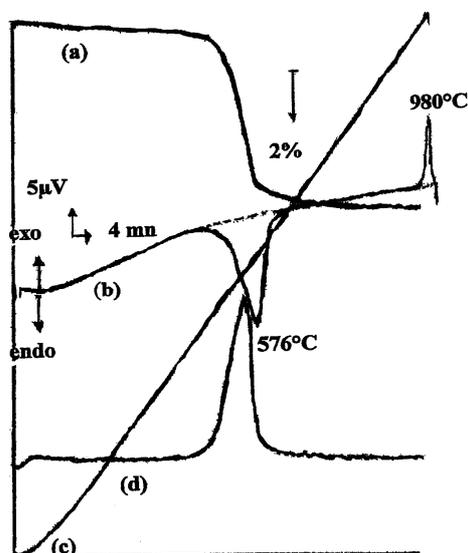


Figure III-1 : Thermogrammes ATG (a), ATD (b) et TDG (d) d'un mélange contenant 50% de kaolinite Kg2 chauffé à la vitesse de 10°C/min. La courbe (c) indique la température en °C (4mn \cong 40°C).

On peut déduire de cette figure, la surface S du pic ainsi que la perte de masse P correspondants au phénomène de déshydroxylation. Les mélanges contenant des proportions variables de kaolinite de référence Kg2 ont ainsi été analysés. Les résultats des mesures sont reportés dans le tableau III-1.

Ces données permettent de tracer les courbes de calibration représentées dans les figures III-2 et III-3: la figure III-2 illustre la corrélation entre la surface S du pic de déshydroxylation et le pourcentage de kaolinite Kg2. La figure III-3 présente le pourcentage en perte de masse P en fonction du pourcentage de Kg2. Les teneurs de l'argile POA1 en kaolinite, déduites des courbes des figures III-2 et III-3 sont respectivement de 69 et 70%.

Kg2 (%)	Surface du pic endothermique ($\mu\text{V} \cdot \text{min}$)	Perte de masse (%)
75	183	9,1
60	130	7,6
36	86	4,2
25	62	2,9
10	18	1,1

Tableau III-1: Paramètres de calibration du processus de déshydroxylation obtenus sur le kaolin Kg2.

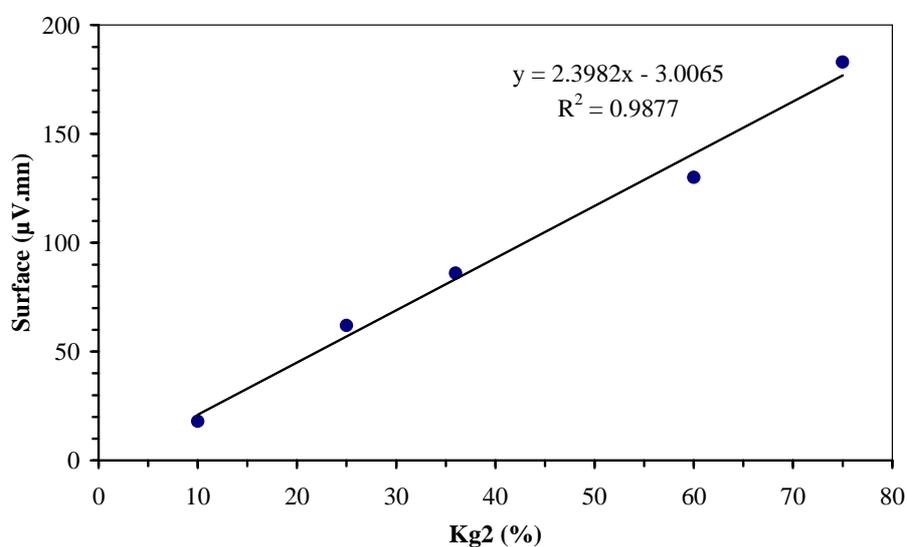


Figure III-2: Corrélation entre la surface S du pic de déshydroxylation et le pourcentage de kaolinite Kg2.

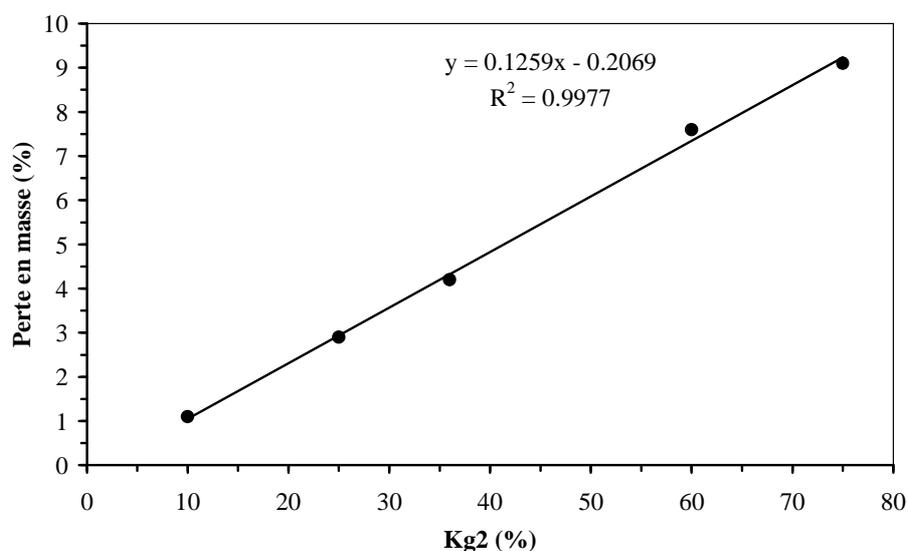


Figure III-3 : Corrélation entre le pourcentage de perte de masse P et le pourcentage de kaolinite Kg2 lors du processus de déshydroxylation.

Les valeurs de la teneur de l'argile POA1 en kaolinite, sont en accord avec celles calculées en II-6 et données dans le tableau II-4 (71,3% de kaolinite), car l'incertitude sur les mesures quantitatives en ATD-ATG est au mieux de 5% comme indiqué par Rollet et Bouaziz⁵. En outre la figure III-1 montre qu'il existe un décalage d'une dizaine de degrés entre le maximum du pic d'ATD et celui du pic de TGD.

- Etude cinétique par A.T.D.

La figure III-4 présente l'influence de la vitesse de chauffe β sur le pic de déshydroxylation d'un mélange contenant 75% d'argile POA1.

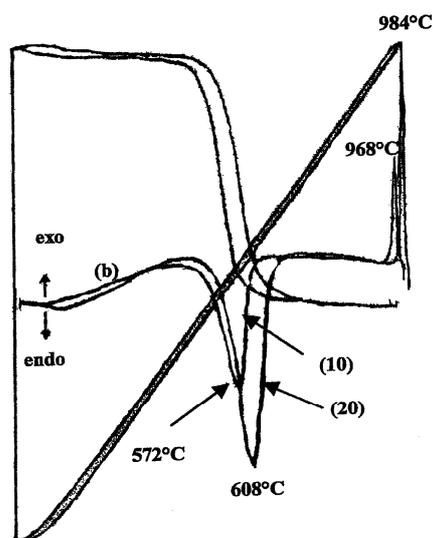


Figure III-4: Influence de la vitesse de chauffe sur le pic ATD (b) de déshydroxylation de l'argile POA1 : (10) et (20) indiquent les vitesses de chauffe en °C/mn.

On observe une augmentation de la surface du pic avec la vitesse de chauffe, de même que la température maximale du pic de déshydroxylation croît^{7,8}. Ces données sont interprétées en terme de paramètres cinétiques du phénomène de déshydroxylation de la kaolinite contenue dans l'argile POA1 (tableau III-2).

Vitesse de chauffe β (°C/min)	T_m (K)	$10^3/T_m$ (K ⁻¹)	$\ln(B/T_m^2)$
2	801	1,247629	-12,6798727
4	810	1,233821	-12,0089837
10	845	1,183417	-11,1761118
20	881	1,143353	-10,5518467

Tableau III-2: Paramètres cinétiques du processus de déshydroxylation de l'argile POA1: β est la vitesse de chauffe et T_m la température correspondant au maximum du pic de déshydroxylation.

En figure III-5 nous avons tracé la corrélation entre $\ln(\beta/T_m^2)$ et $1/T_m$. L'énergie d'activation de la déshydroxylation de POA1, déduite de cette courbe est 159 kJ.mol^{-1} . Cette valeur de l'énergie d'activation du processus de déshydroxylation est compatible avec les données de la littérature⁷ qui indiquent des valeurs comprises entre 140 et 190 kJ.mol^{-1} .

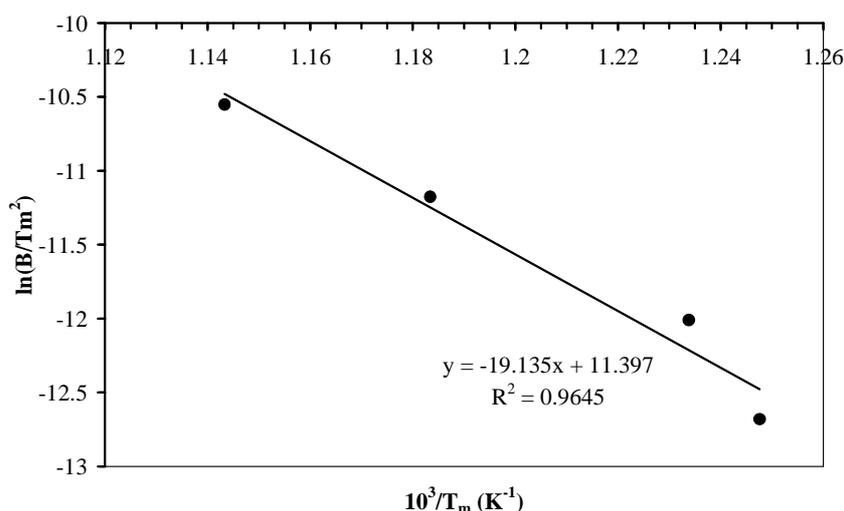


Figure III-5: Corrélation entre $\ln(\beta/T_m^2)$ et $1/T_m$ pour le processus de déshydroxylation de l'argile POA1: B est la vitesse de chauffe et T_m la température du pic endothermique.

III-1.2. Analyses dilatométriques

En technologie céramique, l'évolution des matières premières argileuses en fonction de la température doit être connue et maîtrisée pour éviter les rebus. L'analyse dilatométrique apporte des informations complémentaires aux résultats de l'ATD/ATG. Les courbes dilatométriques traduisent les variations dimensionnelles de l'échantillon, lesquelles sont liées soit simplement aux valeurs des coefficients de dilatation, soit à divers phénomènes tels que:

- les réactions et transformations structurales,
- le frittage,
- l'apparition de phases visqueuse ou liquide,
- le fluage.

L'évaluation des modifications dimensionnelles renseigne sur le dimensionnement à donner aux pièces pour obtenir les côtes finales requises, et sur l'éventualité de fissurations, de déformations d'ensemble, de contraintes résiduelles d'origine thermiques.

III-1.2 a) Préparation des échantillons et méthodes

Des pastilles de poudre granulée de l'argile POA1, pressées uniaxialement (à 0,2MPa) ont été caractérisées par dilatométrie. L'équipement utilisé est un dilatomètre ADAMEL LHOMARGY DI 10, sous atmosphère d'air, permettant des vitesses de chauffe β de 5, 10 et 15°C/mn.

III-1-2 b) Résultats

La figure III-6 présente le dilatomogramme de l'argile POA1 entre 20 et 850°C, obtenu à la vitesse de chauffe de 10°C/mn. On note, en début de chauffe, une légère dilatation due à un début de croissance des grains. A partir de 450°C on note un retrait qui s'accroît aux environs de 500°C; ce retrait correspond à la dégradation du réseau de la kaolinite. Au delà de 600°C, le retrait moins marqué correspond à la migration des groupements OH et au dégagement des molécules d'eau reformées.

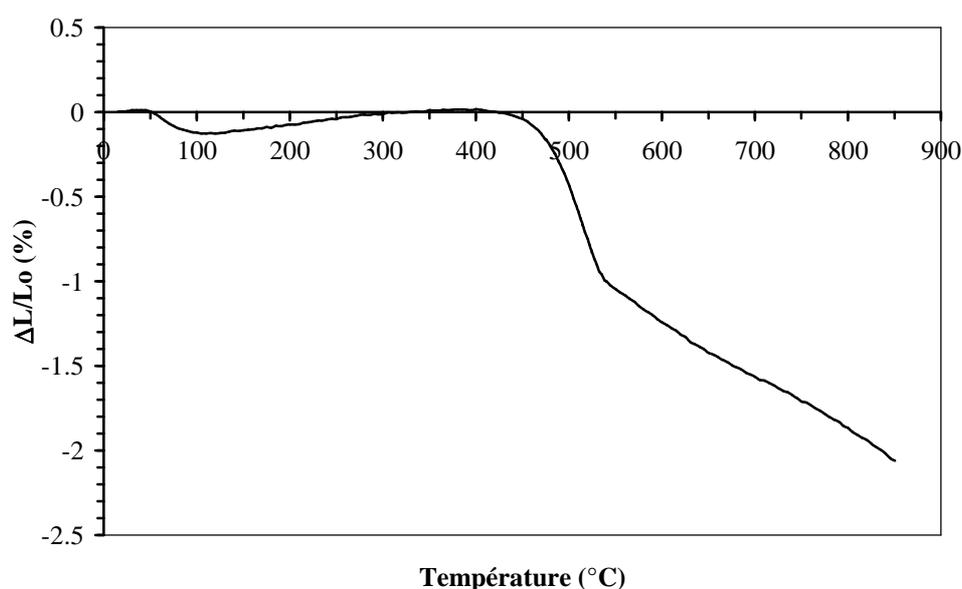


Figure III-6. Dilatogramme de l'argile POA1 entre 20 et 850°C obtenu à la vitesse de chauffe $\beta=10^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Le tracé de $\ln(\Delta L/L_0)$ en fonction de $\ln\beta$ est présenté dans la figure III-7. La pente de la droite obtenue⁹ vaut $[-1/(n+1)]$. On déduit de l'analyse de la figure III-7 une valeur de n proche de 2 ($n \approx 2,3$).

La valeur de n obtenue au stade initial de la densification est proche de celle correspondant à un mécanisme de frittage par diffusion de joints de grains¹⁰. Pour l'instant, cette déduction ne peut pas être confirmée par des observations MEB, étant donné l'aspect très hétérogène et très désordonnée de la texture, ainsi que la petite taille des grains. Dans ces conditions, il ne nous a pas été encore possible compléter cette analyse par la visualisation de la formation de joints de grains ou de liaisons localisées entre les particules.

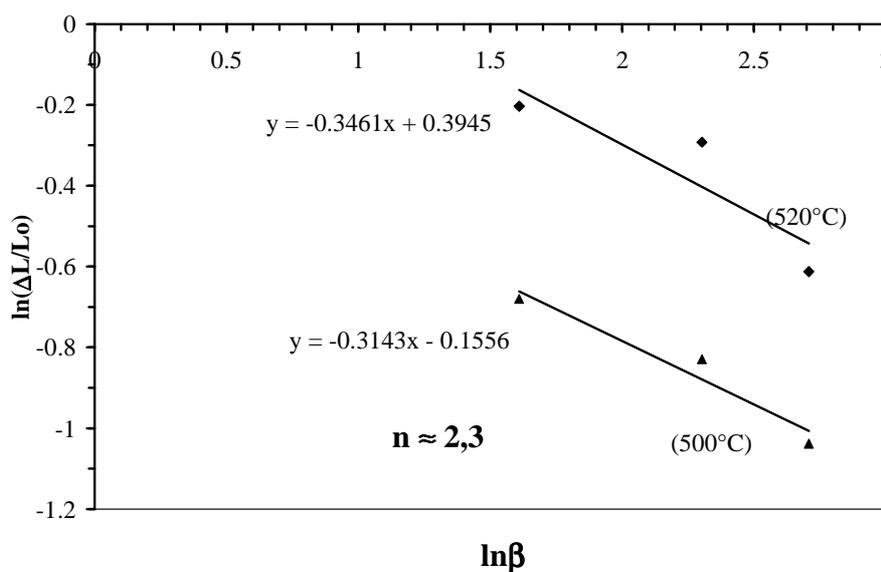


Figure III-7. Tracé d'Arrhenius $\ln(\Delta L/L_0)$ de l'argile POA1 en fonction de $\ln\beta$ pour les vitesses de chauffe β de 5, 10 et 15°C/mn et pour les températures de 500et 520°C.

La figure III-8 donne les tracés d'Arrhenius, $\ln[(L-L_0)/L_0]$ en fonction de $1/T$, pour les vitesses de chauffe de 5, 10 et 15 °C/mn, entre 500 et 850°C Ces courbes caractérisent le retrait lié à la déshydroxylation de la matière POA1.

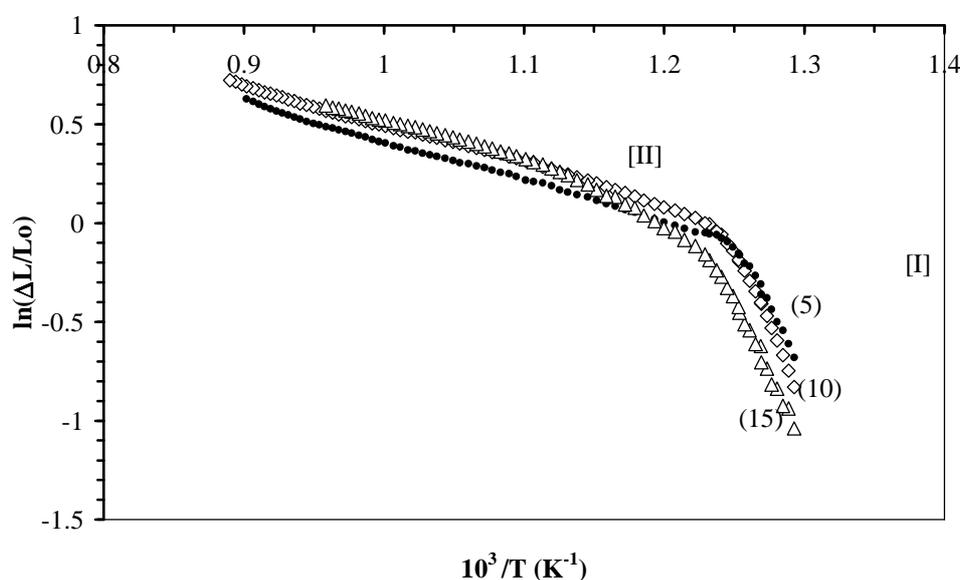
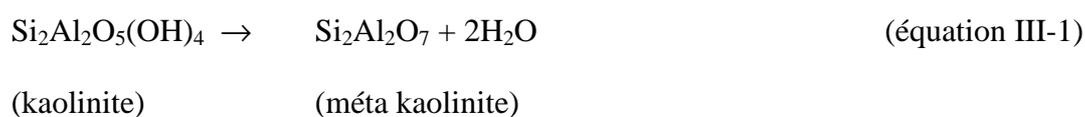


figure III-8: Tracés d'Arrhenius, $\ln[(L-L_0)/L_0]$ en fonction de $1/T$, pour le retrait lié à la déshydroxylation de la matière POA1: (5), (10) et (15) indiquent les vitesses de chauffe en $^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

Pour chacune des vitesses de chauffe pratiquées, le tracé d'Arrhenius de la figure III-8 indique une rupture de pente plus ou moins nette entre 500 et 850°C : le processus de déshydroxylation de l'argile POA1 est donc à un mécanisme à deux étapes essentiellement⁹.

Pour l'étape I correspondant au début du retrait, les trois courbes sont parallèles; elles sont pratiquement confondues pour les vitesses de chauffe de 5 et $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ avec une rupture de pente assez nette. Pour une vitesse de $15^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ la séparation des deux étapes semble moins marquée.

La réaction globale de déshydroxylation de la kaolinite peut être résumée par l'équation suivante^{1,11,12,13}:



Une conception simple du mécanisme de déshydroxylation pourrait consister en un transfert de proton entre deux hydroxyles selon le schéma suivant^{1,13}:



A l'instar de la majorité des kaolinites, la libération de groupements OH adjacents et leur recombinaison dans l'argile POA1 définissent un processus de déshydroxylation homogène¹. Il est généralement admis qu'il correspond aux étapes (I) et (II) des tracés d'Arrhenius de la figure III-8.

Pour POA1, pendant l'étape (I) nous suggérons l'existence d'une recombinaison effective de deux OH⁻ adjacents, ce qui s'accompagne d'un premier retrait dilatométrique. L'équation III-2 qui correspond à la disparition du réseau de la kaolinite, semble prépondérante dans cette étape de la déshydroxylation.

L'élimination de l'eau formée lors de l'étape (I) constitue un facteur limitant à la déshydroxylation. Nous pensons que cette eau, formée in-situ, s'élimine par diffusion dans le plan des particules. Ce processus d'élimination constitue l'essentiel de l'étape (II) qui se distingue par un second retrait dilatométrique.

Les molécules d'eau formées peuvent être piégées à l'intérieur de la structure granulaire jusqu'à ce que la pression interne soit suffisante pour permettre leur évacuation. Ce processus de diffusion le long du plan des feuillets a pu être visualisé lors d'observation MET¹³: on a observé une désorganisation structurale progressive depuis l'extérieur des ensembles cohérents de feuillets vers l'intérieur¹³. Il en découle un décalage temporel entre la désorganisation structurale de la kaolinite, qui marque l'étape (I), et l'élimination de l'eau par diffusion qui elle, marque l'étape (II) de la déshydroxylation. Ce décalage temporel entre désorganisation structurale (processus incluant un effet thermique) et perte de masse a pu être mis en évidence lors des caractérisations par ATD/ATG couplées. Par ailleurs, comme il est établi que l'argile POA1 contient plus de 4% de fer structural, cette teneur relativement forte pourrait induire l'existence de groupements OH dont les environnements sont différents dans POA1, ce qui renforcerait le caractère homogène de sa déshydroxylation.

III-1.3. Analyse par diffraction des rayons X

III-1.3-a) Préparation des échantillons et méthodes

La poudre de l'argile POA1 a été humidifiée avec de l'eau, sous forme de pâte; des pastilles de cette pâte ont été séchées successivement à l'air, dans l'étuve à 40°C et enfin à l'étuve 100°C. Les pastilles séchées ont ensuite été calcinées à 520 et 540°C et trempées à l'air. Par broyage, les pastilles calcinées ont été réduites en poudres fines de taille inférieure à 80 µm. Les diffractogrammes de poudres de POA1 ainsi calciné à 520 et 540°C, ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre comportant un montage Debye-Schevver en réflexion, équipé d'un détecteur courbe INEL CPS 120, et d'une source de RX $\text{CuK}\alpha$ opérant sous 40 kV et 30 mA.

III-1.3-b) Résultats

Les figures III-9 et III-10 présentent les diffractogrammes X de poudres de l'argile POA1 calcinée respectivement à 520 et 540°C, à la vitesse de chauffe de 10°C/min: on déce toujours de la kaolinite dans la poudre calcinée à 520°C, ce qui n'est plus le cas lorsque l'argile est calcinée à 540°C, à la même vitesse de chauffe.

La présence de défauts structuraux à l'intérieur des feuillets favoriserait la libération des groupements OH et la formation de molécules d'eau. Par contre, ce sont les défauts d'empilement qui faciliteraient la diffusion inter feuillet de l'eau formée. Tout au long de cette transformation les cristallites de kaolinite deviennent peu à peu amorphes tout en conservant leur taille et leur morphologie de départ. De façon générale, l'énergie d'activation du processus de déshydroxylation dépend du nombre de défauts intra feuillet: elle est plus faible pour les kaolinites désordonnées.

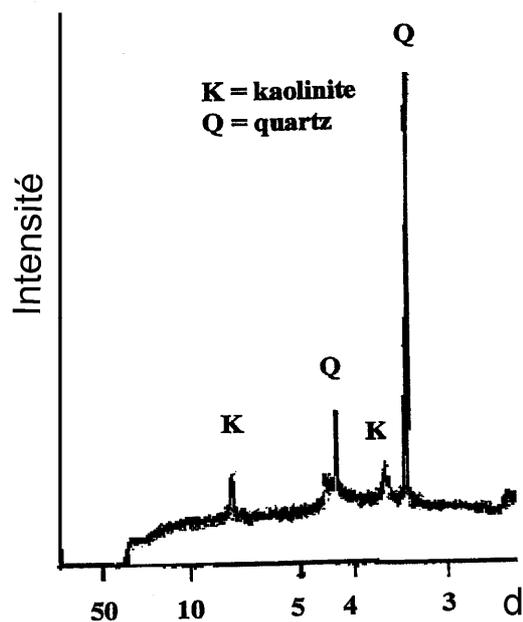


Figure III-9: Diffractogramme X de poudre de l'argile POA1 calciné à 520°C à la vitesse de chauffe de 10°C/min. d indique la distance inter réticulaire en Angström.

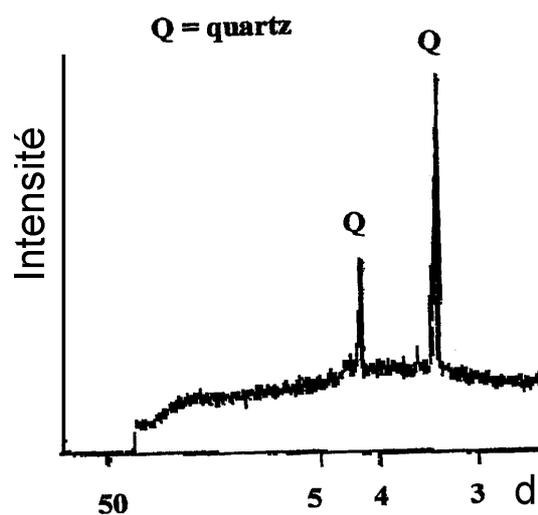


Figure III-10 : Diffractogramme X de poudre de l'argile POA1 calciné à 540°C, à la vitesse de chauffe de 10°C/min. d indique la distance inter réticulaire en Angström.

La déshydroxylation désorganise les environnements octaédriques $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ mais n'affecte pas les sites tétraédriques SiO_4 de la kaolinite. De nombreux travaux¹⁴ tendent à montrer que la déshydroxylation implique une réorganisation locale et la diffusion des groupements OH dans le plan des feuillets. Lors d'une montée en température, les groupements OH externes des octaèdres seraient plus facilement éliminés que ceux des plans communs aux octaèdres et aux tétraèdres situés dans un environnement plus protégé. Ce processus ne se termine qu'à plus haute température puisque la méta kaolinite contient encore 10% des groupements OH de départ qui s'éliminent progressivement jusqu'à 900-1000°C¹⁵.

L'existence des OH résiduels influence considérablement la structure de la méta kaolinite, dans la mesure où, de manière locale, un ordre proche de celui de la kaolinite peut être maintenu. Certains auteurs⁸ ont observé la persistance de cet ordre local jusqu'à 920°C. De même, il a été montré que les distances Al-O ne sont pas fondamentalement modifiées au cours de la déshydroxylation de la kaolinite; seul l'arrangement atomique à plus longue distance est perturbé. En fait, l'évolution de l'environnement de l'aluminium avec la température interviendra dans la réorganisation structurale de la méta kaolinite

III-2. Etude du processus de réorganisation structurale de la méta kaolinite

III-2.1. Analyse thermique différentielle de l'argile POA1

III-2.1-a) Préparation des échantillons et méthodes

Des poudres de POA1, de granulométrie $<100\mu$ ont été analysées par ATD. La référence est de l'alumine calcinée et la masse d'essai pour le corps de référence et l'échantillon est de 350 mg. On utilise des creusets en platine identiques et des vitesses de chauffe de 5, 3, 2 et 1°C/min en atmosphère d'air. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre Haute Température Multidétecteur tête réglable (Sétaram Multi HTC).

III-2.1-b) Résultats

Les courbes de la figure III-11 indiquent les positions du pic exothermique correspondant au processus de réorganisation structurale de l'argile POA1, à des vitesses de chauffe variables. On constate que le maximum du pic exothermique ainsi que sa surface augmentent avec la vitesse de chauffe. En figure III-12 le tracé de Kissinger $\ln(\beta/T_m^2)=f(1/T_m)$. permet de déterminer une énergie de 419kJ/mol correspondant au processus de réorganisation structurale de la méta kaolinite. Cette valeur est compatible avec les données de la littérature^{7,16} qui se situent entre 210 et 840 kJ.mol⁻¹. Ces valeurs serviront à comparer les processus de recristallisation de la mullite dans l'argile seule avec les processus de recristallisation des silico-aluminates de calcium dans les mélanges comme on le verra dans le chapitre suivant.

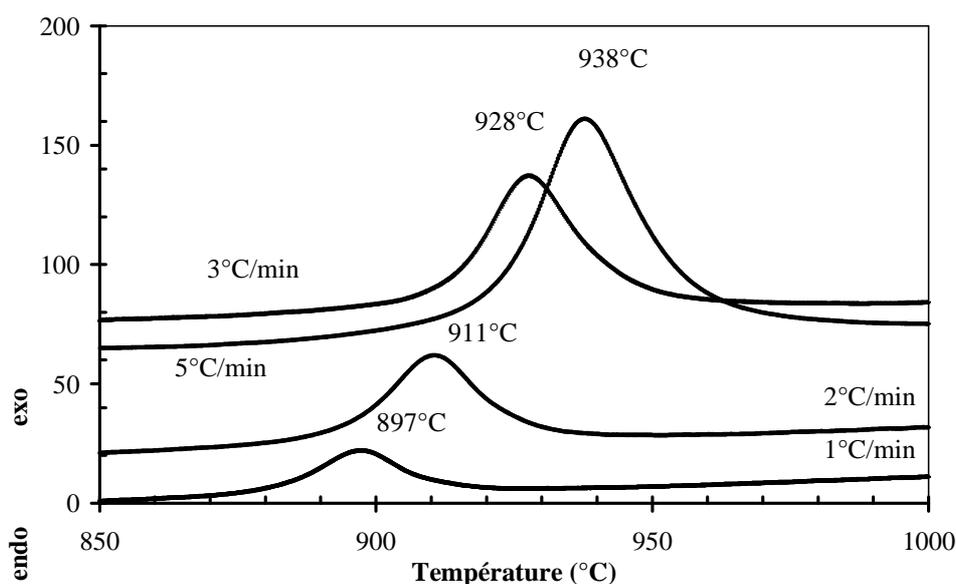


Figure III-11: Position du pic exothermique ATD correspondant au processus de réorganisation structurale de l'argile POA1 à des vitesses de chauffe variables.

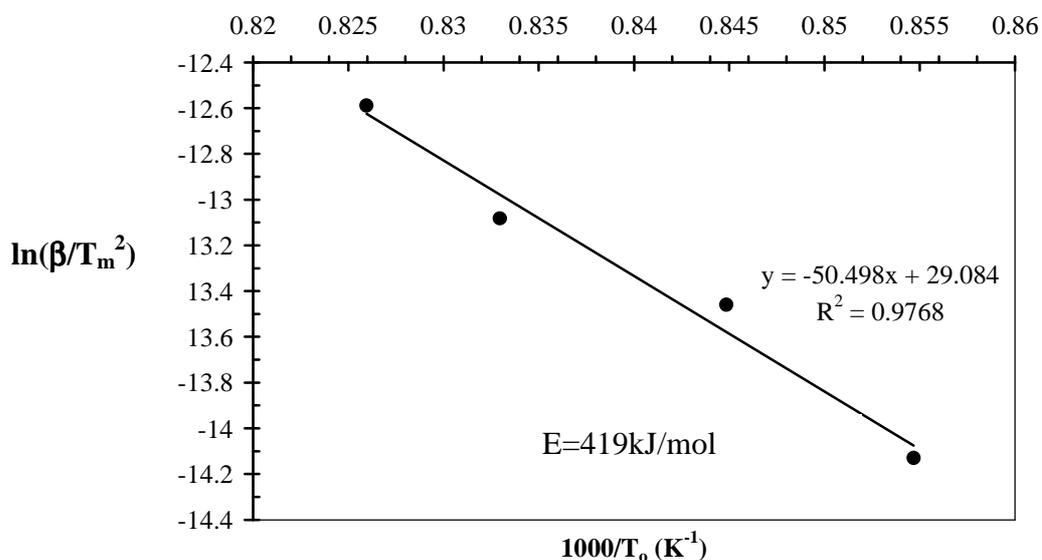


Figure III-12: Corrélation entre $\ln(\beta/T_m^2)$ et $1/T_m$ pour le processus de réorganisation structurale de l'argile POA1: β est la vitesse de chauffe et T_m la température du pic exothermique.

III-2.2 - Analyse dilatométrique

Au cours de la fabrication, du fait du contact initial entre les préformes lors de leur placement des pièces dans les fours, les pièces sont soumises à des contraintes plus ou moins fortes lors de leur frittage. La caractérisation par dilatométrie est une méthode bien adaptée à l'étude de ces variations dimensionnelles.

III-2.2-a) Préparation des échantillons et méthodes

Toutes les mesures ont été réalisées à l'aide d'un dilatomètre à poussoir horizontal ADAMEL DI24. La force du poussoir est maintenue constante à 0,1N (3,15 kPa) ou à 0,2N (6,30 kPa) avec une précision de 0,01N. Ces valeurs ont pu être maintenues constantes pendant toutes les expérimentations puisque les variations de dimensions (longueur et diamètre) des éprouvettes sont restées inférieures à 2%.

La poudre de l'argile POA1 de granulométrie $<100 \mu\text{m}$ est broyée et défloculée sous forme de barbotine dans un mortier à billes en alumine. La barbotine séchée est ramenée en poudre puis compactée sous une pression uni axiale d'environ 10 MPa dans un moule. On obtient des pastilles de 10,5 mm de long sur 5 mm de diamètre. Après séchage à 250°C , les pastilles ont une densité de $1,45 \pm 0,01$; elles sont ensuite réparties en trois lots:

- les pastilles du premier lot, sont soumises directement à l'analyse dilatométrique sans pré traitement;

- celle du second lot, sont pré-calcinées à 1100°C , à une vitesse de chauffe de 3 ou $10^\circ\text{C}/\text{min}$ avec un palier d'une minute, dans un four à régulation de température. Cette pré-calcination à 1100°C a pour but, de permettre la détermination de la densité initiale ρ_0 de la pastille pour l'étude du retrait isotherme à 1120°C ¹⁷. Les échantillons ainsi pré-calcinés sont rapidement refroidis par trempe à l'air; on détermine la masse m_0 , la longueur L_0 et le diamètre D_0 de la pastille ainsi que sa densité relative initiale ρ_0 : pour une vitesse de pré-calcination de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ on a $\rho_0 = 1,99$ tandis que $\rho_0 = 1,98$ pour une pré-calcination à $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

- les pastilles du troisième lot sont pré-calcinées puis soumises à un frittage isotherme à 1120°C sous

la charge uni-axiale constante et connue, du poussoir du dilatomètre; au terme d'isothermes de 15, 30, 60, 90, 100 ou 120 min, les pastilles sont rapidement refroidies. On détermine alors la masse m , la longueur L , le diamètre D ainsi que la densité relative ρ de la pastille frittée en isotherme à 1120°C , à un instant t donné. Les longueurs L sont directement données par le dilatomètre. Tout au long de cette étude, les masses sont données à 1 mg près et les dimensions sont mesurées à 0,01 mm près. Les densités sont déterminées à 0,002 près. Les calcinations ainsi que les différents frittages ont lieu en atmosphère d'air. Pour assurer la reproductibilité des mesures, chacune des étapes de la présente étude a été exécutée à deux reprises (annexe).

III-2.2-b) Résultats

-Influence de la vitesse de chauffe

La figure III-13 donne les dilatogrammes de POA1 fritté à 1150°C à des vitesses de chauffe de 3 et 10°C/min, sous une charge de 0,1 N. Sur ces dilatogrammes, on distingue d'importantes transformations thermiques correspondant à celles d'une kaolinite faiblement cristallisée: le retrait entre 500 et 600°C correspond à la déshydroxylation de la kaolinite; ce phénomène semble se poursuivre beaucoup plus lentement jusqu'aux environs de 875°C, comme indiqué dans des travaux antérieurs¹⁵. Un second retrait apparaît entre 900 et 1000°C ; il correspond à la réorganisation structurale de la méta kaolinite provenant de la déshydroxylation. Le troisième retrait, plus prononcé que les autres, intervient aux environs de 1100°C. La figure III-13 indique que la densification de la pastille soumise à la faible pression du poussoir, est plus importante pour la vitesse de chauffe la plus faible et ceci, pour une température donnée.

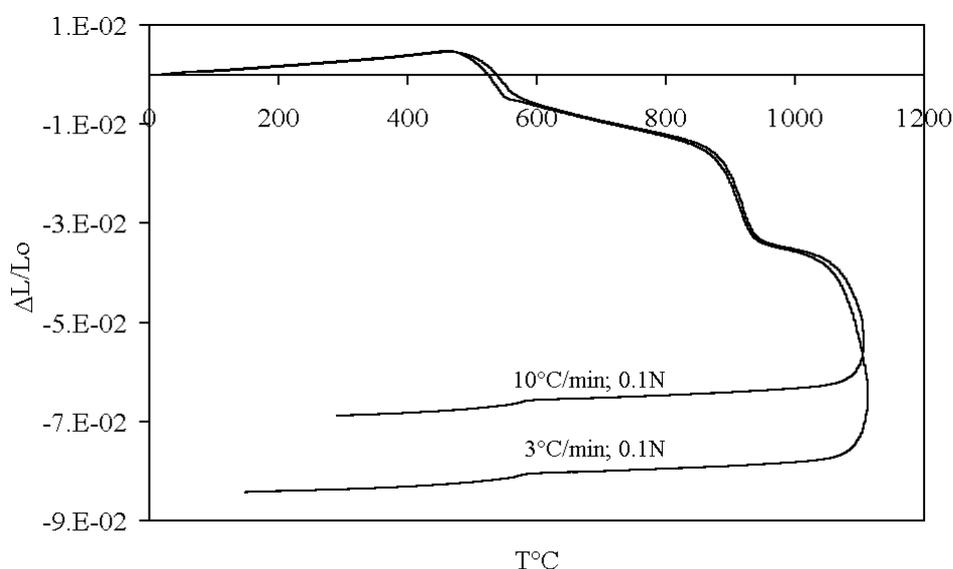


Figure III-13: Dilatogrammes de l'argile POA1 fritté à 1150°C, à des vitesses de chauffe de 3 et 10°C/min, sous une charge de 0,1 N.

-Influence de la charge du poussoir et de la vitesse de pré-cuisson

Les mesures en isotherme à 1120°C se situent dans une zone de haute densification du matériau (figure III-13); par conséquent, nous avons choisi de pré-calciner sans charge les échantillons, avant toute mesure isothermique à 1120°C. Après cette étape de pré frittage, les pastilles sont caractérisées dans le dilatomètre. La température du palier isotherme est alors rapidement atteinte en utilisant une vitesse de chauffe de 20°C/mn¹⁷.

La figure III-14 donne le retrait axial $\Delta L/L_0$ en fonction du temps de frittage isotherme pour les deux charges du poussoir et les deux vitesses de pré-cuissons. La forme des courbes suggère une déformation plastique du matériau sous la charge constante. Lorsque la vitesse de pré-cuisson augmente, l'influence de la charge est plus grande. En figure III-15, nous avons présenté la densité relative en fonction du temps de frittage isotherme. La densité augmente avec le temps et tend vers une valeur palier au-delà de 100 minutes. Simultanément la charge du poussoir induit une anisotropie au niveau du retrait; ceci est visible en figure III-16 où nous avons présenté le retrait axial ($\epsilon_z = \Delta L/L_0$) en fonction du retrait radial ($\epsilon_r = \Delta D/D_0$). Pour les deux charges et les deux vitesses de pré-calcination le retrait radial est différent du retrait axial.

On peut toutefois constater que ϵ_z est à peu près proportionnel à ϵ_r : le facteur moyen de proportionnalité ϵ_z/ϵ_r est de 0,82 pour une charge de 0,1N, indépendamment de la vitesse de pré-cuisson; pour une charge de 0,2N ce facteur vaut 1,17 pour 3°C/min et 1,41 pour 10°C/min.

Ces résultats peuvent s'interpréter en admettant qu'avec 0.1N de charge, le frittage est le mécanisme dominant, alors qu'avec 0,2N de charge le fluage du matériau devient très important. Le facteur moyen de proportionnalité correspond au coefficient d'anisotropie du retrait¹⁸. Ce comportement du matériau POA1 n'est pas fondamentalement différent de celui des poudres de verres compactées, pour lesquelles le coefficient d'anisotropie varie de 1 à 5 selon la charge du poussoir^{19,20,21} et la nature de la poudre de verre. Par ailleurs, pour des matériaux cristallisés, des valeurs semblables ont été mesurées lorsque de fortes charges sont appliquées au poussoir^{22,23}.

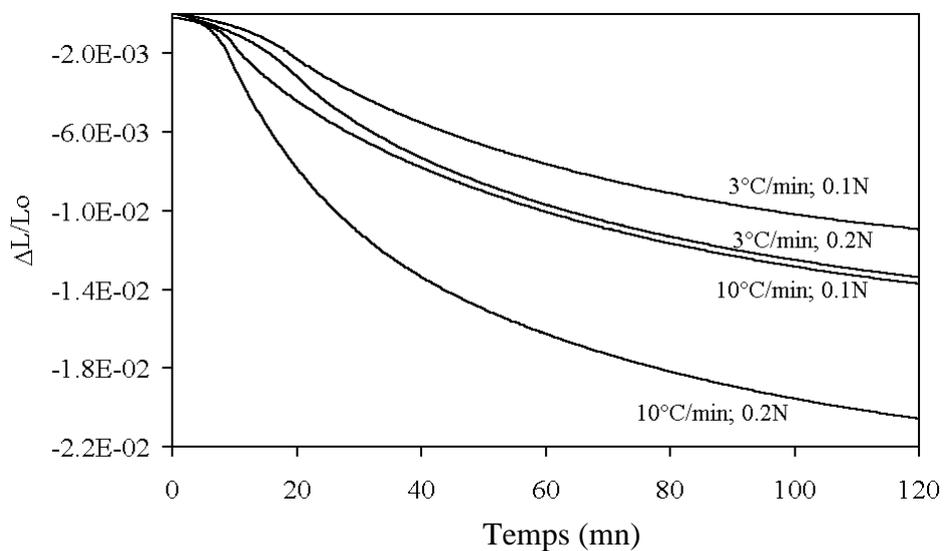


Figure III-14 : Retrait axial $\Delta L/L_0$ en fonction du temps de frittage isotherme pour les deux charges du poussoir et les deux vitesses de pré-cuisson.

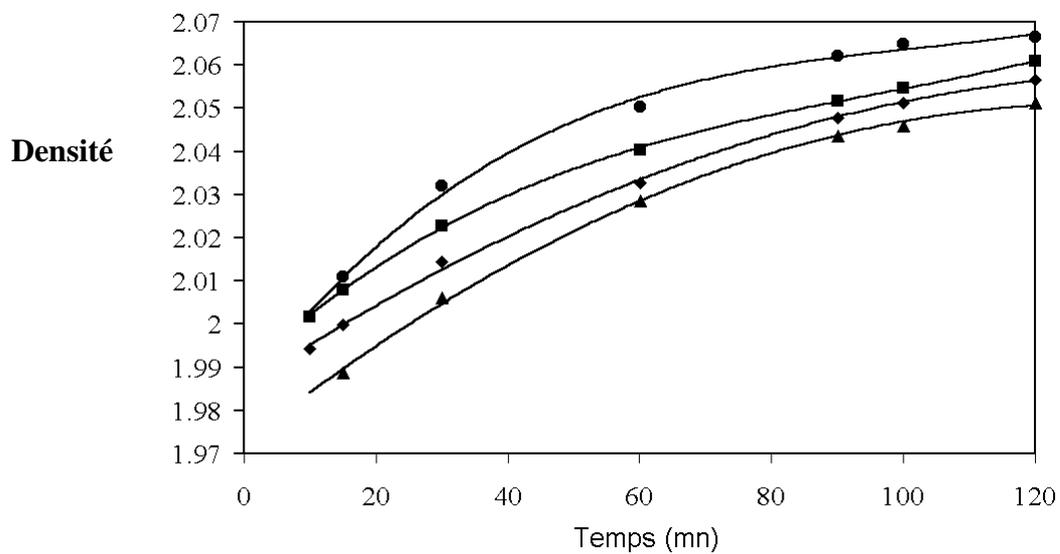


Figure III-15: Evolution de la densité en fonction du temps de frittage isotherme:

(◆)=3°C/min à 0,1N; (▲)=10°C/min à 0,1N; (■)=3°C/min à 0,2N; (●)=10°C/min à 0,2N.

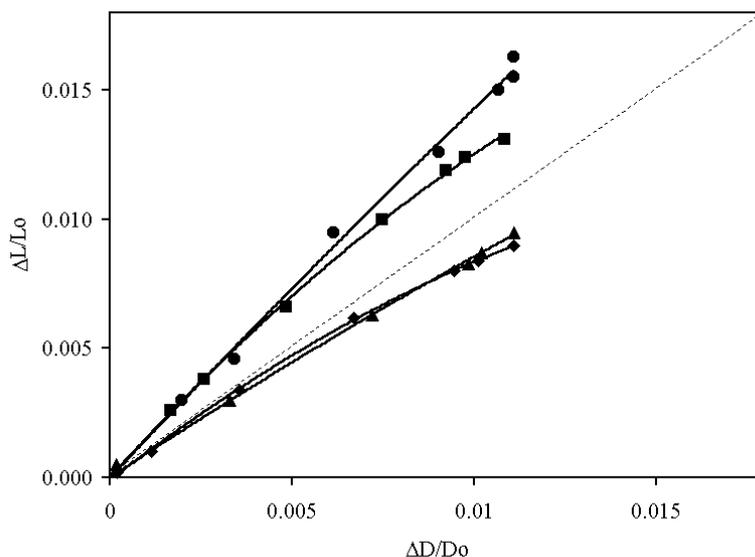


Figure III-16: Anisotropie du retrait isotherme: retrait axial ($\epsilon_z = \Delta L/L_0$) en fonction du retrait radial ($\epsilon_r = \Delta D/D_0$): (◆)=3°C/min à 0,1N; (▲)=10°C/min à 0,1N; (■)=3°C/min à 0,2N; (●)=10°C/min à 0,2N.

La vitesse de densification du matériau est $(dp/dt).(1/\rho)$. La figure III-17 présente les vitesses de densification du matériau soumis aux deux vitesses de chauffe et aux deux valeurs de charge, en maintien isotherme à 1120°C: la vitesse de densification décroît avec l'avancée de la densification du matériau. Cette vitesse est d'autant plus grande que la vitesse de chauffe et la charge appliquées sont plus élevées. Pour les cycles thermiques plus lents, l'influence de la charge appliquée est faible.

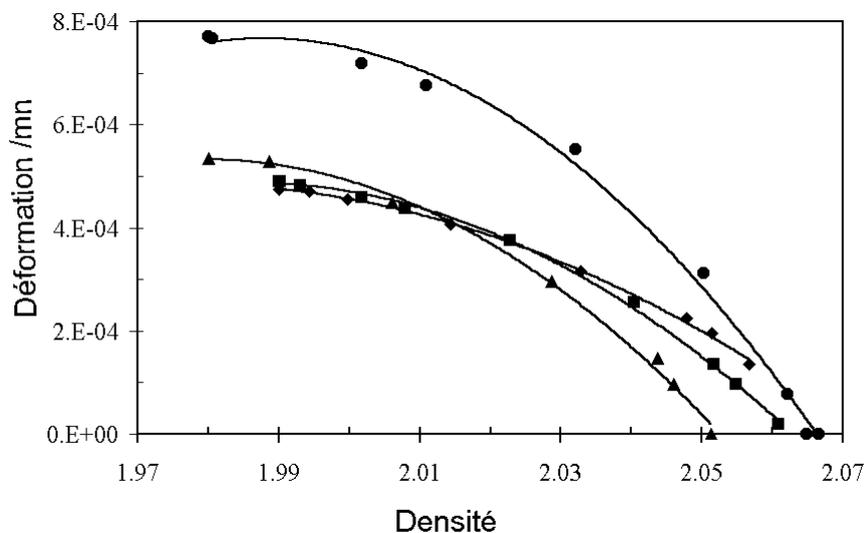


Figure III-17: Vitesse de densification en fonction de la densité: (◆)=3°C/min à 0,1N; (▲)=10°C/min à 0,1N; (■)=3°C/min à 0,2N; (●)=10°C/min à 0,2N.

Ces résultats montrent que l'importance du phénomène de fluage est liée aux transformations thermiques subies antérieurement. Le matériau, peu organisé structuralement au dessous de 600°C¹³ subit une réorganisation structurale progressive. Celle-ci est plus accentuée lors de cycles thermiques plus lents²⁴. Une corrélation logique apparaît donc entre l'existence d'une phase peu organisée structuralement et l'existence d'un fluage important du matériau qui dépend donc de la charge appliquée.

La vitesse de densification est aussi présentée sur la figure III-18, en fonction du temps de maintien isotherme, à 1120°C. Seule est indiquée dans ce cas l'influence de la vitesse de pré frittage pour une charge de 0,2N.

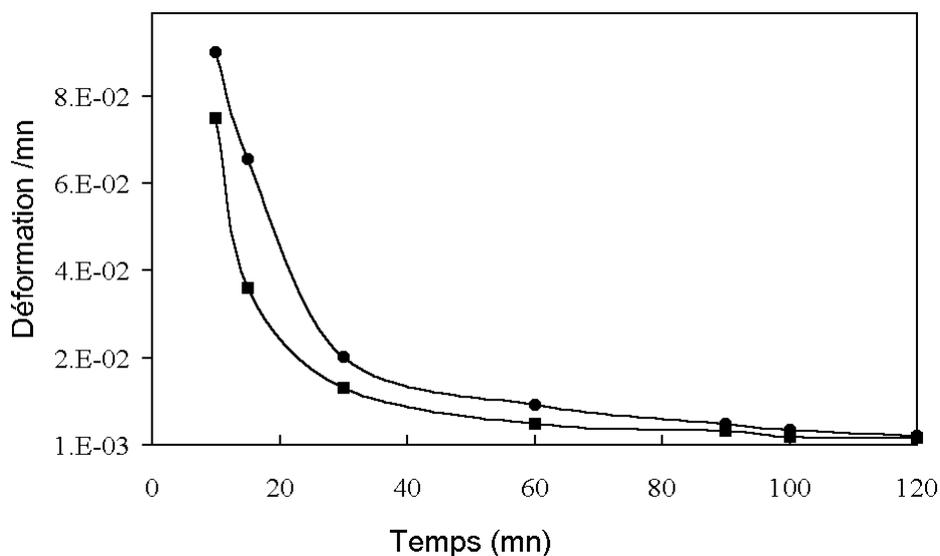


Figure III-18: Evolution de la déformation en fonction du temps de frittage isotherme, pour une charge de 0,2N: (■)=3°C/min; (●)=10°C/min.

Sur cette figure il est clairement montré que la densification est plus rapide pendant les 30 premières minutes du palier. On constate de nouveau que l'organisation structurale du matériau, via la vitesse de chauffe lors du pré frittage, influence notablement la vitesse de densification.

Au delà d'une première étape de 30 minutes, la vitesse de densification tend vers une valeur très faible quasiment indépendante du cycle de pré frittage. Lors de la première étape, avant 30 minutes de palier, la vitesse de densification importante n'est pas due à une phase liquide comme le montre les diagrammes de phase existants. On peut plutôt proposer un mécanisme de frittage en phase solide, comme la diffusion de surface²⁵ incluant la recristallisation progressive du matériau.

Pour des temps de frittage supérieurs à 1h la densité plus élevée favorise un ralentissement naturel de la vitesse de densification. La recristallisation des phases est effective et on détecte par diffraction des rayons X une petite quantité de mullite néo-formée comme l'indique la figure III-19.

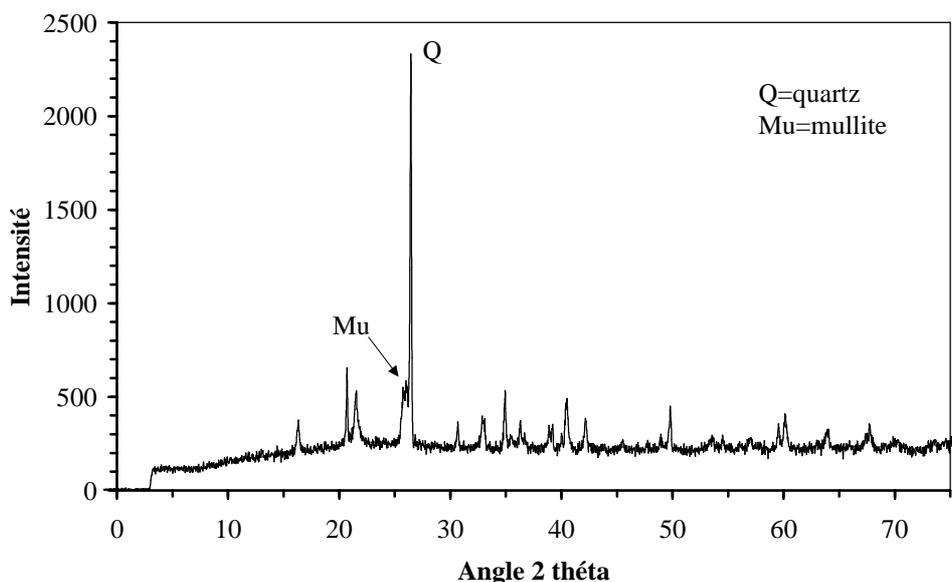


Figure III-19: Diffractogramme des rayons X de poudre du matériau POA1 fritté à 1100°C pendant 1h.

La croissance granulaire de cette mullite intervient probablement dans le mécanisme de densification. On retrouve ici un aspect fréquent des processus de frittage à savoir l'existence d'une compétition entre croissance granulaire et densification lors de l'étape finale du frittage.

Les pores subsistants sont le plus souvent isolés entre les agglomérats de grains. Le mouvement des joints de grains, rapide au début du frittage, contribue à piéger les pores. Simultanément, il semble qu'un processus de coalescence des pores fins laisse subsister une grande quantité de pores de taille importante. En définitive, il semble que l'élimination par diffusion des pores piégés dans le matériau ou suffisamment gros pour être mobiles limite la densification finale du matériau.

III-3. Conclusion

La teneur en kaolinite du matériau POA1 déterminée par ATD/ATG est de 70%, et l'énergie d'activation de son processus de déshydroxylation est de $159\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec les données de la littérature qui se situent entre 140 et $190\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette énergie dépend de la cristallinité de la kaolinite contenue dans le matériau.

La déshydroxylation du matériau POA1 est un processus homogène avec comme principales étapes la formation de l'eau à partir des groupements hydroxyles de la kaolinite, et l'évacuation de l'eau formée. Jusqu'à la température de 520°C on décèle de la kaolinite dans l'argile POA1 chauffé à la vitesse de 10°C/min.

La vitesse de densification de l'argile POA1 augmente avec la température surtout au-delà de 1050°C. Toutefois, pendant le frittage isotherme à 1120°C, la vitesse de densification est sensiblement réduite. Dans ce cas, l'utilisation d'un dilatomètre à poussoir met en évidence un phénomène de fluage important pouvant subvenir lors du retrait au frittage de la méta kaolinite; l'importance de ce phénomène augmente lors d'un frittage rapide. Ces résultats mettent en exergue le rôle de la vitesse de chauffe lors de la réorganisation structurale de l'argile. L'existence d'un mécanisme de frittage en phase solide par diffusion en surface est proposé. Ce mécanisme augmente l'anisotropie du phénomène de densification lors du frittage, ainsi que la présence d'une forte porosité, toutes choses qui limitent la densification du matériau lors du frittage.

Bibliographie

¹BRINDLEY G. W., LEMAÎTRE J., Thermal oxidation and reduction reactions of clay minerals, Mineralogical Society, 1987, 6, 320-367.

²SUITCH P. R., Mechanism for the dehydroxylation of kaolinite, dickite, and nacrite from room temperature to 455°C, J. Am. Ceram. Soc., 1986, 69 [1], 61-65.

³ROLLET A. P., BOUAZIZ R., L'analyse thermique tome 1: les changements de phase Gauthier - Villars Editeur, 1972, 85-123

⁴VALLET P., Thermogravimétrie : étude critique et théorique utilisation principaux usages, Editions, 1972, 1-10.

⁵ROLLET A. P., BOUAZIZ R., L'analyse thermique tome 2: l'examen des processus chimique, Gauthier-Villars Editeur, 1972, 443-469.

⁶KARATHANASIS A. D., HAJEK B. F., Revised methods for rapid quantitative determination of minerals in soil clays, Soil. Sci. Soc. Am. J., 1982, 46, 419-425.

⁷PRODANOVIC D., ZIVKOVIC Z. B., RADOSAVLJEVIC S., Kinetics of the dehydroxylation and mullitization processes of the halloysite from the Farbani Potok locality Serbia, Applied Clay Science, 1997, 12, 267-274.

⁸LEE S., KIM J. Y., MOON H.-S., Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope, J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82 [10], 2241-48.

⁹NASAR R. S., CERQUEIRA M., LONGO E., VARELA J. A., The effect of ZnO on the sintering and stabilisation of ZrO₂. MgO system, Ceramics International, 1999, 25, 593-599.

¹⁰BANNISTER J. M., Shape sensitivity of initial sintering equations, J. Am. Ceram. Soc., 1968, 51(10).

¹¹DAVIES T. W., HOOPER R. M., Structural changes in kaolinite caused by rapid dehydroxylation, Journal of Materials Science Letters, 1985, 4, 39-42.

¹²KORVATH I., Kinetics and compensation effect in kaolinite dehydroxylation, Thermochemica Acta, 1985, 85, 183-198.

¹³DION P., Déshydroxylation de la kaolinite par Analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée. Etude de la Métakaolinite, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, 1994.

¹⁴DION P., ALCOVERI J. F., BERGAYA F., ORTEGA A., LEWELLYN P. L., ROUQUEROL F., Analysis of the dehydroxylation of kaolinite, 1998, Clay Minerals, 33 (2), 269-276.

¹⁵CASTELEIN O., Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide, Doctorat de l'Université de Limoges, 2000.

¹⁶TAKEI T., KAMESHIMA Y., YASUMORI A., OKADA K., Crystallization kinetics of mullite from Al₂O₃-SiO₂ glasses under non-isothermal condition, Journal of the European Ceramic Society, 2001,21.

¹⁷SINGH V. K., Sintering of Calcium Aluminate Mixes, British Ceramic Transactions, 1999, 98 (4), 187-191.

¹⁸RAJ R., Separation of Cavitation-Strain and Creep-Strain During Deformation, J. Am. Ceram. Soc., 1982, 65 (3), C46

¹⁹RAHAMAN M. N., DE JONGHE C. L., BROOK R.J., Effect of Shear Stress on Sintering, 1986, J. Am. Ceram. Soc., 69 (11), 53-58.

²⁰RAHAMAN M.N. ,DE JONGHE L. C., SCHERER G. W., BROO J. R., Creep and Densification During Sintering of Glass powder Compact, J. Am. Ceram. Soc., 1987, 70 (10), 746-774.

²¹BOCCACCINI A. R., TAPLIN D. M. R., TRUSTY P. A., PONTON C. B., Creep and Densification During Anisotropic Sintering of Glass powder, 1995, J. Mat. Sci., 30, 5652-5656.

²²KELLET B., LANGE F.F., Stresses Induced by Differential Sintering in powder Compacts, 1984, J. Am. Ceram. Soc., 67 (5), 369-371.

²³RAHAMAN M. N., DE JONGHE C. L., Sintering of CdO Under Low Applied Stress, J. Am. Ceram. Soc., 1984, 67 (10), C205-C207.

²⁴CASTELEIN O, BONNET J. P., BLANCHART P., Influence of the heating rate on the thermal behavior and mullite formation from a kaolin raw material, Ceramics International, 2001.

²⁵ROCHA J., KLINOWSKI J., ²⁹Si and ²⁷Al magic-angle-spinning MNR studies of the thermal transformation of kaolinite, J. Chem. Soc. Commun., 1991, 582-584.

²⁶BOCCACCINI A. R., Shrinkage Anisotropy of Glass powder Compacts Sintered in Dilatometers, J. Mater. Res., 1998, 13 (6), 1693-1697.

²⁷CHU M-Y., RAHAMAN M. N., DE JONGHE L. C., BROOK J. R., Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening, J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74 (6), 1217-1225.

²⁸EVAN A. G., Considerations of Inhomogeneity Effects in Sintering, J.Am. Ceram. Soc. , 1982, 65 (10), 497-501.

Chapitre IV:

Comportement thermique des mélanges d'argile POA1
et de calcite au dessus de 900°C.

Chapitre IV: Comportement thermique des mélanges d'argile POA1 et de calcite au dessus de 900°C.

Lors de la cuisson, les minéraux des argiles se transforment en de nouveaux minéraux non hydratés, les transformations étant qualitativement fonction de l'énergie qui leur est fournie.

Ainsi, avec l'augmentation de la température, les atomes des réseaux cristallins initiaux changent de position, d'autres configurations peuvent se constituer, caractéristiques de nouvelles phases et d'un nouvel état d'équilibre acquis d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Par diffusion atomique, un transfert de matière de grains à grains peut s'effectuer, d'où modification de la granulométrie avec densification. Vers 800°C la phase cristalline initiale des minéraux a disparu, pour faire place en proportions variables à une phase amorphe et aux nouveaux minéraux. Un retrait accompagne cette réaction solide (frittage sans phase liquide), et est associé aux changements de porosités et de dimensions des particules. Les proportions de la phase argileuse et/ou des minéraux associés jouent un grand rôle dans ces transformations de même que la granulométrie; le retrait est d'autant plus important que les particules sont plus fines, et qu'il y a des cristaux néoformés¹.

De la calcite a été utilisée comme additif à l'argile POA1. Cette méthode " traditionnelle" est souvent utilisée par les potiers(ères) pour "dégraisser" les argiles kaolinitiques et pour améliorer les propriétés mécaniques des terres cuites, comme on le verra par la suite. Dans ce cas, la chaux issue de la décomposition de la calcite lors de la cuisson, favorise la formation de nouvelles phases cristallines telles que la géhlénite et l'anorthite.

IV.1. Composition des mélanges céramiques et broyage

IV.1.1. Composition des pâtes céramiques

La composition des mélanges céramiques est donnée dans le tableau IV-1. La calcite et le quartz utilisés ont des granulométries similaires.

Mélanges céramiques (masse %)	POA1	Kg2	Quartz	Calcite	Fer
POA1	100	0	0	0	0
MEL2	0	64,2	20,8	15	0
MEL3	0	61.3	19.9	14.3	4.5
MEL5	95	0	0	5	0
MEL10	90	0	0	10	0
MEL15	85	0	0	15	0
MEL20	80	0	0	20	0
MEL25	75	0	0	25	0

Tableau IV-1: Composition des mélanges céramiques.

Le mélange MEL2 est formé de calcite et de quartz ajoutés au kaolin de référence Kg2. Nous avons obtenu le mélange MEL3 en ajoutant 4,5 % de Fer au mélange MEL2 (presque pur), par la méthode d'Arias² qui peut être résumée de la façon suivante:

à 50 g de la composition MEL2 on ajoute 100 ml d'une solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,4M, puis on complète à 200 ml avec de l'eau distillée. La suspension est agitée pendant 30 min pour favoriser le contact kaolin-fer. On ajoute par la suite de l'ammoniaque 28 % jusqu'à pH 7,5. Le solide est séparé par filtration, puis lavé à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de rinçage présente un test négatif au réactif de Nessler. Le solide est ensuite séché à l'étuve 40°C.

Les mélanges sont finement broyés dans l'eau à l'aide de billes en alumine; les barbotines séchées donnent des poudres homogènes à partir

desquelles les pâtes sont confectionnées. L'objectif des mélanges est d'expliquer le mécanisme de formation des phases cristallines lors du frittage, et ceci en relation avec le taux d'additif (calcite) et d'impureté (fer).

IV-1-2. Effets du broyage sur les mélanges.

Les mélanges ont été broyés dans des jarres à billes d'alumine, en milieu aqueux. On obtient, pour chaque mélange, une barbotine homogène après un broyage de plusieurs heures. Afin d'évaluer l'influence du broyage sur la kaolinite, nous avons réalisé des suspensions aqueuses de la kaolinite de référence Kg2 d'une part et du mélange MEL2 contenant de la calcite d'autre part. A partir de ces suspensions, nous avons réalisé des lames orientées par sédimentation. Lors de la préparation des lames, les plaquettes de kaolinite ont toujours tendance à s'ordonner en se déposant à plat sur les plaquettes de verre.

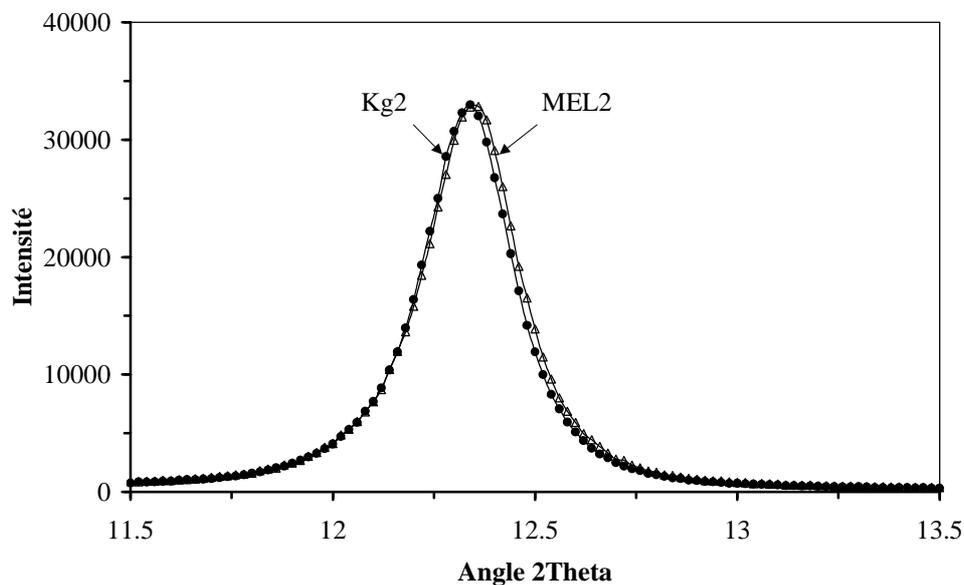


Figure IV-1: Diffractogramme des rayons X des préparations orientées de Kg2 et de MEL2: seule la raie (001) de la kaolinite a été prise en compte.

Les diffractogrammes des préparations orientées ont été réalisés avec l'équipement décrit au paragraphe II-2.1 du chapitre II. La raie (001) de la kaolinite Kg2 a été observée en

détail puisque cette réflexion renseigne sur l'épaisseur des domaines cohérents dans la direction [001] (chapitre I). La figure IV-1 présente les diffractogrammes des rayons X des préparations orientées de Kg2 et du mélange MEL2. Le diffractogramme ci dessus indique un effet très peu marqué du broyage sur la kaolinite Kg2. On constate un très léger élargissement de la raie (001) et sa largeur à mi hauteur passe de 0,261 à 0,271°2 θ . Cette variation pourrait correspondre à une diminution du domaine de cohérence L de la kaolinite puisqu'un effet possible du broyage intensif des mélanges est la délamination des feuillets. Bien que dans notre cas, la caractérisation RX semble indiquer un effet très peu accentué, on peut supposer une dégradation partielle de la structure sous l'effet des contraintes mécaniques, comme cela a été rapporté³. Toutefois, le broyage par voie liquide ne semble pas favoriser l'intercalation d'ions Ca entre les feuillets de la kaolinite, en raison de la très faible variations de la distance réticulaire d_{001} .

Le mélange intime des deux composantes, kaolinite et calcite, est donc essentiellement favorisé par l'apport d'énergie mécanique au cours du broyage par voie liquide qui améliore la dispersion des particules.

IV-2: Déterminations quantitatives par diffraction des rayons X

IV-2.1: Préparation des échantillons et méthodes

Nous avons surtout étudié dans cette partie, les mélanges MEL15 et MEL2 dont les formulations sont couramment utilisées par les potières et artisans du Burkina Faso.

Les tessons de céramiques frittées à des températures variant entre 900 et 1000°C, selon un cycle de cuisson proche de celui des potières traditionnelles (figure IV-2), sont réduits par broyage intensif à une granulométrie inférieure à 40 μm .

Les déterminations quantitatives par DRX des poudres ont été faites à l'aide d'un diffractomètre Brüker D5000, à monochromateur arrière en graphite, utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$, et fonctionnant sous 40 kV, 10 mA.

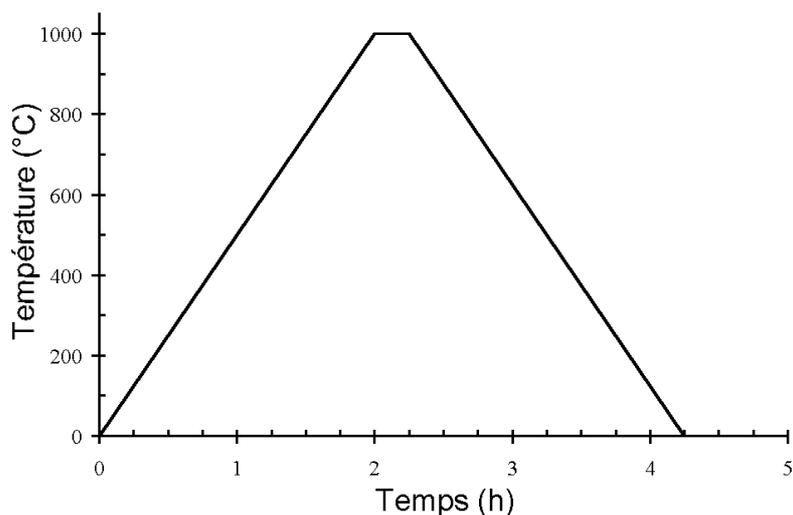


Figure IV-2: Cycle de cuisson utilisé pour le frittage des mélanges céramiques.

Les caractéristiques d'acquisition sont un pas de $0,03^\circ(2\theta)$ et 5s par pas. Les quantités de phases cristallines ont été déduites selon la méthode des ratio d'intensités en rajouts de standard^{4,5,6}. Nous avons utilisé la calcite comme standard interne. Cette phase est fréquemment associée aux matériaux argileux du Burkina Faso. En outre, le coefficient d'atténuation massique de la calcite (73,40) est suffisamment proche de ceux des pâtes frittées notamment ceux des tessons de MEL15 et MEL2 calculés comme indiqué dans la littérature⁴.

Le domaine angulaire des mesures est compris entre 25 et $33^\circ(2\theta)$. Il contient non seulement les raies les plus importantes des phases cristallines dans les tessons, mais aussi la raie (100) de la calcite, sans superposition (figure IV-3).

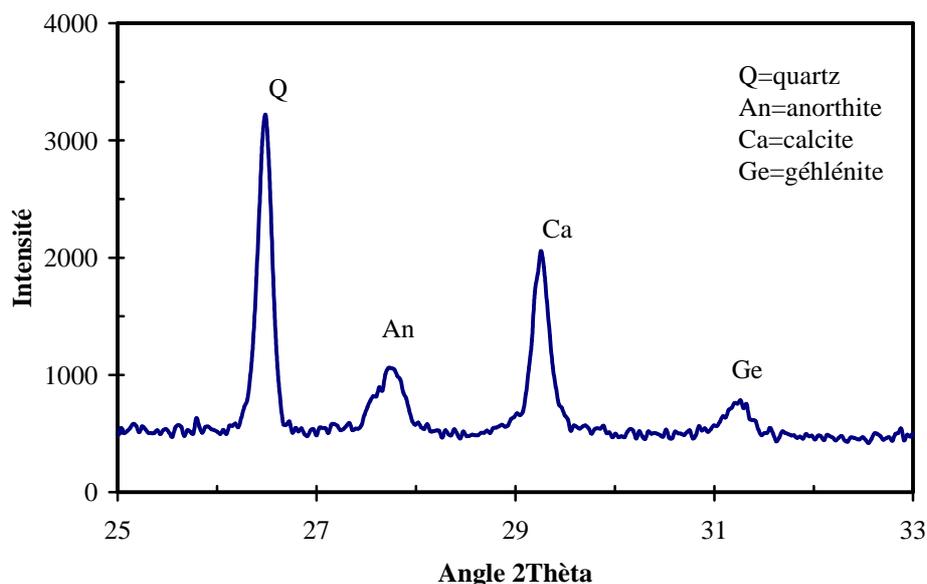


Figure IV-3: Exemple de diffractogramme RX de poudre du tesson MEL15 contenant de la calcite comme standard interne, dans le domaine angulaire 25-33°(2 θ): An=anorthite; Qz=quartz; Ge=gehlénite.

Les réflexions caractéristiques prises en compte sont, pour le quartz la (101) (à $d = 3,342 \text{ \AA}$), pour la calcite la (104) (à $d = 3,034 \text{ \AA}$), pour l'anorthite la (-204) (à $d = 3,195 \text{ \AA}$) et pour la géhlénite la (211) (à $d = 3,844 \text{ \AA}$).

Les diffractogrammes ont été traités en utilisant le logiciel Diffracplus Dquant. Le pic dans le cas du quartz étant bien résolu, c'est la méthode de l'aire délimitée qui a été prise en compte. Pour l'anorthite, le pic sélectionné ne présentant pas une parfaite résolution, c'est la méthode de la hauteur du pic qui a été utilisée. Enfin pour la géhlénite dont le pic est de faible intensité c'est la méthode de la surface du pic qui a été utilisée.

Dans tous les cas, une calibration préliminaire a été faite en utilisant des mélanges connus de calcite, de quartz, d'anorthite et de géhlénite. La géhlénite et l'anorthite utilisées pour la calibration ont été préalablement obtenues par synthèses en phase solide et contrôlées à l'aide des fiches J.C.P.D.S. n° 73-1435 et n° 79-2421, respectivement.

IV-2.2: Résultats

IV-2.2-a) Courbes de calibrage

Pour le calibrage, une proportion constante 25% de calcite a été utilisée comme standard interne. Comme l'indique la figure IV-4, on obtient une proportionnalité entre les pourcentages de phases et les ratios des pics caractéristiques.

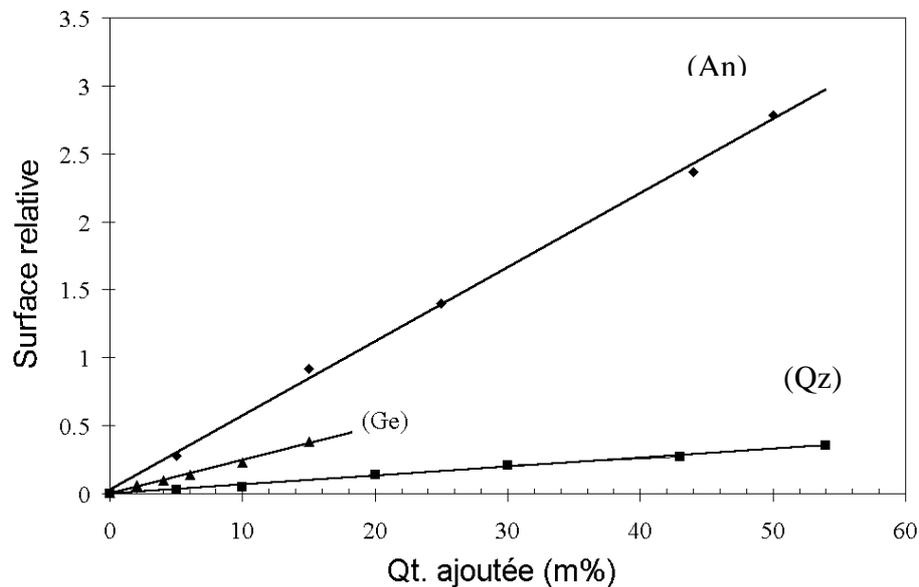


Figure IV-4: Courbes de calibrage pour la quantification des phases cristallines: (An)=anorthite; (Ge) = géhlénite; Qz = quartz.

IV-2.2- b) Compositions minéralogiques des tessons

Nous avons

Des exemple, de quantités de phases cristallines dans les pâtes frittées à 1000°C, déduites des courbes de calibrage sont indiqués en figures IV-5 et IV-6 pour les tessons MEL15 et MEL2 respectivement, lorsque le temps de palier isotherme varie de 0 à 1h.

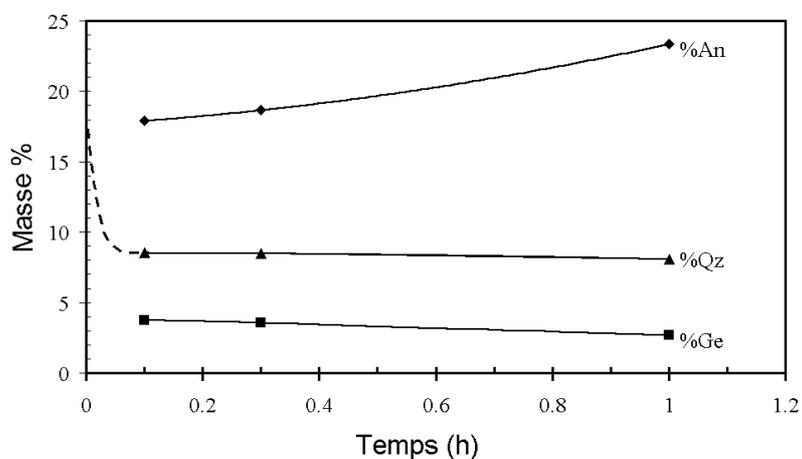


Figure IV-5: Evolution des phases cristallines avec le temps de maintien à 1000°C pour MEL15: An=anorthite; Qz=quartz; Ge=géhlénite.

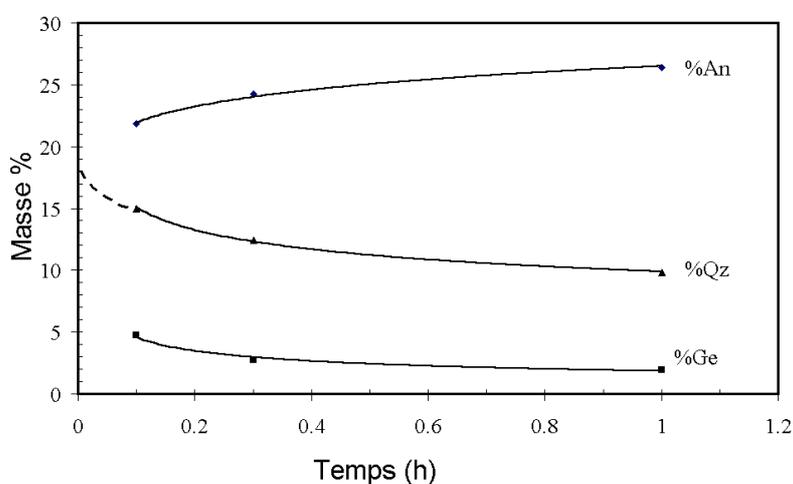


Figure IV-6: Evolution des phases cristallines avec le temps de maintien à 1000°C pour MEL2: An=anorthite; Qz=quartz; Ge=géhlénite.

Aussi bien pour MEL15 que pour MEL2, la quantité de quartz et de géhlénite diminuent; pour les deux tessons, la quantité d'anorthite augmente continuellement (pour MEL2 l'augmentation est plus marquée).

La variation des quantités de phases cristallines avec le temps de frittage suggère les étapes suivantes: d'abord l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), majoritaire, apparaît avant 1000°C . Certains auteurs^{1,7} suggèrent deux étapes pour cette formation:



La Wollastonite CaSiO_3 serait une phase intermédiaire détectée seulement dans des structures hétérogènes aux points de contacts entre le quartz et la chaux⁸. Au cours de notre étude, nous n'avons pas observé de Wollastonite par diffraction RX, au seuil de détection près. On peut donc admettre le caractère transitoire de la formation de cette phase. Les étapes susmentionnées consomment du quartz, ce qui s'observe aussi bien dans le cas de MEL15 que de celui de MEL2.

L'équation IV-3 ci-dessous traduit la variation du rapport anorthite/géhlénite:



La simultanéité des réactions IV-1, IV-2 et IV-3 pourrait expliquer l'évolution des phases cristallines dans MEL15 au delà de 1000°C de la façon suivante:

au début du palier de frittage, une certaine quantité de quartz est consommée. Après un palier de 0,1h, les quantités d'anorthite et de géhlénite augmentent sensiblement. Pour un palier plus long, la quantité d'anorthite est encore plus élevée tandis que celle de la géhlénite diminue; toutefois on note que la quantité de quartz reste pratiquement constante. Dans le cas de MEL2, la variation des quantités de phases est plus marquée. La quantité initiale d'anorthite est plus élevée et son augmentation au cours du frittage est plus marquée; parallèlement la réduction des quantités de quartz et de la géhlénite est plus nette.

Pour le tesson MEL15, le processus de frittage à 1000°C n'implique pas de phase liquide même si le retrait est plus important que celui de POA1. Ceci est illustré par la position du point P qui donne la composition du tesson MEL15 dans le sous diagramme ternaire quartz-anorthite-géhlénite en figure IV-7. Dans ce diagramme la température du premier eutectique liquide est à 1170°C .

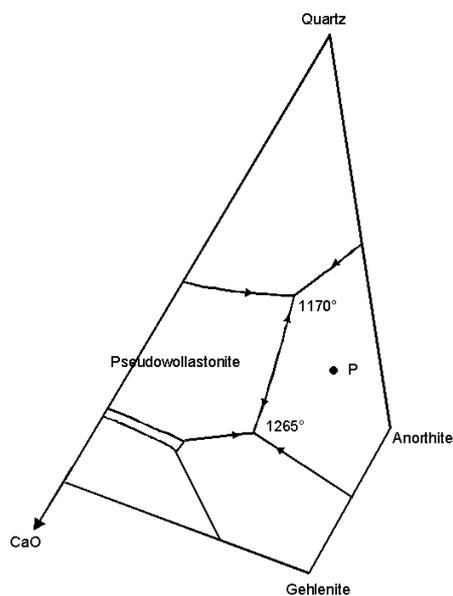


Figure IV-7 Sous diagramme ternaire quartz-anorthite-géhlénite du diagramme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Le point P indique la composition globale du tesson MEL15 fritté à 1000°C .

Des informations supplémentaires sont fournies par les trois pseudo binaires⁹ du sous-diagramme précédent: au point P, les phases quartz, anorthite et géhlénite coexistent séparément sans solution solide. En conséquence nous sommes essentiellement en présence d'un mécanisme de frittage qui inclu des phénomènes de diffusion en phase solide, ce qui limite l'homogénéité de la microstructure du tesson.

IV-3: Etude des mélanges par analyses thermiques

IV-3.1: Préparation des échantillons et méthodes

Les échantillons sont broyés et ramenés à une granulométrie $< 80\mu\text{m}$; une première série d'analyses thermiques a été réalisée à l'aide d'un équipement Linseis, à la vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en atmosphère d'air. Le corps de référence est constitué d'alumine calcinée.

L'échantillon et le corps de référence ont la même masse d'essai de 70mg, et les poudres sont tassées de manière constante dans des creusets en platine.

Une seconde série d'analyses thermiques a été réalisée à l'aide d'un calorimètre Haute Température (Multi HTC, SETARAM), en atmosphère d'air. Le corps de référence est de l'alumine calcinée et la masse d'essai est de 350 mg pour la référence et l'échantillon. La masse relativement grande des échantillons testés permet de négliger l'effet de taille des échantillons, compte tenu de la granulométrie des phases.

Pour l'étude cinétique par ATD, les vitesses de chauffe appliquées sont 5, 3, 2 et $1^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmosphère d'air.

IV-3.2: Résultats

IV-3.2-a) Analyses thermiques différentielles

Pour une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ en atmosphère d'air, la figure IV-8 montre les transformations thermiques globales de POA1 et des mélanges MEL15 et MEL2.

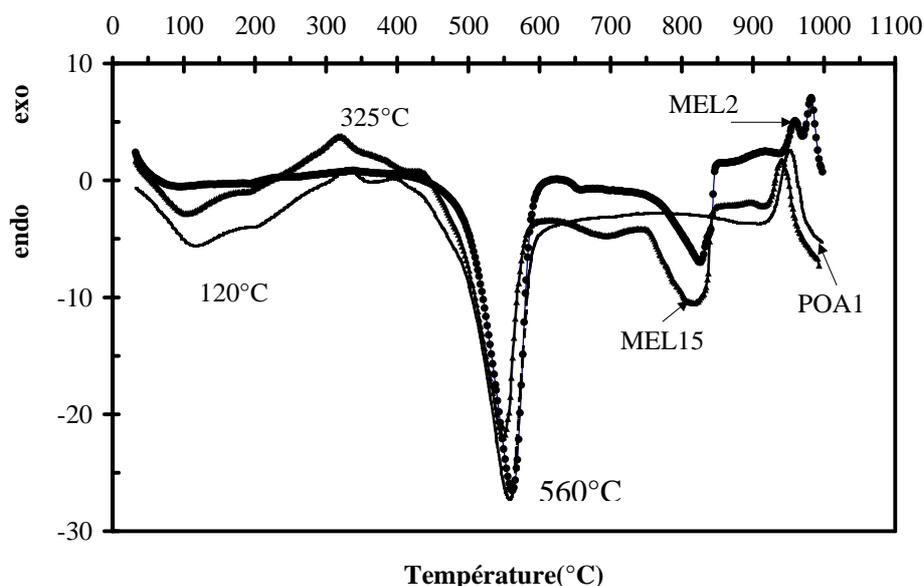


Figure IV-8: Courbes ATD des échantillons POA1, MEL15 et MEL2 chauffés à 10°C/min.

Entre 100 et 150°C, le pic endothermique correspond au départ de l'eau d'hydratation ou eau d'imbibition. Ce pic est beaucoup plus marqué pour POA1 et les mélanges à base de cette matière première. Aux environs de 300°C le pic exothermique est attribué à des matières organiques présentes dans POA1 et MEL15. Pour le mélange MEL2 à base de minéraux de référence (presque purs) ce pic est inexistant

Entre 450 et 600°C la figure IV-8 montre le pic endothermique lié à la déshydroxylation de la kaolinite. Entre 700 et 800°C un autre pic endothermique large pour MEL15 et MEL2, correspond à la décomposition de la calcite; au delà de 920°C le pic exothermique correspondant à la réorganisation structurale de la kaolinite est clairement indiqué sur la courbe de POA1. Pour MEL15 le pic exothermique se situe à une température légèrement inférieure et pour MEL2 deux phénomènes exothermiques distincts ont lieu dans un domaine étroit de température, à 960 et 980°C. Le premier pic correspondrait essentiellement à la réorganisation structurale de la méta-kaolinite qui a lieu concomitamment avec la formation de silicates de calcium comme phases intermédiaires (wollastonite et/ou géhlénite). Le second pic, situé à une température plus élevée, est plus important; il correspondrait à la formation d'une phase cristalline, plus stable, telle l'anorthite. Dans l'échantillon MEL15, il semble que la présence d'impuretés dont le fer masque la séparation

des deux phénomènes exothermiques. En effet lorsqu'on introduit 4,5 % de fer dans MEL2, on obtient l'échantillon MEL3 au niveau duquel on observe le même phénomène de non séparation des pics exothermiques de réorganisation structurale et/ou de recristallisation (figure IV-9).

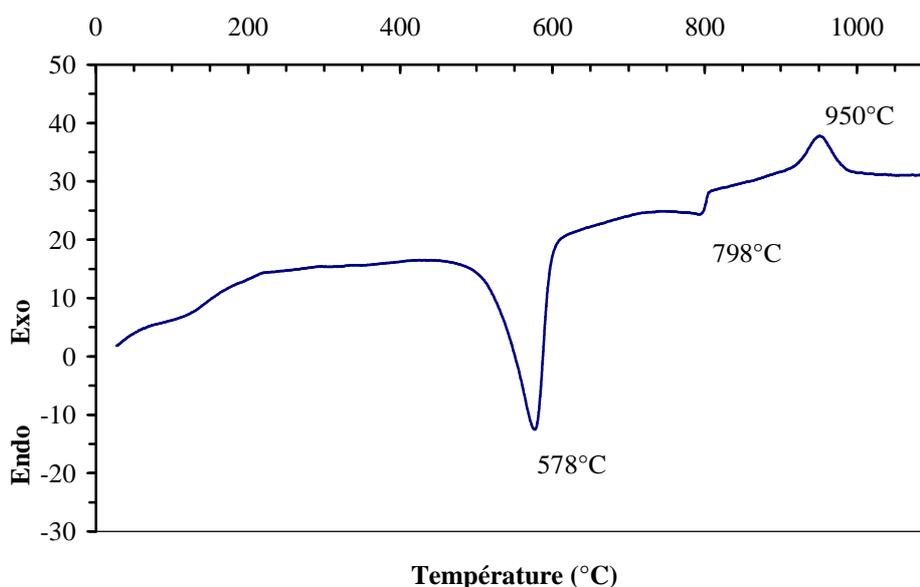


Figure IV-9. Courbe ATD du mélange MEL3 chauffé à 10°C/mn.

En conséquence, la présence du fer au niveau des mélanges semble défavorable à la séparation des phénomènes de réorganisation structurale et de recristallisation qui ont lieu entre 900 et 1000°C. Le fer structural de la kaolinite contenue dans POA1 semble favoriser les transformations structurales conduisant à la formation de la gélhénite et/ou de l'anorthite; on note en effet que le pic exothermique se situe à une température relativement plus basse. Cet état de fait peut être relié à l'évolution de l'environnement du fer structural dans la kaolinite de POA1 avec la température¹⁰. Toutefois la présence du fer au niveau des mélanges ne semble pas influencer sur la position du pic de déshydroxylation.

IV-3.2- b) Etude cinétique par ATD

Les échantillons soumis à l'étude cinétique par ATD ont été pré-calcinés à 800°C. Cette pré calcination permet de mieux observer les transformations entre 900 et 1000°C. En effet le départ des matières organiques et du CO₂ provenant de la décomposition de la calcite permet de mieux separer les pic exothermiques entre 900 et 1000°C.

En figure IV-10 nous avons représenté les courbes ATD de l'échantillon MEL2 à des vitesses de chauffe de 1, 2 et 3°C/min.

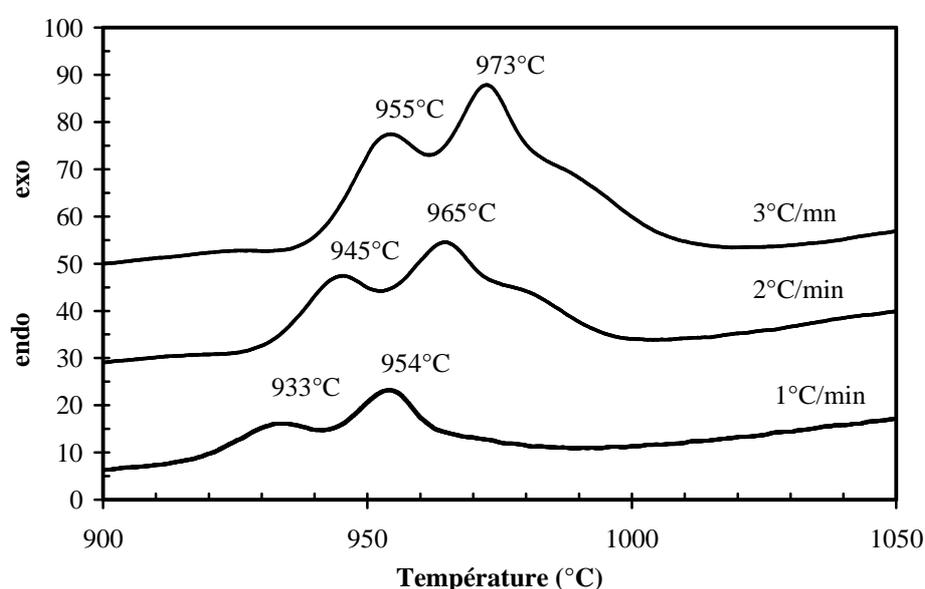


Figure IV-10: Courbe ATD du mélange MEL2 chauffé à des vitesses de 1, 2, et 3°C/min.

En prenant en compte la variation des températures correspondants aux pics exothermiques de la figure IV-10, l'approche de Kissinger permet de déduire la figure IV-11. Pour le mélange MEL2 où l'on observe un dédoublement significatif des pics exothermiques, les énergies déterminées selon cette approche sont de 604 et 743 kJ/mol, respectivement pour le pic à plus basse et plus haute température.

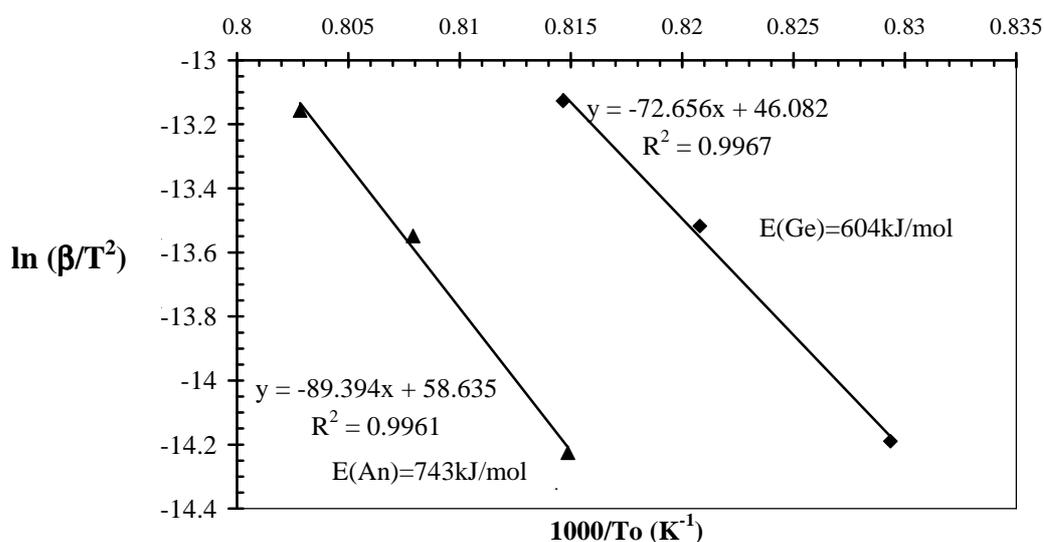


Figure IV-11: Tracés de Kissinger $\ln(\beta/T^2) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, pour les pics exothermiques entre 900 et 1000°C.

La première énergie de 604 kJ/mol peut être attribuée à la formation de la géhlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), qui se produit dans la même gamme de température que la réorganisation structurale de la méta-kaolinite¹¹ (annexe).

Compte tenu de la structure beaucoup plus élaborée de l'anorthite, l'énergie la plus élevée, soit 743 kJ/mol est attribuée à sa formation.

Comme indiqué au paragraphe I-4.2, les calculs de Kissinger introduisent des approximations et reposent sur certaines suppositions. En outre ils sont surtout applicables à des processus supposés homogènes. Or, comme on peut le voir sur la figure III-2, il existe toujours un décalage d'une dizaine de degrés entre les maximums des pics d'ATD et de TGD, même lorsque ces courbes sont obtenues simultanément sur un seul échantillon. L'important dans cette approche est de considérer que les paramètres cinétiques A, E et n de l'équation I-15 caractérisent un processus hétérogène complexe et non une réaction chimique proprement dite. Ces paramètres sont de ce fait sous la dépendance des conditions opératoires notamment la géométrie de l'échantillon et le type de cycle thermique.

IV-4: Analyse Dilatométrique

IV-4.1: Préparation des échantillons et méthodes

Les dilatomètres ont été réalisés à l'aide d'un dilatomètre ADAMEL DI10, à des vitesses de chauffe de 3 et 10°C/min en atmosphère d'air; les différentes poudres sont pressées sous forme de pastilles, comme indiqué au paragraphe III-3.2.

IV-4.2: Résultats.

La figure IV-12-a donne les dilatomètres des échantillons POA1, MEL2 et MEL15 obtenus pour une vitesse de chauffe de 3°C/min. Le retrait à la cuisson à 1000°C des échantillons carbonatés est notablement plus important que celui de l'argile POA1.

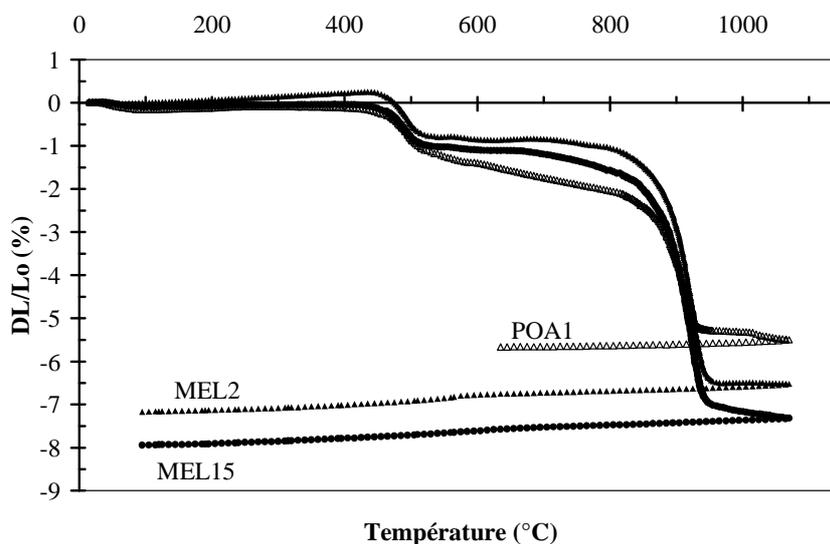


Figure IV-12-a: Dilatogrammes des échantillons POA1, MEL15 et MEL2 chauffés à la vitesse de 3°C/min.

Jusqu'à 450°C, on peut supposer que la dilatation globale est la résultante de la dilatation des constituants du mélange. Les mélanges MEL2 et MEL15 sont de nature kaolino-calcaires. La figure IV-12-a indique que pour ces mélanges une dilatation thermique normale intervient seule depuis l'ambiante jusqu'à 450°C.

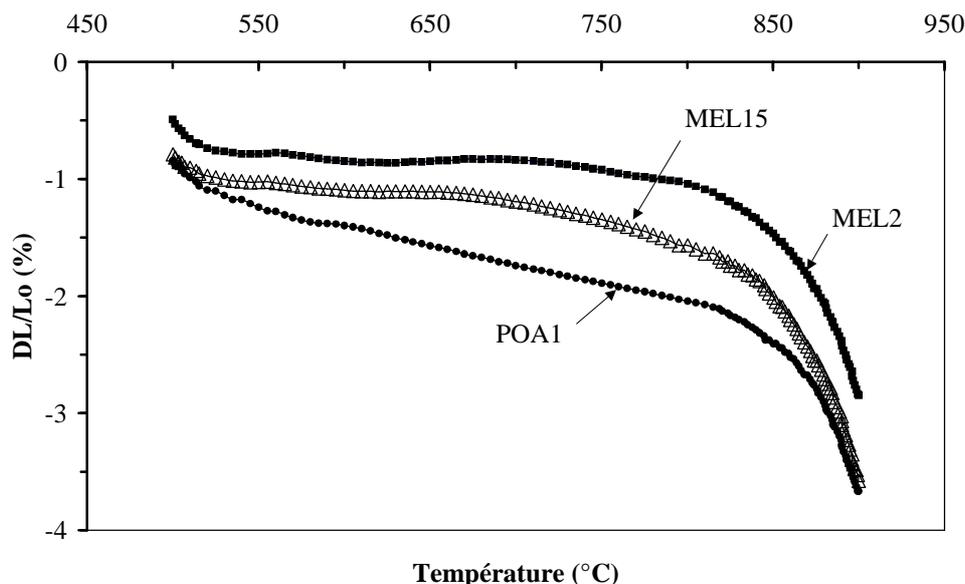


Figure IV-12-b. Dilatogramme des échantillons POA1, MEL15 et MEL2 entre 500 et 900°C.

A partir de 500°C (figure IV-12.b), lors de la déshydroxylation de la kaolinite on note un léger retrait. Cet effet se superpose à celui de la transformation du quartz à 573°C. On note pour les mélanges une expansion associée probablement à la calcite qui commence à se décomposer en libérant de l'anhydride carbonique. Le gaz formé a quelque difficulté à se libérer dans la texture compacte du matériau, provoquant ainsi un léger gonflement. A partir de 850°C, la diffusion des gaz formés vers l'extérieur est en grande partie achevée, rendant possible la densification du matériau.

La figure IV-13 présente les tracés d'Arrhenius¹² caractéristiques du retrait lié au frittage entre 900°C et 1000°C de MEL15 et MEL2 chauffés à 10°C/min. On distingue deux parties au niveau de ces courbes, bien qu'aucune inflexion nette ne les sépare.

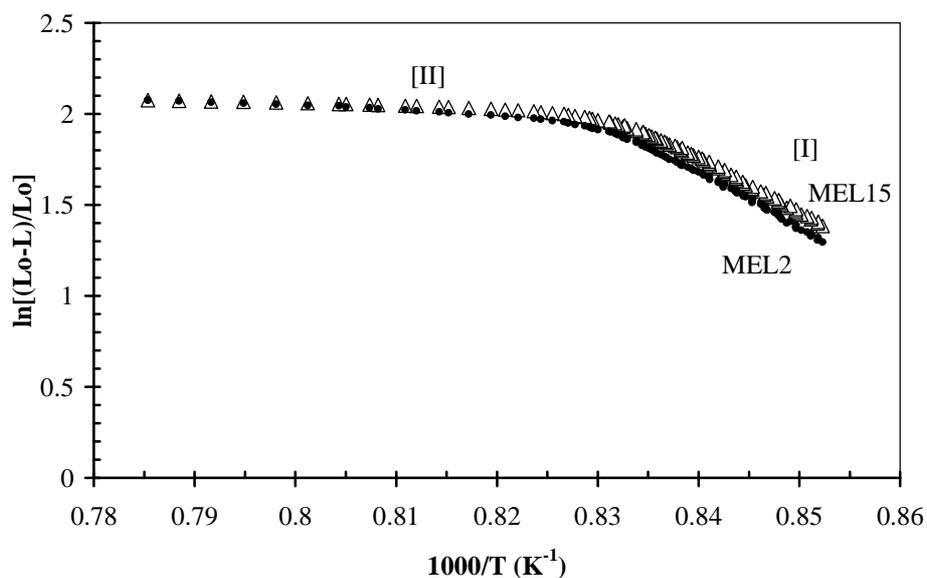


Figure IV-13: Tracés d'Arrhenius pour MEL15 et MEL2 à la vitesse de chauffe de 10°C/min.

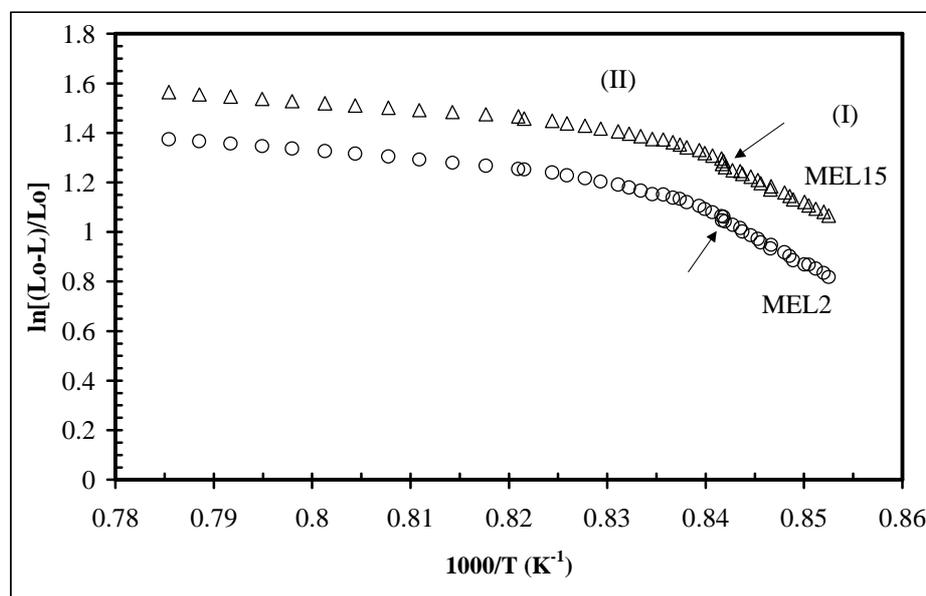


Figure IV-14: Tracés d'Arrhenius pour MEL15 et MEL2 à la vitesse de chauffe de 3°C/min.

Pour une vitesse de chauffe est de 3°C/min, (figure IV-14) on distingue nettement la transition entre les parties (I) et (II) des courbes d'Arrhenius.

Le retrait constaté en figure IV-12-a s'accompagne d'une densification des matériaux frittés. Cette densification est liée à la formation de phases cristallines, notamment l'anorthite. L'absence de rupture nette de pente en figure IV-13 est due à la vitesse de chauffe élevée qui ne permet pas la séparation des processus de nucléation et de croissance des phases géhlénite et anorthite. Par contre, à 3°C/min, la cinétique est suffisamment lente pour que l'on observe la séparation très probable des deux phénomènes: la formation de la géhlénite correspond à l'étape I et celle de l'anorthite correspond à l'étape II des courbes IV-14.

IV-5. Conclusion

Si l'on considère la teneur en oxyde CaO des mélanges MEL15 et MEL2, la proportion d'anorthite que l'on pourrait attendre est 42%, en supposant que tous les atomes de calcium se soient combinés. Toutefois les conditions de mélange des pâtes impliquent une certaine hétérogénéité, et l'on ne détecte que 25 à 35% d'anorthite lors des analyses par diffraction RX. Par ailleurs, au cours de l'analyse des composés du calcium, nous n'observons pas de mullite dans les mélanges frittés.

Sur le diagramme ternaire Silice-Alumine-Chaux, de la figure IV-6, la position idéale correspondant aux compositions de MEL2 et MEL15 est très proche de la zone de prédominance de l'anorthite dans le sous diagramme Silice-anorthite-géhlénite. La température de frittage relativement basse écarte toute possibilité de formation de phase liquide (les premiers eutectiques liquides étant à 1345 et 1380°C). La formation de nouvelles phases au cours du frittage augmente le retrait et participe à la consolidation des tessons céramiques. Le mécanisme de frittage implique l'existence de phases cristallines transitoires (géhlénite) conduisant à la formation de l'anorthite plus stable thermodynamiquement. Le fer structural de la kaolinite de l'argile POA1, facilite la formation et la transformation des nouvelles phases cristallines. Au total, on est en présence d'une coexistence de phases solides sans avoir une solution solide, du moins en quantité décelable par diffraction des rayons X. La température de frittage limitée à 1100°C est le principal facteur qui limite la réorganisation structurale de la matrice.

Bibliographie

¹SIGG J., Les produits de terre cuite, Editions Septima Paris, 1995.

²ARIAS M., BARRAL M. T., DIAZ-FIERROS F., Effect of iron on aluminium oxydes on the colloïdal and surface properties of Kaolin, Clays and Clay Minerals, 1995, 43 (4), 406-416.

³SANCHEZ-SOTO P. J., JIMENEZ DE HARO M. del C., PERREZ-MAQUEDA L. A., VARONA I., PEREZ-RODRIGUEZ J. L., Effect of dry grinding on the structural changes of kaolinite powders, J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(7), 1649-57.

⁴BRINDLEY G.W., BROWN G., Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, Mineralogical Society, 1980, 5 , 411-436.

⁵ALESSANDRO F. G., EDOARDO M., PAOLO V., ALBERTO V., POLO Z., LASZLO P., Determiration of nickel(II) in ceramics pigments by in situ X-ray diffraction quantitative analysis, J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82(25), 66-68.

⁶WANG C., PAN C., WANG D., SONG A., NIE J., LI S., An improved method for quantitative analysis of sedimentary minerals by X-ray diffraction, Powder Diffraction, 1996, 11, 235-239.

⁷SANDOVAL F., IBANEZ A., Fast-Firing Wollastonite-Based Wall Tile Bodies, The American Ceramic Society Bulletin, 1999, 78(3).

⁸PIPONIER D., BECHTEL F., FLORIN D., MOLERA J., SCHVOERER M., VENDRELL M., Apport de la cathodoluminescence à l'étude des transformations de phases cristallines dans des céramiques kaolinitiques carbonatées, Key Eng. Mat.,1997, 132-136, 1470-1473.

⁹OSBORN E.F., ARNULF M., Phase Equilibrium Diagrams of oxide systems, The Am. Ceram. Soc. And the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, 1960.

¹⁰MURAD E., WAGNER U., Mössbauer spectra of kaolinite halloysite and the firing products of kaolinite, N. Jahrb. Miner., 1991, 162, 281-309.

¹¹JOUENNE C.A., Traite de Céramiques et Matériaux Minéraux, Editions Septima Paris, 1990.

¹²NASAR R. S., CERQUEIRA M., LONGO E., VARELA J. A., The effet of ZnO on the sintering and stabilisation of ZrO₂.MgO system, Ceramics International, 1999, 25, 593-599.

Chapitre V:

Transformations structurales dans le mélange argile-
calcite au cours du frittage.

Chapitre V: Transformations structurales dans le mélange argile-calcite au cours du frittage.

Pour cette partie de l'étude, l'argile POA1, mélangée à de la calcite, a été frittée entre 900 et 1100°C. Comme indiqué au chapitre précédent, la chaux issue de la décomposition de la calcite lors de la cuisson, favorise la formation de nouvelles phases cristallines, notamment la géhlénite et l'anorthite. Après un palier de frittage d'une heure à 1100°C, le matériau ne contient plus que de l'anorthite comme phase néoformée. La géhlénite n'est plus détectée par diffraction des rayons X, et semble être une phase transitoire dans les mécanismes de transformation de la méta kaolinite et de la chaux en anorthite.

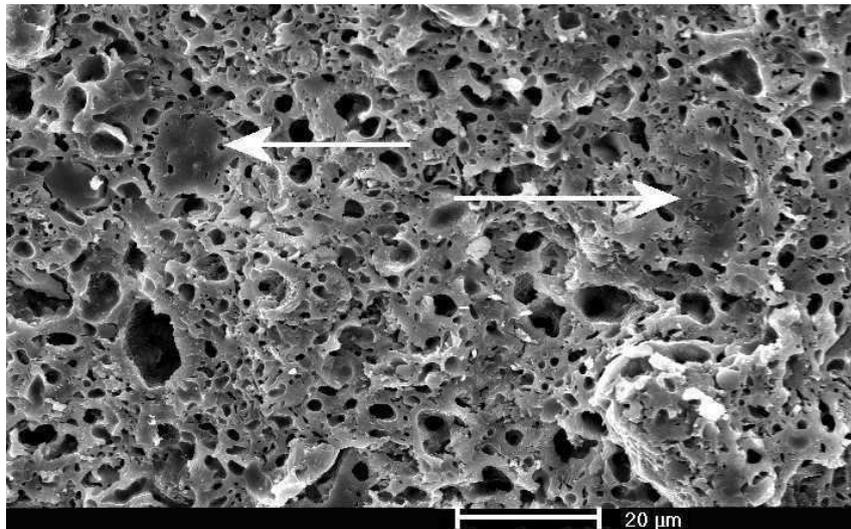


Figure V-1: Texture du matériau fritté à 1100°C. On aperçoit des zones denses au sein de la matrice poreuse.

On montré précédemment que le processus de densification du mélange argile-calcite consiste en un frittage en phase solide. Ceci favorise la conservation d'une texture très poreuse. Simultanément, pendant le frittage, l'hétérogénéité du mélange et la sous-stoechiométrie en calcium favorisent la recristallisation à l'intérieur de zones plus denses

dispersées dans la texture. L'aspect de cette texture est présentée sur la photo MEB de la figure V-1, où des zones plus denses et bien cristallisées sont distribuées dans une matrice plus poreuse. Dans ce chapitre, nous allons étudier les transformations structurales qui conduisent à la formation de ce matériau particulier.

V-1: Etude de la séquence de réactions par diffraction des rayons X

V-1.1: Préparation des échantillons et méthodes

Les tessons de mélanges frittés à des températures variant entre 900 et 1100°C, sont broyés et ramenés à une granulométrie inférieure à 40 µm. Les déterminations quantitatives par DRX des poudres ont été faites à l'aide de l'équipement décrit au paragraphe IV-2.1 du chapitre précédent. Le mode opératoire et les conditions expérimentales de mesure sont également identiques.

V-1.2. Résultats.

Les figures V-2 et V-3 donnent les diffractogrammes de poudres des tessons de MEL15 (POA1+15% de calcite) et MEL2 (Kg2+15% de calcite+quartz) frittés à des températures comprises entre 900 et 1100°C à la vitesse de 3°C/min. La calcite joue le rôle de standard interne comme indiqué en IV-2.1.

Pour l'échantillon MEL2 on note la présence de géhlénite dès 900°C; l'anorthite n'apparaît qu'aux environs de 950°C pour les deux échantillons. A partir de 980°C l'anorthite devient la phase prédominante et à 1100°C on ne décèle pratiquement plus de géhlénite dans les tessons.

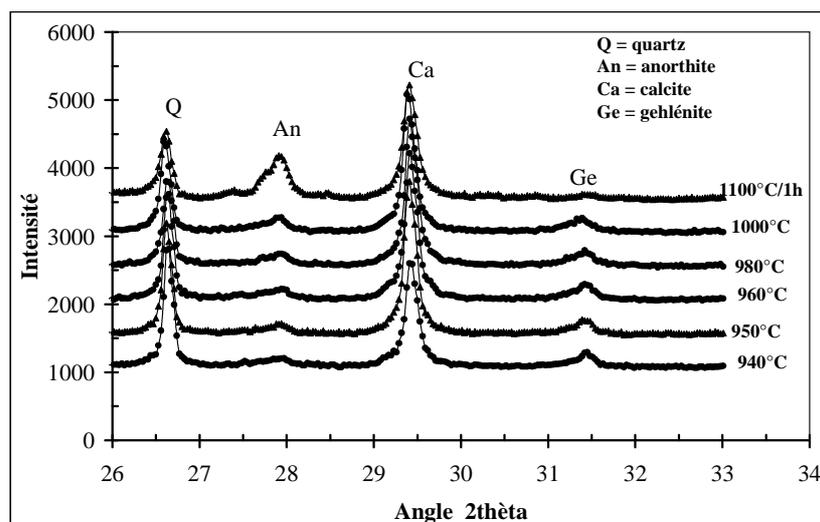


Figure V-2: Germination et transformations de phases dans MEL15, à différentes températures du cycle thermique (sans palier) et à 1100°C (1h de palier).

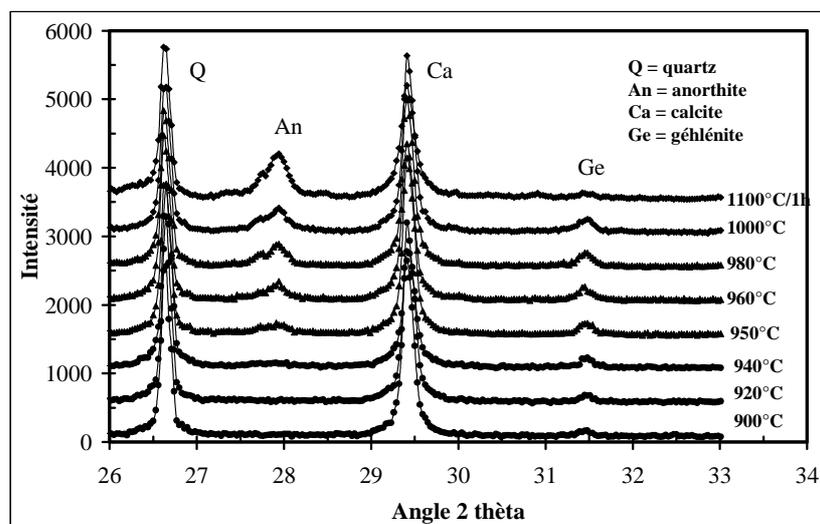


Figure V-3: Germination et transformations de phases dans MEL2, à différentes températures du cycle thermique (sans palier) et à 1100°C (1h de palier).

La géhénite est donc la phase qui se forme la première. Cette prédominance de la géhénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) par rapport à l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) au début de la réaction a été constatée par certains auteurs¹ en chauffant entre 870 et 900°C un mélange kaolin-calcite. A

partir de 950°C on note la présence de l'anorthite aux côtés de la géhlénite et si l'on prolonge le traitement thermique à 1100°C, l'anorthite se développe d'avantage.

En fait les réactions à l'état solide se font uniquement aux points de contact entre réactants et c'est surtout le CaO formé à partir de la calcite qui réagit avec la méta-kaolinite. Ceci est dû au fait qu'un corps réagit d'autant mieux à l'état solide qu'il a subi une modification structurale entraînant un certain désordre¹.

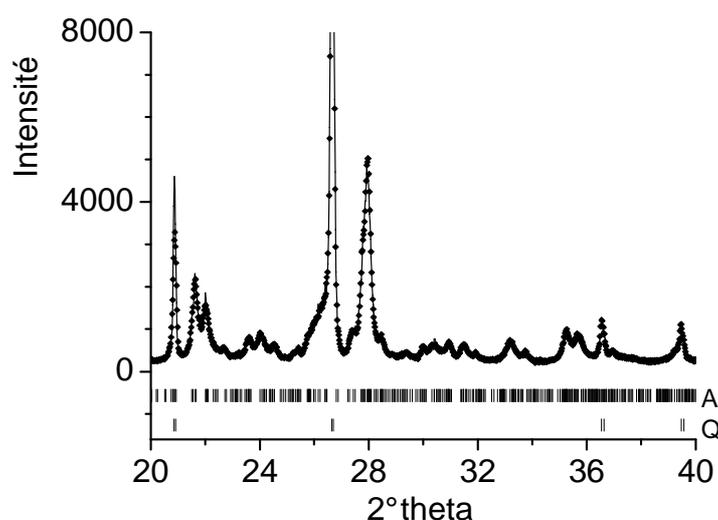


Figure V-4: Spectre RX du matériau MEL2, fritté à 1100°C pendant 1h (points), et simulation Rietveld (trait continu).

Dans le cas du matériau fritté à 1100°C, il nous à semblé utile de déterminer les caractéristiques structurales de l'anorthite formée, cette phase étant la seule qui soit thermodynamiquement stable à cette température. Cette caractérisation à été réalisée en faisant une analyse Rietveld du spectre RX, à l'aide du logiciel Fullprof². Le résultat en figure V-4 montre une simulation apparemment satisfaisante, mais ceci à été obtenu en simulant une structure fortement désordonnée. Etant donné la complexité de la structure de l'anorthite (52 positions non équivalentes), dont on verra plus loin une représentation, il n'est pas possible d'assurer la pertinence de la solution obtenue. Néanmoins, on peut considérer l'existence d'un désordre significatif dans la structure de l'anorthite formée, avec des valeurs moyennes de paramètres structuraux proches des valeurs de la littérature, soit :

$a = 8.17\text{\AA}$; $b = 12.86\text{\AA}$; $c = 14.17\text{\AA}$; $\alpha = 92.66^\circ$; $\beta = 115.71^\circ$; $\gamma = 90.95^\circ$.

V-2. Observations en microscopie électronique en transmission (MET).

Il s'agit d'une technique d'analyse des matériaux à l'échelle locale. Elle fournit des renseignements sur la taille et la forme des unités élémentaires, mais aussi sur la taille des agrégats et leur état d'agglomération. Le mode d'imagerie conventionnel permet aussi de caractériser la porosité (taille, forme, et distribution des nano-pores) susceptible de se développer dans le matériau étudié. Par ailleurs la microscopie électronique en transmission permet aussi de comprendre les mécanismes de croissance et de transformation des cristallites.

L'analyse locale de la symétrie des cristallites peut être réalisée par diffraction électronique des cristallites convenablement orientées, comme on le verra dans le cas de nano-cristaux isolés ou d'assemblages plus complexes de cristaux en cours de transformation.

V-2.1. Préparation des échantillons et méthodes.

Pour être observés, les échantillons préparés doivent être très minces puisque sous une tension d'accélération de 100kV, la visualisation des plans réticulaires, requiert des épaisseurs comprises entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres. Pour préparer les lames minces nécessaires à l'observation, des tranches de 500 μm ont été extraites d'échantillons du mélange MEL2, préalablement frittés selon le cycle thermique voulu, et refroidis par trempe à l'air. L'épaisseur des tranches a été réduite par différents polissages. Les lames ont finalement subi un amincissement à l'aide d'un faisceau d'ions argon. L'obtention des lames minces nécessaires à l'observation en transmission s'est avérée difficile du fait de la microstructure poreuse et de la fragilité des matériaux. Les lames minces ont été déposées sur une grille recouverte de carbone, puis observées à l'aide d'un microscope électronique en transmission type JEOL2010. Les observations et les analyses ont été réalisées sous une tension d'accélération de 100kV.

Les clichés de nano-diffraction électronique sont obtenus avec un faisceau incident très faiblement convergent et de petite taille. La taille minimale de la zone diffractante correspond à celle du faisceau incident. Cette faible taille permet de s'affranchir des variations d'épaisseur et d'orientation dans la zone examinée. Le cliché de nano-diffraction permet de mesurer les distances inter réticulaires et les angles inter planétaires avec une bonne précision.

V-2.2. Résultats.

Le mélange MEL15 (POA1+15% de calcite) fritté à 950°C comporte des zones riches en nano-cristaux visibles sur la photo MET de la figure V-5. Ces agrégats de cristallites de géhlénite ont une forme allongée et le spectre de micro diffraction de la figure V-6 est typique de celui de la géhlénite orientée selon la direction [001].

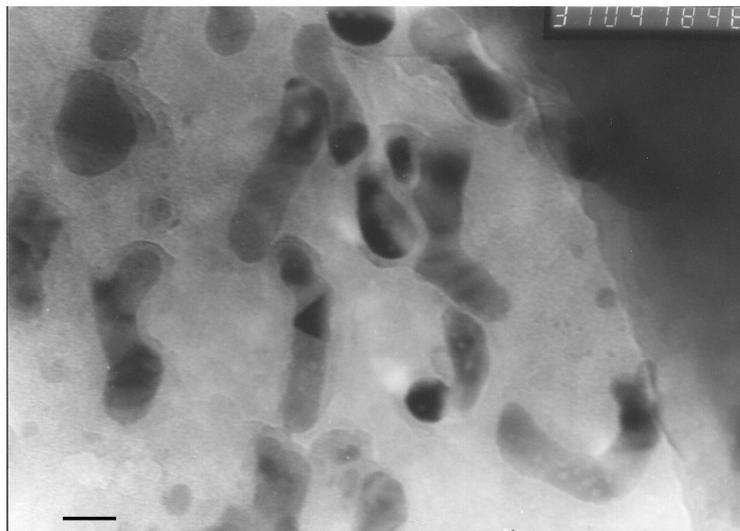


Figure V-5. Image MET du matériau fritté à 950°C: on distingue les zones riches en cristallites de gehlenite (la barre vaut 20nm).

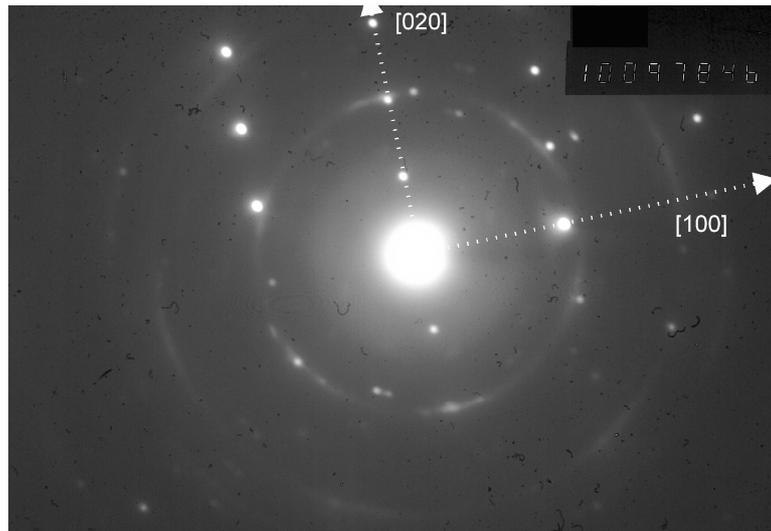


Figure V-6. Cliché de micro diffraction de la géhlénite orientée selon la direction [001].

L'image MET de l'échantillon fritté à 1100°C, présente des agrégats de cristallites de forme arrondie (figure V-7), qui présentent toutes les caractéristiques de l'anorthite comme sur le cliché de micro diffraction en figure V-8.

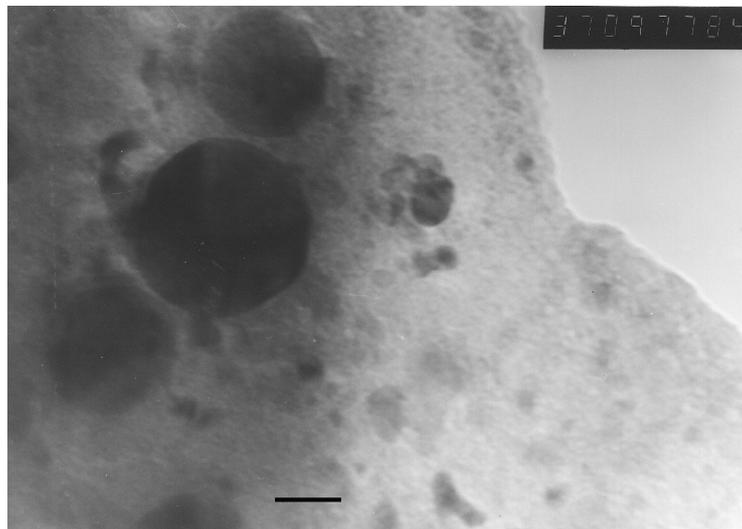


Figure V-7. Image MET du matériau fritté à 1100°C: on distingue les formes arrondies des agrégats de cristallites d'anorthite (la barre vaut 20nm).

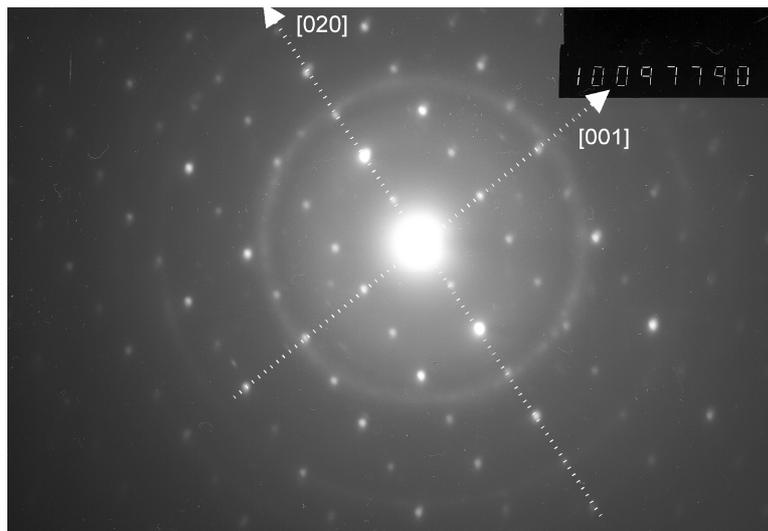


Figure V-8. Cliché de micro diffraction du matériau fritté à 1100°C: les cristallites d'anorthite sont orientés dans la direction [100].

La micro diffraction de la matrice silico-alumineuse poreuse et pauvre en cristallites donne un cliché diffus comme indiqué en figure V-9. Ce cliché indique une organisation structurale résiduelle caractérisée par un cercle diffus indiquant une distance moyenne de 2,5Å environ.

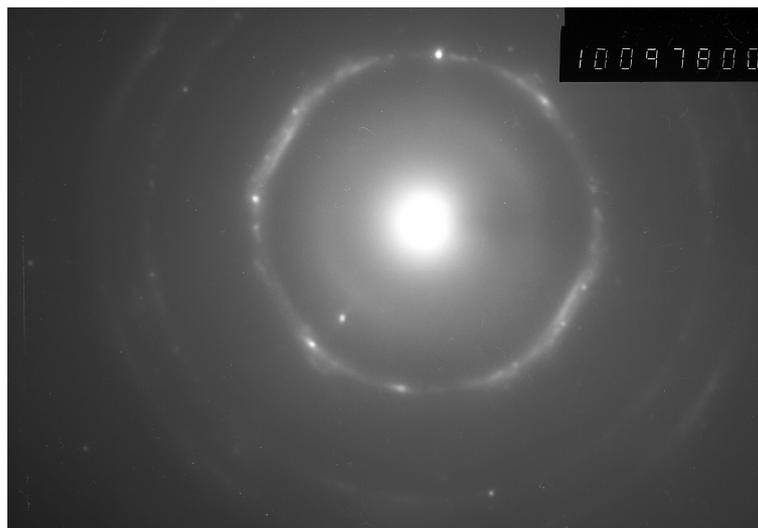


Figure V-9. Cliché de micro-diffraction de la matrice silico-alumineuse du mélange MEL2 fritté à 1100°C.

De façon générale, la coexistence dans le matériau de zones riches en cristallites réparties dans la matrice silico-alumineuse peu organisée structurellement, conduit à une microstructure micro-composite.

V-3. Structure des phases et mécanismes de transformation.

V-3.1. La méta kaolinite

La méta kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ provient de la déshydroxylation de la kaolinite comme indiqué au paragraphe III-2.2 du chapitre III et selon la réaction:

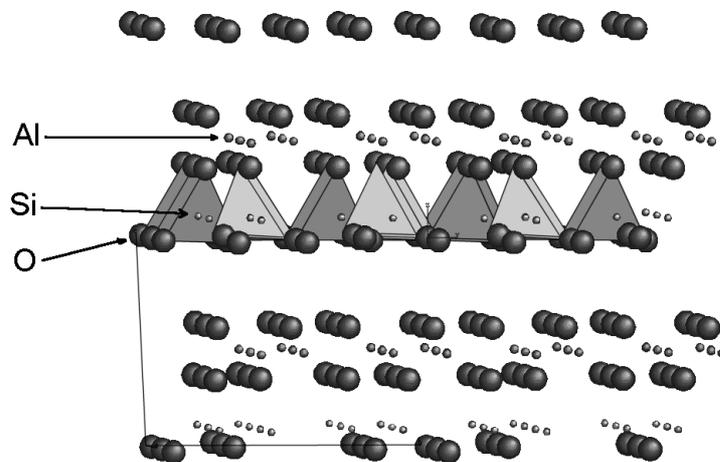


Figure V-10. Structure de la méta kaolinite indiquant les atomes Si en sites tétraédriques et Al en sites distordus

La kaolinite est un alumino-silicate di-octaédrique de type 1:1, composé d'une alternance de couches tétraédriques SiO_4 et de couches octaédriques AlO_6 . Lors de la déshydroxylation entre 500 et 650°C, le départ des groupements OH internes et externes des

couches octaédriques favorise un arrangement structural faiblement organisé³. Les atomes de silicium sont toujours en position tétraédrique mais leur arrangement hexagonal dans le plan a,b est probablement plus hétérogène que celui de la kaolinite de départ. Les atomes Al sont à présent tétra-coordonnés dans des sites fortement distordus. L'organisation structurale de la métakaolinite n'est pas formellement décrite par la diffraction RX en raison du degré de désordre qui limite toute réflexion. Néanmoins, le modèle présenté en figure V-10 a été obtenu à partir d'un traitement particulier des spectres de diffraction RX (fonction PDF), par Galtieri et al³.

La déshydroxylation change l'organisation des couches octaédriques $Al(O,OH)_6$ mais maintient les cellules SiO_4 de la kaolinite. Selon certains auteurs⁴, ce processus est associé à une réorganisation locale lors de la diffusion des groupements hydroxyles dans le plan des feuillets. Les hydroxyles externes des octaèdres seraient plus facilement éliminés lors d'une montée en température, car ceux des plans communs aux octaèdres et aux tétraèdres sont situés dans un environnement plus protégé. Immédiatement après sa formation, la méta kaolinite contient encore 10% de ses groupements OH de départ. Ceux-ci s'éliminent progressivement avec la montée en température jusqu'à $980^\circ C$ ³.

L'existence de ces hydroxyles résiduels influence considérablement la structure de la méta kaolinite. En effet, localement, un ordre proche de celui de la kaolinite peut parfois se maintenir jusqu'aux environs de $920^\circ C$ ⁵. Par ailleurs, plusieurs auteurs⁶ ont montré que les distances Al-O ne sont pas modifiées au cours de la transformation de la kaolinite en méta kaolinite. Seul l'ordre à plus longue distance est perturbé. L'évolution de l'environnement de l'aluminium intervient ultérieurement au cours du chauffage de la méta kaolinite. Lors de cet ultime stade du processus de déshydroxylation, la réaction est limitée par les transferts de masse ou de chaleur. La recombinaison par paires des groupements hydroxyles résiduels devient alors difficile en raison de leur isolement.

V-3.2 La géhlénite.

La formation de la géhlénite à partir de la méta kaolinite suppose des réactions du type:



Ce schéma implique un ou plusieurs silicates de calcium associés comme il en existe sur le diagramme ternaire silice-alumine-chaux. A ce propos, plusieurs schémas de réactions sont proposés dans la littérature⁷.

La géhlénite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ possède une structure en pseudo-feuillets semblable à celle de la méta kaolinite. Les tétraèdres $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$ sont liés par paires parallèles dans le plan (001) ⁸. Aux sommets et aux centres des cellules les tétraèdres sont toujours construits autour des atomes Al, tandis qu'au niveau des paires isolées on observe une distribution désordonnée d'atomes Al et Si. Les atomes de calcium sont liés entre les feuillets⁹ en coordinence 4. Ils sont placés en lignes dans des canaux perpendiculaires au plan des feuillets.

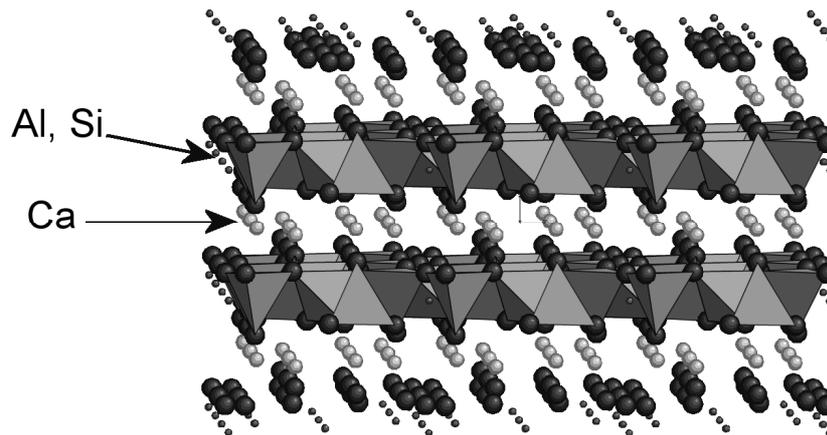


Figure V-11. Structure de la géhlénite indiquant les atomes Si et Al tétra coordonnés. Les atomes de Ca sont en position interstitielle entre les pseudo-feuillets.

Le mécanisme de transition métakaolinite-géhlénite peut être décrit à partir de leur structures respectives. Elles présentent toutes des feuillets où les atomes Al et Si sont tétra coordonnés. Durant la transformation, les atomes Al et Si de la méta kaolinite vont migrer de leurs plans séparés pour former le principal feuillet compact de la géhlénite, comme indiqué en figure V-12. Des atomes de calcium, initialement ajoutés lors du broyage par voie humide

du mélange kaolinite-calcite, vont probablement diffuser entre les feuillets de la kaolinite sous l'effet de l'énergie mécanique qui favorise une délamination et une amorphisation partielle des feuillets¹⁰. C'est sans doute ce qui explique leur position interstitielle dans la géhlénite.

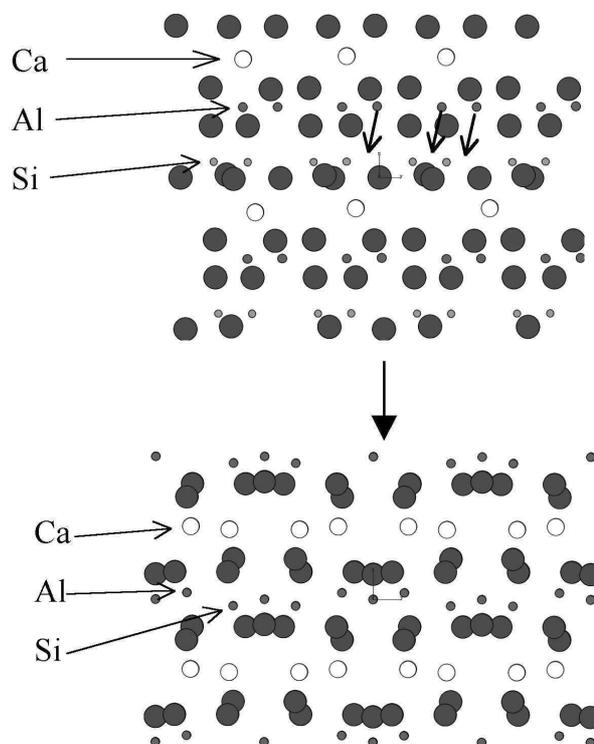


Figure V-12. Transformation des feuillets de méta kaolinite (en haut) dans lesquels les atomes Ca ajoutés intègrent la structure pour former les feuillets de géhlénite (en bas).

V-3.3. L'anorthite.

L'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a une structure plus complexe, présentant elle aussi des atomes Al et Si toujours en sites tétraédriques. On observe une alternance des ions aluminium et silicium¹. C'est ce qui explique que le feldspath anorthite soit le plus alumineux qui puisse exister. Il est constitué à partir d'anneaux de deux tétraèdres de silicium pour deux tétraèdres d'aluminium. Les ions calcium se trouvent dans les cavités de la structure et à cause de leur

taille relativement petite, ils provoquent un fléchissement du réseau dont la symétrie se trouve réduite, si bien que l'anorthite cristallise dans le système triclinique^{1,11,12}.

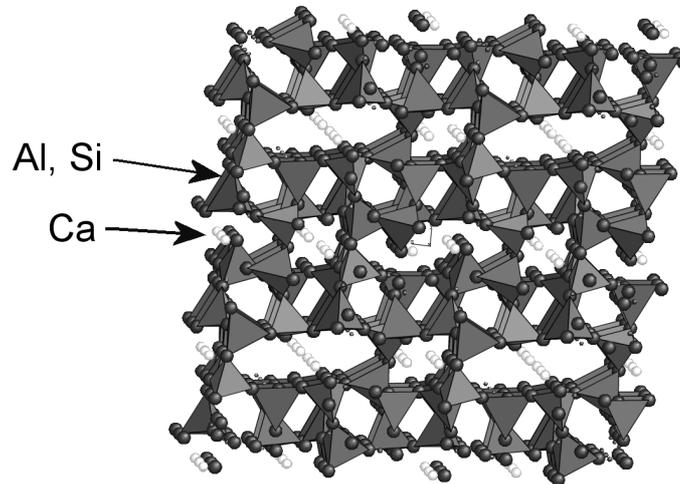


Figure V-13. Structure de l'anorthite dans laquelle on distingue un arrangement en doubles feuillets formant des pseudo-couches entre lesquelles les atomes sont alignés.

Le degré ordre-désordre dans la distribution de ces unités a été largement étudié¹¹. Généralement, les chaînes de tétraèdres sont placées parallèlement au plan (010), en liaison avec des polyèdres CaO₇ placés en colonnes. Il en résulte une structure à double feuillet avec un arrangement monoclinique, caractérisé par de grandes valeurs de paramètres de maille¹³. La structure décrite en figure V-13 montre la position particulière des atomes de calcium organisés par paires, en chaînes parallèles aux plans des couches.

La représentation par micro-diffraction d'une zone de transition géhlénite-anorthite est donné sur le cliché de la figure V-14, où chaque structure possède son axe d'orientation propre. Les plans (210) de la géhlénite ($d_{hkl}=3,43\text{Å}$) sont parallèles aux plans (020) de l'anorthite ($d_{hkl}=6,43\text{Å}$). Ceci indique que dans les pseudo-feuillets de l'anorthite (020) sont orientés perpendiculairement aux plans initiaux des feuillets de la géhlénite (001).

On observe néanmoins une conservation de l'alignement des atomes de calcium. D'après la projection (001) de la structure de la géhlénite, on voit leur position alignée dans

des canaux de forme allongée. Ces derniers ont deux sens d'orientation préférentiels, suivant les axes $[210]$ et $[120]$. L'anorthite est orientée suivant l'une de ces directions, soit dans notre cas $[210]$, et perpendiculairement aux plans initiaux de la gehlenite (figure V-15). On peut donc suggérer un regroupement par paires des atomes de Ca de la gehlenite, alors que leur alignement dans des canaux de forme allongée s'est conservé.

Cette orientation mutuelle est un cas idéal puisqu'une réorientation des axes cristallins est observée dans la zone de transition géhlénite-anorthite. Cette réorientation se traduit par une rotation de la structure de l'anorthite d'un angle de 10 à 15° autour de son axe $[010]$. Dans ce cas, les pseudo-feuillets de l'anorthite demeurent perpendiculaires aux plans des feuillets de la géhlénite, mais les alignements d'atomes de Ca subissent une rotation qui peut atteindre environ 15° .

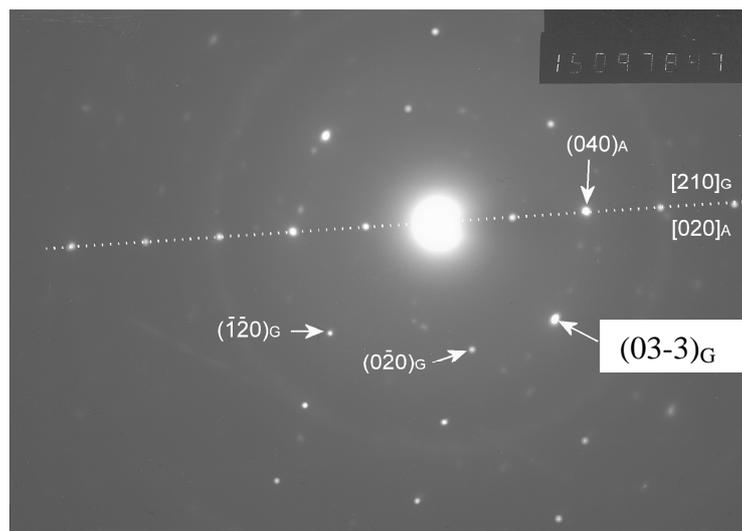


Figure V-14. Cliché de micro diffraction d'une zone de transformation géhlénite-anorthite.

On constate que la transformation de la géhlénite en anorthite est plus complexe que la transformation initiale de la méta kaolinite en géhlénite. Elle implique sans doute des réarrangements structuraux importants liés à un possible désordre structural des nanocrystallites comme le montre les analyses par diffraction RX et micro-diffraction. Toutefois, l'anorthite est la seule phase stable néoformée que l'on détecte par diffraction des rayons X

dans le matériau MEL2 fritté à 1100°C pendant une heure. C'est aussi la seule phase prévue par le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ à 1100°C. Néanmoins, on peut s'interroger sur l'absence de mullite, alors que cette phase devrait être détectée en petite quantité en raison de l'hétérogénéité du matériau. Il semble en effet que dans les zones où la quantité de Ca est insuffisante pour favoriser la recristallisation en anorthite, la mullite puisse recristalliser à partir de la méta kaolinite. En fait il n'en est rien, et il semble exister un effet d'inhibition lié au calcium, ce dernier ne pouvant être significativement substitué dans la structure de la mullite.

Par ailleurs, la transformation initiale de la méta-kaolinite en géhlénite implique des modifications structurales limitées, favorisées par la conservation de l'orientation des feuillets des deux structures. On observe sur la figure V-16 une organisation résiduelle d'environ 8nm dans la matrice, correspondant à 10-12 feuillets de la kaolinite initiale. Cette organisation, qui est du même ordre de grandeur que la taille des domaine de cohérence de la kaolinite, indique l'existence d'une organisation préférentielle.

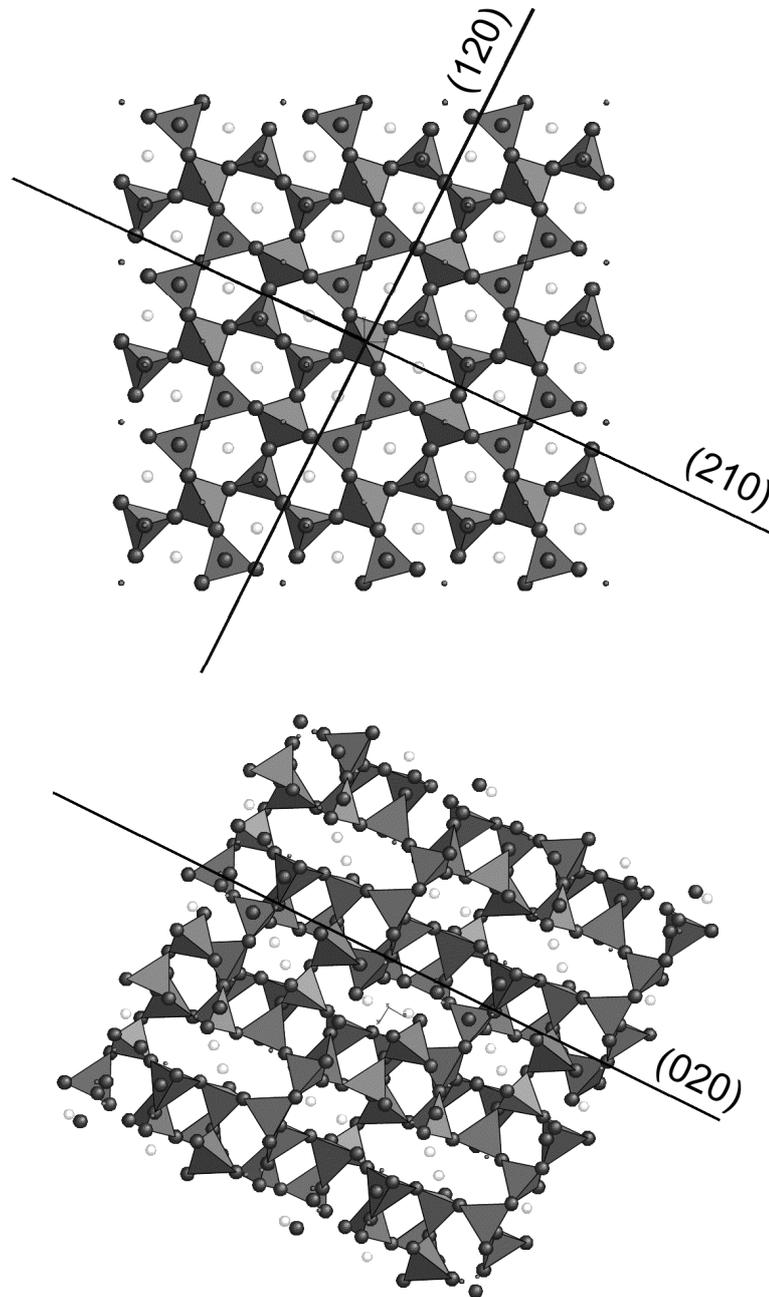


Figure V-15. Proposition d'un processus de transformation de la géhlénite (haut) en anorthite (bas). Les axes $[210]$ de la géhlénite et $[020]$ de l'anorthite sont mentionnés.

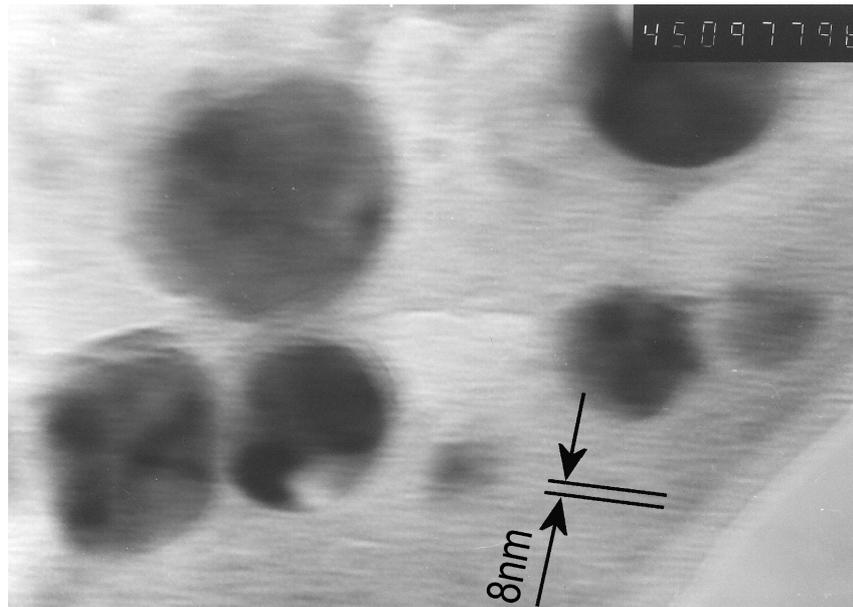


Figure V-16. Observation MET du matériau fritté à 1100° et contenant de l'anorthite. La taille des domaines orientés dans la matrice est indiquée.

Dans les structures de la méta-kaolinite et de la géhlénite, on observe aussi le maintien des atomes Si et Al en coordinence 4. Mais, ce n'est pas le cas pour la mullite, qui devrait alors se former par une réorganisation structurale plus complexe, afin d'évoluer d'une structure en pseudo-feuillets à une structure en 3 dimensions, où les atomes Al sont surtout en coordinence 6.

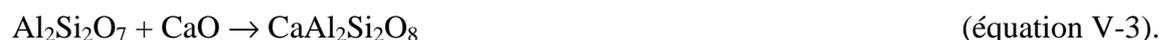
Ces considérations structurales expliquent l'existence de zones recristallisées, où la teneur en Ca atteint un niveau suffisant. Par contre, on peut considérer un effet de seuil de la teneur en Ca, au dessous duquel le matériau reste peu organisé structuralement.

V-4. Conclusion.

Dans une première étape de transformation, on peut expliquer le développement préférentiel de la géhlénite au début de la réaction, par sa structure relativement simple constituée de pseudo feuillets de tétraèdres avec Si et Al, reliés entre eux par des ions calcium interfoliaires. La méta-kaolinite formée à partir de la matière de départ serait donc proche, du

point de vue structure, de la géhlénite qui se forme dans les mêmes domaines de température. Du reste, certains auteurs¹² ont adopté une classification des silicates basée sur la dimensionnalité et le degré de condensation de certains de leur tétraèdres. Dans cette classification, la kaolinite et la géhlénite appartiennent au même groupe, du fait d'une similitude entre les structures des deux minéraux surtout après le départ de l'eau de constitution de la kaolinite.

Lors de la seconde étape de transformation, l'anorthite a une structure beaucoup plus difficile à construire. Elle dérive de substitutions de tétraèdre Si^{4+} par des tétraèdres Al^{3+} , dont la neutralité est compensée par le voisinage d'atomes de Ca. A priori on ne peut pas raisonnablement exclure la formation de l'anorthite à partir de la méta kaolinite selon la réaction:



Toutefois, compte tenu des observations micro-structurales, nous montrons la prédominance d'une transformation géhlénite-anorthite. Dans ce cas, on observe de grandes similarités structurales et une réorientation du plan des pseudo-feuillets. Dans tous les cas, on observe la forme allongée et l'alignement des canaux contenant les atomes de calcium qui gardent ainsi, approximativement, leurs positions dans toute la séquence de transformations.

Bibliographie

¹JOUENNE C.A., Traite de Céramiques et Matériaux Minéraux, Editions Septima Paris, 1984.

²RODRIGUEZ-CARVAJAL J., ROISNEL T., FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction Commission For Powder Diffraction - International Union for Crystallography, Revue Newsletter, 1998, N°20.

³GALTIERI A., BELLOTO M., Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite–mullite by X-ray scattering experiments, Phys Chem Minerals, (1998), 25, 442-452.

⁴DION P., Déshydroxylation de la kaolinite par Analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée. Etude de la Métakaolinite, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, 1994.

⁵LEE S., KIM J. Y., MOON H.-S., Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope, J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82 [10], 2241-48.

⁶BELLOTO M., GALTIERI A., ARTIOLI G., CLARK S.M., Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence Part I: kaolinite dehydroxylation, Phys. Chem. Minerals, 1995, 22, 207-214.

⁷SIGG J., Les produits de terre cuite, Editions Septima Paris, 1995.

⁸SWAISON I.P., DOVE M.T., SCMAHL W.W. PUTNIS A., Neutron diffraction study of the Akermanite-Gehlenite solid solution series, Physic and Chem. Minerals, 1992, 19, 185-195.

⁹THAYAPARAM M.T. DOVE M.T., Heine M., A computer simulation study of Al/Si ordering in gehlenite and the paradox of the low transition temperature, Phys. Chem. Minerals, 21, 1994, 21, 110-116.

¹⁰SANCHEZ-SOTO P. J., JIMENEZ DE HARO M. C., PEREZ-MAQUEDA L. A., VARONA I., PEREZ-RODRIGUEZ J. L., Effect of Dry Grinding on the Structural Changes of kaolinite Powders, J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83 (7), 1649-57.

¹¹BRAGG L.S., CLARINGBULL G. F., TAYLOR W. H., Crystal structures of minerals, The Crystalline State, 1965, 4, 304-339.

¹²LIEBAU F., Structural chemistry of silicates: structure bonding and classification, Editions Springer-Verlag, 1985.

¹³WAINWRIGHT J.E., STARKEY J., A refinement of the structure of Anorthite, Acta Crystal., 1967, 23, 1005-1017.

Chapitre VI:

Microstructure et propriétés mécaniques des pâtes
frittées.

Chapitre VI: Microstructure et Propriétés mécaniques des pâtes frittées.

VI-I. Propriétés mécaniques des pâtes frittées

VI-I.1. Préparation des éprouvettes.

Pour l'étude des propriétés mécaniques, nous avons réalisé des mélanges de l'argile POA1 et de calcite. La composition des mélanges carbonatés est rappelée au tableau VI-I.

Mélange	pourcentage en masse	
	argile POA1	calcite
POA1	100	0
MEL5	95	5
MEL10	90	10
MEL15	85	15
MEL20	80	20
MEL25	75	25

Tableau VI-1. Composition des mélanges à base de l'argile POA1.

Les mélanges ont été broyés sous forme de barbotine avec de l'eau dans des jarres à billes en alumine. Les barbotines ont ensuite été séchées dans une étuve portée à 100°C puis broyées de nouveau et granulées avant un pressage à 15 MPa pour obtenir des tessons de $(12 \times 5 \times 1) \text{cm}^3$. Ces tessons sont alors séchés à 40°C dans l'étuve pendant 24h ; le frittage a été

réalisé en procédant par une vitesse de chauffe de 3°C/min, avec un palier final d'une heure à 1100°C.

Des échantillons de forme parallélépipédique de dimensions 50x6x6 mm³ ont été usinés dans les carreaux à l'aide d'une meule diamantée. Une dizaine d'éprouvettes par mélange ont été entaillées à l'aide d'une scie de cuivre diamantée d'épaisseur 100µm. Les essais mécaniques ont été réalisés sur une machine d'essai universelle SCHENK RMC équipée d'une cellule de charge de capacité 10 kN.

VI-I.2. Essais de flexion 3 points

Pour une bonne précision des mesures, les éprouvettes doivent être rectifiées préalablement au chargement mécanique, si nécessaire sur les quatre faces. Les essais sont réalisés sur un montage de flexion 3 points présenté dans la figure VI-1.

Pour s'assurer que la rupture n'est pas due à un défaut localisé sur une arête de la face en tension, les arrêtes sont chanfreinées par polissage au papier abrasif fin.

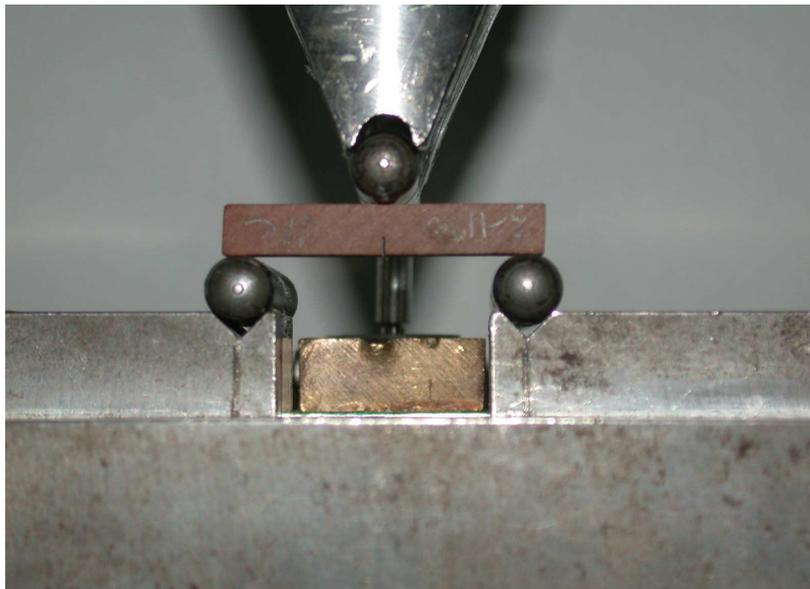


Figure VI-1. Essai de flexion 3 points.

Le module de rupture par flexion est le rapport entre le moment fléchissant et le moment de résistance, celui-ci étant exprimé par le quotient du moment d'inertie par la hauteur de l'axe neutre.

Le module de rupture par flexion est calculé d'après la formule suivante¹:

$$\sigma_R = Mc/I \quad (\text{équation VI-1}),$$

dans laquelle:

- M désigne le moment du couple de torsion. Dans le test de flexion 3 points, M vaut $FL/4$, avec F la charge de rupture et L la distance entre appuis.
- I représente le moment d'inertie de l'éprouvette; pour une barre d'épaisseur W et de largeur B on a :

$$I = BW^3/12 \quad (\text{équation VI-2});$$
- c est la hauteur de l'axe neutre c'est à dire la distance entre l'axe neutre de l'éprouvette et la face en tension, soit $W/2$.

Le module de rupture devient alors :

$$\sigma_R = 3/2(FL/BW^2) \quad (\text{équation VI-3}).$$

Pour les matériaux céramiques, la contrainte à la rupture est plus grande en compression qu'en tension car dans ce dernier cas les micro fissures sont sollicitées en mode I d'ouverture de fissure.

VI-1.3. Analyse de la rupture selon le modèle des répartitions extrémales de

Weibull.

Malgré tous les soins mis à fabriquer un matériau, il comporte toujours des défauts dont les types sont liés à la nature du matériau, aux étapes de l'élaboration et aux conditions d'emploi. Il en résulte une dispersion des valeurs de la contrainte à la rupture σ_R . Ainsi donc la problématique du choix d'un matériau pour une application donnée prend en compte les deux points suivants:

- (i) la pièce a-t-elle les caractéristiques mécaniques initiales adéquates pour l'application visée?
- (ii) la pièce aura t-elle une durée de vie suffisante (croissance des fissures initiales pouvant conduire à la rupture ; création de nouvelles fissures et/ou modification profonde des propriétés physico-chimiques en service)?

Pour « garantir » que la céramique possède des propriétés mécaniques initiales adéquates la solution classique est d'augmenter la contrainte moyenne à la rupture (choix d'un meilleur matériau, effort accru dans le procédé d'élaboration ...). Cependant quelle que soit la voie choisie, on ne peut pas garantir une amélioration du niveau des contraintes dans la partie basse de la distribution.

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour l'analyse statistique et probabiliste de cette dispersion^{2,3,4,5}, dans le but d'être en mesure de définir la contrainte limite d'utilisation fiable d'un matériau donné.

Parmi ceux-ci, le modèle "statistique de répartition extrémales" est le plus usité en science des matériaux. Cette méthode, dite de Weibull³, est autrement nommée approche de la rupture par le concept du maillon le plus faible, car en fait, elle utilise un concept de rupture exclusif à partir d'un seul défaut, ce qui la rend facilement exploitable. Son succès tient à ce qu'elle fournit un indicateur de la fiabilité du matériau qui représente la dispersion des contraintes à la rupture fragile. Pour une même géométrie et une même taille, la probabilité de survie d'une éprouvette contenant un défaut et soumise à une contrainte appliquée σ est:

$$P_s(\sigma) = 1 - P_r(\sigma) \quad (\text{équation VI-4}),$$

dans laquelle $P_r(\sigma)$ est la probabilité de rupture. Pour une éprouvette contenant N défauts, la probabilité de survie est :

$$P_s(\sigma) = [1 - P_r(\sigma)]^N \quad (\text{équation VI-5}).$$

Au sein d'un matériau, le risque de trouver un défaut de sévérité donnée est d'autant plus grand que le volume est important. Weibull définit un risque de rupture R et propose:

$$dR = f(\sigma) dV \quad (\text{équation IV-6})$$

avec :

$$f(\sigma) = [(\sigma - \sigma_u) / \sigma_0]^m \quad \text{pour } \sigma > \sigma_u \quad (\text{équation VI-7}),$$

et

$$f(\sigma) = 0 \quad \text{pour } \sigma < \sigma_u \quad (\text{équation VI-8}),$$

et où σ_u est la contrainte seuil de rupture ($P_s = 1$ pour $\sigma < \sigma_u$); on prendra $\sigma_u = 0$ MPa par défaut ; σ_0 est une contrainte de normalisation ; m est le module de Weibull, paramètre à déterminer expérimentalement. Ce paramètre représente l'homogénéité de la répartition des défauts. Plus m est élevé, moins la résistance à la rupture dépend du volume sollicité.

En considérant une éprouvette soumise à une contrainte uni axiale et contenant un grand nombre de défauts, la probabilité de survie dans la statistique à deux paramètres est:

$$P_s(\sigma) = \exp\left[-\int_V [\sigma/\sigma_0]^m dV\right] \quad (\text{équation VI-9}).$$

En fonction de la contrainte moyenne à la rupture $\bar{\sigma}$ (correspondant à $P_r = P_s = 0.5$) déterminée à l'aide de plusieurs essais, la probabilité de rupture s'écrit :

$$P_r(\sigma) = 1 - \exp\left[-(\sigma/\bar{\sigma})^m\right] \quad (\text{équation VI-10}).$$

Pour les matériaux fragiles, le coefficient de sécurité est défini par :

$$S = \bar{\sigma} / \sigma_{rp} \quad (\text{équation VI-11}),$$

où σ_{rp} est la contrainte de rupture correspondant à la probabilité de rupture choisie. S peut être défini en fonction de m et on a:

$$S = [(1/m)!] / [\ln(1/P_s)]^{1/m} \quad (\text{équation VI-12}).$$

La théorie de Weibull est une approche particulière du problème général d'évaluation de la résistance à la rupture, relative à un type particulier de microstructure, qui décrit souvent assez bien le comportement des matériaux fragiles.

A titre d'exemple, les diagrammes de Weibull correspondant à une distribution uni mode « parfaite » sont présentés ci-après dans le cas du verre à vitre et d'une alumine polycristalline. Les points expérimentaux peuvent effectivement être approximés par une droite dans chacun des cas (figure VI-2).

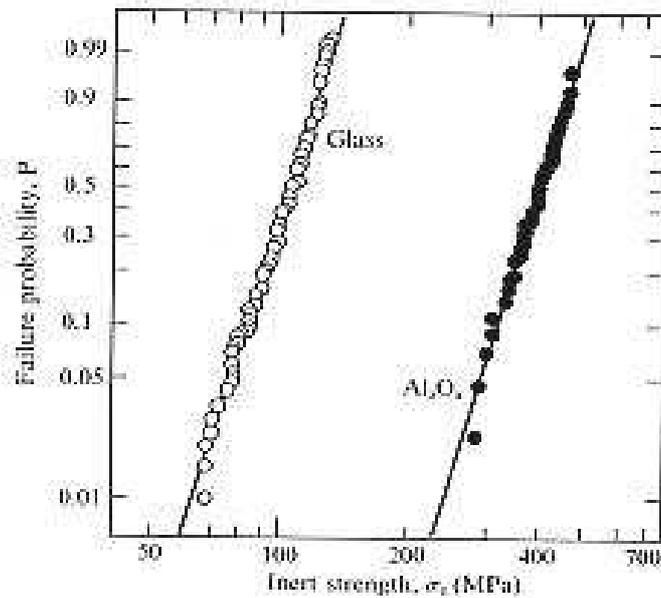


Figure VI-2: Diagrammes de Weibull pour du verre à vitre et pour une alumine polycristalline³.

Toutefois, bien souvent, dans le cas des matériaux céramiques cette homogénéité dans la distribution des défauts n'est pas observée (figure VI-3) et il devient nécessaire d'entreprendre l'analyse en terme d'une distribution multimode des défauts.

Les diagrammes de Weibull permettent de comparer des matériaux céramiques entre eux et de les classer en terme de fiabilité. Un exemple est proposé dans la figure VI-4 où l'on compare une alumine polycristalline dense et des nuances de composites associant à cette alumine 15 et 25 % en poids de trichites (whiskers) de SiC. Il apparaît clairement que le composite 75%Al₂O₃-25% SiC est de loin le plus fiable.

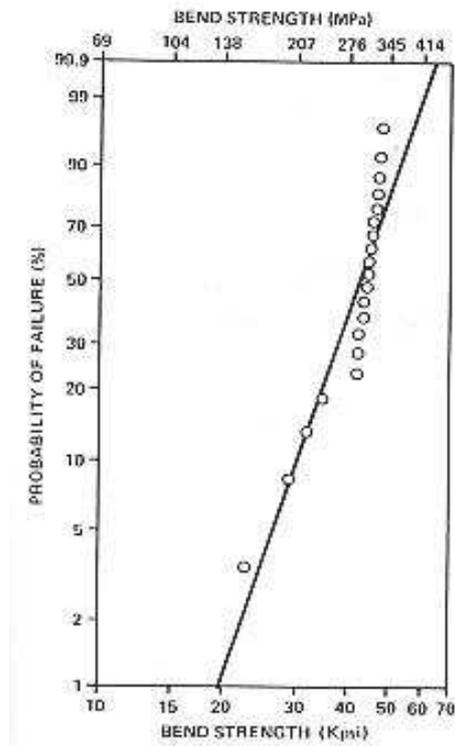


Figure VI-3 : Exemple de tracé de Weibull pour une nuance⁶ de Si₃N₄.

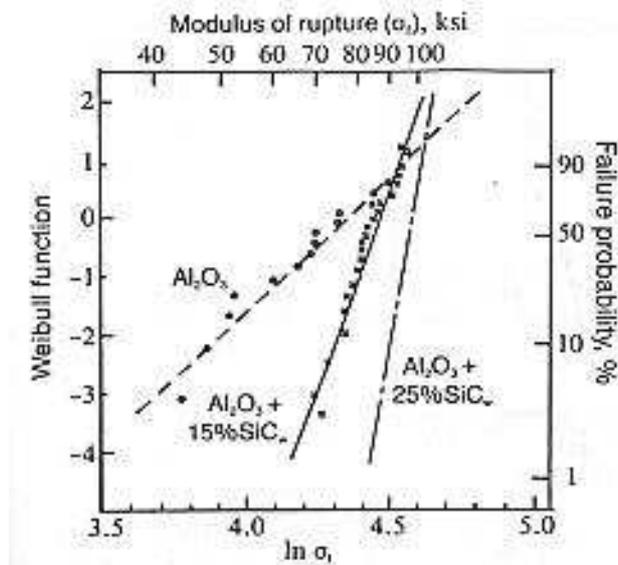


Figure VI-4: Analyse comparative de matériaux à l'aide des tracés de Weibull⁷.

L'inconvénient majeur à l'emploi de la méthode de Weibull est l'exigence d'un grand nombre d'échantillons (c'est une méthode statistique!) pour que la valeur m déterminée soit significative. Le tracé de la figure VI-5 donne une indication de l'intervalle de confiance selon le nombre d'échantillons utilisés.

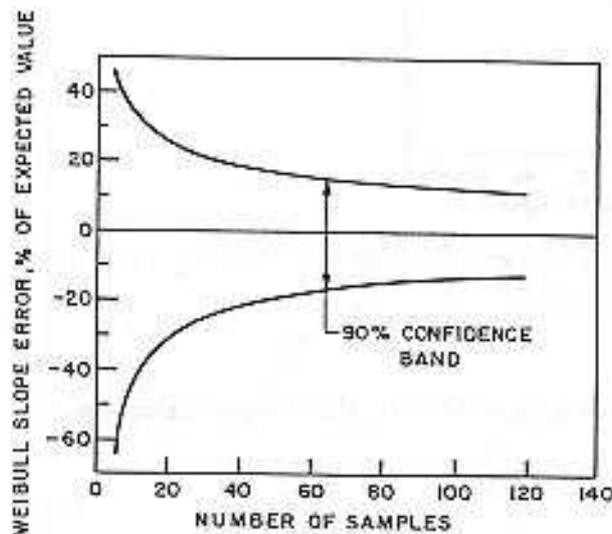


Figure VI-5: Erreur potentielle dans l'estimation du module de Weibull selon le nombre d'échantillons testés⁸.

VI-1.3-a). Méthode d'estimation du module de Weibull

Pratiquement, on porte à la rupture un nombre N d'éprouvettes identiques testées dans les mêmes conditions expérimentales. Les valeurs des contraintes ultimes σ_i calculées sont rangées par ordre croissant, la probabilité de survie de l'échantillon de rang i est :

$$P_s = (N+1-i)/(N+1) = \exp \{-(\sigma_i/\sigma_0)^m\} \quad (\text{équation VI-13});$$

soit donc:

$$\ln \ln(1/P_s) = m \ln(\sigma_i/\sigma_0) \quad (\text{équation VI-14});$$

c'est donc dire que la représentation de $\ln \ln(1/P_s)$ en fonction de $\ln(\sigma_i/\sigma_0)$ donnera une droite de pente m ; la contrainte caractéristique σ_0 correspond à une probabilité de survie égale 0,632.

VI-1.3-b). Résultats expérimentaux

Pour chaque mélange POA1 plus calcite, un lot d'éprouvettes ($50 < N < 60$), a été mené à rupture. Les figures VI-6, VI-7, VI-8, VI-9, VI-10 et VI-11 présentent les distributions des probabilités de survie calculées à partir des contraintes à la rupture mesurées pour chaque mélange, dans l'hypothèse d'une distribution uni mode.

Les principaux résultats d'analyse des distributions sont présentés dans le tableau VI-2. La dispersion des contraintes ultimes est très importante. Les valeurs moyennes sont remarquablement élevées pour ces céramiques frittées en deçà de la température de retrait maximal. A titre d'exemple, une valeur $m=12$ est obtenue pour du SiC poly-cristallin⁹. Quoiqu'une même valeur caractéristique σ_0 soit associée aux différentes distributions, on remarque que celles correspondant aux nuances POA1, MEL10, MEL25 sont convenablement décrites par une droite alors que celles des nuances MEL5, MEL15 et MEL20 semblent présenter plusieurs domaines de linéarité.

	POA1	MEL5	MEL10	MEL15	MEL20	MEL25
m	9,37	7,69	8,18	9,32	6,72	7,31
χ^2	0,993	0,949	0,974	0,963	0,961	0,992
$\sigma_{(probabilité\ survie=0.5)}$ en MPa	27,7	32,1	25,0	26,9	28,1	28,1
σ_0 contrainte caractéristique en MPa	25,5	28,8	23	25	25	25,3
Intervalle	18,4-33,8	22,6-43,2	16,3-32,1	19,3-34,6	17,4-36,8	17,4-36,9

Tableau VI-2 : Principaux paramètres associés aux distributions des probabilités de survie pour les différents matériaux.

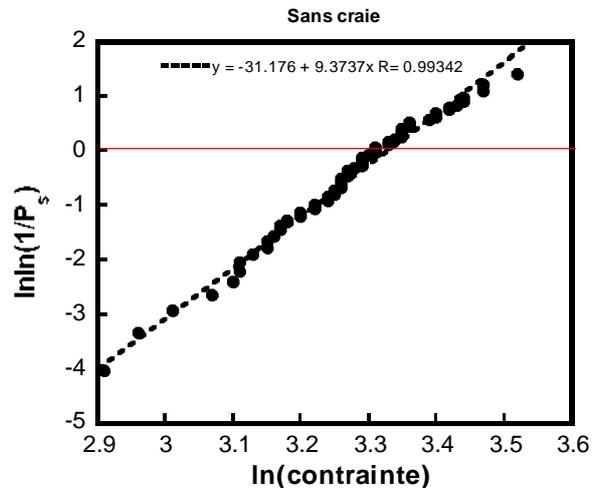


Figure VI-6 : Distribution des probabilités de survie des éprouvettes de l'argile POA1 en fonction des contraintes appliquées.

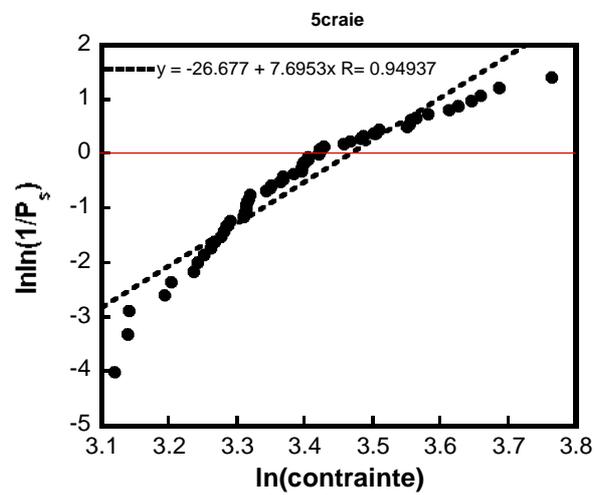


Figure VI-7: Distribution des probabilités de survie des éprouvettes du mélange MEL5 en fonction des contraintes appliquées.

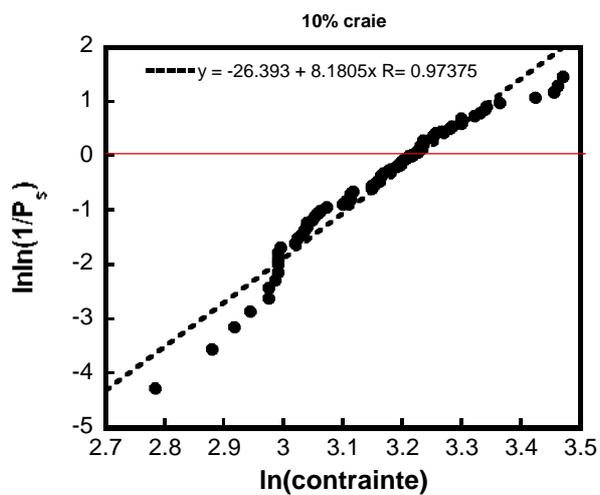


Figure VI-8 : Distribution des probabilités de survie des éprouvettes du mélange MEL10 en fonction des contraintes appliquées.

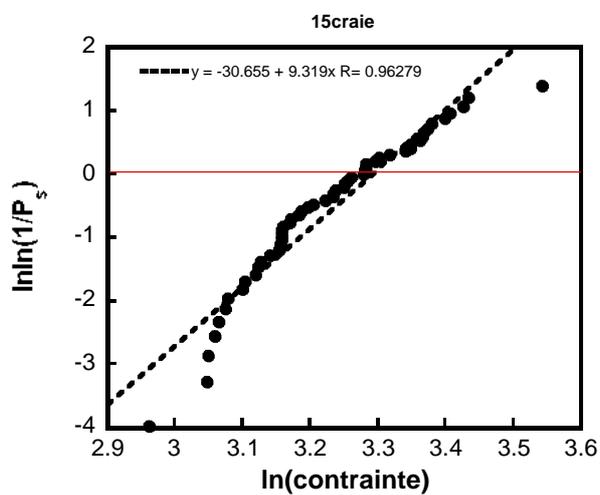


Figure VI-9 : Distribution des probabilités de survie des éprouvettes du mélange MEL15 en fonction des contraintes appliquées.

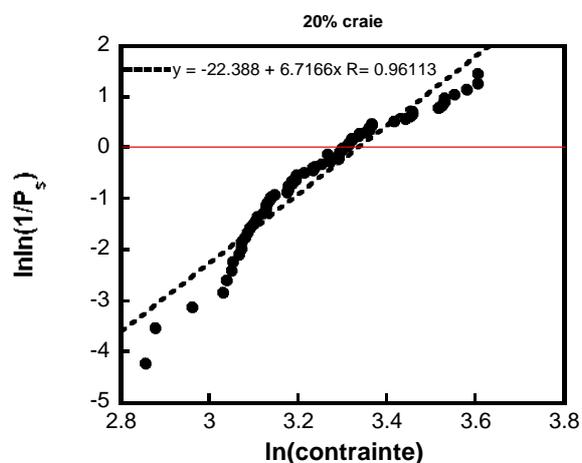


Figure VI-10 : Distribution des probabilités de survie des éprouvettes du mélange MEL20 en fonction des contraintes appliquées.

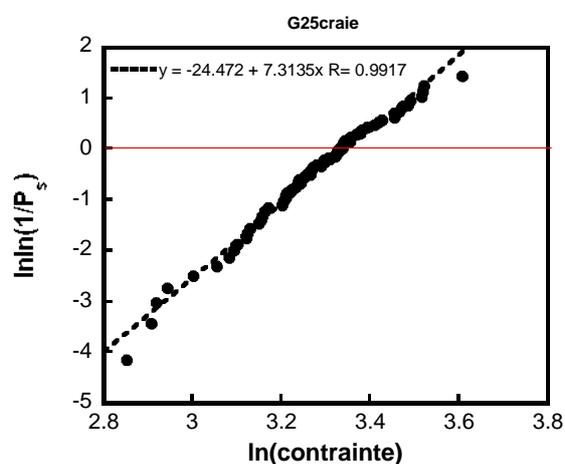


Figure VI-11 : Distribution des probabilités de survie des éprouvettes du mélange MEL25 en fonction des contraintes appliquées.

Pour chacun des échantillons MEL5, MEL15 et MEL20, on peut séparer deux distributions de défauts que l'on peut exploiter séparément (figures VI-12, VI-13 et VI-14). Les principaux paramètres caractéristiques de ces distributions bi modes sont présentés dans le tableau VI-3.

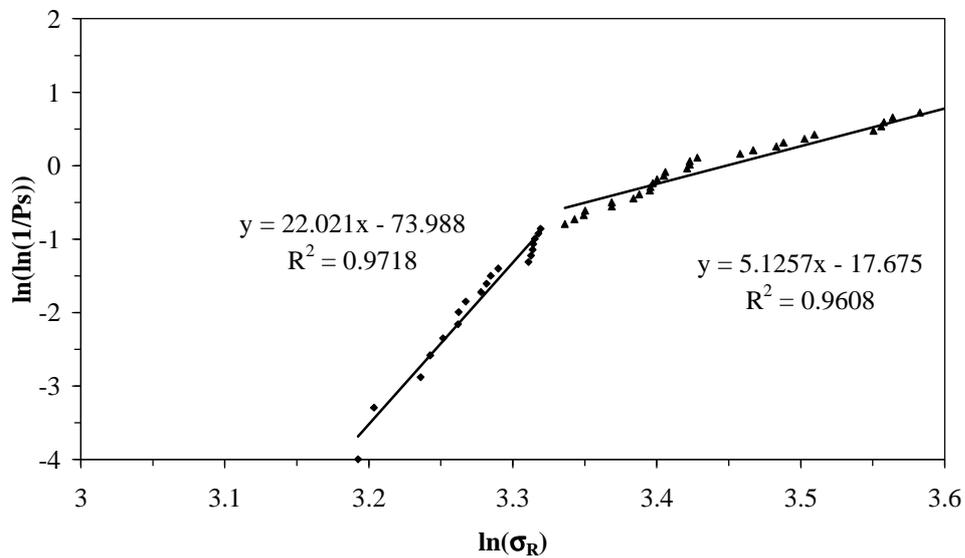


Figure VI-12. Distribution des probabilités de survie des éprouvettes du mélange MEL5 en fonction des contraintes appliquées dans l'hypothèse d'une distribution bi mode.

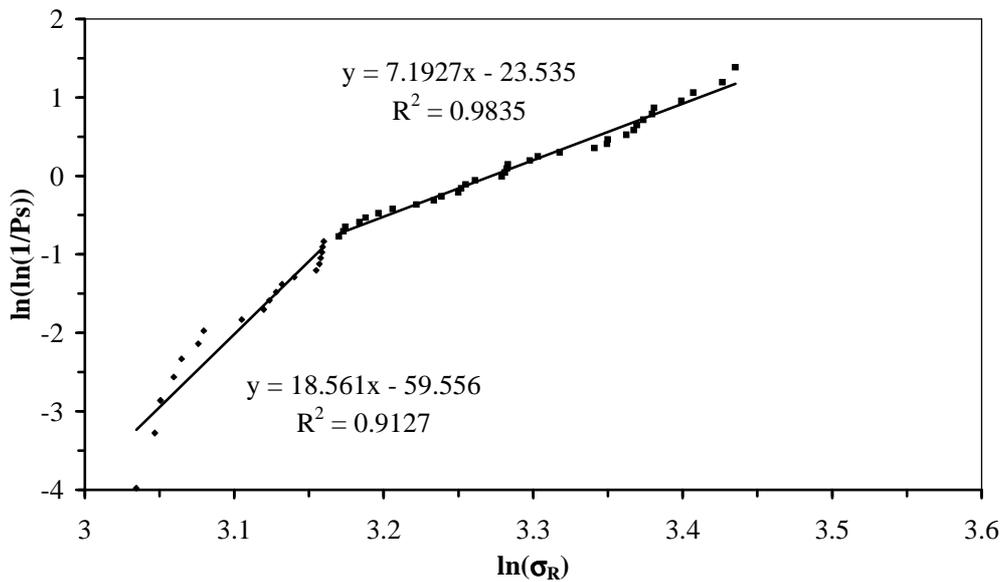


Figure VI-13. Distribution des probabilités de survie des éprouvettes du mélange MEL15 en fonction des contraintes appliquées dans l'hypothèse d'une distribution bi mode.

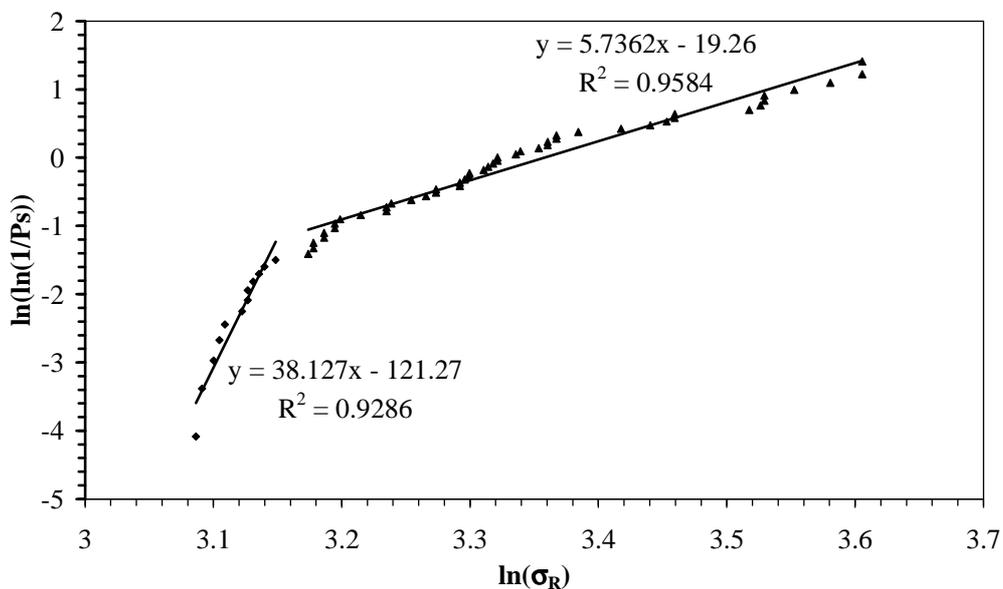


Figure VI-14. Distribution des probabilités de survie des éprouvettes du mélange MEL20 en fonction des contraintes appliquées dans l'hypothèse d'une distribution bi mode.

Le tableau VI-2 est récapitulatif des mesures de contraintes à la rupture des matériaux.

Mélange	distribution uni mode		Distribution bi mode .					
			Première série			Deuxième série		
	σ_R (MPa)	m	σ_{R1} (MPa)	σ_{n1} (MPa)	m_1	σ_{R2} (MPa)	σ_{n2} (MPa)	m_2
POA1	22,2-33,9	11,6	-	-	-	-	-	-
MEL5	24,4-43,2	8,1	24,4-30,1	28,8	22,0	30,6-43,2	31,5	5,1
MEL10	20,0-32,2	9,7	-	-	-	-	-	-
MEL15	20,8-31,0	10,1	20,8-23,6	24,8	18,6	23,8-31,0	26,4	7,2
MEL20	21,9-36,8	7,6	21,9-23,3	24,0	38,1	23,9-36,8	28,7	5,7
MEL25	21,3-36,9	8,8	-	-	-	-	-	-

Tableau VI-3. Contraintes à la ruptures des matériaux dans l'hypothèse d'une distribution uni modale et dans celle d'une distribution bi modale: m désigne le module de Weibull, σ_R la contrainte à la rupture et σ_n la contrainte de normalisation.

En ce qui concerne le mélange MEL5 contenant 5% de calcite, aux 19 premières valeurs de la contrainte à rupture comprises entre 24,35 et 30,14 MPa, correspond une sous-population dont le module de Weibull et la contrainte de normalisation théorique sont de 22,02 et 28,79 MPa. La seconde sous-population représentée par les 35 valeurs suivantes de la contrainte à rupture, est caractérisée par des valeurs de m et σ_0 de 5,13 et 31,45MPa.

Avec 15% de calcite, la première sous population est formée par les 19 premières valeurs de la contrainte à rupture comprises entre 20,79 et 23,57 MPa . les valeurs du module de Weibull et de la contrainte de normalisation théorique sont de 18,56 et 24,76 MPa. La seconde sous-population représentée par les 35 valeurs suivantes de contrainte à rupture est caractérisée par des valeurs de 7,19 et 26,42 MPa.

Le mélange MEL20 comporte lui aussi deux sous populations d'éprouvettes. La première correspondant aux 12 premières valeurs de la contrainte à rupture entre 21,9 et 23,3 MPa a un module de Weibull et une contrainte de normalisation théorique de 38,13 et 24,06MPa. Quand à la seconde sous population qui comporte 48 éprouvettes, le module m et la contrainte théorique σ_n valent 5,74 et 28,65MPa.

On relève des différences notables entre les modules de Weibull, non seulement entre les deux sous-populations d'un mélange, mais aussi avec la valeur obtenue en considérant chaque lot comme ayant une distribution uni modale. Même si les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur, nous pouvons conclure que l'existence des deux distributions de défauts est réelle dans le cas des mélanges MEL5, MEL15 et MEL20.

La contrainte de normalisation théorique est maximale pour le mélange avec 5% de calcite (MEL5). En outre c'est pour ce mélange que la valeur moyenne de la contrainte à la rupture σ_R est maximale. A titre d'exemples, le tableau VI-4 donne quelques valeurs de la contrainte à la rupture σ_R pour certains produits céramiques d'usage courant¹⁰. Nos matériaux se comparent pratiquement aux carreaux de grès.

Matériaux	σ_R (MPa)
Poteries en terre cuite	21
Biscuit de faïence	17
Briques en terre cuite	20
Carreaux de grès	30
Produits vitrifiés	40-120
Grès cérames	35-55

Tableau VI-4. Valeurs de la contrainte à la rupture pour certains produits céramiques d'usage courant¹⁰.

VI-1.4. Mesures de ténacité.

Pour les mesures de ténacité, la profondeur relative de l'entaille a/W vaut $1/3$. Les valeurs de ténacité sont données dans le tableau VI-5. Ces valeurs sont calculées selon l'équation I-51 du chapitre I ($K_{Ic} = \sigma_0 Y a^{1/2}$).

	POA1	MEL5	MEL10	MEL15	MEL20	MEL25
K_{Ic} MPa \sqrt{m}	0,78	0,67	0,68	0,61	0,62	0,63

Tableau VI-5 : Valeurs de ténacité mesurées pour les différents matériaux.

On remarque une décroissance de la ténacité avec le taux d'ajout de calcite jusqu'à 15%. Au delà de ce taux la fragilité des matériaux n'est plus affectée par le taux de calcite. En considérant le facteur de conversion chaux/calcite (qui est de 0,56), les pourcentages de chaux dans les matériaux POA1, MEL5, MEL15 et MEL25 sont respectivement 0%, 2,8%, 8,4% et 14%. De même le facteur de conversion chaux/anorthite étant de 0,20, les taux théoriques d'anorthite dans ces matériaux sont donc 0%, 14%, 42% et 70%. En réalité, les taux de phase anorthite obtenu par dosage quantitatif aux rayons X pour le mélange contenant 15% de calcite est 35%. Au delà de ce taux de calcite, on a probablement une partie des atomes de calcium qui se retrouvent en dehors de la structure de l'anorthite.

Cette évolution de la ténacité avec le taux de calcite serait le reflet des modifications structurales induites par les réactions de la calcite avec différents minéraux argileux. L'observation des surfaces de rupture par microscopie électronique à balayage (MEB) permettra de le vérifier. A titre d'exemples le tableau VI-6 présente quelques valeurs du facteur K_{Ic} pour certains matériaux céramiques d'usage courant¹⁰.

Matériau	K_{Ic} (MPa.m ^{-1/2})
Alumine	3-5
Magnésie	3
Verre sodique	0,7 – 0,8
Calcite (marbre calcaire)	0,9
Granite	3
Schiste (bitumineux)	0,6
Porcelaine électrique	1

Tableau VI-6. Valeurs de ténacité pour quelques matériaux céramiques d'usage courant¹⁰.

VI-2. Observation microscopique des faciès de rupture

VI-2.1. Préparation des échantillons

Les observations des faciès de rupture des éprouvettes renseignent sur les caractéristiques micro structurales du matériau. Après les essais de rupture, les échantillons ont été préparés pour l'observation fractographique. Nos matériaux céramiques n'étant pas conducteurs, nous avons procédé à une métallisation des surfaces de rupture pour les observations au microscope électronique à balayage (MEB). La technique utilisée consiste à déposer une fine couche d'or par évaporation sous vide. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope Philips XL30-FEG.

VI-2.2. Résultats

Les micrographies MEB des faciès de rupture des différents matériaux sont présentées dans les figures VI-15, VI-16, VI-17, VI-18, VI-19 et VI-20.

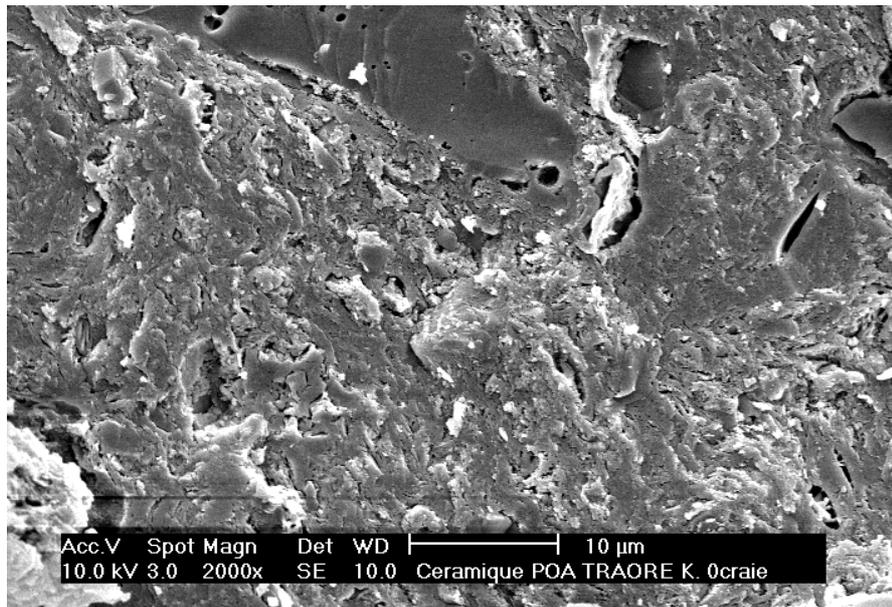


Figure VI-15. Micrographie MEB du faciès de rupture du matériau POA1 (0% calcite).

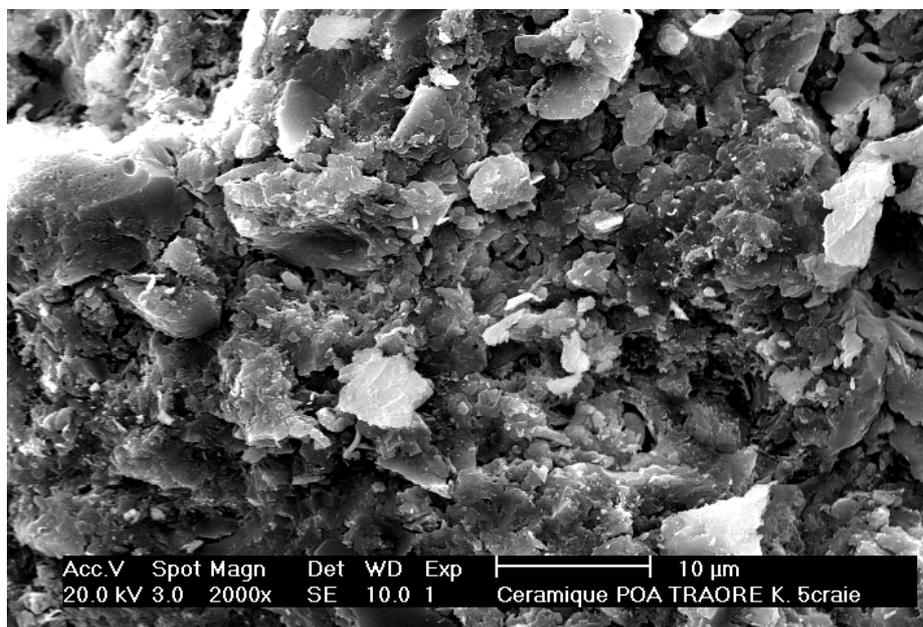


Figure VI-16. Micrographie MEB du faciès de rupture du matériau MEL5 (5% calcite).

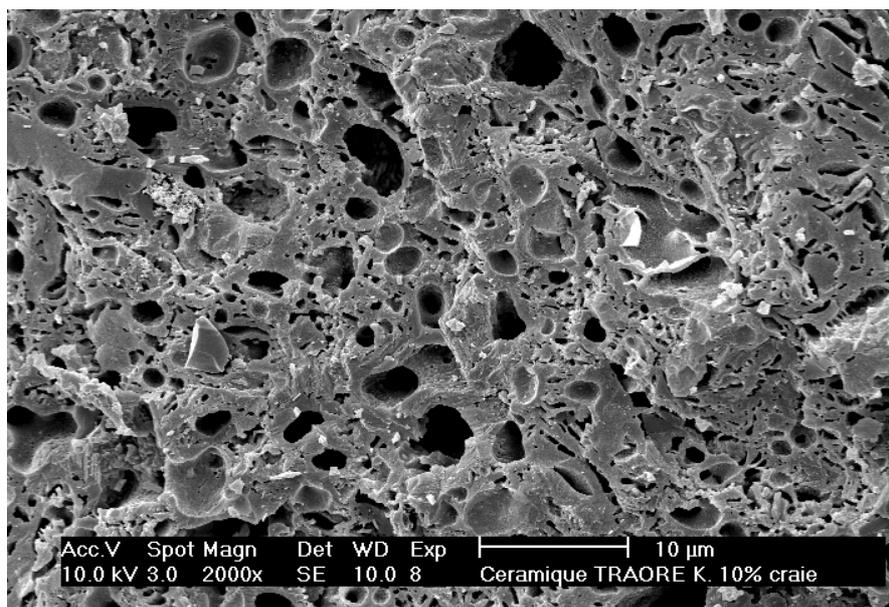


Figure VI-17. Micrographie MEB du faciès de rupture de MEL10 (10% calcite).

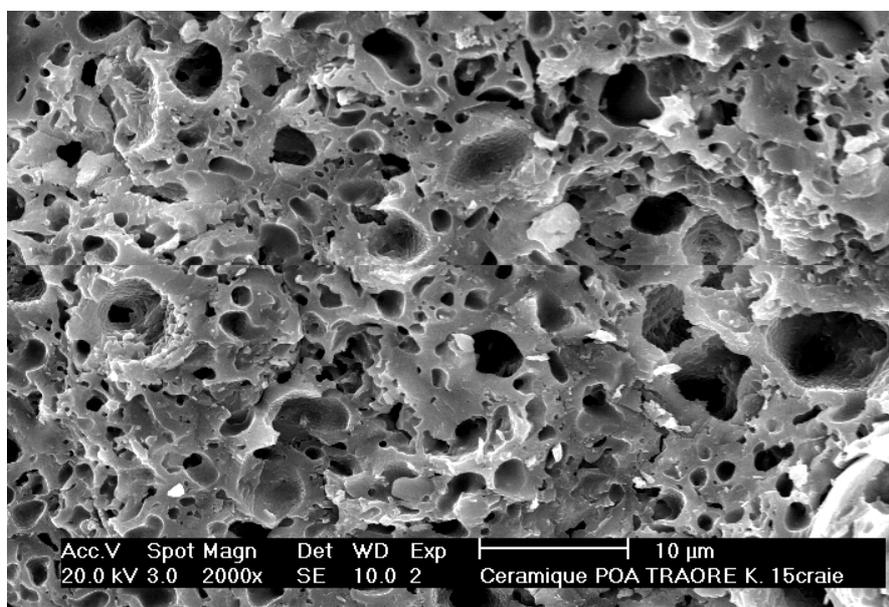


Figure VI-18. Micrographie MEB du faciès de rupture de MEL15 (15% calcite).

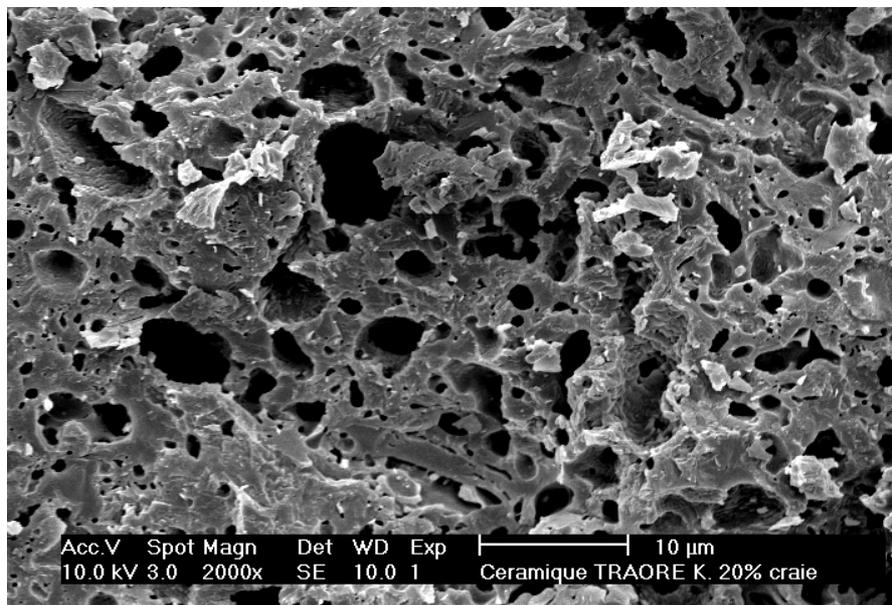


Figure VI-19. Micrographie MEB du faciès de rupture de MEL20 (20% calcite).

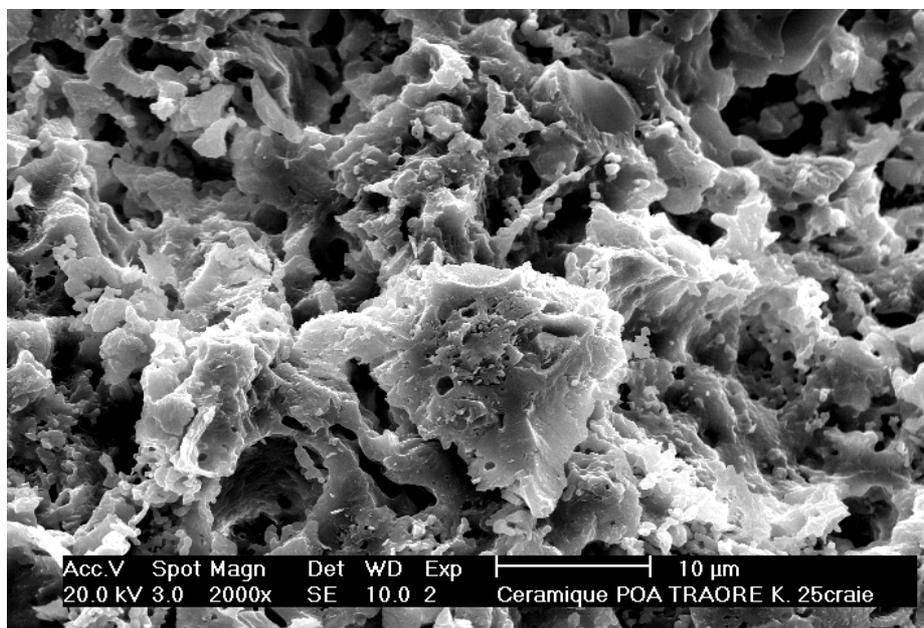


Figure VI-20. Micrographie MEB du faciès de rupture de MEL25 (25% calcite).

L'image MEB des faciès de rupture du matériau sans calcite (POA1), révèle une structure hétérogène, avec des pores dont la taille peut atteindre 2 à 3 μm . On observe aussi des grains distincts de tailles variables correspondant probablement à du quartz et une masse vraisemblablement amorphe. La mullite qui a été détectée par diffraction sur des poudres POA1 frittées à 1100°C n'est pas détectable sur cette micrographie MEB.

Dans le cas du MEL5, l'image MEB révèle un nombre plus important de grains distincts tandis que la densité de pores à grand diamètre a considérablement diminué. C'est sans doute cette répartition "homogène" de pores et de grains qui confère à ce matériau une meilleure résistance à la rupture sans affecter la ténacité.

Pour le matériau contenant 10% de calcite, la porosité a nettement augmenté, et le diamètre moyen des pores est très important. Les phases solides du matériau sont toutefois fortement interconnectées.

Dans le cas du matériau contenant 15% de calcite, on observe une porosité plus importante que celle observée dans le cas précédent; on ne distingue pratiquement plus de grains séparés. Toutefois les phases solides semblent toujours fortement interconnectées. C'est ce qui expliquerait que le matériau, tout en ayant une bonne résistance à la rupture, devienne plus fragile.

Au taux de 20% de calcite, la porosité du matériau continue d'augmenter, et les ponts entre les phases solides sont partiellement détruits.

Avec 25% de calcite, la porosité est prédominante dans le matériau et les interconnexions entre les phases solides sont quasi inexistantes. Par ailleurs, l'image MEB révèle quelques grains relativement plus clairs que nous assimilons à de la chaux (CaO) n'ayant pas réagit. Zanzoun a reporté des observations similaires dans le cas d'argiles

kaolinitiques adjuvantées par du CaCO_3 afin de permettre une meilleure maîtrise dimensionnelle des carreaux¹⁰.

La présence de chaux résiduelle pourrait expliquer une stabilisation de la densité du matériau au delà de 15% de calcite, alors que les images MEB révèlent un matériau plus poreux.

VI-3. Analyse morphologique des matériaux – Corrélation avec le comportement mécanique

Après la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux et l'analyse des surfaces de rupture par MEB, nous allons entreprendre des mesures quantitatives sur la morphologie de ces mélanges. Ces données seront corrélées aux résultats des essais de rupture pour appréhender l'influence de la calcite sur la tenue mécanique de l'argile kaolinitique POA1.

VI-3.1. Préparation des échantillons et technique d'analyse d'image

Afin de permettre l'analyse morphologique des différents matériaux, les échantillons prélevés dans les plaques doivent être finement polis de sorte à mettre en évidence la phase poreuse. Les échantillons ont donc été enrobés sous vide dans une résine époxy, dégrossis sur différents grades de papier de verre puis polis au micron sur des draps de préparation métallographique.

Pour chaque échantillon six champs de mesure (de taille 764x572 pixels) ont été capturés à l'aide d'une caméra CCD avec une résolution de 0,102 μm . L'analyse morphologique a été réalisée à l'aide d'algorithmes développés au sein de l'ESCTM de l'ENSI de Caen. Les images issues de la caméra sont binarisées (c.a.d. digitalisées et dans notre cas nous avons affecté la valeur 1 à la phase poreuse et 0 à la phase complémentaire) de façon à séparer les phases à analyser (figures VI-21 a et b). On peut ensuite effectuer des mesures sur ces images digitalisées en utilisant les méthodes d'analyse d'image¹¹.

Si P désigne la phase poreuse et S la phase solide, les paramètres que nous avons retenus sont:

- la fraction volumique de pores, $V_v(P)$, qui correspond au volume occupé par la phase poreuse dans une unité de volume du matériau. Les pores et la phase solide étant complémentaires, on a:

$$V_v(P) + V_v(S) = 1 \quad (\text{équation VI-15});$$

- La surface spécifique des pores, $S_v(P)$, qui est l'aire occupée par les pores par unité de volume du matériau.
- Le libre parcours moyen dans la phase poreuse, $L_m(P)$, ou dans la phase solide, $L_m(S)$, qui représente la longueur moyenne des segments qui traversent la phase poreuse ou solide.
- La distribution en taille des pores que nous illustrerons, en répartition cumulée, par le diamètre maximal de la population contribuant pour 98% à la porosité.

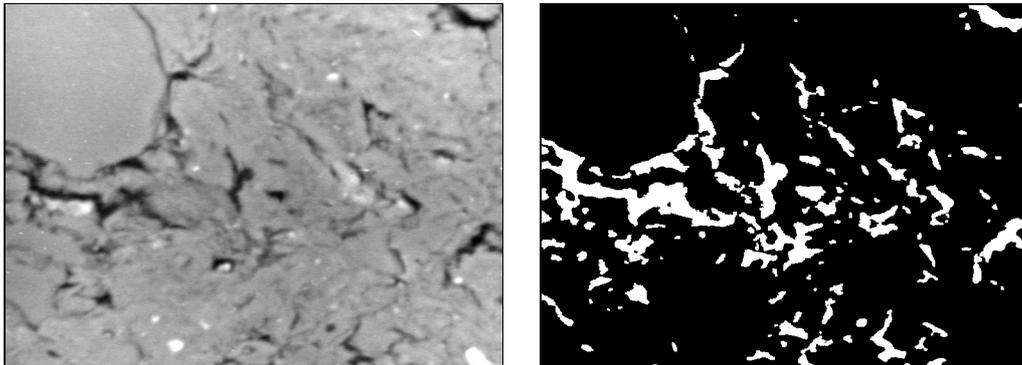
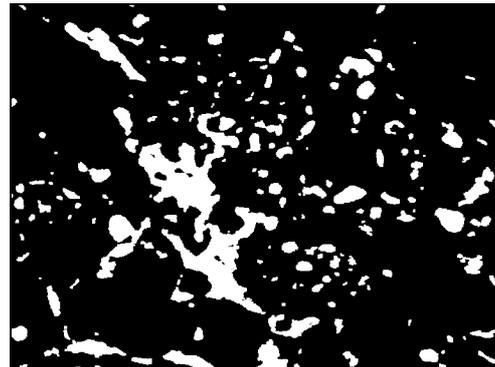
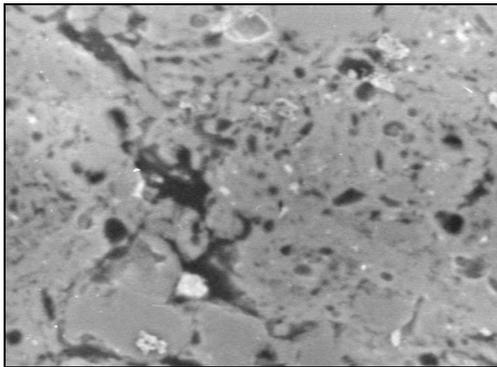
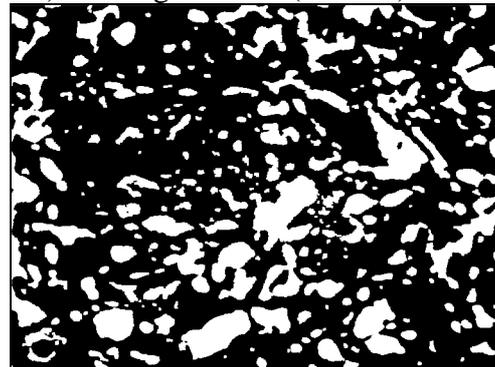
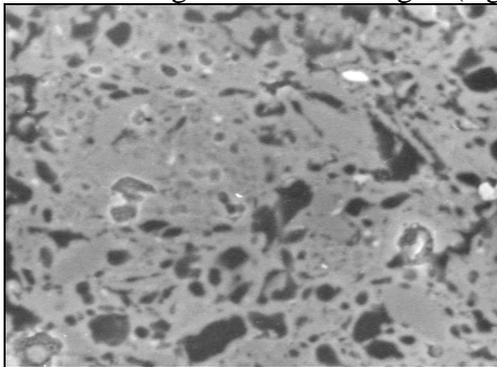


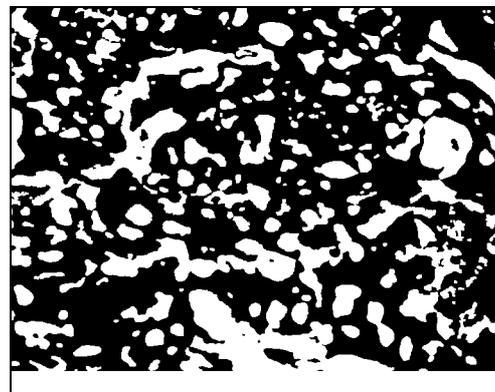
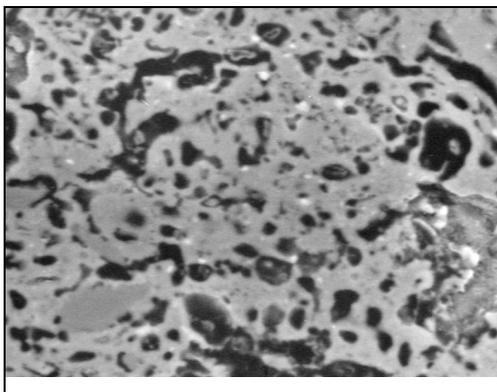
Figure VI-21-a: Photographies (à gauche) et images binarisées (à droite) des matériaux à base de l'argile POA1.



MEL05: Image en niveaux de gris (à gauche) et image binaire (à droite).



MEL15: Image en niveaux de gris (à gauche) et image binaire (à droite).



MEL25: Image en niveaux de gris (à gauche) et image binaire (à droite).

Figure VI-21-b: Photographies (à gauche) et images binarisées (à droite) des différents matériaux à base de mélanges argile-calcite.

VI-3.2. Résultats

L'ensemble des paramètres obtenus par analyse d'image pour les différents matériaux est donné dans le tableau VI-7. On note des évolutions marquées et continues de la fraction volumique et de la surface spécifique des pores avec le taux de calcite, ce qui recoupe les observations qualitatives par MEB. L'accroissement du libre parcours moyen dans la phase poreuse avec le taux de calcite est étonnamment faible; la contribution à la porosité totale provient essentiellement de pores de taille inférieure à environ 8 μm . Ces mesures indiquent que l'augmentation de la porosité liée à la formation de nouvelles phases cristallines (phase intermédiaire telle que la géhlénite notamment) rendue possible par la présence de la calcite n'est pas corrélée à un changement morphologique des pores: leur densité augmente avec le taux de calcite sans que leur taille moyenne soit affectée. L'augmentation de la surface spécifique ne provient donc pas de l'apparition d'une structure plus fine mais simplement d'une augmentation du nombre de pores.

L'augmentation de la densité des pores avec le taux de calcite est conjuguée à un rétrécissement de la paroi solide entre deux pores voisins. Ainsi donc le libre parcours moyen dans la phase solide décroît de façon importante en fonction du taux de calcite jusqu'à une teneur de 15%. Un excès de calcite au delà de ce taux n'affecte plus l'épaisseur de matière qui assure la cohésion du matériau, supporte la charge appliquée et s'oppose à la propagation de fissure. Phénoménologiquement, le libre parcours moyen dans la phase solide est susceptible d'être relié à un paramètre caractérisant la fragilité du matériau. C'est bien ce que nous observons sur la courbe de la figure VI-22 où on note une évolution linéaire de la ténacité en fonction du libre parcours moyen dans la phase solide.

Matériau	$V_V(P)$	$S_V(S/P)$	$L_m(P)$	$L_m(S)$	98% cumulé
POA1	0.092	204	1.81	17.79	3.69
MEL05	0.167	344	1.94	9.68	3.66
MEL15	0.294	598	1.96	4.72	3.87
MEL25	0.318	582	2.18	4.68	3.77

Tableau VI-7: Principaux paramètres morphologiques mesurés.

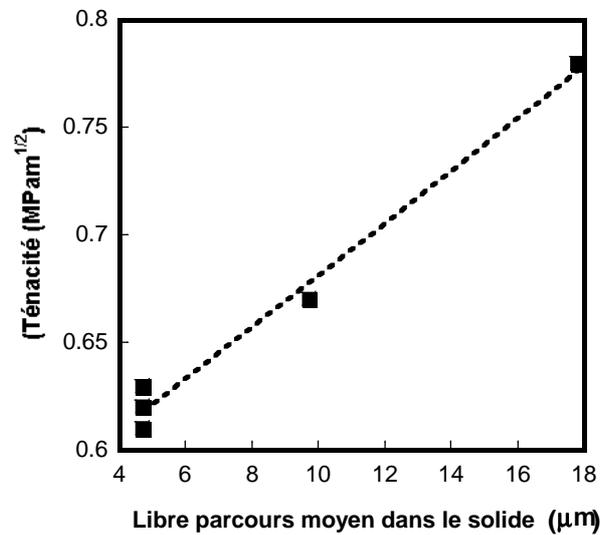


Figure VI-22: Evolution de la ténacité en fonction du libre parcours moyen dans la phase solide.

VI-4. Conclusion.

L'utilisation de la calcite comme additif à POA1 vise au "dégraissage" de l'argile kaolinitique. Le retrait à la cuisson devient beaucoup plus contrôlable. Par ailleurs, au cours du frittage des mélanges carbonatés, la chaux issue de la décomposition de la calcite favorise la formation de nouvelles phases cristallines telles que la géhlénite et l'anorthite. Pour un faible taux d'ajout de calcite, le matériau obtenu se trouve consolidé mécaniquement. Avec 5% de calcite la ténacité reste bonne et la contrainte à la rupture est accrue mais la dispersion des valeurs de cette dernière est importante. Au delà de ce taux, il se développe une importante porosité. La diminution des propriétés mécaniques est corrélée à cette porosité. La caractérisation de celle-ci par analyse d'image a permis de corréler l'évolution de la ténacité avec le libre parcours moyen dans la phase solide.

Bibliographie

¹ALLIPRANDI G., Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques-I Eléments de Céramurgie et de Technologie, Editions Septima Paris, 1979, 11-20.

²WEIBULL W., A statistical theory of the strength of materials, Proc. Ing. Vatenkap Akad. Handl., 1939, 151.

³WEIBULL W., A statistical distribution function of wide applicability, J. Appl. Mech. , 1951, 18 (3), 253.

⁴AWAJI H., Int. Journ. of Fracture, 1978, 14 (R13).

⁵JAYATILAKA A., TRUSTRUM K., Statistical approach to brittle fracture, J. Mater. Sci., 1977, 12, 1426.

⁶JOHANSEN K.M., RICHERSON D.W., SCHULDIES J.J., Ceramic Components for Turbine Engines, AiResearch, 1980, 21-2794(08).

⁷RHODES J.F., ROOTARE H.M., SPRINGS C.A., PETERS J.E., Annual Meeting of the American Ceramic Society-Chicago, 1986.

⁸McLEAN A.F. FISCHER F.A., Brittle material design- high temperature gas turbine, Army Materials and Mechanics Research Center-CTR-77-20, Interim Report, 1977, 111-114.

⁹SALAÜN A., Etude de l'endommagement en flexion 3 points et en flambage de composites carbone/époxy 1D et 2D à plis croisés, Thèse de doctorat de l'Université de Caen, 1998.

¹⁰ZANZOUN H., Optimisation des étapes d'élaboration de céramiques à partir d'argiles du Maroc, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle de l'Université Ain Chock Casablanca, 1995.

¹¹JERNOT J.-P., Analyse morphologique et modélisation du frittage et des matériaux frittés, Sciences et techniques de l'armement - Mémorial de l'artillerie Française, 1985, 59(3).

Conclusion générale.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire décrit l'ensemble des processus qui interviennent dans la transformation de pâtes céramiques frittées à basse température (900-1100°C), en utilisant des vitesses de montée en température entre 1 et 20°C/mn. Les pâtes céramiques étudiées sont des mélanges composés d'une argile kaolinitique (POA1) et de 0 à 25% de calcite comme additif. L'argile POA1 a été choisie car elle est représentative des matières premières argileuses utilisées au Burkina Faso pour la poterie et les matériaux de construction.

Les analyses minéralogiques, chimiques et structurales ont permis de déterminer les caractéristiques essentielles des minéraux majoritaires de cette argile. POA1 contient 71% en masse de kaolinite peu ordonnée structuralement et 21% de quartz. Aucun composé minéral minoritaire n'a été détecté par les techniques d'analyse utilisées. En ce qui concerne les impuretés, l'argile POA1 contient 4,5% de fer, en position structurale dans le réseau de la kaolinite.

Lors du traitement thermique de l'argile POA1 jusqu'à 1100°C, les minéraux majoritaires subissent des transformations importantes. Au cours du processus de déshydroxylation de la kaolinite entre 450 et 650°C, une augmentation de la vitesse de montée en température se traduit par une augmentation de la quantité de chaleur échangée. Dans ce cas, il s'agit d'un processus homogène dont l'énergie d'activation est de 159 kJ/mol. Etant donné que les principales étapes de la déshydroxylation de l'argile POA1 sont la formation de l'eau à partir des groupements hydroxyles de la kaolinite et l'évacuation de l'eau formée par diffusion dans le plan des feuillets, c'est ce dernier phénomène qui devient limitant lors des cycles thermiques rapides.

Le phénomène exothermique qui accompagne la réorganisation structurale de la kaolinite contenue dans POA1 est observé entre 900 et 1000°C. Dans ce cas, la chaleur de transformation augmente avec la vitesse de montée en température. Lors de cycles thermiques rapides, ce phénomène est lié à la cinétique élevée de réorganisation d'un matériau peu organisé structuralement. L'énergie d'activation de ce processus est de 420kJ/mol, ce qui est comparable aux valeurs déjà reportées dans la littérature pour la kaolinite.

Pendant le frittage du matériau POA1, la vitesse de densification augmente avec la température, surtout au-delà de 1050°C. Toutefois, lors du frittage isotherme à 1100°C, la vitesse de densification se trouve fortement réduite dès les premières minutes du palier par la compétition entre les mécanismes de densification et de croissance cristalline. Après une trentaine de minutes de palier, la vitesse de densification du matériau est réduite fortement en raison de la cristallisation progressive de la mullite.

La caractérisation du frittage avec un dilatomètre à poussoir met en évidence un phénomène de fluage simultané à la densification. Dans ce cas, le comportement intrinsèque du matériau doit être calculé à partir du comportement général. Pour POA1, au-delà de 900°C, nous proposons l'existence de mécanismes de frittage en phase solide. Ces mécanismes, ainsi que l'état anisotrope de la texture du matériau, favorisent une anisotropie de la densification entre les contacts de surfaces de base et de bords des éléments issus de la transformation thermique de la kaolinite.

Le traitement thermique des mélanges argile-calcite jusqu'à 1100°C conduit à la formation de nouvelles phases cristallines. Les phases majoritaires néoformées détectées après cuisson à 1000°C, sont la géhlénite et l'anorthite. Ces phases sont réparties dans la matrice silico-alumineuse peu organisée structuralement et aucune phase liquide n'est détectable à 1100°C. Après un palier de température de 1h, les mélanges ne contiennent que l'anorthite comme phase cristallisée, en plus du quartz initial. La mullite ne se forme pas en quantité décelable en raison de la présence d'ions calcium en quantité importante, qui ne peut se substituer dans cette structure.

La comparaison avec des minéraux de référence a montré que la kaolinite contenue dans POA1 est peu cristallisée. En outre, le fer qui est l'impureté majoritaire de l'argile POA1, favorise un abaissement de la température de recristallisation de la géhlénite et de l'anorthite dans les mélanges. La séquence de recristallisation successive et séparée des deux phases néoformées ne peut plus être distinguée.

Les mécanismes de transformations structurales des phases lors du frittage des mélanges carbonatés comportent deux étapes. Dans une première étape de transformation aux plus basses températures, la géhlénite se forme préférentiellement. Cette espèce cristalline a une structure relativement simple constituée de pseudo feuillets où Al et Si sont en sites tétraédriques et les ions calcium sont en position inter-feuillets. Cette structure montre de

grandes similarités structurales avec celle de la métakaolinite, ce qui explique l'occurrence de cette première étape de transformation. Lors de la seconde étape, l'anorthite cristallise à partir de la géhlénite. La structure de cette seconde phase contient des pseudo double feuillets où des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 ont leur neutralité compensée par le voisinage d'atomes de calcium. Dans toute la séquence de transformations, on observe la conservation de la position des atomes de calcium qui ont été initialement introduits lors du broyage intensif en milieu liquide des poudres de kaolinite et de calcite. En particulier, on observe la permanence des positions inter-feuillets des atomes de calcium qui restent alignés à l'intérieur de canaux de forme allongée.

L'utilisation de la calcite comme additif à POA1 a pour principal effet d'augmenter la résistance mécanique des échantillons par la cristallisation de nodules micrométriques d'anorthite dans la matrice quasi-amorphe. Ces nodules sont interconnectés en trois dimensions, créant un squelette à l'échantillon. Lorsque le taux de calcite augmente, cet effet est concurrencé par la porosité croissante du matériau et des maxima de résistance mécanique et de ténacité sont obtenus pour 5 à 15% de calcite ajouté à l'argile de départ. Dans ce cas, la porosité étant faible et de taille homogène, le matériau montre un comportement à la rupture de type bi-mode, avec deux modes probables de fissuration: - intra-matrice associé aux nodules d'anorthite; - entre pores voisins. Ce phénomène est montré par le retour à un effet de rupture uni-mode pour les faibles et forts taux de calcite.

Ce travail est une première approche du comportement d'une argile kaolinitique, seule ou avec de la calcite comme additif, au cours d'un frittage en phase solide. Certains des résultats obtenus sont accessibles et transposables à une activité artisanale et/ou industrielle. Un certain nombre de points pourront faire l'objet de développements futurs. On peut citer:

- sur le plan purement technologique, il faut optimiser pour ce type de matières premières, les étapes de mise en forme, de séchage et de cuisson;

- l'argile POA1 est représentative de matières premières qui sont des mélanges naturels complexes de minéraux dont certaines interactions sont encore mal connues. Ces interactions sont probablement à l'origine des différences de comportements des mélanges POA1-calcite d'une part et des mélanges de minéraux de référence d'autre part;

- le rôle de chacun des minéraux majoritaires de l'argile POA1 a pu être établi dans toutes les étapes de la transformation et du frittage. Celui des impuretés et des minéraux

minoritaires reste encore à approfondir. Dans le cas du fer, comme impureté majoritaire, sa distribution dans la matière première a été établie. Il reste à déterminer le rôle de ce fer dans la structure des produits de transformation des minéraux, et dans les mécanismes de nucléation et de croissance de la mullite, de la géhlénite et de l'anorthite;

- le frittage d'une terre kaolinitique reste difficile à interpréter du point de vue morphologique, structural et chimique. En effet les paramètres nécessaires à la modélisation de la taille, de la forme et de la distribution des grains et des pores avec la température, ne sont pas souvent disponibles, du fait de la forte hétérogénéité des produits et de l'anisotropie de leur microstructure. Le rôle de la vitesse de montée en température, le caractère anisotrope des plaquettes et l'intervention du fluage sont des paramètres supplémentaires à prendre en compte.

Des études approfondies et focalisées sur chacune des étapes du retrait à savoir, la transformation de la métakaolinite (900-1000°C) suivie de la densification et du frittage-fluage sans phase liquide (1000-1100°C), sont encore nécessaires pour bien comprendre les mécanismes qui régissent les variations dimensionnelles d'un empilement de particules de phyllosilicates soumis à un traitement thermique.

Résumé

Ce travail décrit la transformation thermique et le frittage à basse température (1100°C) de compositions à base d'une argile kaolinitique du Burkina Faso. L'argile utilisée est représentative des mélanges argileux utilisés dans ce pays pour la fabrication traditionnelle de poterie et de matériaux de construction. L'argile a été utilisée seule ou en mélange avec de la calcite.

L'argile est caractérisée en ce qui concerne sa composition chimique et minéralogique. Nous avons aussi déterminé ses caractéristiques structurales, ce qui a montré que le fer, comme impureté majoritaire est inclus dans la structure de la kaolinite, en site octaédriques. L'étude des transformations thermiques subies par l'argile seule indique un comportement typique d'une argile kaolinitique peu organisée structuralement. Il a été possible de détailler les processus de transformations et de densification et de quantifier les énergies d'activation correspondantes. Néanmoins, pour ce type de matériau, la caractérisation du comportement intrinsèque du matériau lors du frittage, en utilisant la dilatométrie, doit être soustraite des observations expérimentales.

Les mélanges argile-calcite sont intéressants puisqu'ils permettent d'augmenter la résistance mécanique malgré la faible température de frittage. Ces mélanges sont transformés dès 950°C en un matériau partiellement recristallisé. On est présence d'un processus de frittage-réaction avec formation successive de méta kaolinite et chaux, de géhlénite puis d'anorthite. Ces phases cristallisées sont sous forme de nodules microniques dans une matrice peu organisée structuralement et poreuse. La séquence de transformation a été caractérisée, ce qui a mis en évidence les transformations structurales préférentielles ainsi que les orientation mutuelles des réseaux cristallins.

Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont conditionnées par la nature très hétérogène de leur texture. Le réseau tridimensionnel de particules d'anorthite est partiellement interconnecté dans la matrice poreuse. Les propriétés mécaniques sont fortement reliées aux interconnexions des cristallites ainsi qu'à la porométrie de la matrice. En particulier la ténacité et le module de Weibull sont en relation forte avec la prédominance de l'un ou l'autre de ces aspects de la texture.

Mots clés: *Terre argileuse kaolinitique, Calcite, Comportement thermique, Géhlénite, Anorthite, Frittage-réaction, Propriétés mécaniques, Burkina Faso*