

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

Faculté des Sciences

GEMH - ENSCI

Année : 2008

Thèse N°

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline: Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

**Aurélié MICHOT**

le 4 décembre 2008

*Caractéristiques thermophysiques de  
matériaux à base d'argile : évolution avec  
des traitements thermiques jusqu'à 1400°C*

Thèse dirigée par David Stanley SMITH (Directeur) et Christian GAULT

Jury :

Anne LERICHE (Université de Valenciennes)	Rapporteur
Bertrand LENOIR (Ecole des Mines de Nancy)	Rapporteur
Friedrich RAETHER (Silicat Institut - Wurzburg)	Examineur
Jean-Pierre BONNET (GEMH – ENSCI - Limoges)	Examineur
Christian GAULT (GEMH – ENSCI - Limoges)	Examineur
David Stanley SMITH (GEMH – ENSCI - Limoges)	Examineur
Hervé Lemerancier (Terreal)	Invité

## *Remerciements*

Je tiens à remercier la région Limousin ainsi que le fonds social européen qui ont financé ce travail de thèse.

Merci à :

- L'ensemble de mon jury de thèse, et plus particulièrement à M. Bonnet, pour avoir accepté d'examiner mon travail et pour leurs remarques enrichissantes.

- M. Gault pour sa gentillesse et ses conseils, ainsi qu'à M. Smith qui a toujours été présent et avec qui ce fut un véritable plaisir de travailler.

- MM. Telle et Tonnesen, ainsi qu'Achim et Anja pour leur accueil lors de mon séjour au GHI à Aachen.

- L'ensemble des thésards du GEMH et SPCTS et plus particulièrement : Aurélie Julian, Enrique Juste, Claire Bonhomme, Bruno Vergne... pour les bons moments passés ensemble.

- Christophe Miguet et Joanna Bania avec qui j'ai eu la chance de travailler sur la méthode de mesure de capacité calorifique à l'aide de l'appareillage flash-laser et la montmorillonite respectivement. Encore merci pour votre aide et votre bonne humeur.

- L'ensemble du personnel de l'ENSCI (Pamela Bathias, Patrick Boyer, Michel Celerier, Jean-Claude Fargeas, Jean-Michel Reigue, Stephane Garcia, Solange Degot Sandra Blanchet, Gérard Laborderie, Miguel Viana ...) pour sa gentillesse et son efficacité.

- L'ensemble des promotions (108° à 114°) et plus particulièrement, Mathieu Girard, Michael Chambon, Marie Eline Couturier, Cyrielle Dupas, Samir Benlakhhal, Aurélien Boyer, Pierre Delolme... ainsi que tous les membres de ma « famille enscienne » pour leurs soutiens et les excellents moments passés ensemble...

- Annie Zarpas pour avoir eu la patience (il y a quelques années déjà...) de m'apprendre l'art et la manière de concevoir un plan !

# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale.....</b>	<b>5</b>
Références bibliographiques .....	8
<b>Chapitre I : Transfert thermique dans les matériaux hétérogènes.....</b>	<b>9</b>
I.1. Introduction.....	9
I.2. L'argile : un matériau évolutif et hétérogène.....	10
I.2.1. Généralités .....	10
I.2.1.1. Définition .....	10
I.2.1.2. Structure et classification .....	11
I.2.1.3. Désordre structural.....	14
I.2.2. Évolution au cours d'un traitement thermique.....	15
I.2.3. Conclusion .....	17
I.3. Généralités sur les vibrations .....	18
I.3.1. Définitions.....	18
I.3.2. Relations de dispersion .....	19
I.4. Les phonons : capacité calorifique, conductivité thermique.....	20
I.4.1. Les phonons .....	20
I.4.2. Théorie de Debye : capacité calorifique .....	21
I.4.3. Conductivité thermique.....	23
I.4.3.1. Définition .....	23
I.4.3.2. Interaction phonon-phonon.....	23
I.4.3.3. Libre parcours moyen, conductivité thermique des cristaux et des verres .....	24
I.4.3.4. Les joints de grains .....	26
I.4.3.5. Systèmes constitués de deux phases .....	26
I.5. Conclusion .....	29
Références bibliographiques .....	30
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales.....</b>	<b>32</b>
II.1. Introduction .....	32
II.2. Mesure de la conductivité thermique par la méthode flash-laser .....	32
II.2.1. Description du dispositif.....	32
II.2.2. Calcul de la diffusivité : les modèles analytiques utilisés .....	34
II.2.2.1. Modèle de Parker.....	34
II.2.2.2. Modèle de Degiovanni.....	35
II.2.2.3. Préparation des échantillons .....	36
II.2.3. Mesure de la capacité calorifique par calorimétrie.....	37
II.2.3.1. Mesure à basse température : 40°C – 220°C.....	37
II.2.3.2. Mesure à haute température : 350°C - 1200°C.....	39
II.3. Essai d'adaptation de l'appareillage flash-laser pour des mesures de capacité calorifique.....	40
II.3.1. Introduction .....	40
II.3.2. Description de la méthode .....	41
II.3.2.1. Principe .....	41
II.3.2.2. Choix des témoins .....	42
II.3.3. Description du dispositif - Protocole expérimental .....	44
II.3.4. Mesures sur des matériaux de référence : alumine et oxyde d'hafnium.....	45
II.3.5. Discussion.....	45
Références bibliographiques .....	48

<b>Chapitre III : Caractérisation des matériaux étudiés.....</b>	<b>50</b>
III.1. Introduction .....	50
III.2. Caractéristiques des matières premières .....	50
III.2.1. Présentation .....	50
III.2.2. Compositions chimiques et minéralogiques.....	51
III.3. Evolution au cours d'un traitement thermique .....	55
III.3.1. Transformations de phases .....	55
III.3.2. Les phases en présence.....	57
III.3.3. Evolution de la microstructure .....	60
III.3.3.1. Préparation des échantillons.....	60
III.3.3.2. Evolution de la porosité.....	61
III.3.3.3. Observation de la microstructure .....	63
III.4. Conclusion.....	65
Références bibliographiques .....	66
<b>Chapitre IV : Conductivités thermiques et capacités calorifiques des matériaux modèles.....</b>	<b>67</b>
IV.1. Introduction .....	67
IV.2. Capacité calorifique .....	67
IV.2.1. Introduction .....	67
IV.2.2. Mesures avec la méthode flash laser à température ambiante (23°C) .....	70
IV.2.3. Mesures calorimétriques .....	72
IV.2.3.1. Capacité calorifique de la kaolinite crue.....	72
IV.2.3.2. Effet de la déshydroxylation .....	73
IV.2.3.3. Effet de la cristallisation .....	75
IV.2.4. Conclusion .....	77
IV.3. Conductivité thermique.....	78
IV.3.1. Évolution de la conductivité thermique du kaolin KGa-1B.....	78
IV.3.1.1. Conductivité thermique à température ambiante en fonction du traitement thermique.....	78
IV.3.1.2. Évolution de la conductivité avec la température .....	81
IV.3.2. Discussion .....	82
IV.3.2.1. Influence de la structure en feuillet.....	82
IV.3.2.2. La recristallisation, influence de la phase amorphe .....	85
IV.4. Conclusion .....	88
Références bibliographiques .....	89
<b>Chapitre V : Etude de matières premières industrielles .....</b>	<b>90</b>
V.1. Introduction .....	90
V.2. Capacité calorifique.....	91
V.3. Conductivité thermique .....	93
V.3.1. Influence de l'état d'hydratation des argiles .....	93
V.3.2. Conductivité thermique de l'ensemble des échantillons crus.....	94
V.3.3. Conductivité thermique des échantillons traités thermiquement .....	97
V.4. Évolution des propriétés élastiques .....	100
V.4.1. Définition du module d'Young .....	100
V.4.2. Détermination du module d'Young par échographie ultrasonore .....	100
V.4.3. Évolutions des propriétés élastiques du kaolin BIO.....	102
V.5. Conclusion.....	105
Références bibliographiques .....	106

<b>Conclusion générale .....</b>	<b>107</b>
<b>Annexe 1 : La loi des mélanges : Exemple de calcul.....</b>	<b>111</b>
<b>Annexe 2 : Récapitulatif des valeurs de capacité calorifique utilisées .....</b>	<b>112</b>
<b>Annexe 3 : Modèle mélange de phase amorphe et de cristaux .....</b>	<b>113</b>
<b>Annexe 4 : Principaux symboles utilisés .....</b>	<b>115</b>

# INTRODUCTION GENERALE

Les argiles sont des matières premières naturelles et abondantes qui sont utilisées depuis la plus haute antiquité. De nos jours, les domaines d'applications sont variés : art de la table (faïence, porcelaine...), industrie pharmaceutique, médicale ou cosmétique, habitat (tuiles, briques, carrelage...) ou l'industrie des réfractaires. Indispensables à la fabrication de nombreux produits céramiques, les matières premières argileuses sont mises en forme (pressage, coulage...), séchées et traitées thermiquement afin de les consolider. La cuisson a pour conséquence une modification importante de la microstructure. En cru, il s'agit d'un matériau cristallisé avec une structure en feuillet. Lorsqu'elle est traitée thermiquement, l'argile se transforme, et, après refroidissement, elle est alors constituée uniquement d'une phase amorphe ou d'un mélange d'une phase amorphe et de phases cristallisées. Le choix, souvent empirique, des matières premières et du cycle de cuisson dépend des propriétés d'usage recherchées pour les produits finaux : par exemple, une faible conductivité thermique, une forte résistance mécanique ou même certains aspects esthétiques (couleur).

La cuisson des produits céramiques dans un four industriel est longue et nécessite plusieurs étapes. Cependant, depuis les années 70, il est question de réduction du temps de cuisson, non seulement pour des raisons de rentabilité (diminution du stockage, économie de personnel...), mais aussi pour diminuer la quantité d'énergie utilisée. Pour cela il est important de connaître les transformations structurales et microstructurales des matières premières lors d'un traitement thermique, car elles induisent une évolution de leurs propriétés thermophysiques. Or, la capacité calorifique détermine le besoin énergétique d'un procédé de cuisson. En outre, la distribution de température dans une pièce en régime permanent est contrôlée par la conductivité thermique et, en régime transitoire, par la diffusivité thermique. Cette dernière est directement liée à la conductivité thermique et à la capacité calorifique. C'est pourquoi ce travail se focalise sur l'évolution des caractéristiques thermophysiques des argiles en fonction des traitements thermiques. Cette connaissance permet, de plus, la maîtrise des propriétés finales d'un matériau à base d'argile.

Dès 1887, Le Chatelier a étudié les réactions au sein des argiles au cours d'un traitement thermique [Le Chatelier, 1887]. Puis Simpson, Knoté, Cohn et MacGee ont mesuré les chaleurs spécifiques d'argiles, mais ne donne qu'une valeur moyenne sur une large gamme de température (20°C - 1050°C) [Simpson, 1927] [Knoté, 1912] [Cohn, 1926] [MacGee, 1927]. En 1929, les phénomènes de déshydroxylation vers 500°C et de

réorganisation structurale vers 900°C étaient identifiés, mais pas encore compris. Ensuite, la mise au point des techniques de caractérisation, comme la microscopie électronique, la diffraction des rayons X ou la calorimétrie, a permis d'obtenir une connaissance plus précise de la microstructure des argiles avant et après un traitement thermique, notamment sur leurs natures cristallographiques ou encore sur la taille et la forme des grains. Par conséquent, de nombreuses études ont été faites afin de relier les caractéristiques des matériaux argileux à leurs résistances au gel, leurs capacités d'absorption d'eau ou encore leurs résistances mécaniques [Vieira, 2008], [Ikeda, 2004], [Gomez, 2005], [Lee, 2007].

Cependant, il y a peu de données précises et complètes portant sur la capacité calorifique et la conductivité thermique des argiles. Quelques études portent sur les mesures de capacités calorifiques de diverses argiles crues, mais, les données sont quasi-inexistantes lorsque celles-ci sont traitées thermiquement. En ce qui concerne la conductivité thermique, les travaux portent en général sur des produits industriels spécifiques et ayant des compositions complexes, comme par exemple des briques réfractaires. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier les propriétés thermophysiques d'argiles crues ou traitées thermiquement.

Dans un premier temps, les principales caractéristiques de la structure et de la microstructure des argiles sont présentées, afin d'aborder les mécanismes de transferts thermiques pertinents pour ces matériaux, polycristallins, inorganiques et non métalliques (Chapitre 1).

Dans le deuxième chapitre, la technique flash-laser est présentée, elle permet l'évaluation de la conductivité thermique à partir de la mesure de la diffusivité thermique. Enfin la capacité calorifique a été mesurée par calorimétrie, mais aussi à l'aide d'une nouvelle méthode originale utilisant l'appareillage flash-laser.

Puis, des matériaux argileux supports à l'étude sont présentés, ainsi que leurs caractéristiques : composition minéralogique, transformations thermiques et évolution de leur microstructure (phase en présence et porosité).

La kaolinite est un minéral argileux très utilisé, notamment pour ses propriétés de blancheur et son caractère réfractaire. Nous avons donc choisi d'étudier l'évolution de la capacité calorifique et de la conductivité thermique pour des traitements thermiques allant jusqu'à 1400°C, d'un kaolin modèle, car contenant plus de 96% de kaolinite. Les résultats obtenus sont analysés à la lumière de travaux, menés précédemment au sein du laboratoire, sur l'influence des joints de grains et de la porosité sur les propriétés thermiques de matériaux

modèles (alumine, oxyde d'étain, zircone). Enfin, le dernier chapitre est consacré à la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur des matières premières de type industriel.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**[Le Chatelier, 1887]** : H. Le Chatelier, De l'action de la chaleur sur les argiles, Bulletin de la Société Française de Minéralogie 10 (1887), pp. 204-207

**[Simpson, 1927]** : H. E. Simpson, The heat required to fire ceramic bodies. Journal of the American Ceramic Society 10(11) (1927), pp. 897–918.

**[Knote, 1912]** : Knote, Note of the specific heat of clay, Trans. American Ceramic Society 14 (1912), pp. 394-398.

**[Cohn, 1926]** : W. M. Cohn, The problem of heat economy in the ceramic industry, Journal of the American Ceramic Society 9 (1926), pp. 206-248

**[MacGee, 1927]** : A. E. MacGee, Some thermal characteristics of clays, Journal of the American Ceramic Society 10 (8) (1927), pp. 561–568.

**[Vieira, 2008]** : C.M.F. Vieira, R. Sanchez, S.N. Monteiro, Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil, Construction and Building materials 22 (5) (2008), pp. 781-787.

**[Ikeda, 2004]** : Kiyohiko Ikeda, Hyung-Sun Kimb, Koichi Kaizu, Atsushi Higashi, Influence of firing temperature on frost resistance of roofing tiles, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004), pp. 3671–3677

**[Gomez, 2005]** : S. J. Gomes Sousa, J. N. França de Holanda, Sintering Behavior of Porous Wall Tile Bodies During Fast Single-Firing Process, Materials Research 8 (2) (2005), pp.197-200

**[Lee, 2007]** : V.-G. Lee, T.-H. Yeh : Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics, Materials Science and Engineering: A (2007)

# CHAPITRE I : TRANSFERT THERMIQUE DANS LES MATERIAUX HETEROGENES

## I.1. INTRODUCTION

La phase de cuisson est une étape fondamentale dans l'élaboration de la plupart des matériaux céramiques. Certains seront ensuite utilisés comme isolants thermiques soumis à de hautes températures. Les caractéristiques thermophysiques de ces matériaux déterminent les échanges de chaleurs intervenant lors de leurs cuissons ou de leurs utilisations.

D'une manière générale, les transferts thermiques peuvent se faire sous trois formes : la convection, le rayonnement et la conduction. La convection a lieu uniquement dans les milieux fluides ayant un mouvement macroscopique. Elle intervient en particulier dans les échanges thermiques entre un fluide et une paroi solide. Le transfert d'énergie par rayonnement se fait sous forme d'ondes électromagnétiques ; pouvant avoir lieu dans le vide, il ne nécessite aucun milieu spécifique. Enfin, le phénomène de conduction intervient suite à une différence de température dans un même corps ou milieu. Dans le cas d'un solide, la transmission de la chaleur s'effectue essentiellement par conduction, assurée par les électrons et les vibrations des atomes. Cependant, la mesure de la conductivité thermique d'un matériau peut rendre compte des phénomènes de convection ou de rayonnement, comme par exemple, pour un matériau très poreux.

Notre étude porte sur des matériaux à base d'argiles à porosité fine. Il s'agit de matériaux céramiques hétérogènes et évoluant au cours d'un traitement thermique. Leurs caractéristiques thermophysiques ont été évaluées pour des températures comprises entre l'ambiante et 500°C. Dans ce cas, seules les vibrations du réseau contribuent à la conduction thermique. Il s'agit d'ondes élastiques planes progressives qui peuvent être associées à des quasi-particules : les phonons. Par ailleurs, cette approche a permis notamment à Debye de décrire l'évolution de la capacité calorifique d'un matériau avec la température.

Ainsi, les matériaux argileux crus ou traités thermiquement sont présentés, afin de mettre en évidence leurs spécificités. Puis, après un rappel de notions théoriques sur les vibrations élastiques, la conductivité thermique et la capacité calorifique sont décrites à l'aide du concept des phonons. Les processus limitant la conductivité thermique dans les matériaux

hétérogènes, et plus particulièrement, l'effet des interfaces et celui de la porosité, sont alors examinés.

## **I.2. L'ARGILE : UN MATERIAU EVOLUTIF ET HETEROGENE**

Les argiles sont des minéraux issus de la décomposition de roches. Il s'agit de matériaux hétérogènes à différentes échelles. A l'échelle macroscopique, elles sont souvent associées à d'autres minéraux (quartz, feldspath...). A l'échelle microscopique, elles présentent une structure en feuillet.

Les pièces à base d'argiles sont, en général, mises en forme à température ambiante ou à basse température, puis séchées. Elles ont alors des propriétés mécaniques faibles. De plus, les produits obtenus contiennent des taux de porosité variables en fonction de la nature de la phase argileuse et du procédé de mise en forme. Il est donc nécessaire de les cuire à haute température pour les consolider et les densifier. Les microstructures se modifient alors fortement.

### **I.2.1. Généralités**

#### **I.2.1.1. Définition**

Il n'y a pas de définition universelle du terme « argile ». En effet, il en existe autant que de disciplines. Elles se fondent sur les propriétés physiques étudiées, comme par exemple la plasticité, sur l'emploi qui en est fait ou encore sur la structure cristallographique. Dans le cadre de cette étude, les minéraux argileux sont essentiellement des phyllosilicates hydratés, c'est à dire des silicates hydratés ayant une structure en feuillets.

Cependant à l'état naturel, une argile est rarement composée d'un seul minéral. Ainsi, elle correspond souvent à un mélange de phyllosilicates ; le minéral majoritaire lui donne alors son nom. Il y a, de plus, de nombreux minéraux associés comme les carbonates (dolomite, diobertite, sidérite, calcite, aragonite...), la silice (quartz, cristobalite, tridymite), des oxydes et hydroxydes d'aluminium (corindon, gibbsite, diaspore, boehmite...) ou encore des minéraux ferrières (lépidocrocite, maghémite...).

Le terme argile désigne donc un mélange de minéraux argileux associés à d'autres minéraux (feldspaths, quartz etc.) ainsi que des impuretés (oxyde de fer, titane etc.). Par ailleurs, ce mélange est caractérisé par une certaine plasticité et des grains ayant une taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$ .

### I.2.1.2. Structure et classification

Différents niveaux d'organisation sont à distinguer dans la structure des phyllosilicates :

- Les couches sont composées soit de tétraèdres (Te), soit d'octaèdres (Oc) liés entre eux dans le plan (a, b). Ils sont formés d'une part d'atomes de silicium et d'oxygène (Te), et d'autre part, d'atomes d'aluminium, de fer ou de magnésium, d'oxygène et d'hydrogène (Oc) (Figure 1 - 1).
- Les feuillettes consistent en un empilement, suivant l'axe c, d'une couche octaédrique et d'une ou deux couches tétraédriques. Leur agencement permet de classer les argiles en deux grandes catégories : 1 : 1 (Te-Oc) et 2 : 1 (Te-Oc-Te) (Figures 1 - 2). Dans le premier cas, l'épaisseur d'un feuillet est de 7 Å, dans l'autre elle est variable, de l'ordre de 10 - 15 Å.
- Les plaquettes sont formées par un empilement de feuillettes. Tandis que la cohésion au sein des feuillettes est assurée par des liaisons iono-covalentes, la stabilité interfeuillet est assurée par des liaisons faibles (hydrogène ou de type Van der Waals) ou par l'intermédiaire de cations interfoliaires, comme par exemple le potassium dans les micas (Figure 1 - 4).
- Les particules sont formées d'un empilement de plaquettes.

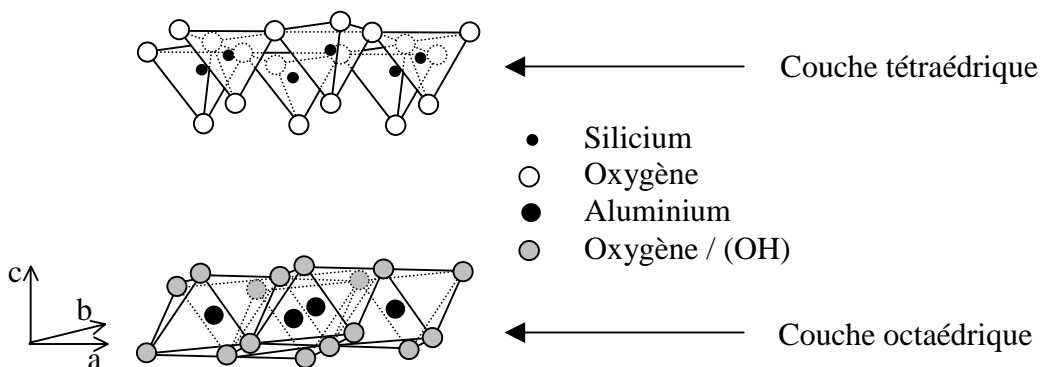


Figure 1 - 1 : Représentation des couches octaédriques et tétraédriques

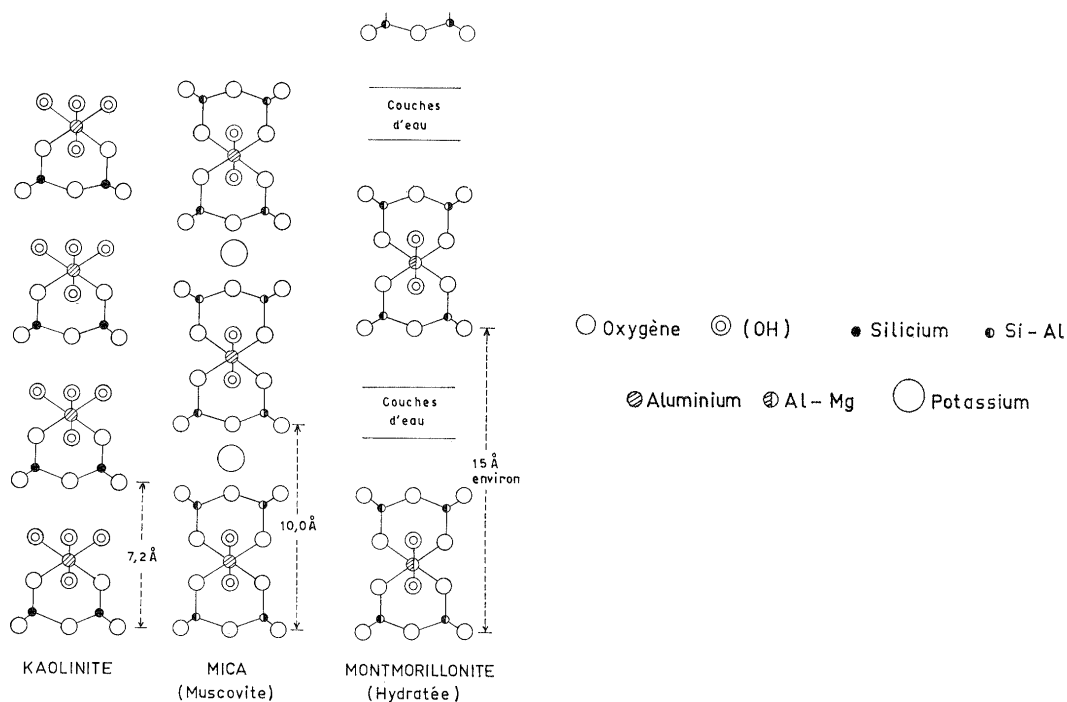


Figure 1 - 2 : Représentation schématique de la structure de phyllosilicates, de type 1 : 1 (Kaolinite) ou 2 : 1 (Mica, Montmorillonite) [Millot, 1964]

Au sein des feuillets des substitutions peuvent avoir lieu. Dans la montmorillonite, par exemple, l'aluminium peut être remplacé par le magnésium ou le fer. Un déficit de charge peut alors apparaître au niveau du feuillet. Dans ce cas, la neutralité électrique est assurée par des ions captés dans les espaces interfoliaires. Ainsi, d'après le rapport de la « Clay Minerals Society », trois principaux critères sont à prendre en compte pour la classification des matériaux argileux : l'arrangement des couches (1 : 1 ou 2 : 1), la charge du feuillet et, les éléments qui compensent la charge du feuillet. Cela permet de distinguer sept groupes. Ces derniers sont divisés en sous-groupe selon le taux d'occupation des octaèdres [Guggenheim, 2006]. En effet, lorsqu'il s'agit de cations divalents, tous les octaèdres sont occupés et le minéral est dit trioctaédrique. Lorsqu'il s'agit de cations trivalents, seuls deux octaèdres sur trois sont occupés et le minéral est dit dioctaédrique. Enfin, chacune des espèces est différenciée par sa composition et les séquences des couches ou lacunes octaédriques selon l'axe c (Tableau 1 - 1). Il existe aussi des minéraux interstratifiés qui résultent d'un empilement plus ou moins régulier des minéraux précédemment cités, ainsi que des minéraux fibreux qui ne sont pas présentés dans le cadre de cette étude.

Cette classification est un outil précieux permettant de différencier les différents phyllosilicates, cependant, comme le fait remarquer G. Millot : « Les termes utilisés désignent des produits qui n'ont probablement que certains caractères en commun avec les minéraux

dont ils portent les noms, [...] [et] la suite hachée des termes [...] recouvre une réalité plus continue, des passages insensibles, en un mot une évolution. »

Type de feuillet	Éléments dans la couche interfoliaire	Groupe	Caractère de la couche octaédrique	Espèce
1 :1	Aucun ou H <sub>2</sub> O (x ~ 0)	Sepentine - Kaolin	Trioctaédrique	Lizardite, berthierite, amesite, cronstedtite, nepouite, kellyite, fraipontite, brindleyite
			Diocctaédrique	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite (plan)
			Di trioctaédrique	Odinite
2:1	Aucun (x ~ 0)	Talc-pyrophyllite	Trioctaédrique	Talc, willemseite, kerolite, pimelite
			Diocctaédrique	Pyrophyllite, ferripyrophyllite
	Cations échangeables hydratés (x ~ 0,2 - 0,6)	Smectite	Trioctaédrique	Saponite, hectorite, sauconite, stevensite, swinefordite
			Diocctaédrique	Montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonsikoite
	Cations échangeables hydratés (x ~ 0,6 - 0,9)	Vermiculite	Trioctaédrique	Vermiculite trioctaédrique
			Diocctaédrique	Vermiculite dioctaédrique
	Cations monovalents non hydratés (x ~ 0.6-1.0)	Mica vrai	Trioctaédrique	Biotite, phlogopite, lepidolite, etc.
			Diocctaédrique	Muscovite, illite, glauconite, celadonite, paargonite, etc.
	Cations divalents non hydratés (x ~ 1,8 - 2,0)	Mica fragile	Trioctaédrique	Clintonite, kinoshitalite, bityite, anadite
			Diocctaédrique	Margarite
	Couche hydroxyde (x = variable)	Chlorite	Trioctaédrique	Clinochlore, chamosite, pennantite, nimite, baileychlore
			Diocctaédrique	Donbassite
			Di -trioctaédrique	Cookeite, sudoite

Tableau 1 - 1 : Classification des phyllosilicates [Guggenheim, 2006]

### I.2.1.3. Désordre structural

Selon leurs provenances, les minéraux sont plus ou moins bien cristallisés. Ils peuvent en effet présenter des défauts dans le plan des couches ou d'empilement. Les défauts structuraux ont une incidence sur la forme des pics de diffraction, notamment dans le cas de la kaolinite. Ainsi un accroissement du nombre de défauts suivant le plan (a, b) implique un élargissement et une diminution de la hauteur relative des raies (hk0). Des défauts d'empilements (suivant l'axe c) modifient, quant à eux, la forme et la position des pics (00l).

Afin de quantifier le désordre suivant le plan (a, b), Hinckley a défini un « indice de cristallinité » (HI) [Hinckley, 1962]. Il est donné par la relation suivante :

$$HI = \frac{B+C}{A} \quad \text{Équation 1 - 1}$$

Où A, B, C sont des constantes expérimentales obtenues à partir des raies (020) ; (1 $\bar{1}$ 0) et (11 $\bar{1}$ ) définies sur la figure 1 - 3.

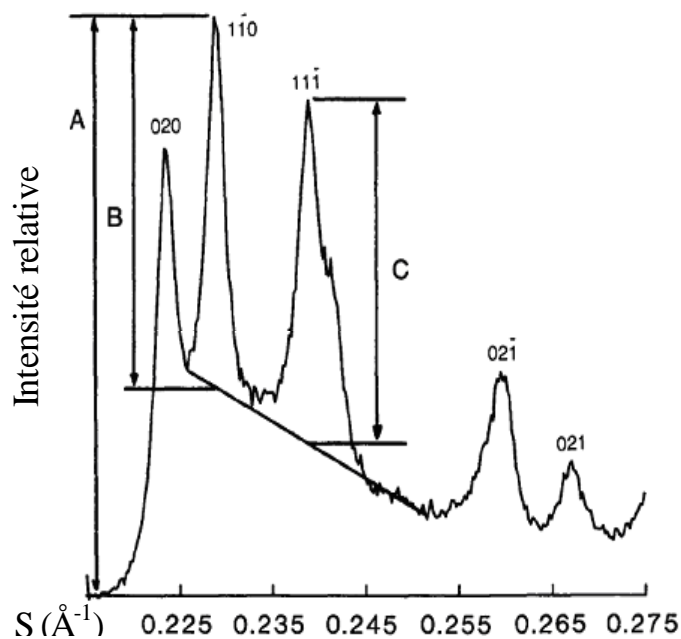


Figure 1 - 3 : Définition des paramètres A, B et C utilisés pour calculer l'indice d'HINCKLEY d'une kaolinite [Plançon, 1988]

En ce qui concerne les défauts suivants l'axe c, le nombre moyen de feuillets par domaine cohérent est déterminé par l'équation de Scherrer :

$$L = \frac{0.91 \cdot \lambda}{\beta \cdot d_{001} \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Équation 1 - 2}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau RX,  $d_{001}$  est la distance réticulaire caractéristique des plans (001),  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic (001) (corrigé de l'élargissement propre à l'appareil) et  $\theta$  est l'angle de diffraction.

### **I.2.2. Évolution au cours d'un traitement thermique**

La kaolinite, de formule structurale  $2[\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4]$  est le minéral type des phyllosilicates 1 : 1. Les transformations lors de son traitement thermique sont relativement bien connues :

- Entre 460 et 600°C, la perte de l'eau de constitution, c'est à dire des groupements OH, est appelée déshydroxylation. Le matériau résultant, la métakaolinite, apparaît comme amorphe par diffraction des rayons X. Selon MacKenzie et al., environ 10% des groupements OH sont encore présents dans la structure, qui, bien que légèrement plus désordonnée, est conservée [MacKenzie, 1985]. La métakaolinite est encore formée de plaquettes (Figure 1 - 4).

- Entre 950 et 980 °C, il y a une réorganisation structurale. Elle correspond à une démixtion de la métakaolinite en micro-domaines : riche en silice ou en alumine. Une structure spinelle peut apparaître dans ce dernier. Vers 1000°C-1100°C, la mullite dite primaire se forme dans les domaines riches en alumine. Elle cristallise à l'intérieur des plaquettes et, a la forme de petits cristaux aciculaires (~100 Å de long) [Soro, 2003].

- Entre 1225°C et 1275°C, la mullite secondaire ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) cristallise.

- Entre 1325 et 1450°C, au sein des domaines riches en silice, une partie de la silice résultante se transforme en cristobalite (silice quadratique).

Finalement le matériau est composé d'un mélange de phases amorphes et de cristaux (mullite et cristobalite).



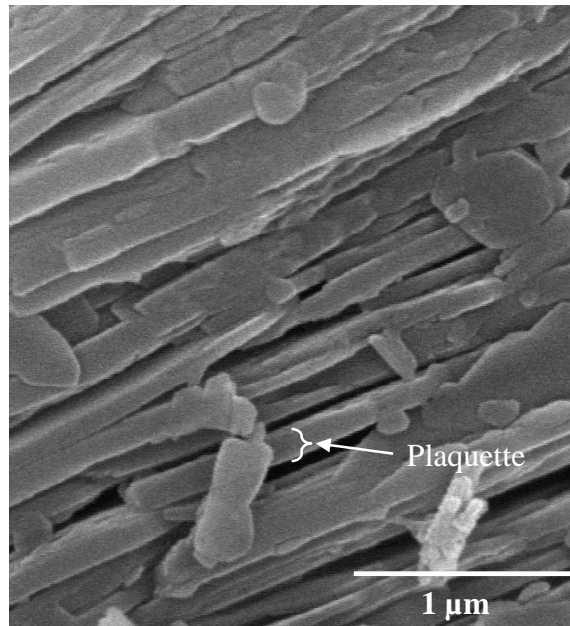


Figure 1 - 4 : Photographie MEB d'un empilement de plaquettes (kaolin BIO, traité à 1050°C)

Mc Conville et al. ont comparé les transformations de montmorillonites et d'illites à celles de la kaolinite. Les illites sont des micas fins dont les espaces interfoliaires ne sont pas saturés par les ions potassium et, les montmorillonites sont aussi des minéraux proches des micas, cependant les liaisons entre les feuillets sont affaiblies [Millot, 1964]. Les différentes étapes de transformations de ces minéraux de type 1 : 2 sont similaires à celles de la kaolinite : après la formation d'une phase spinelle, la mullite cristallise et finalement les matériaux sont formés d'une phase amorphe et de cristaux (mullite et cristobalite). Il est à noter que la cristobalite a priori ne se forme que dans la montmorillonite. Il y a pourtant deux différences remarquables : leurs structures cristallines sont maintenues après la déshydroxylation jusqu'à environ 800°C et, il y a formation d'une phase visqueuse suffisamment fluide et abondante pour influencer le frittage. La diminution de viscosité peut être notamment attribué aux cations de l'espace interfoliaire, aux atomes de substitution et aux impuretés [Grim, 1940] [McConville, 2005]. Ainsi, les cristaux de mullite formés dans l'illite et la montmorillonite sont plus grands que dans la kaolinite (jusqu'à 20 - 30 µm après un traitement thermique à 1400°C).

De manière générale, un certain nombre de réactions dépendent notamment des substitutions structurales et de la nature des autres phases en présence. Par exemple, jusqu'à 900°C, les carbonates de calcium, les matériaux à base de carbone (humus, charbon...), et les matières organiques ayant servi à la mise en forme se décomposent. Les feldspaths, quant à eux, favorisent l'apparition d'une phase de faible viscosité qui s'immisce dans les interstices.

Ils permettent de diminuer la porosité, mais surtout, ils favorisent le transport des matières et la cristallisation de nouvelles phases. Le quartz, au contraire, en se dissolvant dans le flux augmente la viscosité de la phase visqueuse. Son action peut être inhibée en ne lui laissant pas le temps de se dissoudre et ce, en augmentant la vitesse de traitement thermique. Les impuretés ont aussi un rôle non négligeable. Par exemple, l'ajout de fer permet d'abaisser les températures de réactions et d'amener à une croissance exagérée des cristaux de mullite [Soro, 2003]. Cependant une simple analyse chimique ne donne pas une indication précise sur l'influence d'un élément, car celle-ci varie selon sa localisation. Par exemple, le potassium permet d'accélérer la réaction surtout s'il provient du feldspath et dans une moindre mesure s'il est issu de l'illite [Salmang, 2006].

Ainsi, le déroulement du frittage, et par conséquent, l'état d'une pièce de terre cuite après cuisson, dépend de nombreux paramètres, à savoir : la composition chimique, la composition minéralogique, la répartition de la taille des grains de chaque composant, la densité en crue, la température et l'atmosphère de cuisson [Hoppe, 1987] [Bitner, 1992]. Tous ces paramètres vont notamment influencer les quantités de phase vitreuse et de cristaux de mullite formés dans l'argile traitée thermiquement.

### **I.2.3. Conclusion**

L'argile crue est un matériau hétérogène, car outre les phyllosilicates qui lui confèrent ses propriétés de plasticité, elle contient le plus souvent des phases secondaires (quartz, feldspath) et des impuretés. Les phyllosilicates sont composés de grains très fins. Le matériau contient par conséquent de nombreuses interfaces. Le frittage, qui est très dépendant des phases secondaires et des impuretés, permet de densifier le matériau. Il passe par la formation de phases transitoires (métakaolinite, phase spinelle), d'une phase liquide et par des phénomènes de recristallisation. Il s'agit donc d'un processus complexe, qui permet d'obtenir après cuisson à haute température, souvent supérieure à 1200°C, un matériau multiphasé formé d'une phase vitreuse, de cristaux (mullite, cristobalite, quartz non dissous...) et contenant encore de la porosité.

L'étude de l'évolution de la capacité calorifique et de la conductivité thermique de ces matériaux implique la connaissance des processus de transfert de chaleur dans des phases cristallines ou amorphes, mais aussi la compréhension de l'influence des interfaces et de la porosité, ainsi que le comportement d'un mélange de phases.

### I.3. GENERALITES SUR LES VIBRATIONS

Dans le cas d'un solide diélectrique, comme la plupart des matériaux céramiques, les vibrations atomiques déterminent essentiellement la capacité calorifique et assurent la transmission de la chaleur.

#### I.3.1. Définitions

L'ensemble des atomes d'un solide peut être représenté par des chaînes de masses couplées par des ressorts (approximation harmonique). Par conséquent toute perturbation locale du système se propage de proche en proche sous la forme d'une vibration. Ce phénomène est décrit ici sous la forme d'une onde plane progressive, c'est à dire qui se déplace suivant une direction unique et les plans d'ondes sont parallèles entre eux. Elle est caractérisée par une vitesse de phase ( $v_\phi$ ), une longueur d'onde ( $\bar{\lambda}$ ) et un vecteur d'onde ( $\bar{k}$ ) dont la norme est donnée par la relation suivante :

$$|\bar{k}| = k = \frac{2\pi}{\bar{\lambda}} \quad \text{Équation 1 - 3}$$

Lorsque les déplacements des atomes sont parallèles à la direction de propagation, l'onde est dite longitudinale ou de traction - compression ; lorsqu'ils sont perpendiculaires à la direction de propagation, l'onde est dite transversale ou de cisaillement (Figures 1 - 5 et 1 - 6).

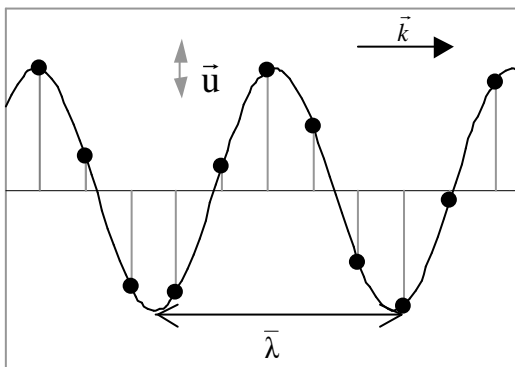


Figure 1 - 5 : Onde transversale

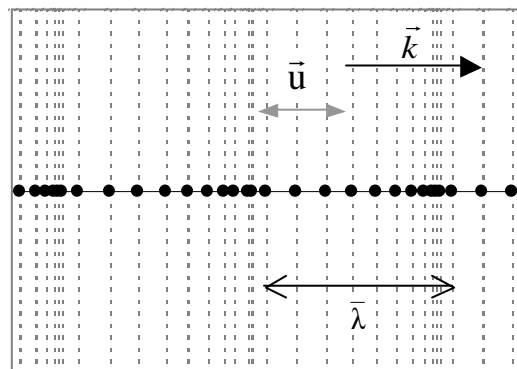


Figure 1 - 6 : Onde longitudinale

Où  $\bar{u}$  est le vecteur déplacement,  $\bar{\lambda}$  la longueur d'onde et  $\bar{k}$  le vecteur d'onde

Les fréquences auxquelles le système peut vibrer après avoir été perturbé sont appelées modes normaux. Dans les milieux cristallins, le nombre de modes possibles est égal au nombre de degrés de liberté du système. Ainsi, dans un réseau tridimensionnel de  $N$  atomes, il y a  $3N$  modes possibles.

Une vibration en un point  $M$  quelconque est décrite par une équation de la forme :

$$\vec{u} = \vec{A}(x) \cdot \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x}) \quad \text{Équation 1 - 4}$$

Où  $\vec{u}$  est le vecteur déplacement,  $\vec{A}(x)$  est l'amplitude de l'onde,  $\omega$  est la pulsation de la vibration,  $t$  est le temps et  $\vec{x} = \vec{OM}$  (Figure 1 - 7)

De manière générale, l'état vibratoire d'un matériau peut être représenté comme la superposition d'ondes sinusoïdales. Le paquet d'onde se déplace alors à la vitesse de groupe ( $v_g$ ). A titre d'illustration, sur la figure 1 - 8 est représentée la superposition de deux ondes sinusoïdales (phénomène de battement).

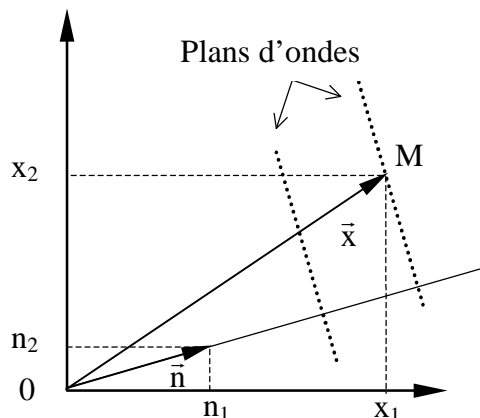


Figure 1 - 7 : Représentation des plans d'onde, du point  $M$  et des vecteurs  $\vec{x}$  et  $\vec{n}$ , d'après Royer [Royer, 1996]

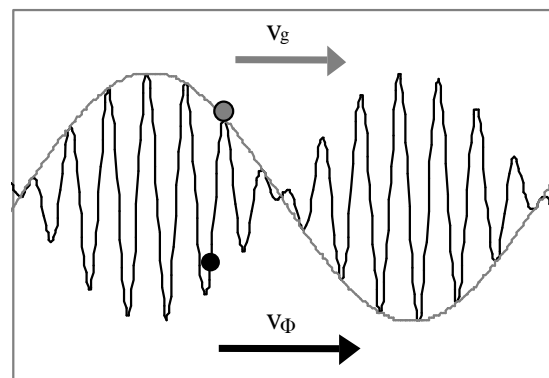


Figure 1 - 8 : Représentation de la superposition de deux ondes sinusoïdales

### I.3.2. Relations de dispersion

Dans un milieu non dispersif la vitesse de propagation est indépendante de la fréquence, tandis que dans un milieu dispersif, la pulsation et le nombre d'onde sont liés par une relation dite de dispersion. Dans un tel milieu, le signal peut se déformer à cause des différences de vitesse entre les ondes composant le paquet d'onde. Les courbes de dispersion sont habituellement représentées dans la première zone de Brillouin, maille élémentaire dans le réseau réciproque exprimant la symétrie du cristal. En effet, dans cette zone se trouvent toutes les valeurs utiles de  $(k, \omega)$ .

Si la maille contient un atome, il y a trois branches acoustiques. Elles correspondent au mode longitudinal et aux deux modes transversaux. Elles se différencient lorsque les forces de rappel entre les atomes ne sont pas les mêmes suivant les différentes directions. Dans le cas de solides cristallins caractérisés par deux ou plusieurs types d'atomes dans la maille élémentaire, les relations de dispersion se compliquent du fait de la génération de branches optiques correspondant à des fréquences de vibrations plus élevées. De manière générale, si la maille contient  $N$  atomes la courbe de dispersion comprend  $3N$  branches dont  $3N-3$  branches optiques (Figure 1 - 9) [Kittel, 1983].

Pour chaque fréquence, la vitesse de groupe est donnée par la tangente aux courbes. A la limite de la zone, la vitesse de groupe est nulle, l'onde est donc stationnaire, et les conditions de Bragg sont satisfaites.

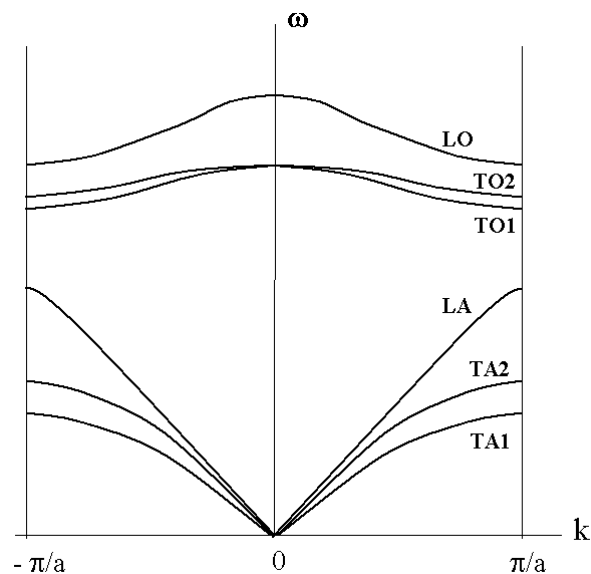


Figure 1 - 9 : Courbes de dispersion pour un réseau contenant deux atomes de masses différentes par maille ; LA : mode longitudinal acoustique,  $TA_i$  : modes transversaux acoustiques, LO : mode longitudinal optique,  $TO_i$  : modes transversaux optiques

## I.4. LES PHONONS : CAPACITE CALORIFIQUE, CONDUCTIVITE THERMIQUE

### I.4.1. Les phonons

Planck a établi que l'énergie de chaque mode d'oscillation de pulsation  $\omega$  du champ électromagnétique dans une enceinte est un multiple entier de  $\hbar\omega$ , où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite. Ainsi, seules certaines énergies sont autorisées pour une fréquence donnée. Par suite, la notion de photon désigne une quasi-particule sans masse associée à l'oscillation

et porteuse d'un quantum d'énergie caractéristique de sa fréquence. Par analogie, le phonon désigne un quantum de vibration dans un solide cristallin, c'est-à-dire un « paquet élémentaire de vibration ». Les valeurs d'énergie permises pour chaque vibration de réseau sont alors données par l'équation suivante :

$$E = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Equation 1 - 5}$$

Où n est un entier naturel.

### **I.4.2. Théorie de Debye : capacité calorifique**

La capacité calorifique est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°C la température d'un système (Equation 1 - 6). Il s'agit en théorie de la capacité calorifique à volume constant, alors que la mesure permet d'obtenir la valeur à pression constante. Cependant, la distinction entre ces deux notions ne sera pas faite étant donné que, dans les solides, la différence est négligeable.

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{Équation 1 - 6}$$

Où T est la température et U est l'énergie interne du système.

Dans un matériau isolant, les contributions des électrons libres et de la formation des défauts à la capacité calorifique sont faibles ; l'énergie interne s'exprime essentiellement sous la forme de vibrations de réseau. En prenant ce fait en compte, le modèle de Debye permet d'obtenir une expression analytique pour la capacité calorifique qui décrit son évolution avec la température.

Le modèle repose sur certaines hypothèses, à savoir :

- $\omega = v_0 k$ , où  $v_0$  est la vitesse de propagation de l'onde. Elle est indépendante de la fréquence et est identique pour les ondes longitudinales et transversales. Le milieu est considéré comme non dispersif.

- Il existe une pulsation limite ( $\omega_D$ ) identique pour les trois modes, telle qu'aucune vibration ne puisse avoir une fréquence supérieure. Cette fréquence est fonction du nombre de modes de vibrations possibles. Elle est donnée par la relation 1 - 7.

$$\omega_D = \left( 6\pi^2 v_0^3 \frac{N}{V^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Équation 1 - 7}$$

Où N est le nombre d'atomes et V est le volume du cristal.

L'occupation des états est donnée par une sphère de rayon  $k_D$  dans le réseau réciproque, ce rayon étant quasiment de même dimension que la première zone de Brillouin.

Par suite, il a été introduit une température caractéristique du cristal, appelée la température de Debye ( $\theta_D$ ) (Équation 1 - 8). Quelques valeurs de cette température, caractéristique de chaque cristal, sont données dans le tableau 1 - 2.

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad \text{Équation 1 - 8}$$

La capacité calorifique du solide cristallin vérifie alors la relation :

$$C_V = 9Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{Équation 1 - 9}$$

Où  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$  et  $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$ .

L'évolution de la capacité calorifique avec la température est donnée sur la figure 1 - 10 : A zéro Kelvin, la capacité calorifique est nulle, puis elle augmente et tend vers une valeur asymptotique ( $24,943 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Le point d'inflexion de la courbe dépend de la température de Debye.

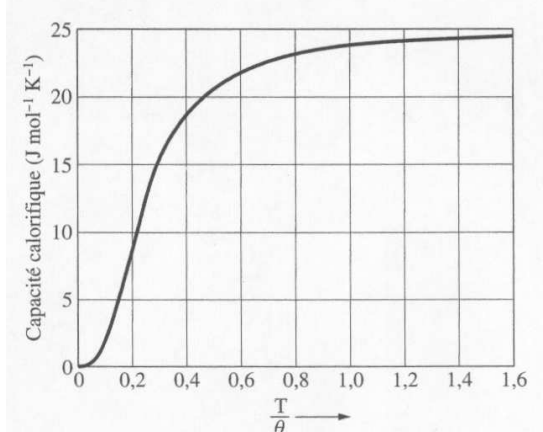


Figure 1 - 10 : Variation de la capacité calorifique d'un solide cristallin dans l'approximation de Debye en fonction du rapport  $T/\theta_D$

Corps	$\theta_D$ (K)
C (diamant)	2000
Si	658
Fe	467
Al	418
Sn	212 - 189

Tableau 1 - 2 : Quelques valeurs de la température de Debye [Kittel, 1958]

### I.4.3. Conductivité thermique

#### I.4.3.1. Définition

La conductivité thermique est la quantité de chaleur transférée au travers d'un matériau par unité de temps, de surface, d'épaisseur et de température. Elle est définie par la relation de Fourier :

$$\vec{\Phi} = -\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T \quad \text{Équation 1 - 10}$$

Où  $\vec{\Phi}$  est la densité de flux de chaleur par unité de surface et  $\lambda$  est la conductivité thermique.

#### I.4.3.2. Interaction phonon-phonon

Pour des températures comprises entre l'ambiante et 1000°C, la conductivité thermique d'un solide diélectrique est en grande partie régie par les interactions phonon-phonon. Celles-ci ne sont possibles que dans un cristal dit anharmonique.

En effet, dans un cristal dit harmonique, il n'y a pas d'interaction entre deux ondes. Si une distribution de phonons ayant une vitesse de groupe moyenne non nulle se crée, elle ne sera pas modifiée au cours du temps lors de sa propagation. Le courant thermique ainsi établi se propagera éternellement sans se dégrader. Cela correspondrait à une conductivité thermique infinie. La réalité physique est décrite par l'inclusion de termes non quadratiques dans le potentiel interatomique. En effet, cela conduit notamment aux interactions phonon-phonon qui expliquent l'instauration d'un équilibre thermique local.

Il existe alors deux mécanismes d'interaction : le processus N (Normal) et le processus U (Umklapp, signifiant retournement en allemand). Au cours du processus N, le vecteur d'onde  $\vec{k}$  est modifié, cependant, la chaleur continue à se propager normalement. Ce n'est pas le cas du processus U, pour lequel le vecteur  $\vec{k}_3$  résultant dépasse la zone de Brillouin. Le vecteur de translation  $\vec{G}$  le ramène dans cette zone. Il s'ensuit un retournement du vecteur résultant, qui peut être assimilé à une résistance à la propagation de la chaleur (Figure 1 - 11). Notons que le processus U intervient pour les phonons les plus énergétiques tels que :

$$k > \frac{k_D}{2}.$$



Par suite, il a été établi que l'évolution de la conductivité thermique peut être décrite par l'une ou l'autre des relations suivantes, selon la gamme de température considérée :

$$\text{si } T < \frac{\theta_D}{2}, \text{ alors : } \lambda = A \exp\left(\frac{\theta_D}{2T}\right) \quad \text{Équation 1 - 11}$$

$$\text{si } T > \frac{\theta_D}{2}, \text{ alors : } \lambda = \left(\frac{A}{T}\right) \quad \text{Équation 1 - 12}$$

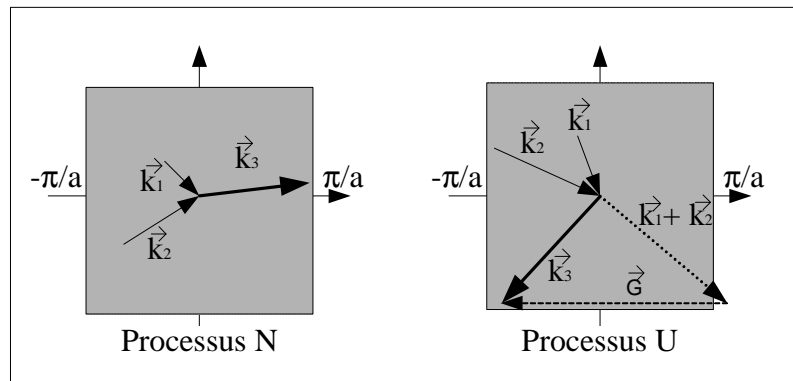


Figure 1 - 11 : Mécanisme de collision au sein de la première zone de Brillouin d'un cristal cubique simple dans l'espace K des phonons (a est le paramètre de maille)

#### I.4.3.3. Libre parcours moyen, conductivité thermique des cristaux et des verres

De manière générale, la distance parcourue par les vibrations entre deux collisions est appelée le libre parcours moyen (l).

Par analogie avec la théorie cinétique des gaz, la conductivité thermique d'un solide, décrit comme un gaz de phonons, est alors donnée par l'expression suivante :

$$\lambda = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} c(\omega) v(\omega) l(\omega) d\omega \quad \text{Équation 1 - 13}$$

Où  $c(\omega)d\omega$  représente la contribution à la capacité calorifique des modes de vibrations dont la fréquence est comprise entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ ,  $v(\omega)$  est la vitesse du son,  $l(\omega)$  est le libre parcours moyen des phonons et  $\omega_D$  est la fréquence de Debye.

Sur la figure 1 - 12 est représentée l'évolution de la conductivité thermique de diverses céramiques en fonction de la température. Alors que, dans cette gamme de température, la

conductivité du verre (silica glass) croît avec la température, celle du cristal décroît. Pour un matériau donné ne se transformant pas sur la gamme de température considérée, il est supposé que les vibrations se propagent à vitesse constante (approximation de Debye). [Cochran, 1973]. D'après l'équation 1 - 13, la variation de la conductivité dépend donc de la capacité calorifique et du libre parcours moyen.

Dans un cristal, à très basse température, le libre parcours moyen est maximum et coïncide avec les dimensions de l'échantillon. L'évolution de la conductivité thermique est alors contrôlée par celle de la capacité calorifique. Lorsque la température augmente, la probabilité de collision entre deux phonons augmente. Par conséquent le libre parcours moyen diminue plus que la capacité calorifique n'augmente. C'est pourquoi la conductivité thermique diminue (Figure 1 - 13).

Dans un verre, il n'y a pas d'ordre à grande distance. Dans un quartz vitreux, par exemple, le libre parcours moyen à température ambiante est de l'ordre de 0,8 nm, c'est à dire l'ordre de grandeur d'un tétraèdre de  $\text{SiO}_2$ . Le libre parcours moyen est petit à température ambiante et diminue peu avec la température. La conductivité thermique évolue donc comme la capacité calorifique.

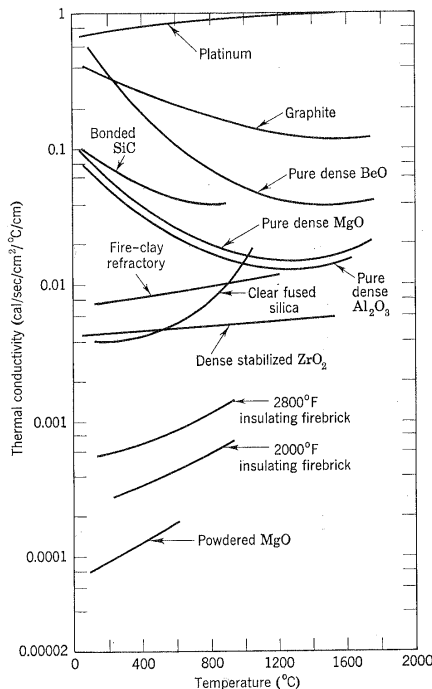


Figure 1 - 12 : Évolution de la conductivité thermique de divers matériaux céramiques en fonction de la température [Kingery, 1960]

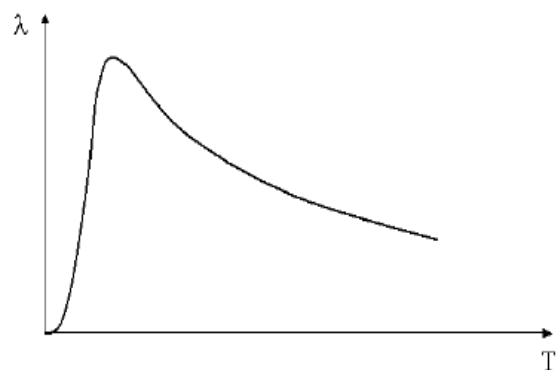


Figure 1 - 13 : Conductivité thermique liée aux phonons dans un cristal en fonction de la température

Les vibrations du réseau se propagent à travers le solide jusqu'à ce qu'elles soient diffusées par une autre vibration ou par les limites du cristal, mais aussi par des défauts du réseau (impureté, joint de grains, lacune, porosité...). Les effets des joints de grains et de la porosité sont considérés par la suite.

#### **I.4.3.4. Les joints de grains**

D'un point de vue microscopique, les phonons diffusent sur les joints de grain [Klemens, 1955]. Le libre parcours moyen est alors réduit et il en est de même pour la conductivité thermique. Ce phénomène est révélé par des mesures à basse température sur des oxydes polycristallins.

D'un point de vue macroscopique, les joints de grains peuvent être considérés comme des résistances thermiques ( $R_{TH}$ ) en série avec celle du grain [Nan, 1998]. La conductivité thermique d'un polycristal ( $\lambda^*$ ) est alors reliée à celle du monocristal ( $\lambda_m$ ) par la relation suivante :

$$\frac{1}{\lambda^*} = \frac{1}{\lambda_m} + nR_{th} \quad \text{Équation 1 - 14}$$

Où  $n$  est le nombre de joints de grain par unité de longueur.

Dans l'alumine, l'oxyde d'étain et la zircone, la résistance des joints de grains est de l'ordre de  $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  [Grandjean, 2002] [Smith, 2003] [Yang, 2002]. Toutefois, des mesures effectuées sur l'oxyde d'étain, par Poulier et al., ont montré que, pour un nombre équivalent de joints de grains, la conductivité thermique des échantillons crus est 4 à 5 fois plus faible que celle de ceux frittés. Cette différence est attribuée à la faible aire de contact entre les particules dans le cas des matériaux crus [Poulier, 2008].

#### **I.4.3.5. Systèmes constitués de deux phases**

La conductivité thermique d'un système constitué de deux phases est fonction de celle de chacune des phases ( $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ ), mais aussi de leur géométrie et leur répartition. Il faut donc adapter son choix à la microstructure considérée. Il existe de nombreux modèles analytiques permettant d'obtenir la conductivité d'un tel système. Les plus simples sont les modèles dits série et parallèle, qui supposent que le flux de chaleur est unidirectionnel et les contacts sont parfaits. Ils donnent respectivement les bornes inférieure et supérieure de la conductivité thermique. Le modèle série suppose que les deux phases sont empilées perpendiculairement

au flux de chaleur, le modèle parallèle qu'elles en sont parallèles (Figure 1 - 14). La conductivité thermique résultante est donnée par les équations 1 - 15 et 1 - 16.

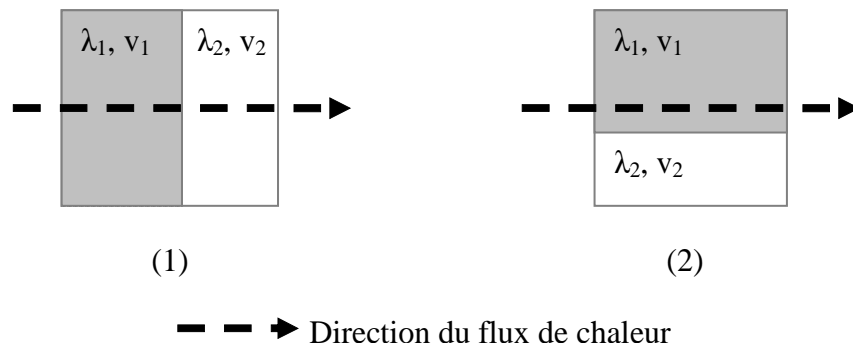


Figure 1 - 14 : Représentation des modèles série (1) et parallèle (2)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{v_1}{\lambda_1} + \frac{v_2}{\lambda_2} \quad \text{Équation 1 - 15}$$

$$\lambda = v_1 \lambda_1 + v_2 \lambda_2 \quad \text{Équation 1 - 16}$$

Où  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont respectivement les conductivités thermiques de la phase 1 et de la phase 2 ;  $v_1$  et  $v_2$  sont respectivement les fractions volumiques des phases 1 et 2,  $\lambda$  est la conductivité thermique résultante ou conductivité thermique effective.

D'autres modèles dits inclusionnaires sont présentés dans le tableau 1 - 3. Ceux de Landauer ou E.M.P.T. (Effective Medium Percolation Theory) [Landauer, 1952], Hashin et Shtrikman [Hashin, 1962], et Maxwell Eucken considèrent des sphères [Maxwell, 1904], cependant, dans le premier cas, ces sphères sont interconnectées et pas dans les deux derniers. Le modèle de Rayleigh s'intéresse, quant à lui, à des inclusions cylindriques [Rayleigh, 1892].

Ces modèles peuvent en particulier être utilisés dans le cas où la deuxième phase est de la porosité (Figure 1 - 15). Dans ce cas, la conductivité thermique de la phase 1 correspond à celle de l'air (environ  $0,026 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à température ambiante), et celle de la phase 2 à celle de la phase solide. L'approximation suivante est alors faite : la phase solide est constituée de grains et de joints de grains et se comporte comme un milieu homogène à l'échelle du pore. Lorsque la porosité est inférieure à 20 %, les résultats sont très proches, sauf pour le modèle d'Hashin et Shtrikman. Cette singularité est due au fait que ce dernier considère non pas des pores isolés dans une matrice solide, mais une sphère de matériau dans de la porosité. Il serait judicieux de l'appliquer, par exemple, dans le cas d'un matériau dont les grains ont une zone de contact très réduite et sont essentiellement séparés par des lames d'air. En ce qui concerne la porosité interconnectée, il a été montré, dans le cas de la zircone

stabilisée, que le modèle de Landauer permet de rendre compte de la réalité pour un taux de porosité ouverte, aléatoirement dispersée, allant jusqu'à 70% [Nait-Ali, 2007].

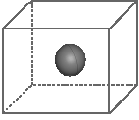
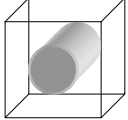
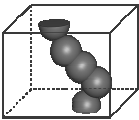
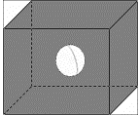
Nom du modèle	Schéma	Formule
Maxwell-Eucken (HS <sup>+</sup> )		$\lambda = \lambda_2 \frac{\lambda_1 + 2\lambda_2 + 2v_1(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_1 + 2\lambda_2 - v_1(\lambda_1 - \lambda_2)}$
Rayleigh		$\lambda = \lambda_2 \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + v_1(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_1 + \lambda_2 - v_1(\lambda_1 - \lambda_2)}$
Landauer (E.M.P.T.)		$\lambda = \frac{1}{4} \left[ \lambda_1(3v_1 - 1) + \lambda_2(3v_2 - 1) + \left( \lambda_1(3v_1 - 1) + \lambda_2(3v_2 - 1) \right)^2 + 8\lambda_1\lambda_2 \right]^{1/2}$
Hashin et Shtrikman (HS <sup>-</sup> )		$\lambda = \lambda_1 + \frac{v_2}{\frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} + \frac{v_1}{3\lambda_1}}, \text{ avec : } \lambda_1 < \lambda_2$

Tableau 1 - 3 : Différents modèles permettant de calculer la conductivité d'un mélange de phases ;  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont respectivement les conductivités thermiques des phases 1 et 2 ;  $v_1$  et  $v_2$  sont respectivement les fractions volumiques des phases 1 et 2,  $\lambda$  est la conductivité thermique résultante.

Il est à noter que le modèle d'Hashin et Shtrikman donne une borne inférieure (HS-) et une borne supérieure (HS+) et que cette dernière correspond au modèle de Maxwell-Eucken.

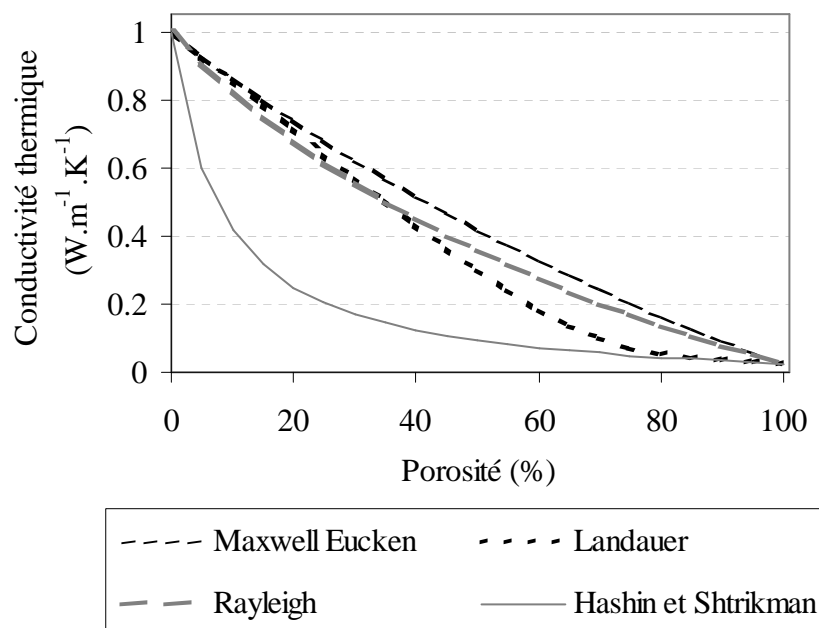


Figure 1 - 15 : Évolution de la conductivité thermique effective en fonction du pourcentage de porosité selon différents modèles analytiques

## I.5. CONCLUSION

Le concept de phonon permet de rendre compte de l'évolution de la capacité calorifique avec la température, et, associé au libre parcours moyen, de celle de la conductivité thermique. Les nombreuses interfaces et la porosité, présentes dans nos matériaux, peuvent contribuer à diminuer la conductivité thermique effective. De plus les argiles, crues ou traitées thermiquement, sont des matériaux composés de plusieurs phases. C'est pourquoi il a été présenté des modèles décrivant, d'un point de vue macroscopique, la conductivité d'un mélange de phase, ainsi que l'effet des joints de grains.

Le chapitre suivant est consacré à la présentation des techniques expérimentales permettant la mesure de la conductivité thermique et de la capacité calorifique de nos matériaux.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Bittner, 1992]** : H.-G. Bittner, H. Weber u. a., Moderner Schnellbrand bei baukeramischen Erzeugnissen, Ziegelindustrie International 45 (1992), pp. 374-382
- [Cochran, 1973]** : W. Cochran, The dynamics of atoms crystals, Edward Arnold (1973)
- [Hinckley, 1962]** : Hinckley D. N., Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of georgia and south carolina, Proc. 11th Nat. Conf. on clays and clay miner., Ottawa, 229-235 (1962)
- [Hoppe, 1987]** : A. Hoppe, Herstellung von Fußbodenfliesen mittels Schnellbrand, Baustoffindustrie 2 (1987), pp. 56-58
- [Grandjean, 2002]** : S. Grandjean, Réponse thermique à l'échelle locale dans les matériaux céramiques, effets des pores et des joints de grains, Thèse Université de Limoges N° 43 (2002)
- [Grim, 1940]** : E. Grim, F.W. Bradley, Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite, Journal of the American Ceramic Society 23 (8) (1940), pp. 242-248
- [Guggenheim, 2006]** : S. Guggenheim, J. M. Adams, D. C. Bain, F. Bergaya, M. F. Brigatti, V. A. Drits, M. L. L. Formoso, E. Galan, T. Kogure, and H. Stanjek, Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy : Report of the association internationale pour l'étude des argiles (AIPEA), Nomenclature committee for 2006, Clays and Clay Minerals 54(6) (2006), pp. 761 – 772
- [Hashin, 1962]** : Z. Hashin, S. Shtrikman, A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. Journal of Applied Physics 33 (1962), pp. 3125-3131
- [Kingery, 1960]** : W. D. Kingery, Introduction to ceramics, John Wiley & Sons (1960)
- [Kittel, 1983]** : Kittel, C., Physique de l'état solide, Edition DUNOD (1983)
- [Klemens, 1955]** : P. G. Klemens, The Scattering of Low-Frequency Lattice Waves by Static Imperfections, Proceedings of the Physical Society 68 (1955), pp. 1113-1128
- [Landauer, 1952]** : R. Landauer, The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. . Journal of Applied Physics 21 (1952) , pp. 779-784.

**[MacKenzie, 1985]** : Outsanding problems in the kaolinites – mullite reaction sequence investigated by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al solid-state nuclear magnetic resonance: I, Metakoalinite, Journal of the American Ceramic Society 68 (6) (1985), pp. 293-297

**[Maxwell, 1904]** : J. C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, Oxford University Press 1 (3) (1904), pp. 361-373.

**[McConville, 2005]** : C. J. McConville, W. E. Lee, Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite, Journal of the American Ceramic Society 88 (8) (2005), pp. 2267-2276

**[Millot, 1964]** : G. Millot, Géologie des argiles, Altérations, sédimentologie, géochimie, édition Masson et Cie, pp. 13-44 (1964)

**[Naït-Ali, 2007]** : B. Naït-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem, J. Absi, D. S. Smith, Preparation and thermal conductivity characterisation of highly porous ceramics: Comparison between experimental results, analytical calculations and numerical simulations, Journal of the European Ceramic Society 27 (2-3) (2007), pp. 1345-1350

**[Nan, 1998]** : C. Nan, R. Birringer, Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: A simple model, Physical Revue 57 (14) 1998, pp. 8264-8268

**[Plançon, 1988]** : A. Plançon, R. F. Giese, D. R. Snyder, The Hinckley index for kaolinites, Clay Minerals, 23, 249-260 (1988)

**[Poulier, 2008]** : C. Poulier, Evolution of Thermophysical Characteristics in Tin Oxide: From Pressed Powder Compact to Fired Porous Body, Journal of the American Ceramic Society 91 (3) (2008), pp. 965 - 969

**[Rayleigh, 1892]** : L. Rayleigh, On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of medium, Philosophical Magazine 1892, **34**, 481-507

**[Royer, 1996]** : D. Royer, E. Dieulesaint, Ondes élastiques dans les solides, Masson (1996)

**[Salmang, 2006]** : H. Salmang, H. Scholze, R. Telle, Keramik, Springer vollst. Neubearb. und erw. Aufl. edition, chapitre 7-5 ( 2006)

**[Smith, 2003]** : D.S. Smith, S., Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle, T. Tonnessen, Thermal Resistance of Grain Boundaries in Alumina Ceramics and Refractories. Journal of the American Ceramic Society 86 (2003), pp. 105 – 111

**[Yang, 2002]** : H. S. Yang, G. R. Bai, L. J. Thompson, J. A. Eastman, Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria stabilised zirconia, Acta Materialia 50 (2002), pp. 2309-2317.



# CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## II.1. INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est de suivre l'évolution des propriétés thermophysiques, essentiellement la conductivité thermique et la capacité calorifique, de matériaux argileux en fonction des traitements thermiques qu'ils ont subis. Les diffusivités thermiques de ces matériaux ont été déterminées avec la technique flash-laser. Pour le calcul de la conductivité thermique, la connaissance des capacités calorifiques est alors nécessaire. Ces dernières ont été mesurées par calorimétrie différentielle entre 40°C et 1400°C. Cependant, ces expériences sont longues et parfois délicates. C'est pourquoi une méthode originale utilisant l'appareillage flash laser et permettant la mesure de capacité calorifique à température ambiante a été développée. Le propos de ce chapitre est donc de présenter l'ensemble de ces techniques expérimentales, ainsi que quelques-unes des difficultés qui leur sont inhérentes.

## II.2. MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE PAR LA METHODE FLASH-LASER

La technique flash laser a été développée par Parker afin d'obtenir des mesures rapides de la conductivité thermique d'échantillons de petites dimensions [Parker, 1960]. Elle consiste à envoyer une impulsion très brève sur la face avant d'un échantillon cylindrique de faible épaisseur. Ensuite, l'analyse de l'évolution de la température sur la face arrière en fonction du temps permet la détermination de la diffusivité thermique ( $\alpha$ ). Dans le cas d'un milieu homogène, cette dernière est liée à la conductivité thermique ( $\lambda$ ) par la relation suivante :

$$\lambda = c\rho\alpha \quad \text{Équation 2 - 1}$$

Où  $c$  est la chaleur spécifique et  $\rho$  la masse volumique apparente de l'échantillon.

### II.2.1. Description du dispositif

Le montage est composé des éléments suivants :

- Un laser verre dopé au néodyme de marque Quantel ayant une durée d'impulsion d'environ 450  $\mu$ s et une longueur d'onde de 1,06  $\mu$ m. Le faisceau en sortie a un diamètre de 16 millimètres et sa divergence est de 4 milliradians. L'énergie envoyée par le laser peut être réglée en jouant sur la puissance. La tension peut

varier entre 1000 V à 2000 V. En théorie, cela correspond à des énergies émises comprises entre 28 J et 128 J (données constructeur).

- Un détecteur photoconducteur infrarouge HgCdTe de marque Optilas. La cellule est refroidie à l'azote liquide et est sensible dans une fenêtre de longueurs d'ondes comprises entre 8 et 14  $\mu\text{m}$ .
- Pour les mesures à température ambiante, le porte échantillon a été fabriqué dans un matériau de faible diffusivité (téflon) pour ne pas perturber les mesures. L'échantillon est maintenu par une série de rondelles en téflon ou en cuivre, percées en leur centre (Figure 2 - 1). Il est à noter que les rondelles de cuivre sont ajoutées, car elles réfléchissent une partie du faisceau. Pour les mesures effectuées jusqu'à 500°C, l'échantillon est placé dans un four constitué de deux tubes silico-alumineux coaxiaux entre lesquels est enroulé un fil d'un alliage de fer, de chrome et d'aluminium (Kanthal). L'échantillon est, dans ce cas, maintenu par des tiges en acier.

Le faisceau émis lors de l'impulsion laser est positionné à l'aide d'un miroir sur la face avant de l'échantillon (Figure 2 - 1). Ensuite, l'élévation de température de la face arrière, captée par un détecteur infrarouge, est transmise sous la forme d'un signal électrique, qui est amplifié et enregistré (Figure 2 - 2).

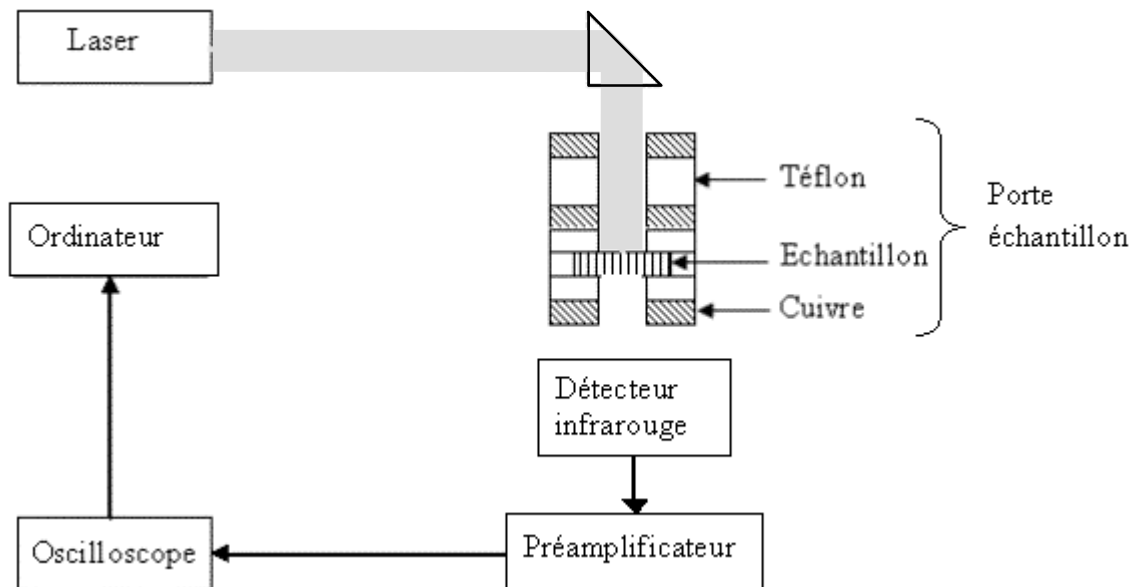


Figure 2 - 1 : Schéma du dispositif expérimental flash-laser

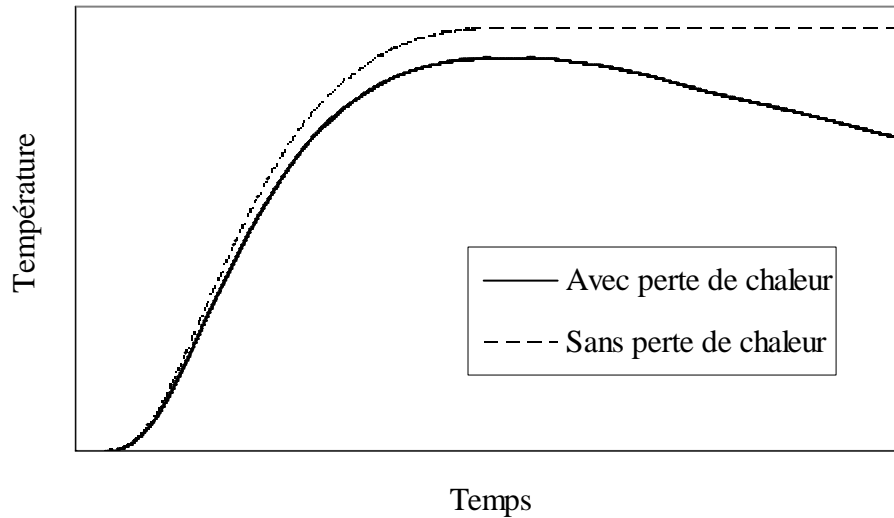


Figure 2 - 2 : Représentation de l'évolution de la température sur la face arrière en fonction du temps avec ou sans perte sur les frontières de l'échantillon

### II.2.2. Calcul de la diffusivité : les modèles analytiques utilisés

L'échauffement de la face arrière en fonction du temps (thermogramme) est représenté sur la figure 2 - 2 dans le cas où il y a des pertes de chaleur et pour un échantillon parfaitement isolé. Pour un intervalle de température suffisamment faible, cette évolution de la température dans un matériau isotrope peut être décrit par la résolution de l'équation de la chaleur (Équation 2 - 2).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \Delta T \quad \text{Équation 2 - 2}$$

Où T est la température, et  $\Delta$  est l'opérateur laplacien

#### II.2.2.1. Modèle de Parker

Ce modèle consiste à considérer un disque parfaitement isolé d'épaisseur e et de rayon R. Initialement, l'échantillon reçoit une impulsion énergétique de très courte durée, l'absorption de chaleur s'effectue en surface de façon uniforme. Les coefficients d'échange sont supposés nuls sur toutes les faces et le flux de chaleur se propage parallèlement à l'axe optique. La température de la face arrière, exprimée en coordonnées réduites, est alors donnée par l'équation 2 - 3.

$$T^*(e,t) = 1 + 2 \sum_n^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \Omega) \quad \text{Équation 2 - 3}$$

Où n est un entier naturel, e est l'épaisseur de l'échantillon, t est le temps,  $\Omega$  et  $T^*$  sont respectivement le temps et la température réduits et sont définis par les relations suivantes :

$$T^*(e,t) = \frac{T(e,t) - T_0}{T_{\max} - T_0} \quad \text{Équation 2 - 4}$$

$$\Omega = \frac{\pi^2 \alpha t}{e^2} \quad \text{Équation 2 - 5}$$

Où :  $T_0$  est la température initiale,  $T_{\max}$  est la température maximale atteinte,

La diffusivité est alors obtenue, à partir de l'épaisseur de l'échantillon et du temps de demi-montée ( $t_{1/2}$ ), c'est-à-dire le temps nécessaire pour que la température soit égale à  $T_{\max}/2$  (Figure 2 - 3) (Équation 2 - 6).

$$\alpha = \frac{0,139.e^2}{t_{1/2}} \quad \text{Équation 2 - 6}$$

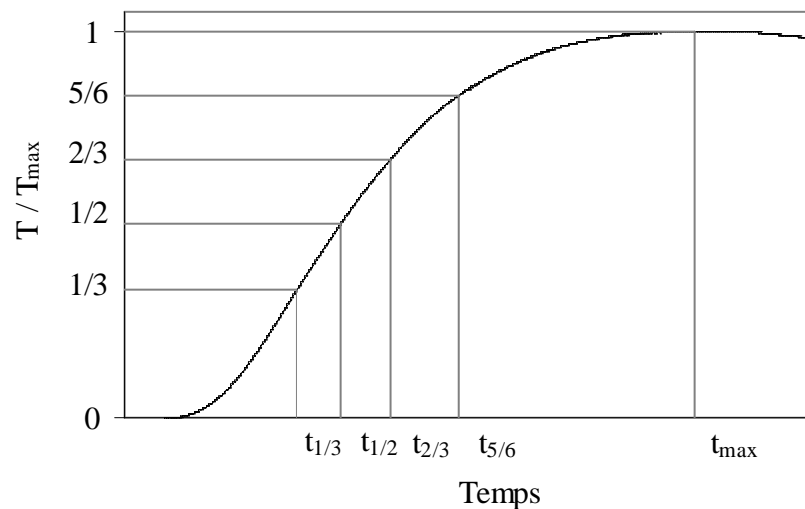


Figure 2 - 3 : Définition des temps,  $t_{1/3}$ ,  $t_{1/2}$ ,  $t_{2/3}$ ,  $t_{5/6}$  et  $t_{\max}$ , utilisés dans les modèles analytiques de Parker et Degiovanni

### II.2.2.2. Modèle de Degiovanni

Les pertes thermiques par les différentes faces de l'échantillon impliquent que la température maximale atteinte sur la face arrière est plus faible que dans le cas idéal considéré par le modèle de Parker. Ce dernier surestime donc la diffusivité du matériau. Le modèle de Degiovanni, au contraire, prend en compte les pertes en introduisant des coefficients

d'échange de chaleur sur les surfaces supérieures, inférieures et latérales [Degiovanni, 1977]. La diffusivité est alors calculée à partir des équations 2 - 7, 2 - 8 et 2 - 9. Dans le cadre de cette étude, les conductivités présentées sont celles obtenues par cette analyse.

$$\alpha_{1/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[ 0.8498 - 1.8451 \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} + 1.0315 \left( \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Équation 2 - 7}$$

$$\alpha_{1/2} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[ 0.968 - 1.6382 \frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} + 0.6148 \left( \frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Équation 2 - 8}$$

$$\alpha_{2/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[ 5.1365 - 11.9554 \frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} + 7.1793 \left( \frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Équation 2 - 9}$$

$t_{1/3}$ ,  $t_{1/2}$ ,  $t_{2/3}$  et  $t_{5/6}$ , correspondent respectivement aux temps pour atteindre les températures  $\frac{1}{3} T_{\max}$ ,  $\frac{1}{2} T_{\max}$ ,  $\frac{2}{3} T_{\max}$  et  $\frac{5}{6} T_{\max}$  (Figure 2 - 3).

### II.2.2.3. Préparation des échantillons

Les échantillons sont des cylindres dont le diamètre est de l'ordre de 10 - 15 mm. Lorsqu'ils sont épais, c'est à dire quand leur masse thermique est grande, les temps de réponse sont longs et l'élévation de température faible. C'est pourquoi l'épaisseur doit être la plus petite possible sans toutefois être inférieure à l'épaisseur critique ( $e_c$ ) définie par l'équation 2 - 10. En effet, d'après Mokhtari, en dessous de cette valeur, les hypothèses de l'analyse mathématiques ne sont plus parfaitement respectées et, la mesure de diffusivité est faussée [Mokhtari, 1995]. De manière générale, nos échantillons font environ 2 mm d'épaisseur.

$$e_c = \sqrt{230 \cdot t' \cdot \alpha} \quad \text{Équation 2 - 10}$$

Où  $t'$  est la durée de l'impulsion laser.

Lorsque le faisceau laser arrive sur l'échantillon, le signal est soit réfléchi, soit absorbé, soit transmis, tel que :  $\rho + \tau + \alpha = 1$ , avec  $\rho$  le coefficient de réflexion,  $\tau$  le coefficient de transmission, et  $\alpha$  le coefficient d'absorption. Afin de maximiser le signal mesuré, la surface des échantillons est recouverte d'une couche d'un autre matériau qui favorise l'absorption du faisceau incident sur la face avant et l'émission du rayonnement sur la face arrière. Il s'agit typiquement d'une fine couche de graphite. D'après les travaux de

Mayet et Bouayad, cela ne modifie pas la mesure de diffusivité thermique [Mayet, 2000] [Bouayad, 1993]. De plus, dans le cas de certains cristaux, typiquement les matériaux diélectriques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\dots$ ), qui sont transparents dans le proche infrarouge, c'est-à-dire dans la gamme de longueur d'onde du faisceau laser, cette fine couche permet de minimiser la transmission qui perturbe le début du signal. Cependant, le graphite n'est pas une solution universelle, car dans certains cas, une partie du signal est toujours transmise (Figure 2 - 4 (a)). Cela peut être attribué au fait que le graphite adhère mal sur certains matériaux. Dans ce cas, à la place du graphite, il a été décidé de mettre de la laque de platine. Cette action a été efficace et a permis d'avoir des signaux moins perturbés (Figure 2 - 4).

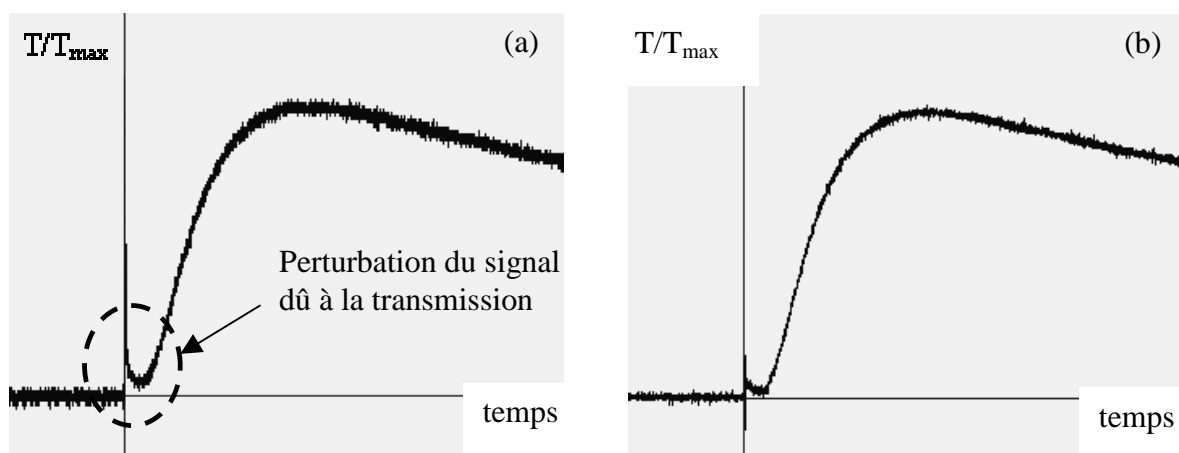


Figure 2 - 4 : Signaux récoltés, à température ambiante, pour un échantillon de kaolinite traitée à  $1400^\circ\text{C}$  de 1,7 mm d'épaisseur recouvert soit de graphite (a) soit de platine (b)

### II.2.3. Mesure de la capacité calorifique par calorimétrie

Les valeurs de capacité calorifique, entre autres nécessaires au calcul de la conductivité thermique, sont soit issues de la littérature, soit mesurées par calorimétrie. Les calorimètres utilisés sont de type différentiel, c'est à dire que leur principe est fondé sur la comparaison des phénomènes thermiques entre deux cellules [Hladik, 1990] : une cellule contenant l'échantillon (E) et une cellule de référence (R). Lors des expériences faites par la suite, la cellule de référence est toujours vide.

#### II.2.3.1. Mesure à basse température : $40^\circ\text{C}$ – $220^\circ\text{C}$

Un schéma en coupe de l'appareil est représenté sur la figure 2 - 5. Il s'agit d'un calorimètre adiabatique type Calvet (C80, Setaram). Les zones A, B, C sont à la même température. Des thermocouples se trouvent sur les côtés, au-dessus et en dessous des creusets. La forme de l'échantillon n'a donc a priori aucune importance ; il peut être

pulvérulent ou solide. L'appareillage a été calibré en énergie et en température, par fusion de l'indium, lors d'une précédente étude [Garcia, 2007].

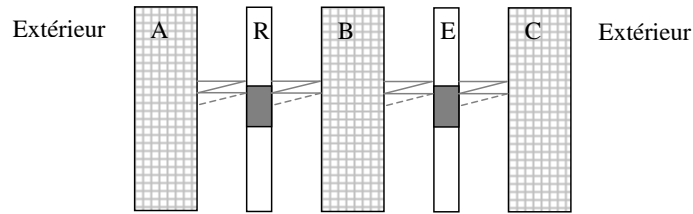


Figure 2 - 5 : Représentation en coupe du calorimètre C80 ; A, B, C : bâti du calorimètre ; R et E sont respectivement la cellule de la référence et celle de l'échantillon.

Une mesure de capacité calorifique ne nécessite que deux expériences : un blanc (creusets vides) et, une avec l'échantillon à tester et un creuset vide. Etant donné la forte inertie du four, après 2 heures de stabilisation à 30°C, la rampe de montée en température est très lente (0,2°C.min<sup>-1</sup>), suivie d'un nouveau palier de 2 heures à 220°C. La capacité calorifique est ensuite obtenue d'après la formule suivante :

$$C = \frac{A_e - A_B}{m \cdot v} \quad \text{Équation 2 - 11}$$

Où  $A_e$  et  $A_B$  sont les amplitudes des signaux mesurés (mW) pour l'échantillon et le blanc respectivement,  $m$  est la masse de l'échantillon et  $v$  est la vitesse de montée en température.

Afin de vérifier la calibration, une expérience sur une poudre, contenant 99.9% de SnO<sub>2</sub>, a été faite. L'écart entre les valeurs issues de la littérature (350 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 27°C) et celle mesurée est inférieur à 5% sur la gamme de température considérée (Figure 2 - 6).

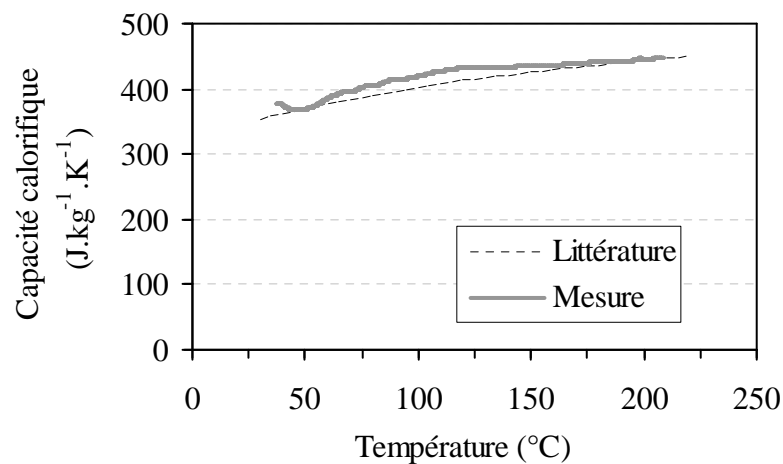


Figure 2 - 6 : Évolution de la capacité calorifique de l'oxyde d'étain entre 40°C et 220°C, valeurs issues de la littérature ou mesurées.

### II.2.3.2. Mesure à haute température : 350°C - 1200°C

Dans une gamme de température plus haute, le calorimètre utilisé est multi-HTC (Multi High Temperature Calorimeter, Setaram). Une coupe de l'appareillage est représentée sur la figure 2 - 7. Il est composé d'un ensemble de cylindres coaxiaux : le détecteur, qui contient les creusets, est entouré d'un tube en alumine, d'un résistor en graphite et d'un circuit de refroidissement par l'eau. Sur toute la hauteur des creusets (échantillon et référence) se trouvent 10 thermocouples, mais il n'y en a pas sur le fond. Les mesures avec le multi HTC sont plus délicates que celles avec le C80, car cette configuration implique de nombreuses sources d'erreur. Ainsi si le capteur est décalé, les températures dans l'environnement de la référence et celle de l'échantillon ne sont pas les mêmes. Cela implique une dérive du signal. Le résultat est aussi influencé par une trop grande différence de masse entre l'échantillon et la référence ou encore par un changement de contact thermique. Il est par conséquent très dépendant de la forme et de la taille de l'échantillon. C'est pourquoi, ce dernier doit s'adapter le mieux possible au creuset, et évoluer peu au cours du cycle thermique.

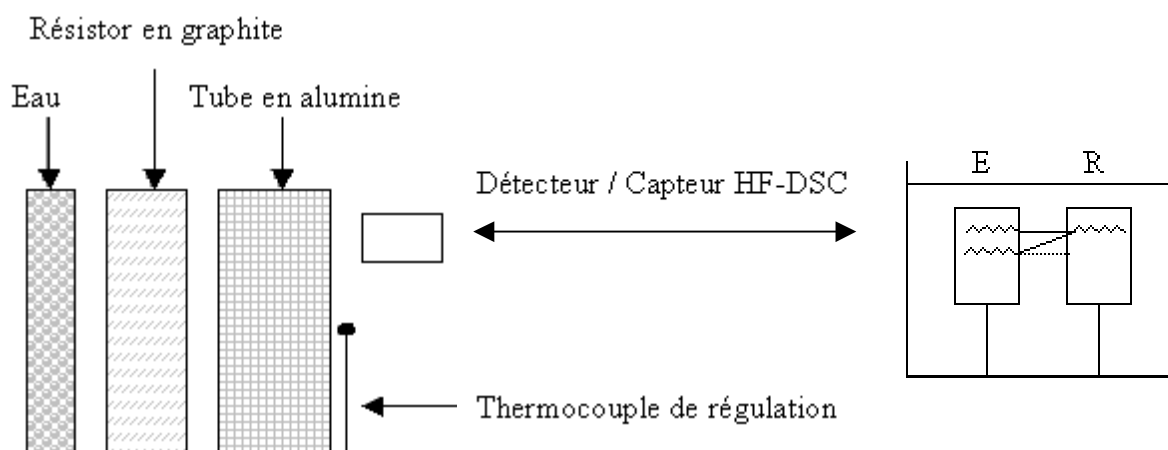


Figure 2 - 7 : Représentation en coupe du calorimètre multi-HTC, il est à noter que seule la partie gauche est représentée (symétrie cylindrique). Détails du détecteur

Une mesure de capacité calorifique nécessite trois expériences : la première avec les deux creusets vides (blanc), et les deux suivantes en remplissant la cellule E avec un matériau de référence (alumine), puis avec l'échantillon à tester. Le cycle thermique consiste en une première montée jusqu'à 200°C, suivie d'un palier d'une heure, puis une montée à 10°C/min jusqu'à la température souhaitée et un palier d'une heure. Ce cycle est répété une fois.



La valeur de capacité calorifique est ensuite obtenue d'après la formule ci-dessous :

$$\frac{B}{B'} = \frac{mC}{m_{ref} C_{ref}} \quad \text{Équation 2 - 12}$$

Où B et B' sont les décalages par rapport au blanc, tels que  $B = d - c$  et  $B' = a - c$  ; a, c, et d sont définis sur la figure 2 - 8.

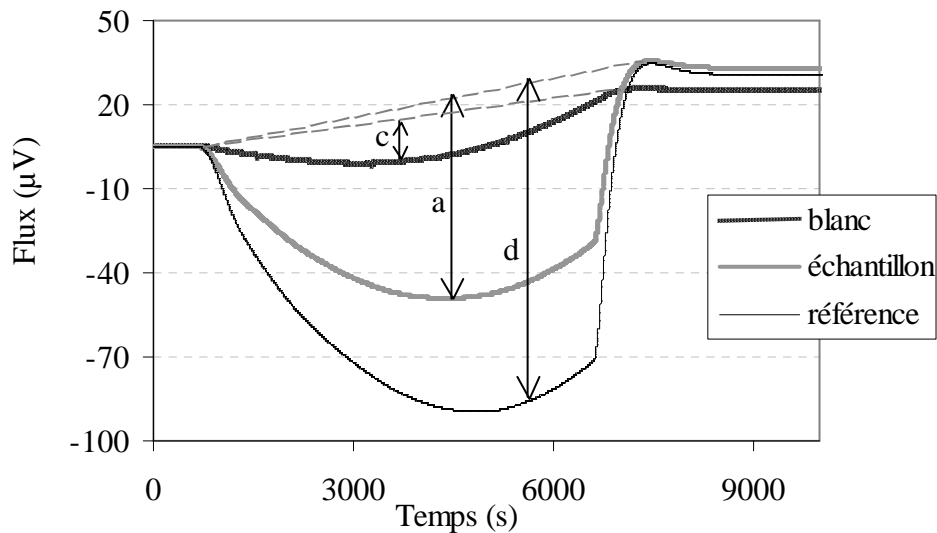


Figure 2 - 8 : Flux mesurés avec le calorimètre multi-HTC, définition des paramètres a, c et d

## II.3. ESSAI D'ADAPTATION DE L'APPAREILLAGE FLASH-LASER POUR DES MESURES DE CAPACITE CALORIFIQUE

### II.3.1. Introduction

Le principal inconvénient des mesures de capacité calorifique à l'aide des calorimètres est le temps qu'elles nécessitent. Ainsi l'obtention de la capacité calorifique entre 40°C et 220°C, avec le calorimètre C80, prend au minimum 2 jours (blanc et échantillon). De plus, il semble difficile d'avoir une valeur cohérente en deçà de 40°C. L'utilisation de l'appareillage flash-laser pour ces mesures devrait permettre l'obtention rapide de valeurs à température ambiante.

Par définition de la capacité calorifique, l'élévation de température d'un corps ( $T_e$ ), engendrée par l'absorption d'une quantité d'énergie Q, est fonction de sa masse ( $m_e$ ) et de sa chaleur spécifique ( $C_e$ ) (Equation 2 - 13).

$$T_e = \frac{Q}{m_e C_e} \quad \text{Équation 2 - 13}$$

L'application de cette relation à des mesures de capacité calorifique par la méthode flash-laser suppose que l'échantillon est parfaitement isolé, c'est à dire qu'il n'y a pas de perte [Parker, 1960]. En outre, il est nécessaire de connaître la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon. Ce qui en pratique est difficile, car elle dépend des propriétés d'absorption de la surface du matériau considéré, qui ne sont pas forcément connues. C'est pourquoi un protocole expérimental permettant de s'affranchir de la connaissance de la quantité d'énergie a été mis au point.

## II.3.2. Description de la méthode

### II.3.2.1. Principe

Le principe est d'effectuer deux expériences successivement : la première sur l'échantillon dont la capacité calorifique est à déterminer, la deuxième sur le même échantillon sur lequel est collé un témoin dont la capacité calorifique est connue. Ainsi, lors des deux mesures, la quantité d'énergie, absorbée par l'échantillon, est identique. De plus, la variation de capacité calorifique introduite par le témoin implique une modification de l'élévation maximale de température dans l'échantillon (Figure 2 - 9). Enfin, l'application de la relation 2 - 14 permet d'exprimer la valeur de la capacité calorifique ( $C_e$ ) de l'échantillon en fonction des élévations maximales de température dans l'échantillon ( $T_e$ ) et celle du système bicouche ( $T_{et}$ ).

$$\begin{cases} m_e \cdot C_e = \frac{Q}{T_e} \\ m_t \cdot C_t + m_e \cdot C_e = \frac{Q}{T_{et}} \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_e = C_t \cdot \frac{m_t}{m_e} \cdot \frac{T_{et}}{(T_e - T_{et})} \quad \text{Équation 2 - 14}$$

Où  $C_t$  est la capacité calorifique du témoin ;  $m_e$  et  $m_t$  sont les masses de l'échantillon et du témoin respectivement.

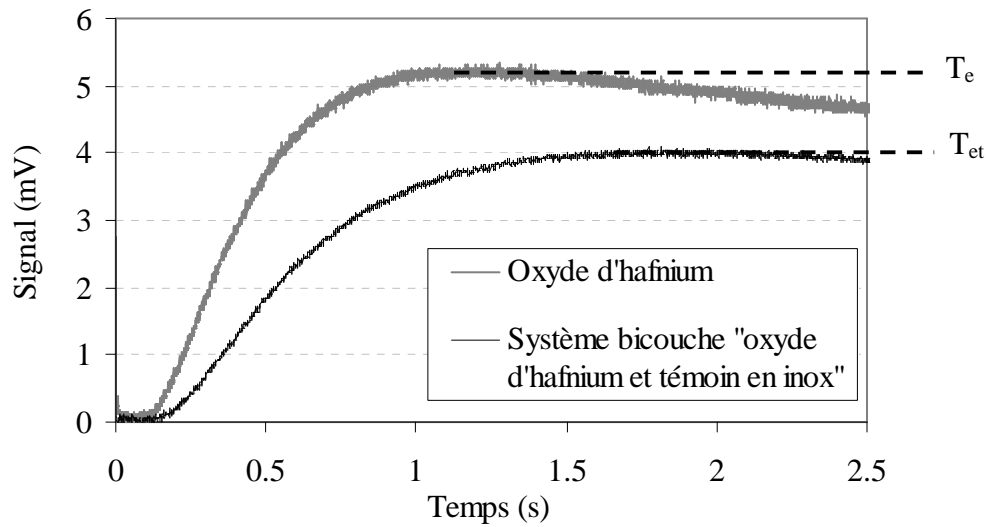


Figure 2 - 9 : Comparaison des signaux récoltés avec le détecteur pour un échantillon d'oxyde d'hafnium et un système bicouche avec un témoin en inox de 0,1 mm d'épaisseur

Afin de s'assurer du fait que les deux mesures de température sont faites dans les mêmes conditions, il est utile de considérer deux systèmes bicouches se différenciant par l'épaisseur des témoins (Figure 2 - 10). La capacité calorifique de l'échantillon est alors donnée par la relation suivante :

$$C_e = \frac{C_t}{m_e} \cdot \frac{m_1 \cdot T_{et1} - m_2 \cdot T_{et2}}{T_{et2} - T_{et1}} \quad \text{Équation 2 - 15}$$

Où  $C_e$  et  $C_t$  sont les capacités calorifiques de l'échantillon et du témoin respectivement ;  $m_e$ ,  $m_1$  et  $m_2$  sont les masses de l'échantillon, du témoin 1, et du témoin 2 respectivement.

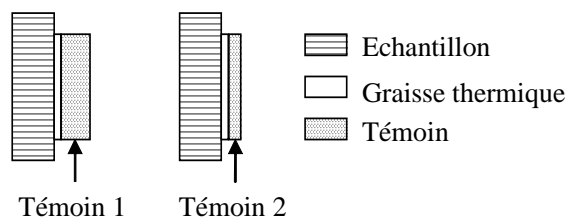


Figure 2 - 10 : Représentation des deux systèmes bicouches

### II.3.2.2. Choix des témoins

Les témoins choisis sont des pastilles en acier inoxydable ayant une conductivité thermique de  $22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et une capacité calorifique de  $460 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Initialement, leur épaisseur est de 0,8 mm pour une masse de 0,392 g. Le premier témoin a ces caractéristiques.

Le choix de l'épaisseur du second témoin a été effectué à l'aide du tracé de courbes théoriques représentant la variation du rapport des températures ( $T_{e2}/T_{e1}$ ) en fonction de la capacité calorifique calculée en faisant varier la masse du second témoin (Figure 2 - 11), obtenue à partir de l'équation suivante :

$$\frac{T_{e2}}{T_{e1}} = \frac{(a + m_1)}{(a + m_2)} \quad \text{Equation 2 - 16}$$

$$\text{Où : } a = \frac{m_1 \cdot T_{e1} - m_2 \cdot T_{e2}}{T_{e2} - T_{e1}}, \quad a \in [0; \infty[ \quad \text{et} \quad C_e = a \frac{C_t}{m_e}$$

Afin de distinguer deux valeurs de capacité calorifique, il faut qu'il y ait une différence significative entre les rapports  $T_{e2}/T_{e1}$ . Ce n'est évidemment pas le cas si la masse du second témoin est la même que celle du premier (0,392g). En effet, il est alors de 1 quelle que soit la capacité calorifique de l'échantillon. La variation du rapport augmente lorsque la masse du second témoin diminue. C'est pourquoi une des pastilles d'inox a été polie jusqu'à obtenir une épaisseur d'environ 0,1 mm pour une masse de 0,044 g. Toutefois les variations restent faibles pour des capacités calorifiques supérieures à  $600 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Ainsi, une même erreur faite sur la mesure des températures a un impact plus grand si la capacité calorifique de l'échantillon est supérieure à  $600 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  que si elle est inférieure à  $300 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

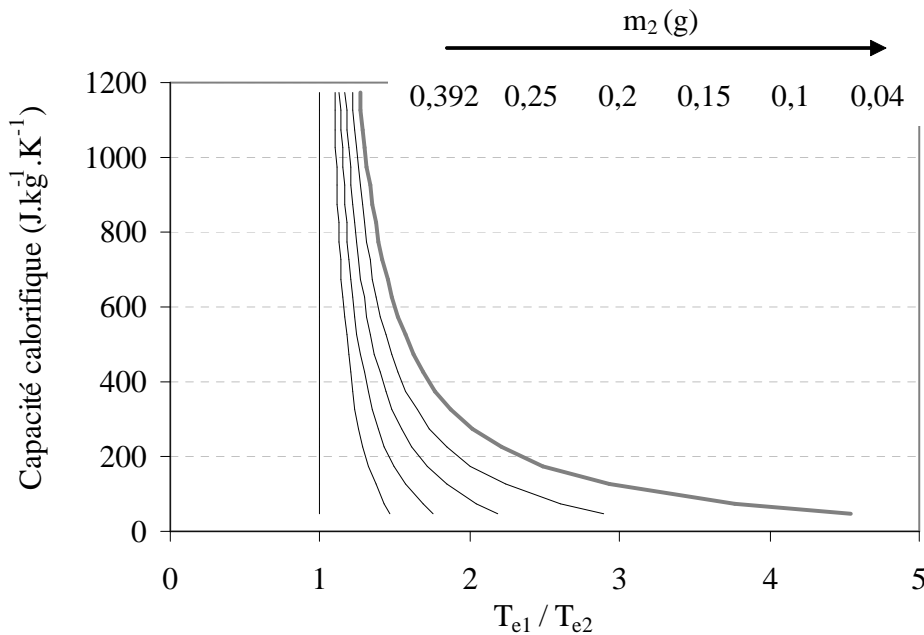


Figure 2 - 11 : Capacité calorifique calculée en fonction du rapport  $T_{e1}/T_{e2}$ , pour des masses du témoin 2 théoriques décroissantes (de gauche à droite) ; la masse de l'échantillon est de 0,5 g

### II.3.3. Description du dispositif - Protocole expérimental

Les deux éléments des systèmes bicouches sont collés à l'aide d'une graisse thermique à base de silicone. Les deux mesures sont réalisées successivement et, afin que les deux bicouches soient identiquement isolés de l'extérieur et qu'ils reçoivent la même quantité d'énergie, le réglage du faisceau laser, ainsi que les rondelles utilisées dans le porte échantillon, sont identiques lors des expériences. Deux flashes sont effectués à différentes valeurs de puissance. Pour le calcul, l'augmentation de température considérée correspond à la moyenne de celles mesurées pour chacune des puissances.

L'échauffement de température sur la face arrière des bicouches, peut être mesuré en utilisant un thermocouple de type K (chromel – alumel) dont les fils font 0,1 mm de diamètre. Ces derniers sont collés directement sur l'échantillon et sont désolidarisés afin d'avoir une grande surface de mesure. Le contact électrique est assuré par de la laque d'argent [Nait-Ali, 2005]. Cependant, le contact électrique, délicat à réaliser et surtout à reproduire, peut fortement influencer la forme des thermogrammes, ainsi que la température maximale mesurée. Par exemple, pour deux contacts différents, un écart de 23 % entre les températures maximales atteintes a pu être observé (Figure 2 – 12). Le thermocouple a donc été soudé, et une seconde jonction a été plongée dans l'eau à température ambiante, afin d'avoir une référence stable. Le contact thermique entre le thermocouple et le bicouche est assuré par une couche de graisse thermique déposée sur la face arrière du témoin. Les valeurs mesurées, sur un ensemble « échantillon de  $\text{HfO}_2$  et témoin en inox » pour deux contacts différents, divergent alors de moins de 4 %.

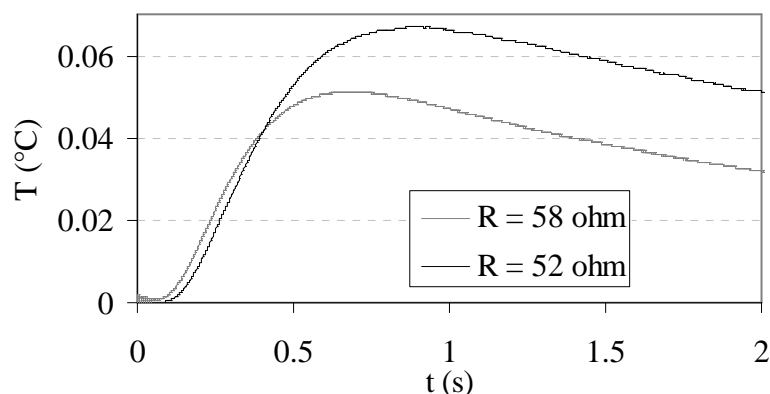


Figure 2 - 12 : Evolution en fonction du temps de la température sur la face arrière d'un bicouche « oxyde d'hafnium et témoin » mesurée à l'aide d'un thermocouple désolidarisé pour deux résistances de contact électrique différentes (Les signaux ont été traités afin d'éliminer le bruit.)

### II.3.4. Mesures sur des matériaux de référence : alumine et oxyde d'hafnium

Les valeurs expérimentales obtenues pour l'oxyde d'hafnium (HfO<sub>2</sub>) sont comprises entre 241 et 276 J. kg<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>. Elles sont peu dispersées et à l'exception de deux valeurs, présentent un écart systématique d'environ 15%. Dans le cas de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), les valeurs sont plus dispersées, comprises entre 570 et 751 J. kg<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>. L'écart par rapport aux valeurs bibliographiques augmente avec la puissance (Tableau 2 - 1). Dans les deux cas, les valeurs sont sous-estimées. Toutefois, il est possible à l'aide de cette méthode de différencier les capacités calorifiques de ces deux matériaux. Le principe de la méthode est donc validé.

Matériau	C <sub>p</sub> bibliographique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Puissance laser (V)	C <sub>p</sub> expérimental (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
HfO <sub>2</sub>	280	1000	257
		1100	241
		1200	276
		1300	241
		1400	241
		1500	244
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	767	1000	751
		1100	698
		1200	636
		1300	575
		1400	570
		1500	581

Tableau 2 - 1 : Valeurs des capacités calorifiques, bibliographiques [Knacke, 1976] et mesurées, de l'alumine et l'oxyde d'hafnium

### II.3.5. Discussion

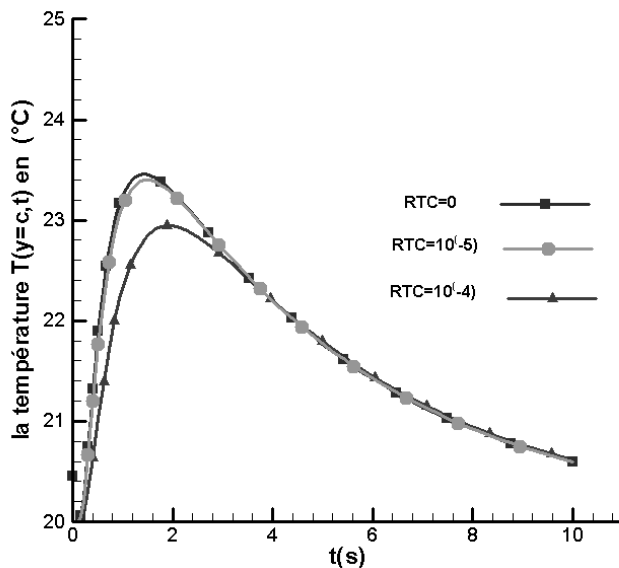
D'après la figure 2 - 11, pour les valeurs de capacité calorifique élevées, une légère modification du rapport  $T_{e1} / T_{e2}$  modifie fortement le résultat. En outre, les erreurs de mesures sont plus probables dans cette gamme, car l'échauffement diminue avec l'augmentation de la capacité calorifique. Ces difficultés peuvent expliquer le plus grand écart entre les valeurs mesurées et les valeurs bibliographiques dans le cas de l'alumine que dans celui de l'oxyde d'hafnium. Ainsi, par exemple, dans le tableau 2 - 2 sont données les valeurs obtenues lors des quatre mesures sur les bicouches « alumine – témoin ». Il apparaît qu'une erreur de 0,01 V (3%) a pour conséquence une différence de capacité calorifique de 96 J. Kg<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>. La question est donc de savoir quels paramètres peuvent entraîner de légères

fluctuations de la température maximale atteinte sur la face arrière du bicouche et quelles peuvent être les améliorations à apporter.

	$T_{e1}$ (V)	$T_{e2}$ (V)	Capacité calorifique calculée ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )
1 <sup>ère</sup> mesure	0,17	<b>0,30</b>	505
2 <sup>ième</sup> mesure	0,17	<b>0,31</b>	601
moyenne	0,17	0,305	575

Tableau 2 - 2 : Détails des valeurs des élévations de température mesurées sur les bicouche « alumine – témoin » pour une tension de réglage du laser de 1300 V

En premier lieu, la mesure sur des systèmes bicouches implique l'existence d'une résistance thermique de contact (RTC) entre l'échantillon et le témoin, qui a notamment un impact sur l'élévation maximale de la température (Figure 2 - 13). Afin de la rendre minimale, le collage s'effectue avec de la graisse thermique, et, pour les deux essais, dans la mesure du possible, la quantité utilisée est la même ; elle représente dans tous les cas moins de 1% de la masse totale du bicouche. Cependant il est possible que la résistance thermique varie d'une expérience sur l'autre, ce qui pourrait, par exemple, expliquer l'erreur systématique observée dans le cas de l'oxyde d'hafnium.



	M 1	M 2
Epaisseur (mm)	0,25	0,25
Capacité calorifique ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )	300	400
Conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	0,1	0,7

Coefficients d'échanges convectifs :  
 - sur la face avant :  $0,1 W.cm^{-1}.K^{-1}$ ,  
 - sur la face arrière :  $0,3 W.cm^{-1}.K^{-1}$

Figure 2 - 13 : Echauffement de la face arrière d'un bicouche « matériau 1 (m1) - matériau 2 (m2) » pour différentes valeurs de résistances thermiques de contact (RTC) ; courbes obtenues à l'aide d'un modèle analytique 1D\* [Belghazi, 2006]

\* Avec l'aimable participation d'Hamid Belghazi, docteur de l'université de Limoges

L'approche suppose que la température finale est uniforme dans l'échantillon et le témoin. Or Milosevic et al. ont mis en évidence des écarts de température sur la face arrière d'un système bicouche, lorsque sa surface n'est pas entièrement éclairée par le rayonnement du laser (Figure 2 - 14) [Milosevic, 2003]. Dans une certaine mesure, cela peut être transposé à nos échantillons maintenus par des rondelles. Ainsi une petite variation de position lors du placement du thermocouple pourrait aussi être à l'origine d'une erreur systématique lors d'une série de mesure.

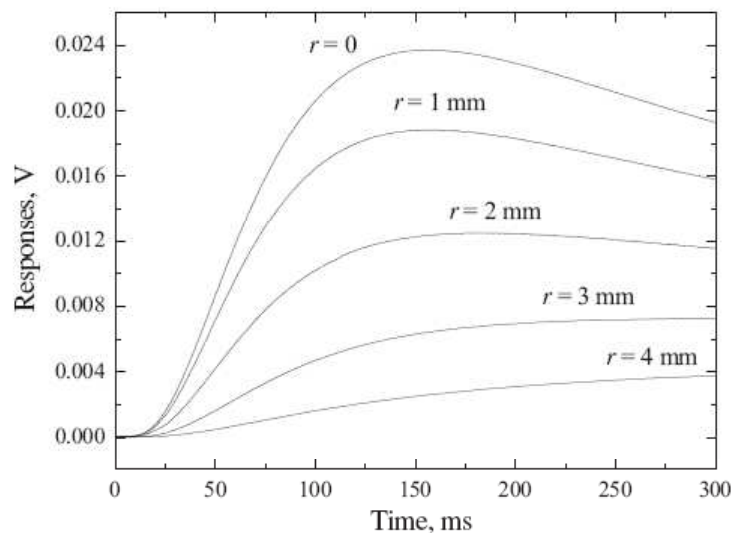


Figure 2 - 14 : Echauffement de la face arrière d'un bicouche « acier – polymère (PTFE) renforcé avec des fibres de carbone » mesurée avec un détecteur infrarouge à des distances variables du centre de l'échantillon ( $r$ ) ; diamètre du faisceau laser : 2,5 mm [Milosevic, 2003]

Une étude plus approfondie de l'influence de ces paramètres sur l'échauffement de la face arrière pourrait permettre de gagner en précision sur la mesure. Cependant, il serait utile avant toute chose d'adapter les bicouches à la mesure de capacités calorifiques supérieures à  $600 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , c'est à dire augmenter la différence entre les températures  $T_{e1}$  et  $T_{e2}$  théoriques. Une solution pourrait être de trouver des témoins ayant une capacité calorifique plus grande que celle de l'inox ou alors de diminuer la masse de l'échantillon.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Belgahzi, 2006]** : H. Belgahzi, M. El Ganaoui, J.-C. Labbe, Analytical solution of the unsteady heat conduction in two-layered material within imperfect thermal contact, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Thermal Engineering Theory and Applications, paper number 153, United Arab Emirates (2006)
- [Bouayad, 1993]** : Bouayad, H., Contribution à la caractérisation thermique de matériaux multicouches. Problème de l'homogénéisation, Thèse Université de Limoges (1993), pp. 69-118
- [Degiovanni, 1977]** : A. Degiovanni, Diffusivité et méthode Flash. Revue Générale de Thermique Française 185 (1977), pp. 420-441.
- [Garcia, 2007]** : F. Garcia, Synthèse hydrothermale de zircone colloïdale : Etude des transformations hydrothermales par Analyse Calorimétrique Différentielle, Projet de fin d'études, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (2007)
- [Hladik, 1990]** : J. Hladik, Métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux, édition Masson (1990)
- [Knacke, 1976]** : O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann, Thermal chemical properties of inorganic substances (2nd ed.). Springer-Verlag, Berlin (1976)
- [Maillet, 2000]** : Maillet, D., Moyne, C., Rémy, B., Effect of a thin layer on the measurement of the thermal diffusivity of a material by a flash method, International Journal of Heat and Mass Transfer 43 (2000), pp.4057-4060.
- [Milosevic, 2003]** : N. D. Milosevic, M. Raynaud, K. D. Maglic, Simultaneous estimation of the thermal diffusivity and thermal contact resistance of thin solid films and coatings using the two-dimensional flash method, International Journal of Thermophysics 24 (3) (2003), pp. 799-819
- [Mokhtari, 1995]** : A. Mokhtari, Application d'une méthode aux différences finies pour déterminer la diffusivité thermique de matériaux multicouches. Thèse Université de Limoges, (1995), pp. 96-112.
- [Naït Ali, 2005]** : B. Naït Ali, Élaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective, Thèse de l'université de Limoges, France (2005)

**[Parker, 1960]** : W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler et G. L. Abbott, Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, Journal of Applied Physics. 32 (9) (1960), pp. 1679-1684

# **CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX ETUDIES**

## **III.1. INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, les principales caractéristiques des matériaux argileux choisis pour notre étude sont présentées, à savoir leurs compositions minéralogiques, leurs caractéristiques microstructurales et leurs évolutions pendant un traitement thermique.

## **III.2. CARACTERISTIQUES DES MATIERES PREMIERES**

### **III.2.1. Présentation**

Comme cela a été présenté dans le chapitre 1, les argiles sont des matériaux complexes et variés. Il n'était donc pas possible d'envisager une étude suffisamment exhaustive pour couvrir la totalité du domaine. Il a par conséquent fallu choisir des matériaux argileux présentant des différences notables, c'est à dire se différenciant soit par leur appartenance au groupe 1 : 1 ou 1 : 2, soit par leurs degrés de cristallinité, soit par leur taux de phases secondaires ou d'impuretés. C'est pourquoi l'étude porte sur six matières premières différentes, à savoir :

- Deux kaolins très riches en kaolinite, KGa-1B et KGa-2. Ils sont fournis par « The Clay Minerals Society », proviennent de l'Etat de Georgie (USA), et ont déjà fait l'objet de nombreuses études. La différence entre les kaolins KGa-1B et KGa-2 est principalement liée à leurs défauts. Le kaolin KGa-2 est plus désordonné. Ce désordre est quantifié par l'indice d'Hinckley (HI) et le nombre de feuillets par domaine cohérent (L) (Chapitre 1 § II.1.3). Le tableau 3 - 1 donne les valeurs obtenues par N. Soro [Soro, 2003]. L'indice d'Hinckley du kaolin KGa-1B est supérieur à 1, ce qui signifie qu'il est bien cristallisé. Il présente aussi plus de feuillets par domaine cohérent que le KGa-2. Ce dernier est donc plus désordonné dans le plan (a, b) et suivant la direction de l'axe c.

	HI	L
KGa-1B	1,03	104
KGa-2	0,37	53

Tableau 3 - 1 : Indice d'Hinckley et nombre de feuillets par domaine cohérent (L) pour les kaolins KGa-1b et Kga-2 [Soro, 2003]

- Un kaolin (BIO), moins riche en kaolinite que les deux matériaux précédents. Il provient de la région d'Echassière dans l'Allier. Il est commercialisé par la société les Kaolins de Beauvoir.

- Une montmorillonite commercialisée par la société Argiletz.

- Une poudre de porcelaine pour pressage, nommée dans le cadre de ce travail « mélange P ». Elle était commercialisée par la société IMERYS - DAMREC (Réf. PP606B).

- Un mélange d'argile servant à la fabrication de tuiles qui par la suite sera désigné sous l'appellation « argile T ».

### III.2.2. Compositions chimiques et minéralogiques

Les compositions en oxydes des matières premières, données par le fournisseur ou issues de précédentes études, sont dans le tableau 3 - 2. Il s'agit de pourcentages massiques. Les principaux oxydes sont : les oxydes de fer, de titane, de magnésium, de calcium et de potassium, et surtout la silice et l'alumine. Il est à noter que les compositions de l'argile T ne sont volontairement pas présentées dans ce manuscrit pour des raisons de confidentialité industrielle.

Un point remarquable est le pourcentage de titane compris entre 1,5 et 1,9% dans les kaolins KGa-1B et KGa-2. Il s'agit cependant de l'unique impureté du KGa-1B. Le KGa-2, tout comme le kaolin BIO, contient, de plus, un pourcentage non négligeable de fer (> 1%). La montmorillonite, qui en contient près de 5%, se distingue. L'oxyde de potassium quant à lui, est présent dans le kaolin BIO et la montmorillonite. De manière générale, la montmorillonite contient environ 20% d'oxydes autres que la silice et l'alumine, notamment les oxydes de magnésium et de calcium. Certes, des substitutions de l'aluminium par le magnésium ou de fer au sein des feuillets sont possibles, mais ce fort pourcentage indique une forte proportion de phases secondaires. Pour finir, le mélange P contient plus de 70% de silice. Une partie doit être sous forme de quartz ou de cristobalite.

	KGa-1B	KGa-2	BIO	Montmorillonite	Mélange P
SiO <sub>2</sub>	45,1	43,49±0,19	47,1	56	<b>71,21</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,2	38,14±0,14	36,7	<b>20,4</b>	24,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	<b>1,15±0,02</b>	<b>1,16</b>	<b>6,85</b>	0,24
TiO <sub>2</sub>	<b>1,66</b>	<b>1,91±0,03</b>	0,07	-	0,06
MgO	0,06	0,04±0,01	0,21	<b>4,5</b>	0,16
CaO	0,03	0,03±0,01	0,11	<b>6,2</b>	0,17
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,06±0,01	0,11	0,67	0,72
K <sub>2</sub> O	0,02	0,02	<b>2,17</b>	<b>4,41</b>	<b>3,06</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,32	-	0,28	-
Li <sub>2</sub> O	-	-	0,11	-	-
Perte au feu 110-1000°C	13,8	15,03	12,26	N. D.	7,6

Tableau 3 - 2 : Compositions en oxyde des matériaux étudiés, exprimées en pourcentage massique : kaolins KGa-1B [Pruett, 1993], KGa-2 [Mermut, 2001], BIO [Castellein, 2001] ; montmorillonite [Bennadji-Gridi, 2004] ; le mélange P (Données fournisseur)

La recherche des phases cristallines a été effectuée par diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé est de type Debye-Scherrer. La source de rayons X fonctionne sous 40 kV et 30 mA. L'appareil est pourvu d'un monochromateur dissymétrique courbe et d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120). Le rayonnement correspond à la raie K<sub>α1</sub> du cuivre, de longueur d'onde 0,154 nm. Sur la figure 3 - 1 sont représentés les diagrammes obtenus pour la montmorillonite, les kaolins BIO, KGa-1B et KGa-2. Sur cette figure, seules les principales raies sont repérées, à savoir celles de la kaolinite, de la montmorillonite, du quartz, et de l'illite. En ce qui concerne l'illite, les pics de diffractions sont très proches de ceux de la muscovite. Il n'est pas possible, à partir d'un seul diagramme, de lever l'indétermination entre ces deux phases.

Le diffractogramme du kaolin KGa-2 présente des raies moins bien définies que celles du KGa-1B, car ce dernier est mieux cristallisé. Ceci est notamment visible entre 20 et 23°. Le diffractogramme de la montmorillonite est très bruité, notamment à cause du fer qu'il contient.

Pour ces matériaux, ainsi que pour la poudre de mélange P et d'argile T, l'ensemble des phases détectées est donné dans le tableau 3 - 3. La principale phase dans les kaolins KGa-1B et KGa-2 est la kaolinite, mais il y a aussi de l'anatase (TiO<sub>2</sub>). Aucune phase contenant du fer n'a pu être détectée, sa teneur n'étant pas suffisante. Il peut être structural, mais aussi sous plusieurs formes : oxyhydroxydes (goethite, lépidocrocite, akaganéite, feroxyhyte) et/ou oxydes (hematite, maghémite, magnétite...) [Robert, 1987] [Caillière,

1989]. D'après Madejova, une partie du fer présent dans le kaolin KGa-2 est sous forme structurale [Madejova, 2001]. Quoiqu'il en soit d'après l'ensemble de ces données, il apparaît que les kaolins KGa-1B et KGa-2 contiennent plus de 95% de kaolinite. Ces résultats sont en accords avec les mesures de Chipera et Bish [Chipera, 2001].

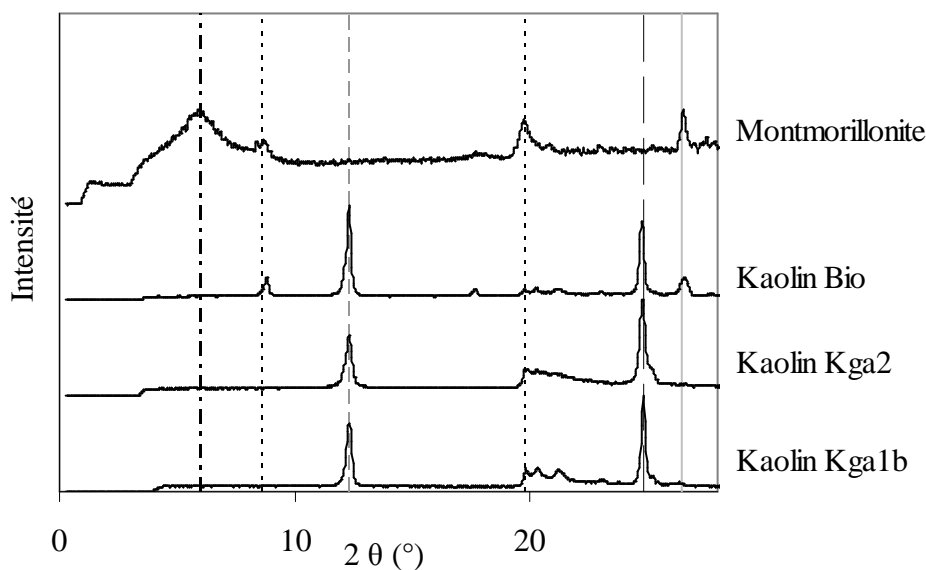
L'oxyde de potassium présent dans le kaolin BIO est soit sous forme de muscovite ( $(KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2)$ ), soit d'illite ( $((K, H_3O)Al_2(Si_3Al)O_{10}(H_2O,OH)_2)$ ). Leurs raies de diffractions étant très proches, des expériences complémentaires sont nécessaires pour les distinguer. Ainsi O. Castelein, notamment en comparant le comportement en température et l'aspect de la phase micacée présente dans le kaolin BIO avec celui d'une muscovite, a conclu qu'il s'agissait de muscovite. En prenant en compte la composition chimique idéale des phases détectées, il a été estimé que cette argile est composée de kaolinite à 80%, de muscovite à 17% et de quartz à moins de 4% [Castelein, 2001].

La montmorillonite est composée d'un mélange de montmorillonite et d'illite, d'anatase, de quartz, de calcite, de cristobalite et de feldspaths. De plus, une partie du fer est sous forme d'hématite. Il a été estimé que cette argile contient moins de 65% de montmorillonite, 30% de quartz et plus de 5% de calcite [Bennadji-Gridi, 2006].

En ce qui concerne les matériaux industriels, le mélange P contient de la kaolinite, mais aussi du quartz, de la cristobalite, de l'illite et des feldspaths potassiques et calciques. De manière générale, une pâte de porcelaine est composée majoritairement de kaolin (~50%), de feldspath et de quartz. Enfin, l'argile T contient un mélange de minéraux argileux, principalement de la kaolinite et de l'illite, du quartz et du feldspath. D'après les compositions en oxyde, un calcul a montré qu'elle contient au maximum 40% de minéraux argileux.

KGa-1B	KGa-2	BIO	Montmorillonite	Mélange P	Argile T
kaolinite, anatase, quartz	kaolinite, anatase, quartz	kaolinite, muscovite, quartz	montmorillonite, illite, quartz, feldspath, calcite, anatase	kaolinite, quartz, illite, feldspath, cristobalite	kaolinite, illite, quartz, feldspath

Tableau 3 - 3 : Phases en présence dans les kaolins KGa-1B, KGa-2, BIO, la montmorillonite, le mélange P et l'argile T



Raies principales de :

- - - - Kaolinite                      ······ Illite / Muscovite  
 - · - · - Montmorillonite          ——— Quartz

Figure 3 - 1 : Diffractogrammes des kaolins KGa-1B, KGa-2, BIO et de la montmorillonite crus

Cette présentation des matériaux met en évidence leurs principales différences et leurs points communs. Ils contiennent tous de la kaolinite sauf la montmorillonite. Sur six matériaux, quatre contiennent de l'illite ou de la muscovite et du quartz, et trois des feldspaths. Abstraction faite des mélanges industriels, la montmorillonite est le matériau contenant le plus de phases secondaires. De plus, il est apparu que non seulement le kaolin KGa-2 est moins bien cristallisé que le KGa-1B, mais également qu'il contient plus de fer. Cette impureté a une influence sur le frittage des argiles. Pour essayer de simplifier la comparaison de ces deux matériaux, il a été décidé d'enrichir en fer des échantillons de KGa-1B.

N. Soro a étudié notamment les interactions entre composés du fer et le kaolin KGa-1B pendant le cycle thermique. L'argile est enrichie selon la méthode décrite par Arias et al. [Arias, 1995]. Le protocole expérimental est le suivant : 150 mL d'une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  de molarité 0,4 mol/L et 50 g de kaolin sont mélangés. Chaque suspension est ensuite complétée à 200 mL par de l'eau distillée. Elle est ensuite agitée pendant 30 minutes. De l'ammoniaque concentrée (contenant 28 % massique de  $\text{NH}_3$ ) est ajoutée progressivement jusqu'à l'obtention d'un pH supérieur à 7. Le composé de fer précipite alors. Enfin la solution est filtrée et la phase solide rincée plusieurs fois à l'eau distillée avant d'être séchée à l'étuve à 40°C. Cette précipitation conduit à la formation, sur les faces des plaquettes

de kaolinite, d'agglomérats de quelques dizaines de nanomètres, formés de particules nanométriques de ferrihydrite ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ ) [Soro, 2003].

La poudre ainsi enrichie a été analysée par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES (Induced Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) ; elle contient 9,5% en masse d'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### **III.3. EVOLUTION AU COURS D'UN TRAITEMENT THERMIQUE**

#### **III.3.1. Transformations de phases**

Les phases en présence, ainsi que leurs proportions, dans un matériau argileux cuit sont très dépendantes du cycle de cuisson (vitesse de montée en température et palier). Il a donc été décidé de fixer un cycle de cuisson « type » qui permette de comparer tous les échantillons entre eux : montée en température à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à un palier d'une heure. Le refroidissement se fait suivant l'inertie du four.

Les poudres ont été étudiées par analyse thermique différentielle (ATD). Dans le cas des kaolins et du mélange P, les pics endothermiques (déshydroxylation) et exothermiques (réorganisation structurale) sont nettement visibles. En revanche, ceux correspondants à la cristallisation de la mullite secondaire et de la cristobalite ne sont pas détectables (Figure 3 - 2). Ainsi seules les températures des deux premiers phénomènes sont reportées dans le tableau 3 - 4. Il s'agit des températures lors des maxima ou des minima des pics. Il est à noter cependant que la déshydroxylation a lieu pour l'ensemble de nos matériaux sur la même gamme de température, mais que la forme des pics évolue. Le KGa-1B est le kaolin ayant les températures de transformation les plus élevées. D'après l'étude faite par N. Soro, l'ajout de fer conduit à une diminution des températures de transformations. Les cristallisations de la mullite primaire et secondaire, ainsi que de la cristobalite sont favorisées. La mullite se forme en plus grande quantité, et, pour des températures supérieures à  $1300^\circ\text{C}$ , leur croissance est exagérée. Les températures de transformation du KGa-2 sont inférieures de  $10^\circ\text{C}$  à celles du KGa-1B.



	Déshydroxylation	Réorganisation structurale
KGa-1B	550°C	991°C
KGa-1B + fer	545°C	984°C
KGa-2	535°C	982°C
BIO	528°C	983°C
Mélange P	530°C	983°C

Tableau 3 - 4 : Température de la déshydroxylation et de la réorganisation structurale des kaolins KGa-1B, KGa-1B enrichi en fer, KGa-2, BIO et du mélange P

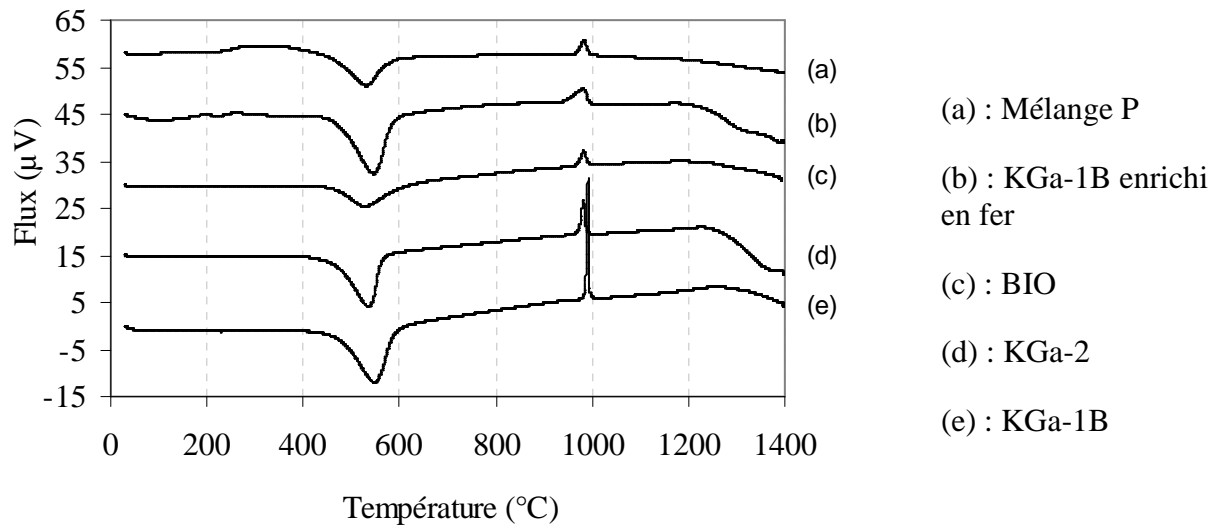


Figure 3 - 2 : Analyse thermique différentielle des kaolins KGa-1B (e), KGa-1B enrichi en fer (b), KGa-2 (d), BIO (c) et du mélange P (a) (vitesse de montée en température 5°C.min<sup>-1</sup>)

L'analyse des courbes obtenues pour les autres matériaux, à savoir la montmorillonite et l'argile T, est plus délicate (Figure 3 - 3). En effet, le signal est beaucoup plus faible et bruité. De plus, il disparaît au-delà de 1000°C car ces matériaux sont alors fondus. Vers 115°C, un pic endothermique indique la perte de l'eau adsorbée. La déshydroxylation semble avoir lieu entre 470 et 765°C pour la montmorillonite et vers 490°C pour l'argile T. Enfin dans le cas de la montmorillonite, vers 850°C, la calcite se décompose.

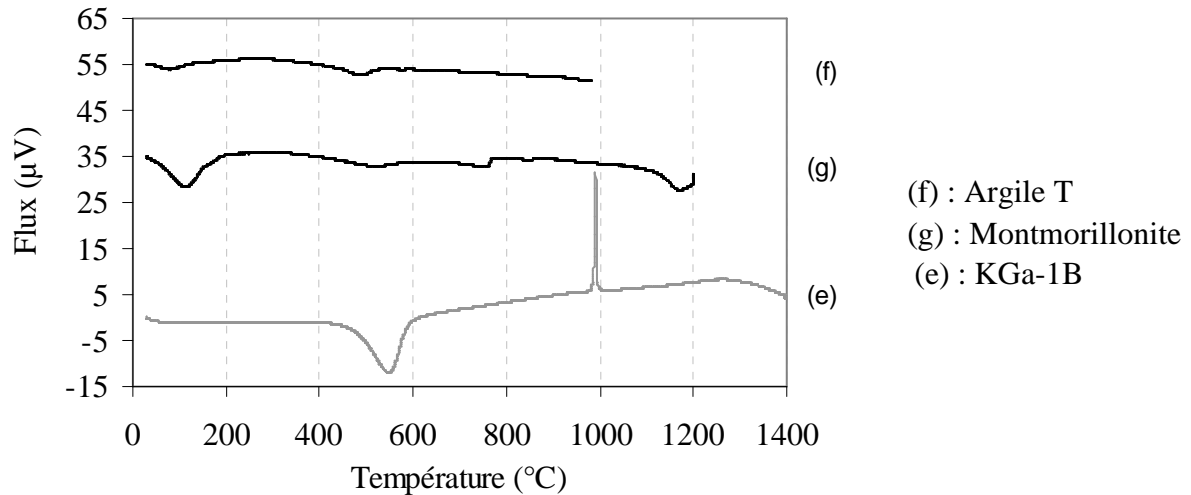


Figure 3 - 3 : Analyse thermique différentielle du kaolin KGa-1B (e), de l'argile T (f) et de la montmorillonite (g) (vitesse de montée en température  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Suite à ces observations, les températures de palier pour la cuisson de ces matériaux ont été fixées en se fondant sur les changements de phase de la kaolinite : après la déshydroxylation ( $700^{\circ}\text{C}$ ), après la réorganisation structurale ( $1050^{\circ}\text{C}$ ), et les températures de cristallisation ( $1250^{\circ}\text{C}$  et  $1400^{\circ}\text{C}$ ) (Chapitre 1). Les échantillons ainsi cuits ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X afin de déterminer les phases en présence.

### III.3.2. Les phases en présence

Sur les figures 3 - 4 et 3 - 5 sont représentés les diagrammes de diffraction obtenus sur des échantillons de kaolins KGa-1B, KGa-2 et BIO après des traitements thermiques à  $700^{\circ}\text{C}$  et  $1400^{\circ}\text{C}$  respectivement.

Dès  $700^{\circ}\text{C}$ , quel que soit le matériau, aucun pic correspondant à la kaolinite ne peut être détecté. Il y a par contre une augmentation du fond continu. Ceci est notamment le cas pour les échantillons de KGa-1B et KGa-2, où seul un pic correspondant à l'anatase est détecté. Le signal est celui d'un matériau amorphe, qui correspond dans ce cas à la métakaolinite. Le kaolin BIO traité à  $700^{\circ}\text{C}$  est non seulement formé d'une phase amorphe, mais aussi de quartz et de muscovite. Enfin, les diffractogrammes obtenus pour le mélange P présentent des pics correspondant au quartz et à un feldspath. Une analyse plus fine de ces diagrammes permet de détecter un pic de très faible intensité (1%) correspondant à de l'illite. Après un traitement thermique à  $1400^{\circ}\text{C}$ , le mélange P se distingue par la présence dans sa structure de résidus de quartz n'ayant pas fondu. Dans l'ensemble de ces matériaux, il y a eu cristallisation de mullite. Il s'agit même dans le cas du kaolin BIO de la seule phase

cristallisée détectée. La cristobalite, quant elle, a uniquement cristallisé dans les kaolins de grande pureté. De plus, dans le cas du mélange P, un dôme typique de la présence d'une phase vitreuse est visible vers 20°. Ainsi, il semblerait d'après ces diagrammes que le mélange P contienne la proportion de phase amorphe la plus grande.

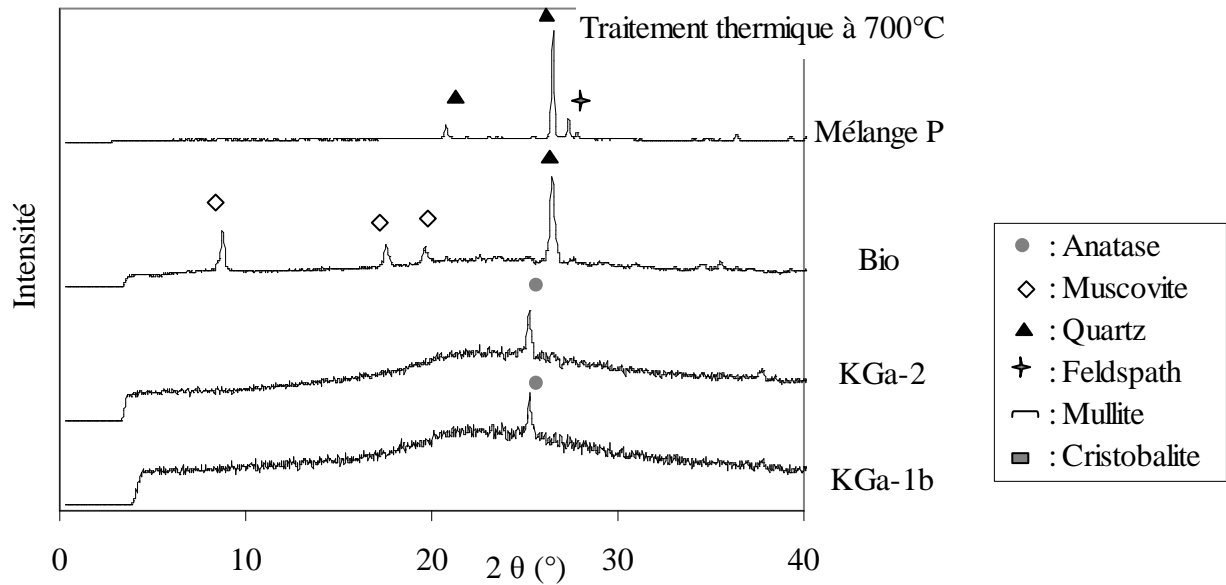


Figure 3 - 4 : Diffractogrammes des kaolins KGa-1B, KGa-2, BIO et du mélange P traités thermiquement à 700°C

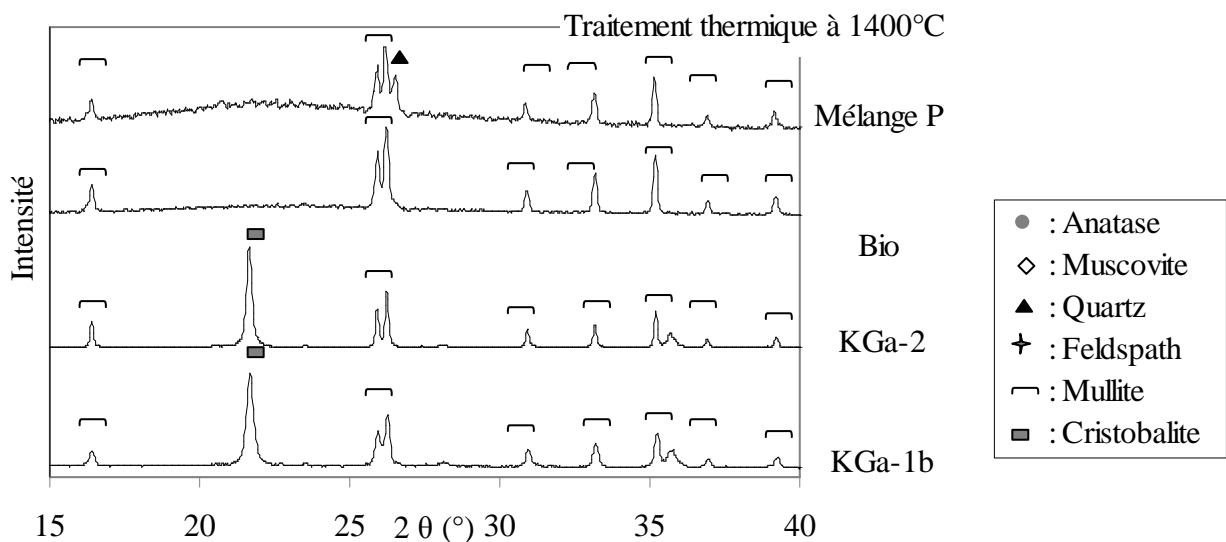


Figure 3 - 5 : Diffractogrammes des kaolins KGa-1B, KGa-2, BIO et du mélange P traités thermiquement à 1400°C

En ce qui concerne les autres températures de traitement thermique, l'ensemble des phases détectées est récapitulé dans le tableau 3-5. Dès 1050°C, de la mullite est détectée dans les échantillons, sauf ceux du mélange P. Il s'agit certainement de mullite primaire. De plus, dans le kaolin KGa-1B, le diagramme révèle la présence d'alumine  $\gamma$  correspondant probablement à la phase spinelle (Chapitre 1 § II.2).

T <sub>traitement</sub> (°C)	KGa-1B	KGa-2	BIO	Mélange P
/	kaolinite, quartz, anatase	kaolinite, quartz, anatase	kaolinite, muscovite, quartz	kaolinite, quartz, illite, feldspath, cristobalite
700	anatase	anatase	muscovite, quartz	quartz, feldspath, illite
1050	mullite, alumine $\gamma$ , anatase		mullite	quartz, feldspath
1250	mullite (rutile ?)	mullite, cristobalite	mullite	quartz, mullite, cristobalite
1300	mullite, cristobalite			
1400	mullite, cristobalite	mullite, cristobalite	mullite	mullite, quartz

Tableau 3 - 5 : Principales phases détectées dans les kaolins KGa-1B, KGa-2, BIO et dans le mélange P en fonction des températures de traitement thermique

Tout comme c'était le cas pour la montmorillonite crue, les diffractogrammes RX de la montmorillonite traitée thermiquement sont beaucoup plus bruités que les précédents (Figure 3 - 6). Cela rend leur étude plus délicate. Cependant, d'après ces analyses, la calcite et l'illite se décomposent à des températures inférieures à 850°C (Tableau 3 - 6). En ce qui concerne les diffractogramme de la poudre traitée à 1000°C, il y a un recouvrement des pics important. Il est toutefois possible de dire que le fer à 1000°C est a priori sous forme d'hématite et d'hercynite ( $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$ ). Le quartz, quant à lui, est toujours présent. Il n'y a pas de pics correspondant à de la mullite. Quoiqu'il en soit, après ce traitement thermique, ces diffractogrammes montrent que l'échantillon est très peu cristallisé. Au-dessus 1000°C, l'échantillon fond. Il n'y a donc pas de recristallisation dans ce matériau.

T <sub>traitement</sub> (°C)	Montmorillonite
/	montmorillonite, illite, quartz, feldspath, calcite, cristobalite et anatase
650	illite, quartz, feldspath, cristobalite et calcite.
850	cristobalite, quartz, hématite
1000	quartz, hématite, feldspath, hercynite

Tableau 3 - 6 : Principales phases détectées dans la montmorillonite crue et traitée thermiquement à 650°C, 850°C et 1000°C

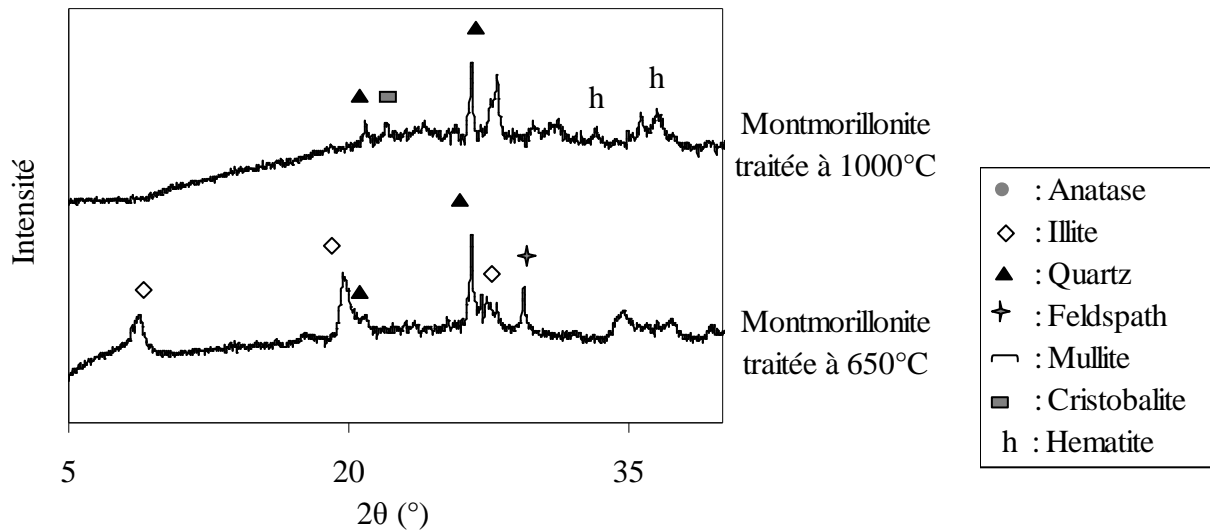


Figure 3 - 6 : Diffractogrammes de la montmorillonite traitée thermiquement à 650°C et 1000°C

Enfin, dans l'argile T, le fer en présence se retrouve sous la forme d'hématite. De plus, le mélange est entièrement fondu à 1400°C (Tableau 3 - 7).

T <sub>traitement</sub> (°C)	Argile T
/	kaolinite, quartz, feldspath, illite
500	quartz, illite, kaolinite, feldspath
1050	quartz
1250	quartz, mullite, hématite, cristobalite

Tableau 3 - 7 : Principales phases détectées dans l'argile T crue et traitée thermiquement à 500°C, 1050°C et 1250°C

### III.3.3. Evolution de la microstructure

#### III.3.3.1. Préparation des échantillons

Afin d'assurer une certaine homogénéité des échantillons, les argiles sont tamisées à 100 µm et, au besoin, broyées au mortier avant la mise en forme. Ceci ne concerne pas le mélange P qui est une poudre industrielle atomisée.

De manière générale, les échantillons sont des pastilles de 13 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur, obtenues par pressage uniaxial. La poudre est pressée sans ajout de liant. La pression de pressage est faible (30 MPa), la montée et la descente lente pour éviter la formation de défauts dus à l'emprisonnement de l'air dans la poudre (feuilletage).

Les échantillons d'argile T, quant à eux, ont été directement taillés à l'emporte pièce sur des échantillons crus.

### III.3.3.2. Evolution de la porosité

Le taux de porosité a été évalué par deux méthodes. La première repose sur le principe de la poussée d'Archimède et permet d'obtenir le pourcentage de porosité ouverte. La deuxième consiste à mesurer la masse volumique apparente de l'échantillon et la masse volumique théorique de la poudre avec un pycnomètre à hélium. Le calcul donne alors la porosité totale de l'échantillon. La moyenne des résultats obtenus sur deux échantillons pour différentes températures de traitement thermique montre que ces deux méthodes donnent des résultats similaires (Tableau 3 - 8). En effet, l'écart le plus important est obtenu dans le cas du traitement thermique à 1400°C. Il peut être en partie imputé au fait que la porosité de ces échantillons est faible et certainement fermée. Elle n'est donc pas prise en compte par la méthode reposant sur la poussée d'Archimède. En conclusion, la précision de mesure de taux de porosité est estimée à 2%.

<i>KGa-1B</i>	Porosité	
	Méthode géométrique	Poussée d'Archimède
T <sub>traitement</sub> (°C)		
700	40%	42.5%
1050	38%	39%
1250	27%	26%
1400	4%	1%

Tableau 3 - 8 : Comparaison des taux de porosité mesurés par la méthode géométrique et la poussée d'Archimède pour des échantillons de KGa-1B traités à 700, 1050, 1250 et 1400°C

Sur les figures 3 - 7 et 3 - 8 sont reportés, en fonction de la température de traitement thermique, les taux de porosité des échantillons de montmorillonite, kaolin KGa-2 et argile T, d'une part, et d'autre part ceux du mélange P, des kaolins BIO et KGa-1B (enrichi ou non en fer). Les évolutions des taux de porosité des échantillons du mélange P et des kaolins sont similaires. De manière générale, le taux de porosité évolue peu avant le début de la cristallisation qui coïncide avec l'apparition d'une phase vitreuse. Cela correspond à des températures supérieures à 1050°C.

Bien qu'ils aient été préparés de la même manière, hormis l'argile T, des différences apparaissent entre les porosités des échantillons crus. C'est notamment le cas pour les échantillons crus de montmorillonite et de KGa-2, qui contiennent respectivement 23 et 48% de pores. Cela peut s'expliquer par la nature des argiles. En effet, la montmorillonite retient plus facilement de l'eau entre ses feuillets que la kaolinite, qui agit comme un liant et facilite le pressage.

Cependant, les échantillons crus présentent un taux de porosité plus faible (32%) que les échantillons traités à 700 et 1050°C (~ 45%). Cela est certainement dû au départ des liants servant à la mise en forme. En ce qui concerne l'argile T, très peu d'évolution a été observée au cours du traitement thermique. Le taux de porosité est d'environ de 30% quel que soit le traitement thermique.

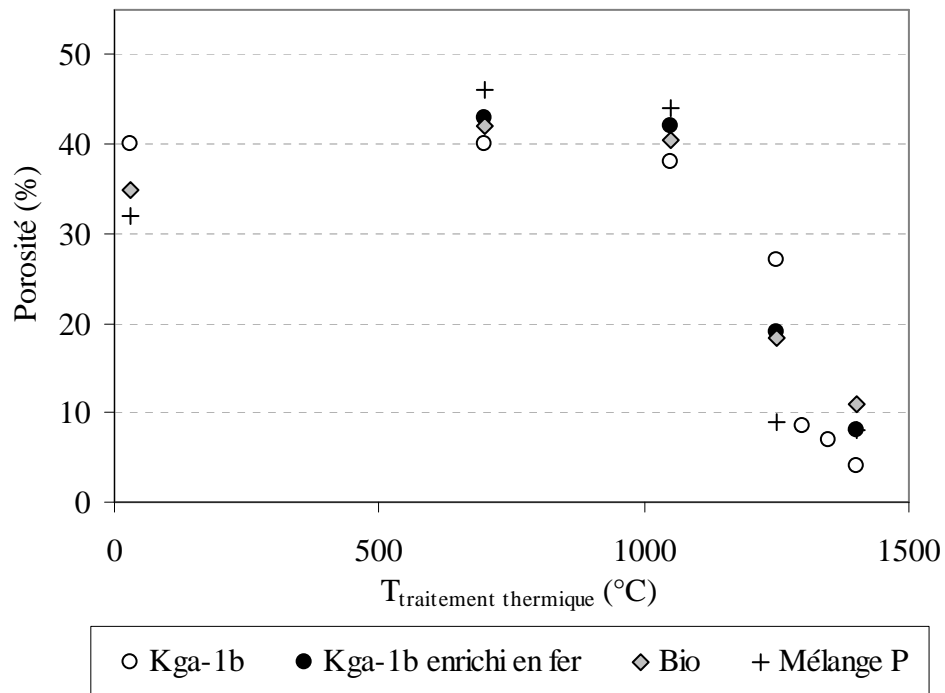


Figure 3 - 7 : Evolution du taux de porosité en fonction du traitement thermique pour les échantillons de KGa-1B, KGa-1B enrichi en fer, BIO et mélange P.

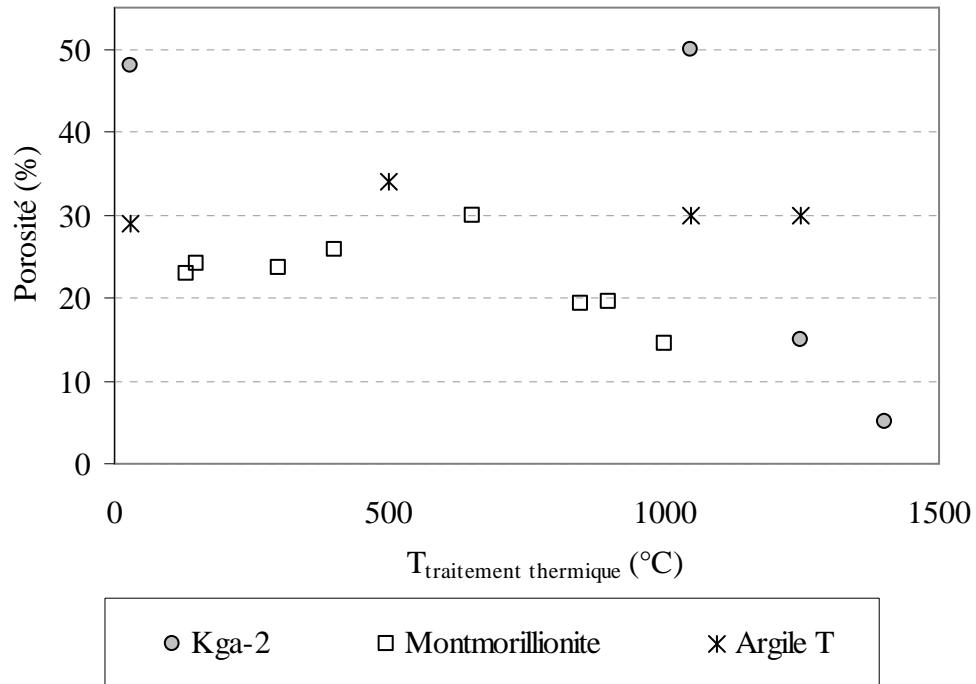


Figure 3 - 8 : Evolution du taux de porosité en fonction du traitement thermique pour les échantillons de KGa-2, montmorillonite et argile T

### III.3.3.3. Observation de la microstructure

L'évolution de la microstructure de nos échantillons est illustrée par des photographies obtenues par microscopie électronique à balayage (HITACHI S-2500, tension d'accélération : 20 kV). Il est à noter qu'afin d'observer les cristaux de mullite, la phase vitreuse a été éliminée avec de l'acide fluorhydrique. Les échantillons ont été plongés environ 10 minutes dans une solution à 10% en volume, puis rincés plusieurs fois à l'eau.

Les photographies MEB présentées ont été faites sur des échantillons mis en forme par pressage. Etant donné la morphologie particulière des phyllosilicates, la question s'est posée de savoir si ce procédé impliquait une orientation préférentielle des plaquettes. Il est difficile de répondre formellement. Cependant, l'observation au microscope de différentes zones n'a pas mis en évidence une orientation préférentielle (Figure 3 – 9 (a)). Cela peut s'expliquer par une orientation aléatoire des particules dans les agrégats et une pression de pressage faible (~30 MPa).

Les figures 3 - 9 (a, b, c, d) sont des micrographies de pastilles de kaolin KGa-1B traités à 1050, 1250 et 1400°C. Après un traitement thermique à 1050°C, la structure en feuillet est conservée. A 1250°C, la structure est plus complexe. En effet, les aiguilles de mullite sont visibles, mais il subsiste certaines zones où la structure est toujours en feuillet. A



1400°C les cristaux de mullite ont des tailles très variées, cependant, en moyenne, ils sont plus gros qu'à 1250°C.

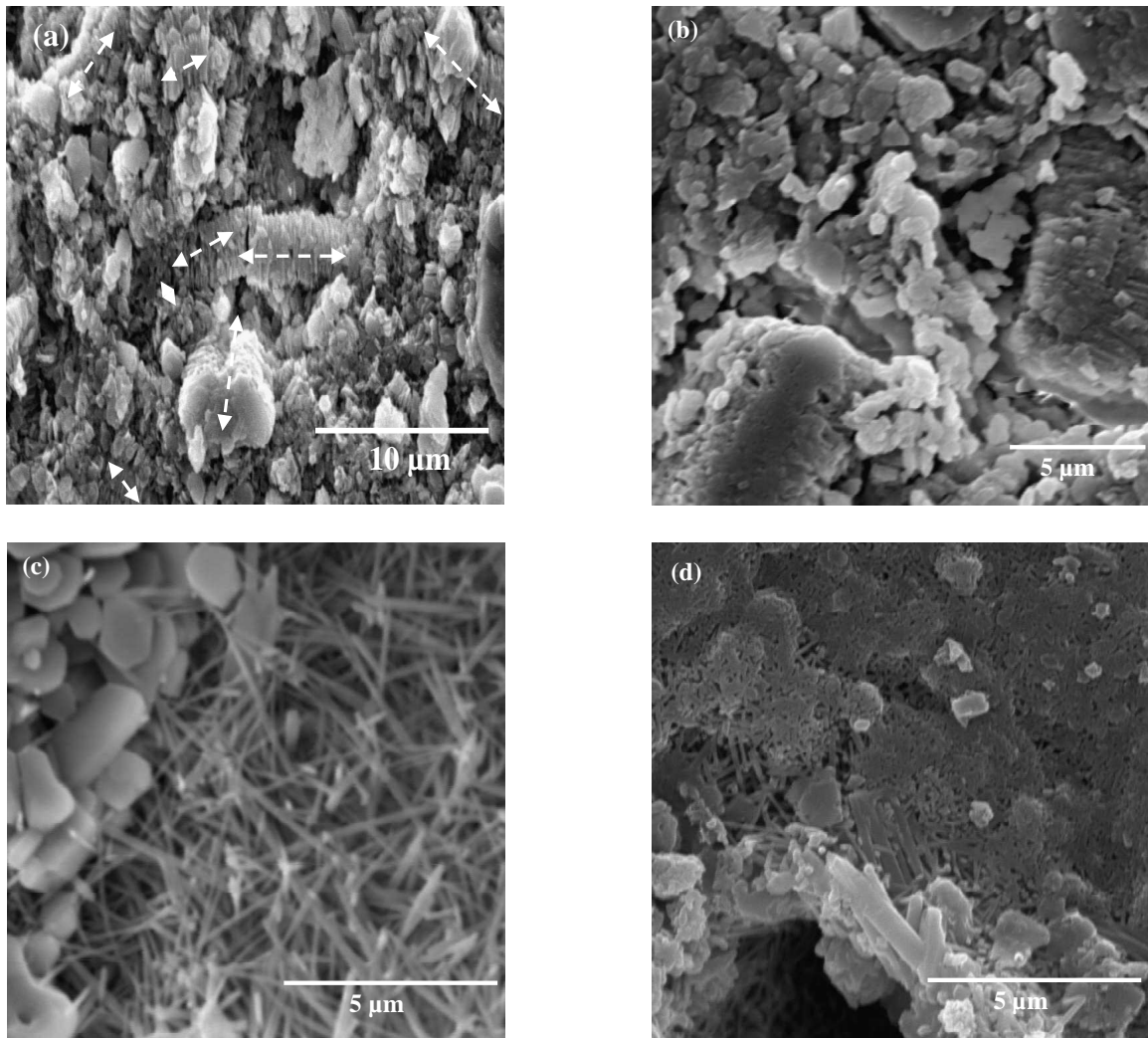


Figure 3 - 9 : Micrographies du kaolin KGa-1B traité à 1050°C (a) 1250°C (b, c) et 1400°C (d)  
(a) : les flèches mettent en évidence les différentes orientations des particules.

Les quatre micrographies des figures 3 - 10 (a, b) et 3 - 11 (c, d) concernent respectivement les échantillons d'argile T et ceux du mélange P. Les feuillets d'argiles sont visibles sur les échantillons d'argile T crus. Mais après un traitement à 1050°C, la phase vitreuse est importante et les feuillets n'existent plus. Dans le mélange P, comme c'est le cas du kaolin de grande pureté, cette structure est maintenue même après un traitement à 1050°C. Après un traitement thermique à 1400°C, les aiguilles de mullite forment un réseau au sein de la phase vitreuse.

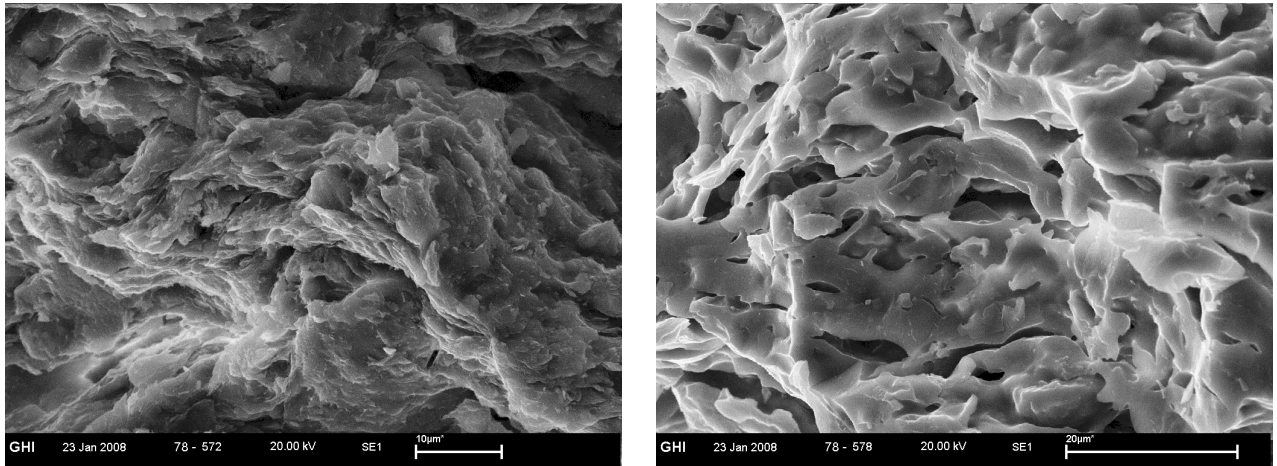


Figure 3 - 10 : Micrographies de l'argile T crue (a) et traitée à 1050°C (b)

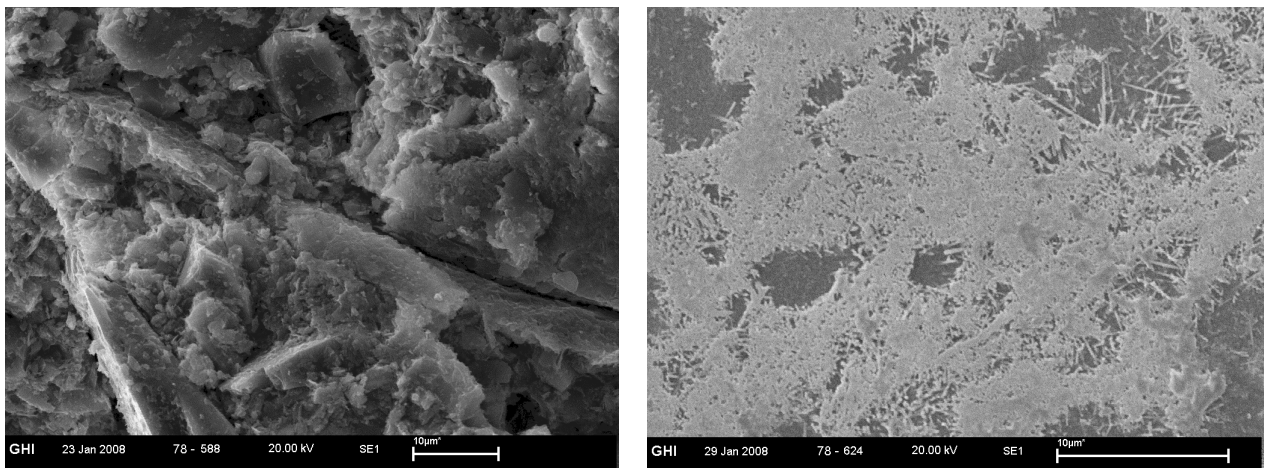


Figure 3 - 11 : Micrographies du mélange P traité à 1050°C (a) et à 1400°C (b)

### III.4. CONCLUSION

L'ensemble des matériaux étudiés présente, au moins partiellement, une structure en feuillet lorsqu'ils sont crus et, après un traitement thermique, plus particulièrement au dessus de 1000°C, ils sont formés d'une phase vitreuse et pour la plupart de cristaux. En outre, hormis pour l'argile T, le taux de porosité diminue fortement, passant de 30 / 40 % pour les échantillons crus à moins de 10 % après un traitement thermique à 1400°C.

Vu la complexité des formulations commerciales, il a été choisi de commencer par étudier la conductivité thermique et la capacité calorifique de matériaux phyllosilicatés simples et de grande pureté. C'est le cas des kaolins KGa-1B et KGa-2 qui contiennent plus de 95% de kaolinite et qui se différencient par leur degré de cristallinité. Leur étude est l'objet du chapitre 4. Enfin, le chapitre 5 sera consacré au kaolin BIO, qui contient 20% de muscovite, et à la montmorillonite, phyllosilicate de type 2 : 1, ainsi qu'aux compositions industrielles (argile T et mélange P).

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Arias, 1995]** : Arias M., Barral M. T., Diaz-Fierros F., Effects of iron and aluminium oxides on the colloidal and surface properties of kaolin, *Clays and Clay Min.*, 43, 406-416 (1995)
- [Bennadji-Gridi, 2004]** : F. Bennadji-Gridi, Composites biomimétiques: Etude d'une méthode de préparation de nacre synthétique a partir de plaquettes d'argiles, Rapport DEA (Diplôme d'Etude Approfondies) (2004)
- [Bennadji-Gridi, 2006]** : F. Bennadji-Gridi, A. Smith, J. P. Bonnet, Montmorillonite based artificial nacre prepared via a drying process, *Materials Science and Engineering B* 130 (2006), pp. 132-136
- [Caillière, 1989]** : S. Caillière, S. Henin, M. Rautureau, *Les argiles*, Editions Septima, Paris (1989)
- [Castellein, 2001]** : O. Castelein, B. Soulestin, J. P. Bonnet, P. Blanchart, The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material, *Ceramics international* 27 (2001) 517-522
- [Chipera, 2001]** : S. J. Chipera and D. L. Bish, Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder X-Ray Diffraction analyses, *Clays and clay minerals*, vol. 49, 2001, pp 398-409
- [Madejova, 2001]** : J. Madejova and P. Komadel, Baseline studies of the clay minerals society source clays : infrared methods, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49 5, 410-413 (2001)
- [Mermut, 2001]** : A. R. Mermut and A. F. Cano, Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analyses of major elements , *Clays and clay minerals*, vol. 49 5, 2001, pp 381-386
- [Pruett, 1993]** : J. Pruett and H. L. Webb, Sampling and analysis of kga-1 b well-crystallized kaolin source clay, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 41, No. 4, 514-519, 1993.
- [Robert, 1987]** : Robert M., Veneau G., Abreu M. M., Etudes microscopiques d'associations aluminium argiles ou fer-argiles, *Micromorphologie des sols - soil Micromorphology*, Proc. VII Int. Work. Meet. On Soil Micromorphology. N. Fedoroff and M. A. Courty, ed., France, A.F.E.S. 467- 474 (1987)
- [Soro, 2003]** : N. Soro, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, Thèse de l'université de Limoges, France (2003).

# CHAPITRE IV : CONDUCTIVITES THERMIQUES ET CAPACITES CALORIFIQUES DES MATERIAUX MODELES

## IV.1. INTRODUCTION

La capacité calorifique et la conductivité thermique d'un matériau dépendent notamment de la fréquence et de la vitesse de propagation des ondes dans le réseau. Ces paramètres sont quant à eux étroitement liés aux caractéristiques propres au réseau : concentration atomique, rigidité de la structure ou encore présence de défauts (impuretés, interfaces, lacunes, porosité...) (Chapitre 1). Ainsi, toute transformation de la microstructure est susceptible d'avoir une influence sur les valeurs de capacité calorifique et de conductivité thermique.

Au cours d'un traitement thermique, la kaolinite subit de profondes transformations microstructurales : le matériau initialement sous la forme de feuillets perd ses groupements hydroxyles pour donner la métakaolinite. Après un traitement thermique à haute température ( $T > 1250^{\circ}\text{C}$ ), le matériau a en partie recristallisé, il est alors constitué d'un mélange de cristaux (mullite et cristobalite) et d'une phase vitreuse (Chapitre 3). L'objectif de ce chapitre est donc de déterminer et comprendre les propriétés thermiques initiales de la kaolinite et leurs évolutions après un traitement thermique.

Pour cela, les études sur l'évolution de la capacité calorifique, d'une part, et de la conductivité thermique, d'autre part, en fonction du traitement thermique, ont été effectuées sur deux kaolins « modèles », car de grande pureté, l'un bien cristallisé (KGa-1B), l'autre présentant de nombreux défauts (KGa-2).

## IV.2. CAPACITE CALORIFIQUE

### IV.2.1. Introduction

D'après le Handbook « Thermal chemical properties of inorganic substances » [Knacke, 1976], à température ambiante, la capacité calorifique d'une kaolinite pure est de  $945 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Ceci est cohérent avec des mesures effectuées sur d'autres argiles crues ayant des capacités calorifiques variant entre 780 et  $950 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [Skauge, 1983 ; Robie, 1991]. Pour la métakaolinite, à température ambiante, la valeur indiquée dans le handbook est de

1006 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Cette dernière provient de communications russes datant des années 60, les méthodes et les conditions de mesure ne sont pas connues. Les seules autres données, trouvées dans la littérature et se rapportant à un kaolin traité thermiquement, ont été mesurées par une technique photoacoustique : pour des températures de traitement comprises entre 300°C et 1200°C, les valeurs, qui sont en contradiction avec les autres valeurs de la littérature, varient entre 373 et 159 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [Alexandre, 1999].

En l'absence de données bibliographiques, la loi des mélanges est un outil utile permettant d'obtenir la capacité calorifique d'une composition complexe en combinant celles de ses constituants. Cette loi est aussi connue sous le nom de loi de Neumann et Kopp et elle s'énonce ainsi : « La chaleur spécifique molaire des combinaisons chimiques solides est égale à la somme des chaleurs spécifiques molaires des éléments composants. ».

Toutefois, d'après la théorie de Debye, l'évolution de la capacité calorifique d'une phase cristalline en fonction de la température dépend de la température de Debye ( $\theta_D$ ) (Figure 4 - 1). Cette dernière est fonction de la concentration atomique ( $N/L^3$ ), mais aussi de la vitesse de propagation des ondes ( $v_o$ ), rendant compte ainsi de la rigidité de la structure (Chapitre 1). C'est pourquoi, selon la nature des liaisons inter-atomiques, les températures de Debye de deux phases cristallines, même si elles sont formées des mêmes atomes, ne sont pas forcément identiques. Par conséquent, les évolutions de leurs capacités calorifiques avec la température diffèrent et plus particulièrement pour les basses températures. Le carbone, par exemple, a plusieurs structures bien distinctes, notamment les formes diamant, qui est tridimensionnelle, et graphite, qui est sous forme lamellaire. D'après les résultats Lebedev et al., obtenus à l'aide d'un calorimètre à vide adiabatique, à température ambiante, la différence entre les capacités calorifiques de ces deux phases cristallines est d'environ 30% (Figure 4 - 2) [Lebedev, 1997]. Il convient donc d'utiliser la loi des mélanges avec précaution, car il est possible qu'elle ne rende pas compte de la réalité.

C'est pourquoi les calculs ont été faits en considérant la composition chimique de la kaolinite après déshydroxylation et pour différents mélanges, à savoir les cristaux (mullite, cristobalite), les oxydes (SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et un mélange de verre et de mullite. Dans ces trois cas, les valeurs calculées sont quasiment identiques. A température ambiante, la capacité calorifique obtenue est de 749 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> (cf. annexe).

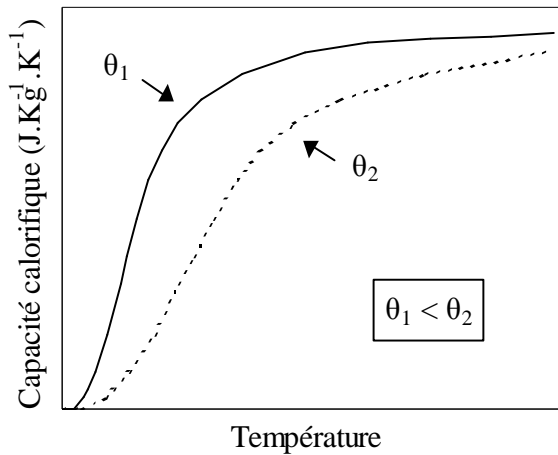


Figure 4 - 1 : Evolution de la capacité calorifique de deux matériaux ayant des températures de Debye différentes

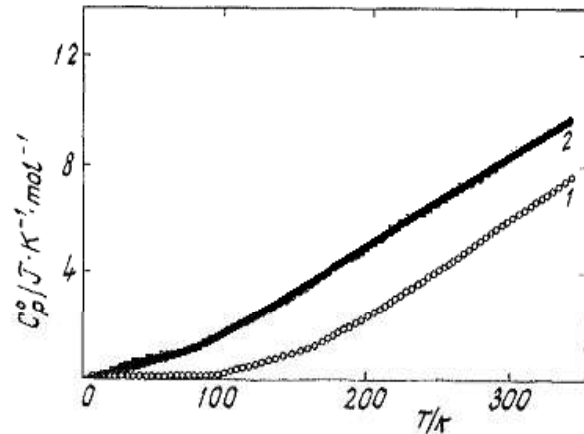


Figure 4 - 2 : Capacité calorifique du diamant (1), du graphite (2) d'après Lebedev [Lebedev, 1997]

Les évolutions des capacités calorifiques, issues de la bibliographie (kaolinite, métakaolinite) ou calculée par la loi des mélanges, sont représentées sur la figure 4 - 3. Il est à noter que la kaolinite contient encore les groupements OH, sa composition n'est donc pas identique à celle du métakaolin et à celles considérées pour la loi des mélanges. Ce qui explique que les valeurs obtenues sont plus élevées. Cependant le point remarquable est que les différences, entre les valeurs calculées par la loi des mélanges et celles de données par la littérature pour la métakaolinite, sont significatives en deçà de 300°C : À température ambiante, la capacité calorifique calculée est 30% plus faible que celle donnée par la bibliographie pour la métakaolinite. La question est de savoir si les différences entre la métakaolinite et celles de la silice, de l'alumine ou du verre sont telles qu'elles impliquent une forte modification de la capacité calorifique comparable à celle observée pour le carbone.

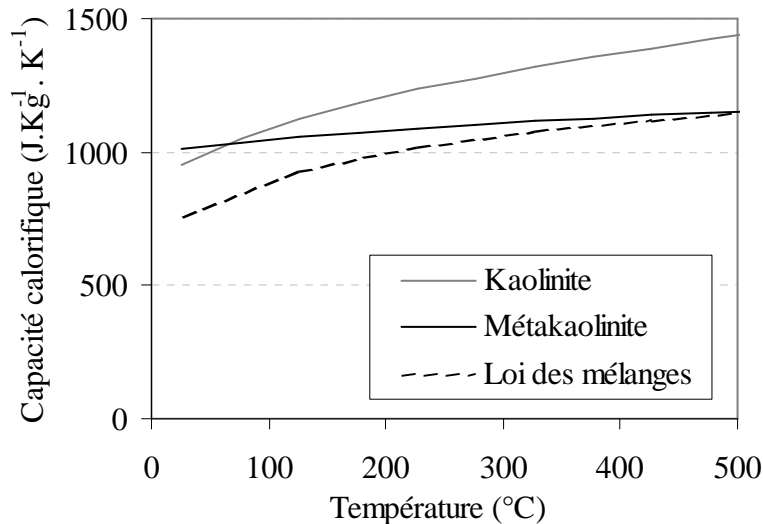


Figure 4 - 3 : Evolution des capacités calorifiques de la kaolinite, de la métakaolinite [Knacke, 1976], et celle calculée par la loi des mélanges entre 25°C et 500°C

L'objectif est donc de vérifier la cohérence de la valeur calculée par la loi de mélanges, ainsi que celle des données issues de la littérature, et enfin de déterminer à quel traitement thermique, les valeurs de capacités calorifiques présentées correspondent. Pour cela, des premières mesures ont été effectuées à température ambiante avec la technique flash laser, suivant la méthode décrite dans le chapitre 2. Les résultats ont ensuite été affinés et étendus à une plus grande gamme de température, à savoir entre 40 et 1200°C, à l'aide de calorimètres.

#### IV.2.2. Mesures avec la méthode flash laser à température ambiante (23°C)

Les mesures ont été faites sur deux échantillons de kaolin KGa-1B traités respectivement à 700°C et 1400°C à l'aide de l'appareillage flash-laser. Dans le premier cas, il s'agit d'un échantillon de métakaolinite, et dans le second d'un mélange de cristaux (mullite, cristobalite) et de phase amorphe.

Les résultats obtenus, pour chacun de ces échantillons et pour chaque puissance, sont représentés sur la figure 4 - 4. La capacité calorifique mesurée pour le kaolin traité à 1400°C est en moyenne plus proche de la valeur donnée par la loi des mélanges. En ce qui concerne la métakaolinite, les valeurs sont beaucoup plus dispersées, tantôt proches de chacune des valeurs théoriques. En effet, alors qu'il n'y a pas eu de difficultés expérimentales particulières lors de la mesure du kaolin traité à 1400°C, les mesures sur le kaolin traité à 700°C au

contraire ont nécessité plusieurs essais préalables afin d'avoir suffisamment de signal. L'échantillon a été aminci jusqu'à n'avoir plus qu'une masse que de 0,18 g. Malgré cela le temps nécessaire pour atteindre le maximum de température est très long : pour le système « metakaolinite – témoin 0.8 », il est d'environ 15 secondes. A titre de comparaison, il n'est que de 4 secondes dans le cas du kaolin traité à 1400°C. Pour des temps de réponse aussi longs, une stabilité du signal insuffisante peut être un facteur nuisant à la qualité de la mesure.

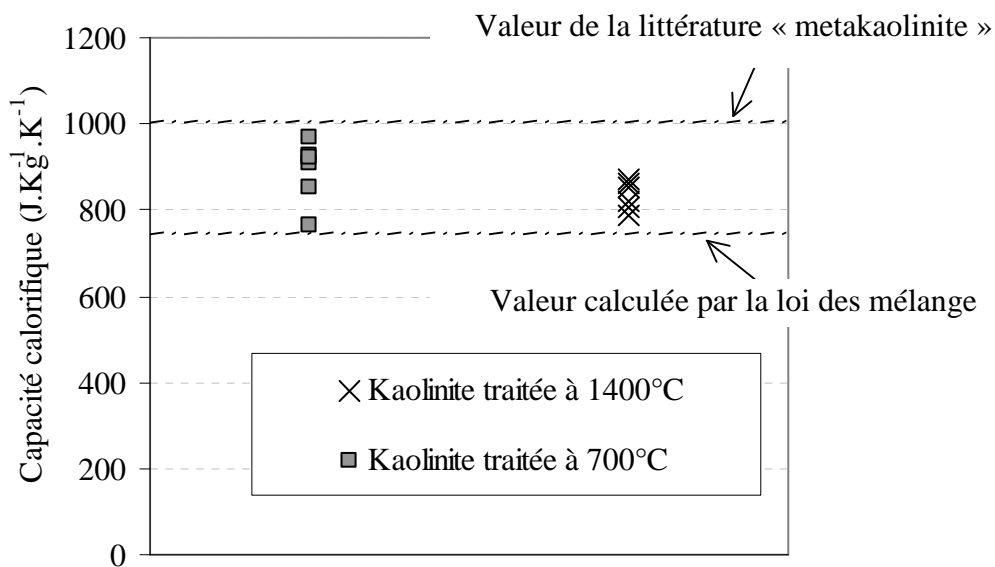


Figure 4 - 4 : Capacités calorifiques mesurées à température ambiante avec l'appareillage flash-laser pour des échantillons de kaolin KGa-1B traités à 700 et 1400°C, les lignes représentent respectivement la valeur de la littérature sous l'appellation « metakaolinite » et celle calculée par la loi des mélanges

Quoiqu'il en soit, dans les deux cas, les valeurs de capacité calorifiques mesurées sont bien comprises entre celles supposées, à savoir 747  $J.kg^{-1}.K^{-1}$  et 1006  $J.kg^{-1}.K^{-1}$ . Cependant, ces expériences ne permettent pas de savoir suffisamment précisément quelle valeur est plus adaptée à l'un ou l'autre des échantillons. Afin de diminuer significativement l'erreur sur la mesure, des essais ont été faits à l'aide des calorimètres.



### IV.2.3. Mesures calorimétriques

Les mesures portent sur trois types d'échantillons correspondant à trois états du matériau, à savoir des échantillons crus, partiellement ou entièrement déshydroxylés et, en partie recristallisés.

#### IV.2.3.1. Capacité calorifique de la kaolinite crue

Les évolutions mesurées des capacités calorifiques des argiles KGa-1B et KGa-2 entre 40°C et 215°C sont représentées sur la figure 4 - 5. Les deux courbes sont superposées, il n'y a donc pas a priori d'influence des défauts structuraux sur les valeurs de la capacité calorifique de la kaolinite. De plus, ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature, avec un écart ne dépassant pas 2,5% sur toute la gamme de température considérée.

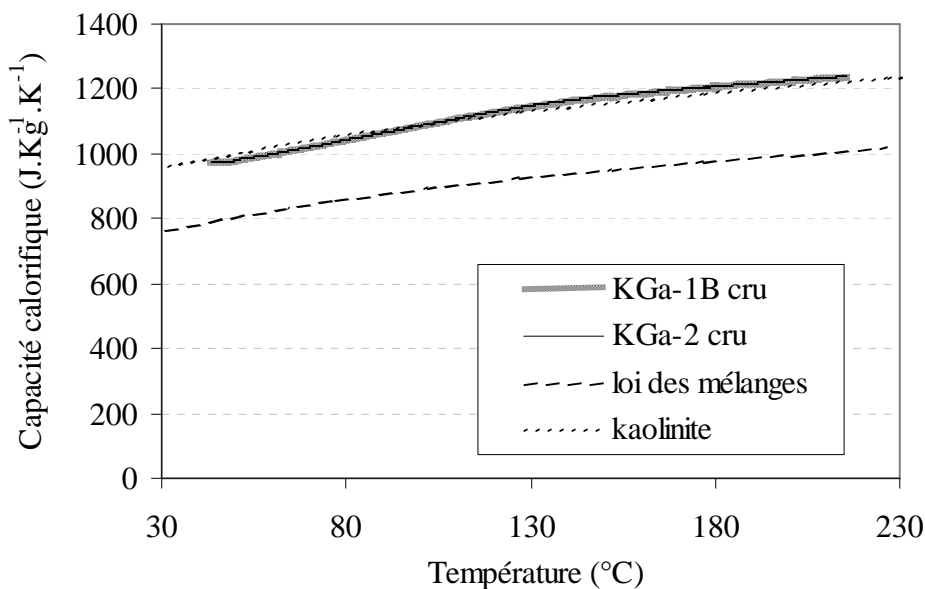


Figure 4 - 5 : Capacités calorifiques des kaolins KGa-1B et KGa-2 crus, mesurées par calorimétrie entre 40 et 215°C

Lors de la présentation des matériaux étudiés dans ce manuscrit, il a été mis en évidence le fait que le fer a une influence sur le frittage des argiles. C'est notamment pourquoi, il a été décidé d'enrichir en fer des échantillons de KGa-1B. D'après les calculs, l'ajout de 9,5% de fer a tendance à faire diminuer la capacité calorifique du système entre 2,5 et 3% selon la température considérée. Les mesures effectuées sur la poudre enrichie sont en accord avec les calculs (Figure 4 - 6 et Tableau 4 - 1).

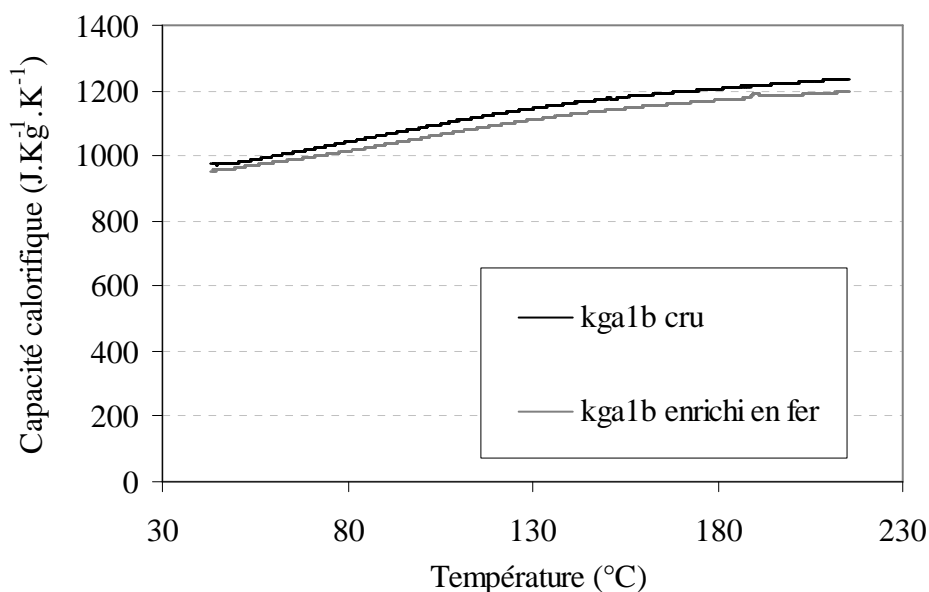


Figure 4 - 6 : Capacités calorifiques des kaolins crus KGa-1B et KGa-1B enrichi en fer, mesurées par calorimétrie entre 40 et 215°C

Température (°C)	Capacité calorifique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )			
	KGa-1B		KGa-1B enrichi en fer	
	Littérature	Valeur mesurée	Valeur calculée	Valeur mesurée
40	984	974	954	953
60	1023	999	992	980
80	1058	1043	1025	1014
100	1089	1085	1055	1054
150	1154	1176	1118	1140
200	1208	1223	1170	1187

Tableau 4 - 1 : Comparaison entre les valeurs mesurées et celles calculées ou issues de la littérature [Knacke, 1976] pour les kaolins KGa-1B et KGa-1B enrichi en fer

#### IV.2.3.2. Effet de la déshydroxylation

La déshydroxylation, qui mène à la formation de la métakaolinite, est un phénomène endothermique visible sur une courbe ATD. Dans le cas du kaolin KGa-1B, le phénomène a lieu entre ~ 450°C et ~ 620°C (Figure 4 -7). Afin de voir les conséquences de cette transformation sur la capacité calorifique, les échantillons pulvérulents ont été chauffés à 5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 500°C, 600°C ou 700°C. Une fois le palier atteint, il a été maintenu une heure dans le cas du traitement thermique à 700°C, dans les autres cas, les poudres ont été trempées à l'air.

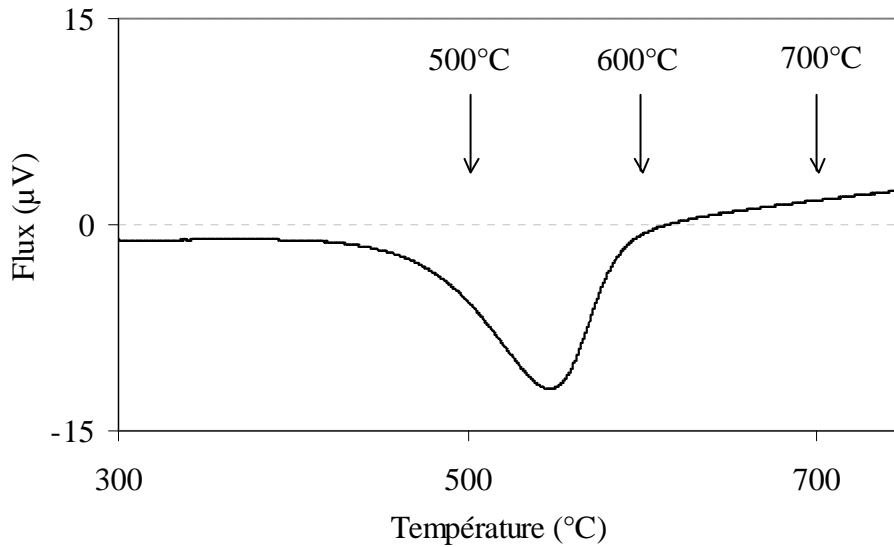


Figure 4 - 7 : Analyse thermique différentielle du kaolin KGa-1B (vitesse de montée en température  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Le traitement thermique à  $500^{\circ}\text{C}$  correspond au tout début de la déshydroxylation. La poudre traitée à  $500^{\circ}\text{C}$  a une capacité calorifique dont l'évolution est identique à celle de la poudre crue (Figure 4 - 8 (a)). Après un traitement thermique à  $700^{\circ}\text{C}$ , les valeurs correspondent à celles obtenues par la loi des mélanges (Figure 4 - 8 (c)). La courbe représentant l'évolution de la capacité calorifique de l'échantillon traité à  $600^{\circ}\text{C}$  s'écarte de ces deux comportements (Figure 4 - 8 (b)). En effet, quelle que soit la température considérée, la valeur de capacité calorifique correspond à la moyenne des deux valeurs théoriques. Le comportement particulier correspondant aux valeurs de la littérature sous l'appellation « métakaolinite » n'a pas été observé.

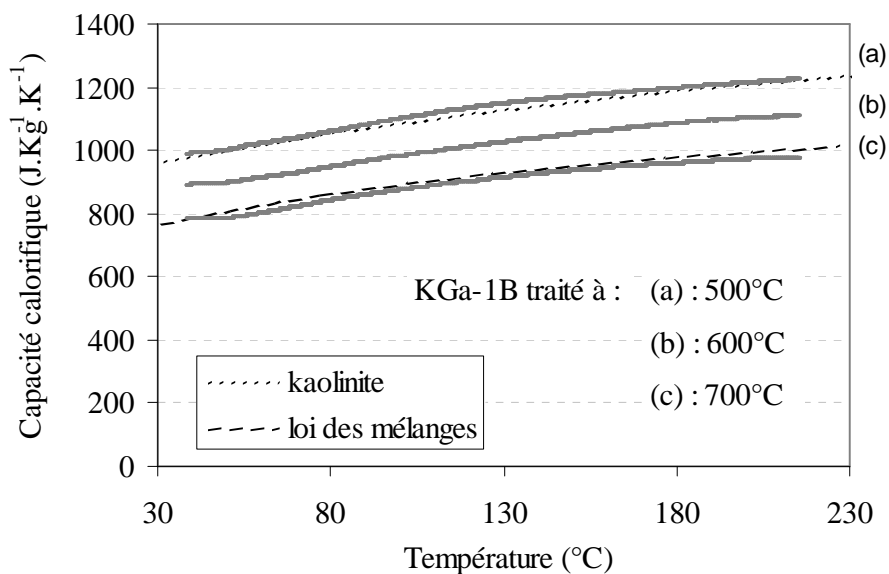


Figure 4 - 8 : Capacités calorifiques du kaolin KGa-1B traité thermiquement à 500°C (a), 600°C (b) et 700°C (c), mesurées par calorimétrie entre 40 et 215°C

#### IV.2.3.3. Effet de la cristallisation

D'après les essais précédents, à la fin de la déshydroxylation, la capacité calorifique d'une kaolinite traitée thermiquement peut être calculée en utilisant la loi des mélanges. Les résultats obtenus sur des poudres traitées à 1050°C et 1400°C confirment qu'il en va de même pour les traitements thermiques à plus haute température (Figure 4 - 9). Il n'y a donc pas d'effet particulier de la cristallisation au sein du matériau.

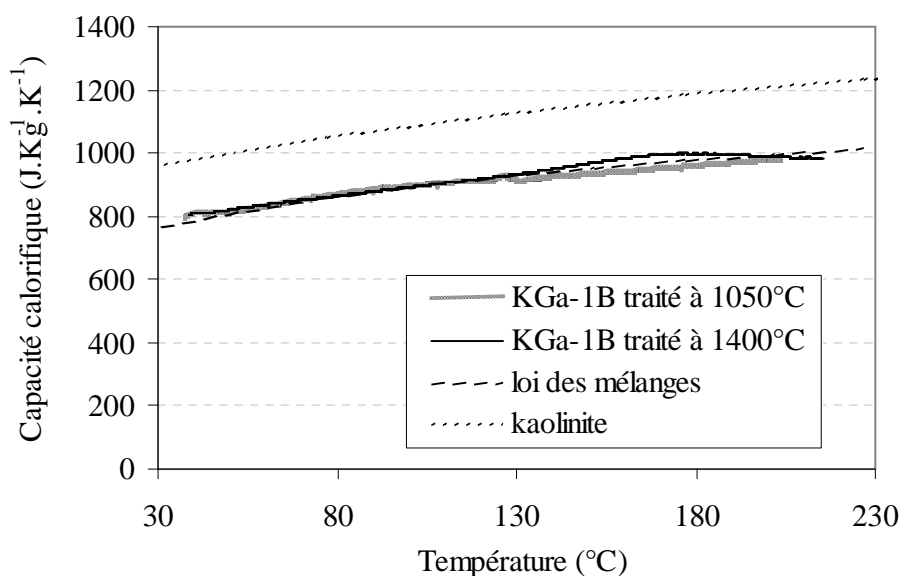


Figure 4 - 9 : Capacités calorifiques du kaolin KGa-1B traité thermiquement à 1050°C et 1400°C, mesurées par calorimétrie entre 40 et 215°C

Enfin, sur ces deux échantillons, des mesures ont été faites entre 350°C et 1100°C. Plusieurs essais ont été réalisés sur des échantillons de kaolin traité à 1400°C, massifs, pulvérulent ou un mélange des deux. Les échantillons massifs ont été fabriqués par coulage de telle sorte qu'ils s'adaptent le mieux au creuset. Les écarts maximum et minimum entre les courbes expérimentales et celle obtenue par calcul en appliquant la loi des mélanges sont donnés dans le tableau 4 - 2. Il s'ensuit que les essais ne sont pas parfaitement reproductibles. Ainsi sur un même échantillon (massif), d'une expérience à l'autre, les différences maximales avec les valeurs théoriques varient entre 1,3 et 7,4% (Expérience 1 à 3). De plus, les mesures sont influencées par la forme de l'échantillon. En effet, les essais sur la poudre donnent des écarts allant jusqu'à 23% (Expérience 5). Cela peut être la conséquence d'un problème de contact thermique entre la poudre et le creuset. Dans cette gamme de température, les mesures avec le calorimètre multi-HTC sont donc plus délicates et la précision sur les valeurs mesurées est moindre que celle sur les mesures effectuées à basse température avec le calorimètre C80.

N° Expérience	Massif	Poudre	Écarts aux valeurs calculées par loi des mélanges (%)	
			minimum	maximum
1	+		0,9	1,3
2	+		0,4	3,5
3	+		4,2	7,4
4	+	+	2	4
5		+	12	23

Tableau 4 - 2 : Récapitulatif des expériences faites sur le kaolin KGa-1B traité à 1400°C selon le type d'échantillon (massif ou poudre) et les écarts aux valeurs calculées par la loi des mélanges

Les courbes expérimentales et théoriques obtenues sur des échantillons massifs de kaolin KGa-1B traités à 1400°C (expérience 1) et 1050°C sont représentées sur la figure 4 - 10. L'évolution de la capacité calorifique dans les deux cas s'écarte de moins de 10% des valeurs calculée à l'aide de la loi de mélanges.

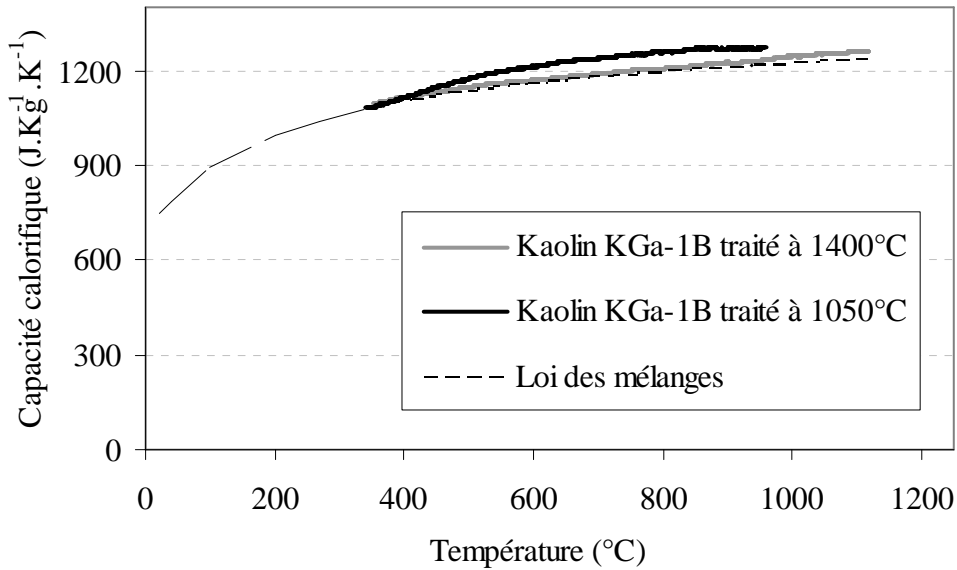


Figure 4 - 10 : Capacités calorifiques du kaolin KGa-1B traité thermiquement à 1050°C et 1400°C, mesurées par calorimétrie entre 350 et 1200°C

#### IV.2.4. Conclusion

Les valeurs de la capacité calorifique, en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , de la kaolinite crue en fonction de la température sont décrites par le polynôme issu de la littérature (Equation 4 - 1). Celle-ci reste valable jusqu'au début de la déshydroxylation.

$$C = (1,062 + 0,538 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,024 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}) \cdot 10^3 \quad \text{Equation 4 - 1}$$

Où T est la température en Kelvin

Après un traitement thermique conduisant à la déshydroxylation, les courbes représentant l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température tendent progressivement vers celle calculée par la loi des mélanges (Figure 4 - 8). Ces valeurs, valables même après la recristallisation pour des températures comprises entre 40°C et 1100°C, sont données par la relation suivante :

$$C = (0,896 + 0,436 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,024 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}) \cdot 10^3 \quad \text{Equation 4 - 2}$$

Où T est la température en Kelvin.

Par la suite, les valeurs de capacités calorifiques, utilisées pour le calcul de la conductivité thermique à partir de la diffusivité thermique, sont calculées par l'une ou l'autre de ces relations.

### IV.3. CONDUCTIVITE THERMIQUE

L'étude portant sur la conductivité thermique de nos matériaux débute par celle du matériau « modèle » kaolin KGa-1B qui est bien cristallisé et contient plus de 95% de kaolinite. Il s'agit de mettre en évidence les paramètres spécifiques à ce phyllosilicate ayant une influence sur l'évolution de la conductivité thermique effective en fonction du traitement thermique. Ensuite, ces résultats sont comparés à ceux obtenus pour d'autres matériaux modèles, à savoir le kaolin KGa-2, qui est moins bien cristallisé que le kaolin KGa-1B, et le kaolin KGa-1B enrichi en fer.

#### IV.3.1. Évolution de la conductivité thermique du kaolin KGa-1B

##### IV.3.1.1. Conductivité thermique à température ambiante en fonction du traitement thermique

Sur la figure 4 - 11 sont reportées les conductivités thermiques mesurées à température ambiante en fonction de la température de traitement thermique. Pour l'échantillon cru, traité à 700°C ou 1050°C, les valeurs sont faibles, inférieures ou égales à 0,2 W. m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Elles augmentent à partir du traitement thermique à 1250°C pour atteindre 3 W. m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> après un cycle de cuisson à 1400°C.

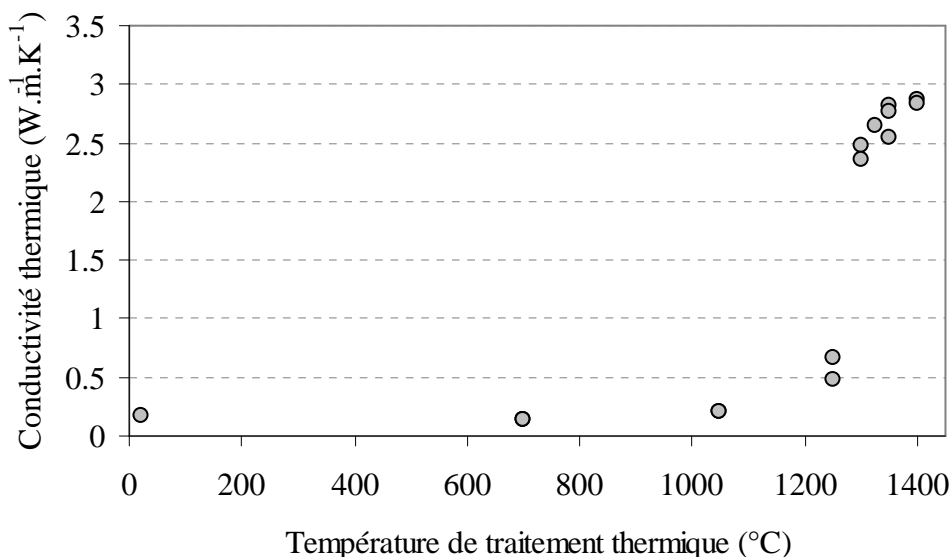


Figure 4 - 11 : Conductivité thermique des échantillons de kaolin KGa-1B en fonction de la température de traitement thermique

Cependant, les taux de porosité pour ces échantillons varient selon le traitement thermique, passant d'environ 40% pour l'échantillon cru à environ 5% pour l'échantillon

traité à 1400°C. Or la conductivité thermique effective est très sensible au taux de porosité. Pour illustrer ces propos, les conductivités thermiques de deux échantillons, cuits à 1250°C et présentant respectivement des taux de porosité de 37 et 29%, ont été mesurées. Dans le premier cas, la conductivité mesurée est de 0,47 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, dans l'autre, 0,66 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. La question est de savoir si l'augmentation de la conductivité thermique avec la température de cuisson est uniquement imputable à la diminution du taux de porosité. Pour répondre à cette question, il est utile de calculer la conductivité thermique du squelette solide pour chaque traitement thermique. Dans le cas de la zircone mise en forme, elle aussi, par pressage, il a été montré que le modèle de Landauer permet de rendre compte de la réalité qu'il s'agisse d'une porosité fermée ou ouverte, et ce jusqu'à un taux de porosité de l'ordre de 70%. De plus, l'application de ce modèle aux deux échantillons traités à 1250°C donne des conductivités thermiques des squelettes solides ( $\lambda_s$ ) proches, à savoir 1 et 1,1 W. m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. C'est pourquoi ce modèle analytique a été choisi pour nos calculs.

Les valeurs obtenues pour l'ensemble des échantillons sont reportées sur la figure 4 - 12. L'allure est la même que celle obtenues pour les échantillons poreux : l'augmentation significative de la conductivité thermique est donc une conséquence de la modification de la nature du squelette solide.

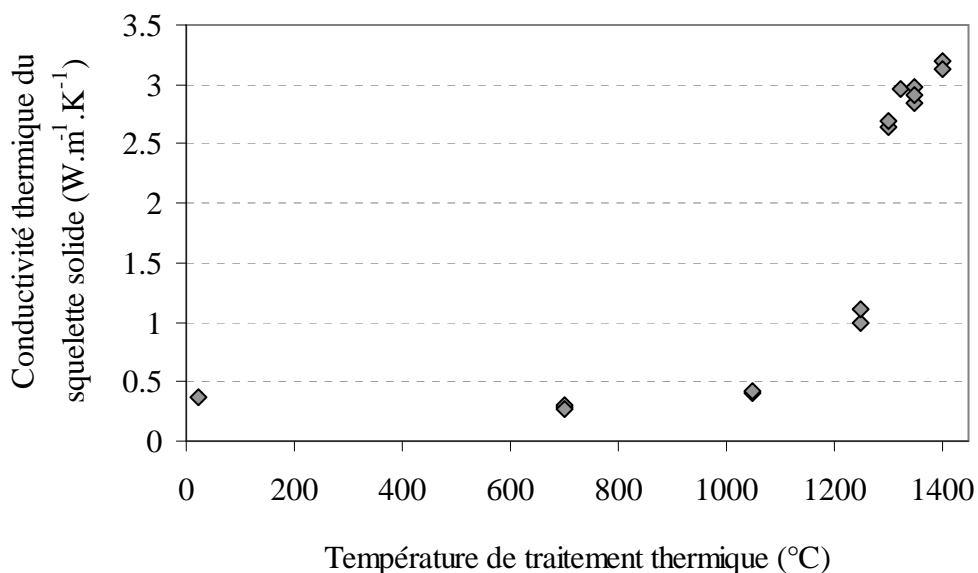


Figure 4 - 12 : Conductivité thermique du squelette solide des échantillons de kaolin KGa-1B en fonction de la température de traitement thermique



Les moyennes des valeurs obtenues pour chaque traitement thermique sont données dans le tableau 4 - 3.

Température de traitement (°C)	$\lambda_s$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
22	0,37
700	0,28
1050	0,41
1250	1,1
1300	2,7
1325	3,0
1350	2,9
1400	3,2

Tableau 4 - 3 : Conductivité thermique, à température ambiante, des squelettes solides ( $\lambda_s$ ) des échantillons de kaolin KGa-1B en fonction de la température de traitement thermique

Les remarques suivantes peuvent être faites :

- Les échantillons crus sont isolants. Ce caractère peut être attribué dans un premier temps à une conductivité faible du feuillet, qui a une épaisseur de l'ordre de 0,1 nm. A priori il n'est pas possible d'accéder à sa conductivité thermique. Mais il s'agit d'une forme cristallisée et, une conductivité thermique inférieure à 1W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> caractérise plutôt un matériau désordonné comme, par exemple, un verre. Les nombreuses résistances thermiques de contact pourraient cependant être un facteur non négligeable pouvant expliquer le caractère isolant de la kaolinite crue.
- Les conductivités thermiques des échantillons crus et ceux traités à 700°C et 1050°C sont du même ordre de grandeur. Les échantillons après déshydroxylation ont une conductivité légèrement plus basse que les échantillons crus, qui devrait être liée à la perte groupements OH. L'échantillon traité à 1050°C quant à lui voit sa conductivité augmenter. Cela peut être dû à l'apparition des cristaux de mullite primaire au sein des feuillets. Quoiqu'il en soit la déshydroxylation, puis la réorganisation structurale n'ont pas un impact très fort.
- Pour le cycle de cuisson considéré, l'augmentation de la conductivité thermique devient significative pour les traitements thermiques compris entre 1250°C et 1300°C. Il s'agit alors de la gamme de température où la structure en feuillet disparaît et où cristallise la mullite secondaire, ainsi que la cristobalite.

- Entre 1325°C et 1400°C, les valeurs restent stables, ce qui indique que la microstructure évolue peu dans cette gamme de température.

En conclusion, les modifications structurales suite à un traitement thermique influent fortement sur la conductivité thermique de la phase solide. Ainsi, celle d'un échantillon traité à 1400°C est près de dix fois plus élevée que celle d'un échantillon cru.

#### IV.3.1.2. Évolution de la conductivité avec la température

La conductivité thermique d'un cristal bien ordonné décroît lorsque la température diminue, du fait des interactions phonon-phonon, alors que celle d'un verre croît légèrement (Chapitre 1). Des mesures, effectuées sur les échantillons de kaolin KGa-1B entre la température ambiante et 500°C, montrent que quel que soit le traitement thermique, les conductivités des squelettes solides sont constantes ou augmentent légèrement avec la température. En aucun cas le comportement d'un cristal bien ordonné n'a été constaté (Figure 4 - 13). Cela est d'autant plus étonnant que l'échantillon cru est bien cristallisé et que l'échantillon traité à 1400°C a en partie recristallisé.

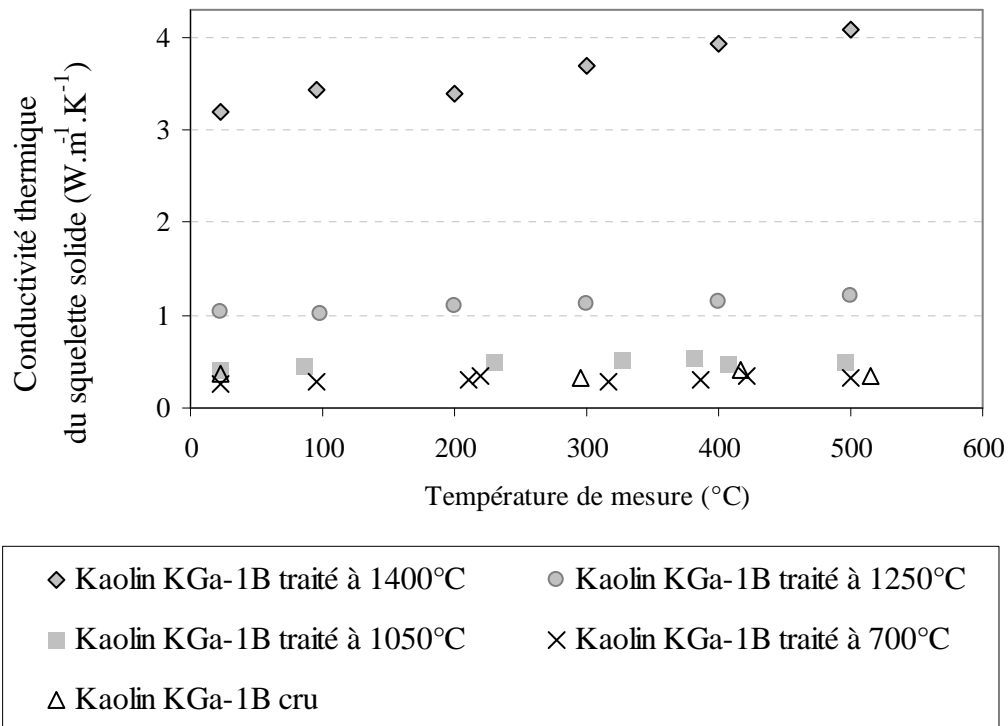


Figure 4 - 13 : Evolution entre 23°C et 500°C de la conductivité thermique des échantillons de kaolin KGa-1B cru ou traités thermiquement à 700, 1050, 1250 ou 1400°C

### IV.3.2. Discussion

Suite aux résultats présentés précédemment deux questions se posent :

- Pourquoi la conductivité thermique de la kaolinite crue est-elle si basse et ne varie-t-elle pas avec la température alors qu'il s'agit d'un matériau bien cristallisé ?
- Comment se fait-il que la conductivité thermique des échantillons, qui contiennent de la mullite et de la cristobalite, augmente avec la température ?

Pour y répondre, il est utile de s'appliquer à comprendre les spécificités des microstructures de nos matériaux crus et cuits, à savoir pour les matériaux crus, une structure en feuillet comportant de nombreux grains fins et, pour les matériaux cuits, le mélange d'une phase amorphe et de cristaux.

#### IV.3.2.1. Influence de la structure en feuillet

La conductivité thermique des squelettes solides de KGa-2 cru et traité à 700°C est légèrement supérieure, à celles du KGa-1B (Tableau 4 - 4). Or, d'après Sutheimer, le diamètre équivalent et l'épaisseur d'une plaquette de KGa-1B sont en moyenne supérieurs à ceux du KGa-2 (Tableau 4 - 5) [Sutheimer, 1999]. L'augmentation du nombre d'interfaces, entre les plaquettes, ne semble donc pas avoir d'impact sur la conductivité thermique.

Température de traitement (°C)	$\lambda_s$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	
	KGa-1B	KGa-2
25	0,37	0,40 ± 0,01
700	0,28	0,33 ± 0,02

Tableau 4 - 4 : Conductivités thermiques des squelettes solides des échantillons de KGa-1B, et KGa-2 crus et traités thermiquement à 700°C

	KGa-1B	KGa-2
Gamme de diamètre (nm)	109-3586	78-1811
Diamètre moyen (nm)	<b>785 (39)</b>	<b>447 (27)</b>
Gamme d'épaisseur (nm)	11-143	10-174
Épaisseur moyenne (nm)	<b>58 (2)</b>	<b>42 (2)</b>

Tableau 4 - 5 : Taille des plaquettes des kaolins KGa-1B et KGa-2 ; les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart type, mesures semi-quantitative réalisée avec un microscope à force atomique [Sutheimer, 1999]

Pour les oxydes, la résistance thermique associée aux joints de grains est de l'ordre de  $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ , et ne varie pas avec la température jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  (Chapitre 1) (Figure 4 - 14). Sur la figure 4 - 15 est tracé l'évolution de la conductivité thermique d'un polycristal, ayant des grains de 42 nm en fonction de celle du monocristal correspondant (D'après l'équation 1 - 14 du chapitre 1). Il est à noter que l'épaisseur moyenne des plaquettes de KGa-2 est de 42 nm. Cela correspond environ à 1,7 joint de grain par mètre. Dans ce cas de figure, la conductivité thermique d'un polycristal ( $\lambda^*$ ) est supérieure à  $0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  dès que la conductivité du monocristal ( $\lambda_m$ ) équivalent est supérieure à  $0,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Cependant il est probable que les résistances de contact à considérer sont plus grandes, car les plaquettes ne sont pas forcément toutes parfaitement empilées, notamment dans le cas du kaolin KGa-2 qui présente des plaquettes de formes irrégulières [Soro, 2003]. Si la résistance est de  $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ , une conductivité thermique  $\lambda^*$  de  $0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  peut correspondre à des valeurs de  $\lambda_m$  supérieures à  $20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Cependant, dans ce cas, la variation du nombre d'interface a un effet non négligeable lorsque la conductivité du monocristal augmente (Figure 4 - 16). L'absence de différence entre les conductivités thermiques des kaolins KGa-1B et KGa-2 semble par conséquent indiquer que la conductivité apparente d'une plaquette est déjà inférieure à  $0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

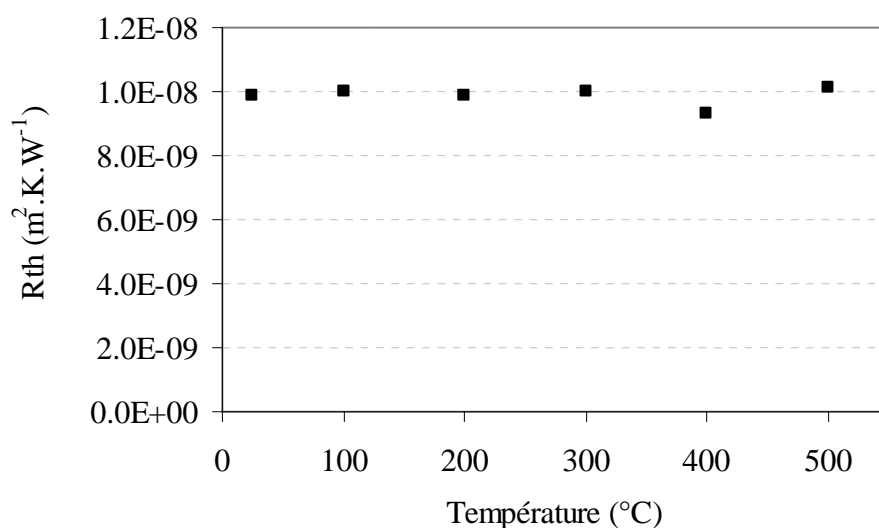


Figure 4 - 14 : Variation de la résistance thermique des joints de grains avec la température pour l'oxyde d'étain pur dense [Grandjean, 2002]

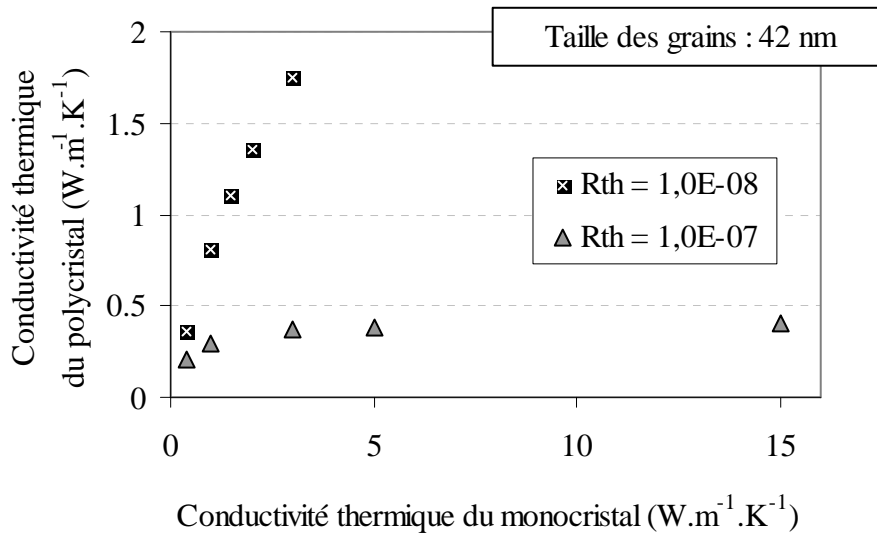


Figure 4 - 15 : Conductivité thermique d'un polycristal ayant des grains de 42 nm en fonction de celle du monocristal correspondant pour deux résistances de contact différentes

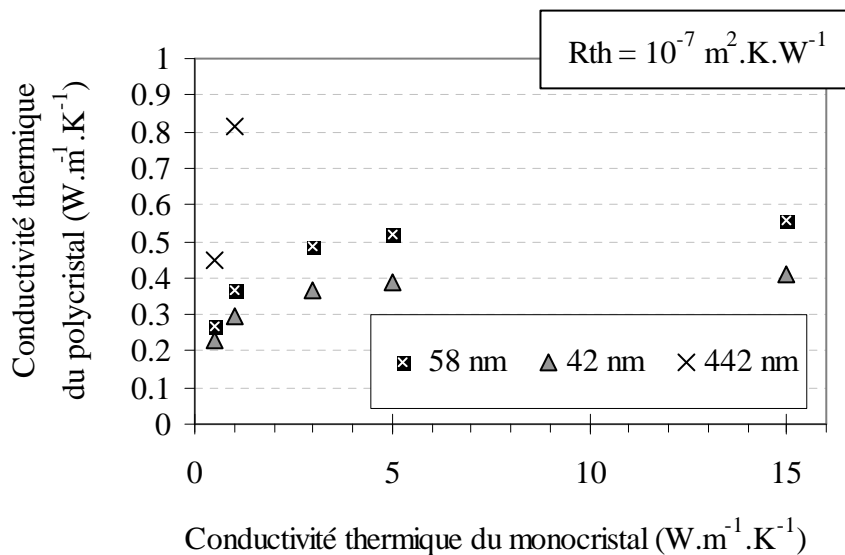


Figure 4 - 16 : Conductivité thermique d'un polycristal en fonction de celle du monocristal équivalent pour différentes tailles de grains (58 nm, 42 nm et 442 nm)

A l'échelle microscopique, les observations de la structure ne permettent pas de mettre en évidence une orientation préférentielle des particules de kaolinite (Figure 4 - 16). Mais une plaquette présente une structure anisotrope, les conductivités thermiques suivant la direction  $c$  et le plan  $(a, b)$  sont certainement différentes. Ainsi la conductivité thermique apparente de l'ensemble correspondrait à une valeur moyenne entre  $\lambda_c$  et  $\lambda_{ab}$ .

Suivant la direction  $c$ , le feuillet a une épaisseur de l'ordre de 0,7 nm et les liaisons inter feuillets sont faibles. Ces dernières contribuent probablement à atténuer la transmission

des vibrations entre les feuillets ou autrement dit à diminuer fortement le libre parcours moyen. Dans cette direction, il serait du même ordre de grandeur que celui d'un verre. En revanche, dans le plan (a, b), les atomes sont liés entre eux sur au moins 80 nm, et le libre parcours moyen serait plutôt limité par les interactions phonon-phonon. Cela implique que la conductivité thermique dans le plan (a, b) ( $\lambda_{ab}$ ) est plus grande que celle suivant la direction c ( $\lambda_c$ ).

Il est difficile de se prononcer sur des valeurs de conductivité thermique dans l'une ou l'autre de ces directions. Cependant, Cahill et al. ont rapporté des valeurs de conductivités thermiques, à 300K, de l'ordre de  $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  correspondant à cristaux fortement désordonnés. Cela serait le résultat d'une très forte diffusion des phonons du fait de distorsions locales du réseau [Cahill, 1992]. La propagation des ondes dans tels cristaux serait similaire à celle dans un verre ; le libre parcours moyen y est très faible. D'après les mesures effectuées sur nos kaolins et leur structure, il semblerait que la propagation des ondes puisse être comparable à celle décrite par Cahill et al., la diffusion des phonons s'effectuant au niveau des espaces interfoliaires. Cela expliquerait pourquoi la conductivité thermique de la kaolinite, même bien cristallisée, est constante avec la température.

En outre, une diminution de la conductivité thermique est observée après la déshydroxylation. La perte des groupements hydroxyles tendrait à affaiblir les liaisons entre les feuillets et donc à inhiber la transmission de vibrations selon l'axe c ; l'espace interfoliaire, et plus particulièrement la liaison entre les feuillets, contrôlerait la conductivité thermique de la kaolinite.

#### **IV.3.2.2. La recristallisation, influence de la phase amorphe**

Les premiers cristaux, qui apparaissent lors du frittage de la kaolinite, sont des aiguilles de mullite. D'après les photographies MEB, ces dernières sont entourées d'une phase vitreuse (Figure 4 - 17). Afin de comprendre quelle est l'influence de chacune de ces phases sur l'évolution de la conductivité thermique avec la température, le système a été modélisé sous la forme de deux parallélépipèdes de section carrée imbriqués (Figure 4 - 18). Un facteur de forme a été introduit, tel que :  $f = d/c$ . En se fondant sur la photographie MEB présentée, il a été fixé comme étant égal à 13. Pour chaque volume relatif de cristaux de mullite, les dimensions a et b ont été calculées à l'aide du logiciel scilab (cf. Annexe).

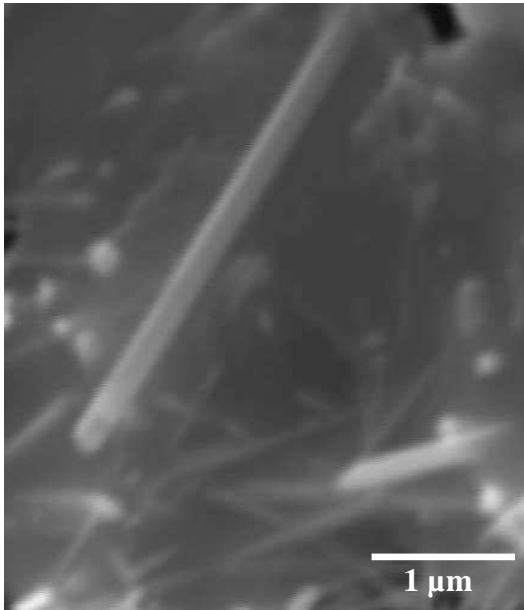


Figure 4 - 17 : Kaolin traité à 5°C min<sup>-1</sup> jusqu'à 1250°C

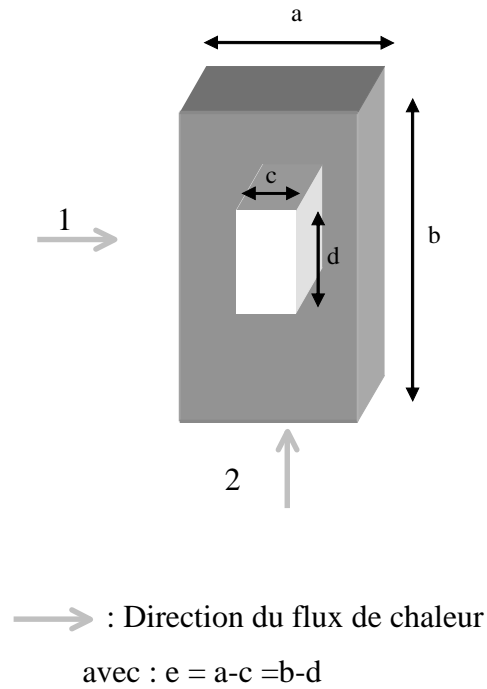


Figure 4 - 18 : Représentation schématique d'une aiguille de mullite entourée de phase amorphe

En supposant que le flux thermique est suivant la direction 1, la conductivité thermique du système s'obtient à l'aide des modèles série et parallèle. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{1}{a \cdot b} \left( (b \cdot e) \cdot \lambda_v + (a - e) \cdot \left[ \lambda_v \cdot e + (b - e) \cdot \frac{a \cdot \lambda_v \cdot \lambda_M}{e \cdot \lambda_M + c \cdot \lambda_v} \right] \right) \quad \text{Equation 4 - 3}$$

où  $\lambda_M$  est la conductivité thermique de la mullite,  $\lambda_v$  est la conductivité thermique d'un verre de silice, a, b, c, d et e sont définis sur la figure 4 - 18. Les valeurs des conductivités thermiques, entre 25°C et 500°C, de la mullite et d'un verre de silice sont issues de la littérature [Barea, 2005] [Tooley, 1984].

Les conductivités thermiques dans les directions 1 et 2 sont respectivement les bornes inférieures et supérieures de la conductivité thermique d'un ensemble composé de plusieurs aiguilles plus ou moins orientées. C'est pourquoi, l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température et du pourcentage volumique de mullite dans la direction 2 a, elle aussi, été calculée. Il est à noter que celle ci s'obtient en considérant le facteur de forme 1/f. Les calculs ont été faits en faisant varier, de 10 en 10, les pourcentages volumiques de cristaux de mullite entre 100 et 0 (Figures 4 - 19 et 4 - 20). Selon la direction considérée, il suffit de 20 ou 40% en volume de phase amorphe pour amortir la décroissance. La phase

amorphe qui entoure les cristaux contrôle donc l'évolution de la conductivité thermique avec la température.

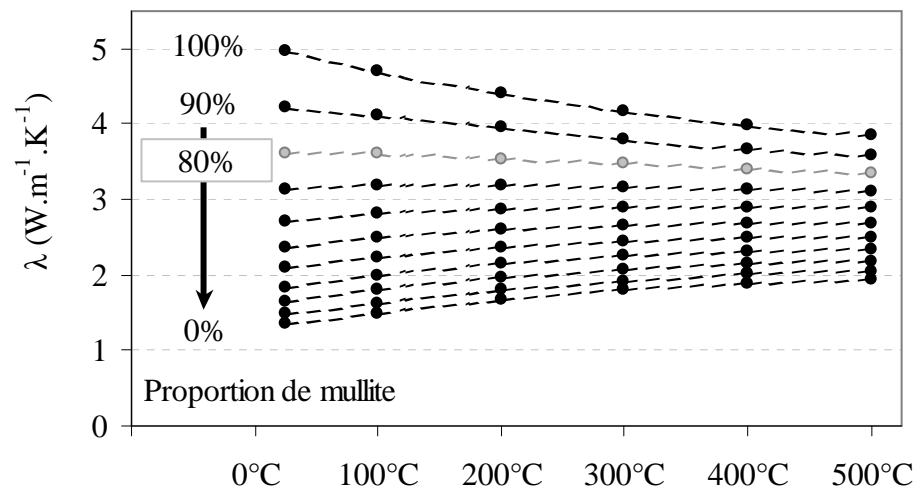


Figure 4 - 19 : Conductivité thermique résultante suivant la direction 1 en fonction de la proportion volumique de mullite

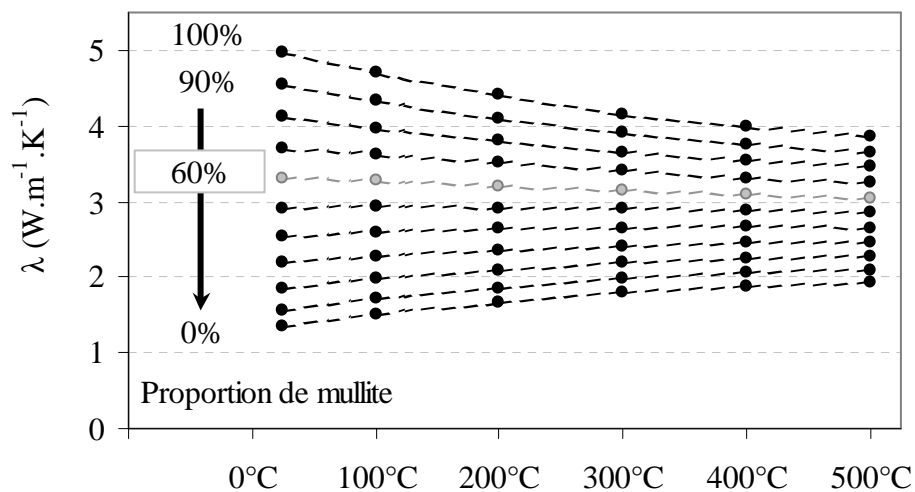


Figure 4 - 20 : Conductivité thermique résultante suivant la direction 2 en fonction de la proportion volumique de mullite

Les valeurs calculées à l'aide du modèle sont qualitatives, car elles ne prennent en compte ni l'influence de la cristobalite ni celle des interfaces (entre les cristaux et la phase amorphe). Ainsi, la conductivité du kaolin KGa-1B enrichi en fer et traité à 1400°C est de 3,7 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, c'est à dire de 0,5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> supérieure à celle du KGa-1B et du KGa-2 ayant subi le même traitement thermique (Tableau 4 - 6). Il a été montré que le fer permettait une croissance plus importante des cristaux de mullite [Soro, 2003]. Le grossissement des



cristaux, et par conséquent la diminution du nombre d'interfaces, serait à l'origine de cette différence.

Pour finir, il convient de rappeler que les températures de transformation sont propres à chaque matériau et qu'elles peuvent être fortement influencées par des impuretés ou la cristallinité (Chapitre 3). Ainsi, l'augmentation de conductivité thermique commence à des températures plus basses pour les échantillons fabriqués avec l'argile moins bien cristallisée ou enrichie en fer (Tableau 4 - 6).

Température de traitement (°C)	$\lambda_s$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )		
	KGa-1B	KGa-2	KGa-1B + fer
1250	1,1	2,04 ± 0,05	2,09 ± 0,06
1400	3,2	3,3 ± 0,09	3,71 ± 0,04

Tableau 4 - 6 : Conductivités thermiques des squelettes solides des échantillons de KGa-1B, KGa-1B enrichi en fer et KGa-2 crus et traités thermiquement à 1250 et 1400°C

#### IV.4. CONCLUSION

La capacité calorifique d'un kaolin de grande pureté, à température ambiante, est de 945 J. kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Cette valeur ne semble pas être influencée par les défauts structuraux. Les valeurs mesurées entre 40°C et 220°C sont en accord avec celles de la littérature. Au cours de la déshydroxylation, cette valeur diminue progressivement, probablement au fur et à mesure de la perte des groupements hydroxyles. Ensuite, la capacité calorifique du matériau issu d'un traitement thermique à plus haute température du kaolin (métakaolin ou mélange de cristaux et de phase amorphe) est donnée en faisant une loi des mélanges à partir des oxydes en présence.

La conductivité thermique du kaolin cru ou traité thermiquement varie peu entre 25°C et 500°C. Tant que la structure en feuillets est conservée, elle est basse (< 0,5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). En revanche, lorsque la température de traitement thermique est suffisante pour permettre la recristallisation, elle augmente fortement jusqu'à environ 3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

La question est maintenant de savoir si, pour des matériaux de type industriel, ces propriétés évoluent de la même manière.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [**Alexandre, 1999**] : J. Alexandre, F. Saboya, B. C. Marques, M. L. P. Ribeiro, C. Salles, M. G. da Silva, M. S. Sthel, L. T. Auler, H. Vargas, Photoacoustic thermal characterization of kaolinite clays, *The Analyst* 124 (1999), pp. 1209-1214
- [**Barea, 2005**] : R. Barea, M. I. Osendi, J. M.F. Ferreira, P. Miranzo, Thermal conductivity of highly porous mullite material. *Acta Materialia* 53 (2005), pp. 3313–3318
- [**Cahill, 1992**] : D. G. Cahill, S. K. Watson, R. O. Pohl, Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Physical Review B* 46 (10), pp. 6131-6139
- [**Grandjean, 2002**] : S. Grandjean, Réponse thermique à l'échelle locale dans les matériaux céramiques, effet des pores et des joints de grains, Thèse de l'université de Limoges, France (2002)
- [**Knacke, 1976**] : O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann, Thermal chemical properties of inorganic substances (2nd ed.). Springer-Verlag, Berlin (1976)
- [**Lebedev, 1997**] : B.V. Lebedev, L. Ya. Tsetkova, K. B. Zhogova, Thermodynamics of allotropic modifications of carbon: Synthetic diamond, graphite, fullerene C60 and carbine, *Thermochimica Acta* 299 (1997), pp. 127-131
- [**Robie, 1991**] : R. A. Robie, B. S. Hemingway, Heat capacities of kaolinite from 7 to 380 K and of DMSO-intercalated kaolinite from 20 to 310 K. The entropy of kaolinite  $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ , *Clays and clay minerals* 39 (4) (1991), pp. 362-368
- [**Skauge, 1983**] : A. Skauge, N. Fuller, L. G. Hepler, Specific heats of clay minerals: Sodium and calcium kaolinites, sodium and calcium montmorillonites, illites, and attapulgite, *Thermochimica Acta* 61 (1983), pp. 139-145
- [**Soro, 2003**] : N. S. Soro, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, thèse de l'université de Limoges (2003)
- [**Sutheimer, 1999**] : S. H. Sutheimer, P. A. Maurice, Q. Zhou, Dissolution of well and poorly crystallized kaolinites : Al speciation and effects of surface characteristics, *American Mineralogist* 84 (1999), pp. 620-628
- [**Tooley, 1984**] : Dr F. V. Tooley, *The handbook of glass manufacture* (3rd ed.) (2) Ashlee Publishing Company (1984)

# CHAPITRE V : ETUDE DE MATIERES PREMIERES INDUSTRIELLES

## V.1. INTRODUCTION

La connaissance de la capacité calorifique et de la conductivité thermique de matériaux industriels permet d'évaluer l'énergie nécessaire à une cuisson ou l'homogénéité en température au sein d'une pièce. De plus, la compréhension des principaux facteurs influençant l'évolution de la capacité calorifique et conductivité thermique peut servir à anticiper les propriétés thermophysiques des pièces finales.

Les matières premières utilisées pour la fabrication des terres cuites (tuiles, briques, poterie, porcelaine...) sont des mélanges de plusieurs matières premières plus ou moins pures. Les différences entre ces matériaux et les kaolins modèles sont nombreuses : les matériaux industriels contiennent des minéraux argileux de type 1 : 1 et 1 : 2, ainsi que des phases secondaires (quartz, feldspaths...) en grande quantité (>50%), alors que les kaolins modèles sont formés à plus de 95% de kaolinite, phyllosilicates de type 1 : 1.

Dans un premier temps, deux autres matières premières, pouvant être utilisées à l'échelle industrielle, ont été étudiées. Il s'agit du kaolin BIO, formé à 17% de muscovite, et la montmorillonite, composée aussi de feldspath, de calcite, d'illite et de quartz. Ensuite deux matériaux industriels ont été choisis : un mélange d'argiles typique de ceux utilisés pour la fabrication des tuiles (Argile T) et un mélange utilisé pour la fabrication de porcelaine (Mélange P) (Chapitre 3 § II).

Enfin, il semblait intéressant de compléter les mesures de propriétés thermiques par des mesures de module d'élasticité en fonction de la température. En effet, celles ci sont également sensibles aux transformations structurales et donnent des informations complémentaires sur l'endommagement au cours du refroidissement après un traitement thermique. Cet aspect sera abordé dans le cas du kaolin BIO en fin de chapitre.

## V.2. CAPACITE CALORIFIQUE

Les capacités calorifiques du kaolin BIO et celle de la montmorillonite, crues et déshydroxylées, ont été mesurées par calorimétrie entre 40°C et 215°C (Figures 5 - 1 et 5 - 2). L'application de la loi des mélanges en considérant les argiles déshydroxylées donne des valeurs quasi identiques pour le kaolin BIO et la montmorillonite : la différence est inférieure à 0,5% sur la gamme de température considérée. Les valeurs mesurées pour ces deux argiles, traitées à 700°C ou 650°C, sont en accord avec le calcul.

Les valeurs de capacité calorifiques obtenues pour le kaolin BIO cru sont légèrement inférieures à celles mesurées pour le kaolin KGa-1B. L'écart est compris entre 20 et 40 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> sur la gamme de température considérée. D'après les mesures effectuées sur le kaolin KGa-1B enrichi en fer, cette différence peut être considérée comme significative. Le kaolin BIO contient lui aussi du fer. Cependant le taux de fer (1,16%) est le même que celui du kaolin KGA-2, et, les mesures effectuées sur ce dernier n'ont montré aucune diminution de la capacité calorifique du système par rapport à celle du KGa-1B. La présence de fer ne peut donc pas expliquer la diminution observée. Le quartz a une capacité calorifique de 735 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 23°C et il y en a près de 4% dans le kaolin BIO. En considérant un système théorique composé de 96% de kaolinite et de 4% de quartz, la capacité calorifique calculée à partir de la loi des mélanges est inférieure à celle de la kaolinite, l'écart est d'environ 10 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> entre 23 et 200°C. Cela n'est pas suffisant pour expliquer les écarts observés. C'est pourquoi il semble que la diminution de la capacité calorifique soit majoritairement attribuable aux 17 % de muscovite présente dans le kaolin BIO. Elle aurait une capacité calorifique plus faible que celle de la kaolinite.

L'écart entre les valeurs mesurées pour la montmorillonite et le kaolin KGa-1B, est plus grand que dans le cas du kaolin BIO : environ 100 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. L'argile étudiée contient de la montmorillonite et de l'illite, qui comme la muscovite, sont des minéraux de type 1 : 2. Elle en contient cependant une proportion beaucoup plus importante que le kaolin BIO : plus de 60 % contre 17 % respectivement. En fait, les minéraux de type 2 : 1 sont moins riches en groupement OH que la kaolinite (Tableau 5 - 1). Les différences de capacité calorifique entre ces différentes argiles peuvent ainsi être imputées à la contribution des groupements hydroxyles.

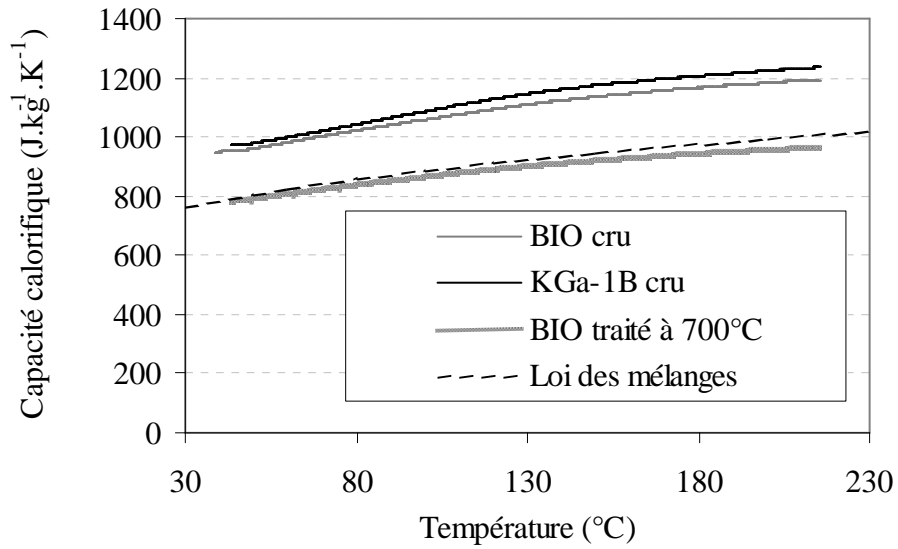


Figure 5 - 1 : Capacités calorifiques mesurées sur les kaolins BIO et KGa-1B crus et le kaolin BIO traité à 700°C entre 40°C et 215°C

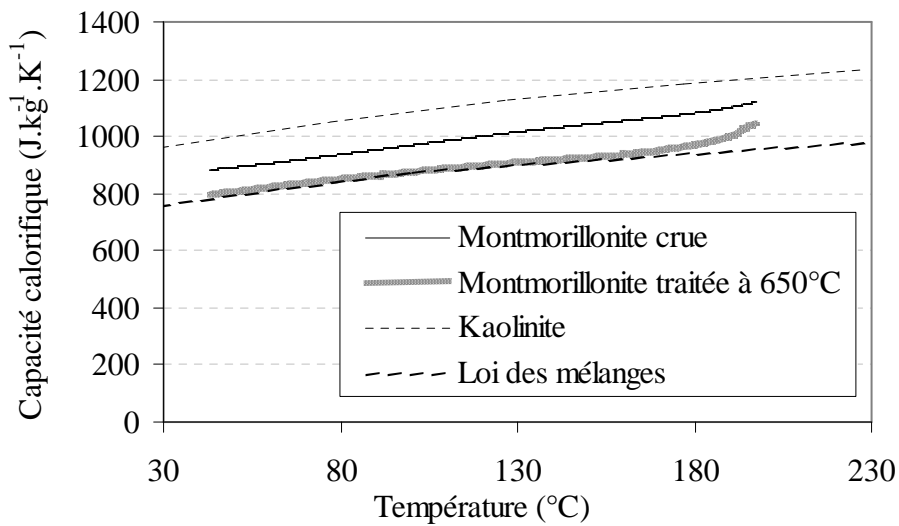


Figure 5 - 2 : Capacités calorifiques mesurées sur la montmorillonite crue entre 40°C et 215°C

	Formule générale
Montmorillonite	$\text{Si}_4(\text{Al}_{2-x}\text{R}^{2+}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x \text{nH}_2\text{O}$
Muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})$
Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Tableau 5 - 1 : Formules générales de la montmorillonite, de la muscovite et de la kaolinite

## V.3. CONDUCTIVITE THERMIQUE

### V.3.1. Influence de l'état d'hydratation des argiles

Il a été constaté que la diffusivité thermique d'un même échantillon cru peut varier selon les conditions atmosphériques (humidité de l'air) avant la mesure. Ce phénomène, plutôt anecdotique dans le cas des kaolins, peut devenir significatif lorsque le matériau contient de la montmorillonite. Afin d'illustrer ce phénomène des échantillons de montmorillonite ont été mis, dans un premier temps, dans une l'étuve à 100°C pendant au moins 24 heures. Ils ont ensuite été placés dans une étuve à 40°C, également pendant au moins 24 heures, dans une boîte fermée, contenant aussi des petits récipients remplis d'eau. Par la suite, ces derniers seront nommés « échantillons humides » par opposition aux « échantillons secs » qui ont été séchés à 100°C.

Les masses et les dimensions de chacun des échantillons secs et humides ont été mesurées (Tableau 5 - 2). Il apparaît qu'il y a à la fois une augmentation de la masse (14 - 17 %) et du volume des échantillons (10 - 18 %) après le passage dans l'étuve à 40°C. Il s'agit du phénomène de gonflement typique des argiles de type montmorillonitique. Lors de l'hydratation d'une argile, l'eau est adsorbée sur les sites hydrophiles de l'argile (groupes OH de surface, cations compensateurs, cations de bords de feuillets), mais il y a aussi de la condensation capillaire (au point de contact entre les particules ou dans les pores) [Prost, 1990]. De plus, « le mécanisme du gonflement (macroscopique) ne fait intervenir que pour une part très limitée, les changements directs des distances interfoliaires » [Tessier, 1990].

Les échantillons, lorsqu'ils sont humides, ont des diffusivités thermiques plus faibles que lorsqu'ils sont secs (Tableau 5 - 3). Cela est attribuable à l'eau qui a une faible diffusivité ( $1,48E-07 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  [Holman, 1986]). La capacité calorifique de l'eau ( $4179 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [Holman, 1986]) est plus de quatre fois plus élevée que celle de la montmorillonite « sèche » ( $862 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Pour le calcul de la conductivité thermique des échantillons humides, la contribution de l'eau à la capacité calorifique globale a été prise en compte en appliquant la loi des mélanges. Les échantillons lorsqu'ils sont humides ont en moyenne une conductivité thermique entre 15 et 30 % supérieures à celle des échantillons secs.

La quantification de l'impact de l'eau sur la conductivité thermique du squelette solide est difficile. En effet, étant donné que l'argile « gonfle », la masse volumique du squelette solide mesurée sur la poudre sèche ne correspond pas à celle des échantillons humides. Il n'est donc pas possible d'accéder au taux de porosité des échantillons humides, ainsi qu'à la

proportion de pores remplis d'eau. Quoiqu'il en soit, ces expériences ont permis de mettre en évidence que la conductivité thermique des échantillons crûs, notamment dans le cas de la montmorillonite, est très sensible à l'humidité atmosphérique. Par la suite, la conductivité des échantillons crus a été mesurée sur des échantillons « secs ».

Echantillon	Prise de masse (%)	Augmentation du volume (%)
1	14	10
2	17	18
3	17	15

Tableau 5 - 2 : Augmentation de la masse et du volume des échantillons séchés après un passage à l'étuve humide pendant 24 heures

	Échantillons secs		Échantillons humides	
	Diffusivité ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Conductivité ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Diffusivité ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Conductivité ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1	3,27E-07	0,50	2,99E-07	0,70
2	3,23E-07	0,49	2,58E-07	0,61
3	3,25E-07	0,49	2,42E-07	0,58

Tableau 5 - 3 : Diffusivité et conductivité thermiques mesurées sur les échantillons secs et humides

### V.3.2. Conductivité thermique de l'ensemble des échantillons crus

Les kaolins KGa-1B et BIO ont la même conductivité thermique ( $0,37 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), celle de la montmorillonite sèche est deux fois plus grande que celle des kaolins ( $0,77 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Enfin, celle du mélange P et de l'argile T est de l'ordre de  $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (Tableau 5 - 4). Il est à noter que, pour les calculs de conductivité thermique à partir des diffusivités mesurées, pour le mélange P, le calcul prend en compte le fait qu'il contienne environ 50% de kaolinite. Dans le cas de l'argile T crue, un mélange contenant 30 % d'argile a été considéré.

Matériau	$\lambda_s$ ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
KGa-1B	0,37
BIO	0,37
Montmorillonite	0,77
Mélange P	1,2
Argile T	1,0

Tableau 5 - 4 : Conductivités thermiques des squelettes solides des échantillons crus de kaolin KGa-1B, BIO, de la montmorillonite, du mélange P et de l'argile T

Les kaolins (KGa-1B et BIO) et le quartz ont des masses volumiques proches, à savoir  $2650 \text{ kg.m}^{-3}$ . C'est pourquoi, par la suite, les pourcentages volumiques et massiques de chacune des phases sont confondus. Contrairement au kaolin KGa-1B, le kaolin BIO cru contient environ 4 % de quartz, qui, selon les références, a une conductivité thermique comprise entre 6 et  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [Clauser, 1995]. D'après le modèle de Landauer, la conductivité thermique d'un mélange de 96% de kaolinite et de 4% de quartz, ayant une conductivité thermique de  $0,37 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ou  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  respectivement, est de  $0,42 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Figure 5 - 3). Le pourcentage de quartz,  $< 4\%$ , n'est donc pas suffisant pour avoir une influence significative sur la conductivité thermique.

En revanche, la muscovite se retrouve à près de 20% dans le kaolin BIO. D'après la littérature, sa conductivité thermique est comprise entre 3,9 et  $0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  selon la direction cristallographique considérée [Clauser, 1995]. Cependant, étant donné le pourcentage de muscovite dans nos échantillons, une valeur moyenne supérieure à  $0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  signifierait que la conductivité thermique d'un mélange de 80% de kaolinite et 20% de muscovite serait supérieure à  $0,45 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cela est en contradiction avec nos valeurs expérimentales obtenues sur le kaolin BIO (Figure 5 - 4). Il vient que la conductivité thermique de la muscovite est inférieure à  $0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

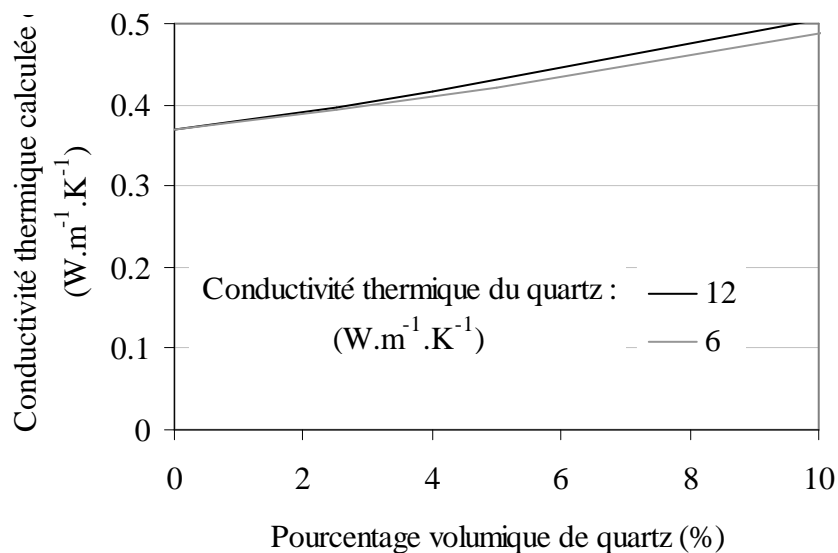


Figure 5 - 3 : Conductivité thermique calculée avec le modèle de Landauer pour un mélange de kaolinite en fonction du pourcentage de quartz



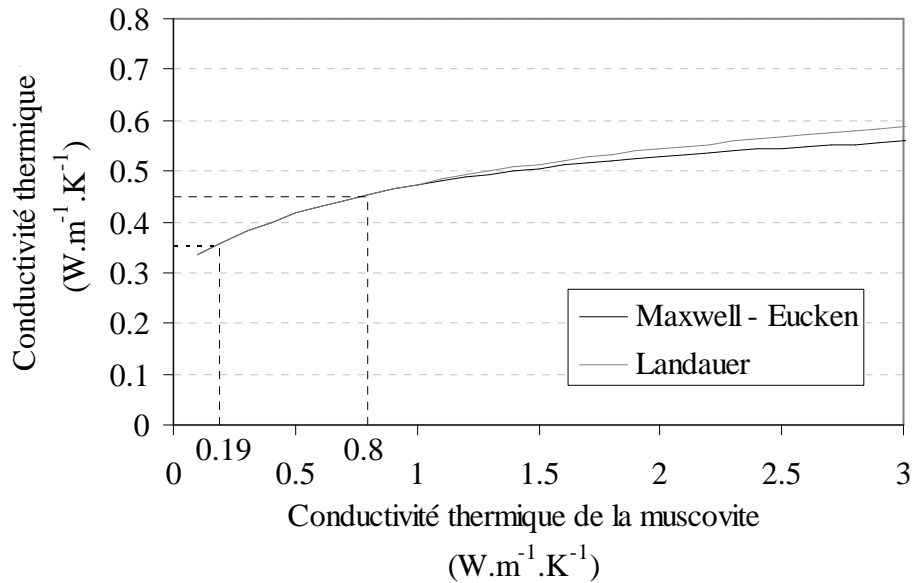


Figure 5 - 4 : Conductivité thermique calculée avec le modèle de Landauer pour un mélange de 83% de kaolinite et 17 % de muscovite en fonction de la conductivité thermique de la muscovite

Les autres matériaux étudiés sont des mélanges de nombreux minéraux (illite, montmorillonite, quartz, feldspaths...). Les valeurs de conductivités thermiques de la montmorillonite, du mélange P et de l'argile T, comprises entre 0,8 et 1,2  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , sont deux à trois fois plus élevées que celles des kaolins étudiés. Il est difficile a priori de savoir si cette différence est due aux phyllosilicates de type 2 : 1 ou aux phases secondaires, d'autant plus que les proportions de chacune des phases ne sont pas connues avec précision. Cependant le quartz est présent dans ces matériaux à hauteur de 20-30%. Or l'ajout de cette proportion de quartz à une matrice ayant une conductivité thermique de 0,4  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  suffit pour obtenir une conductivité thermique de l'ordre de 1  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Figure 5 - 5).

En outre, l'illite est « un mica fin dont les espaces interfoliaires ne sont pas saturés par les ions potassium » (Chapitre 1). Les liaisons entre les feuillets sont ainsi probablement plus faibles que dans le cas de la muscovite et les grains plus fins. La conductivité de ce minéral devrait donc être inférieure à celle de la muscovite. Les liaisons entre les feuillets sont aussi affaiblies dans le cas de la montmorillonite, mais des éléments peuvent être captés dans les espaces interfoliaires (ions, eau). Toutefois, il est probable que ces éléments n'affectent pas de façon significative la conductivité thermique du squelette solide.

En conclusion, la conductivité thermique de la montmorillonite et de l'illite sont probablement inférieures à 0,8  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , voire du même ordre de grandeur que celle de la kaolinite.

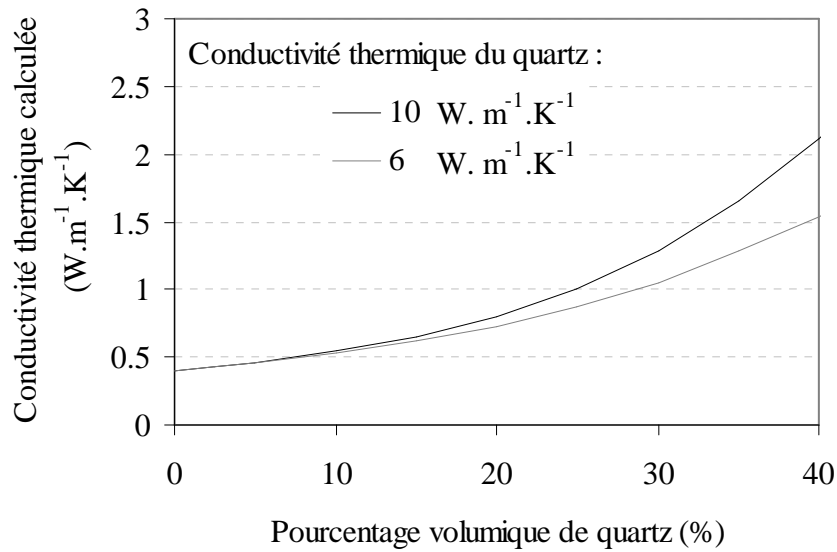


Figure 5 - 5 : Conductivité thermique calculée avec le modèle de Landauer pour un mélange de kaolinite et de quartz avec deux hypothèses sur sa conductivité thermique (10 ou 6 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

### V.3.3. Conductivité thermique des échantillons traités thermiquement

L'évolution, en fonction des températures de traitement thermique, des conductivités thermiques des squelettes solides du kaolin BIO et de la montmorillonite d'une part, et celles de l'argile T et du mélange P d'autre part, sont représentées sur les figures 5 - 6 et 5 - 7. L'évolution est similaire à celle observée pour le kaolin KGa-1B : la conductivité thermique évolue peu dans un premier temps, puis augmente avec la température de traitement thermique. Toutefois, la température où a lieu l'augmentation de conductivité thermique et les valeurs de conductivité thermique atteintes après un traitement thermique à 1400°C diffèrent d'un matériau à l'autre.

Tandis que, pour le kaolin KGa-1B, l'augmentation de la conductivité thermique a lieu pour des températures de traitement thermique comprises entre 1250°C et 1400°C, pour les autres matériaux, elle s'effectue entre 1050°C et 1250°C. D'après les courbes ATD (Chapitre 3), pour une vitesse de montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup>, la réorganisation structurale se produit au sein de ces matériaux à une température, qui est environ de 10°C inférieure à celle correspondant au kaolin KGa-1B. Il s'ensuit que la cristallisation de la mullite secondaire commence à plus basse température.

Après un traitement thermique à 1400°C, la conductivité thermique du squelette solide est de 3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, alors qu'elle n'est que de 2,2 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le kaolin BIO et inférieure à 2 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour l'argile T et le mélange P. Pourtant, après ce traitement thermique, ils sont tous formés d'un mélange de cristaux (mullite, cristobalite, quartz...) et de phase amorphe.

Mais, lors de la cuisson, des minéraux type illite ou montmorillonite et les feldspaths, permettent la formation d'une plus grande quantité de phase de faible viscosité et à plus basse température que dans le cas de la kaolinite (Chapitre 1). Finalement, après refroidissement, la proportion de phase vitreuse dans ces matériaux est certainement plus grande que dans la kaolinite. Enfin, comme c'est le cas pour la kaolinite, la conductivité thermique du squelette solide de ces matériaux, contrôlée par la phase vitreuse, augmente légèrement en fonction de la température (Figure 5 - 8).

Il est à noter que la montmorillonite est un cas un peu à part. En effet, le matériau fond au-delà de 1250°C et il ne recristallise pas. C'est pourquoi l'augmentation de la conductivité thermique est très limitée.

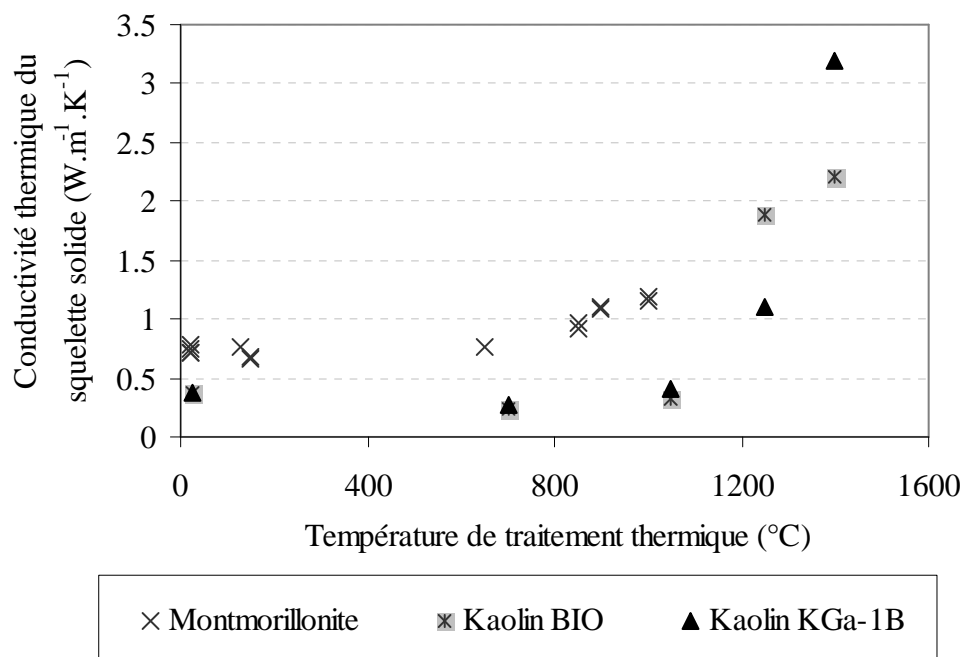


Figure 5 - 6 : Evolution de la conductivité thermique des squelettes solides des échantillons de montmorillonite et de kaolins (KGa-1B, BIO) en fonction de la température de traitement thermique

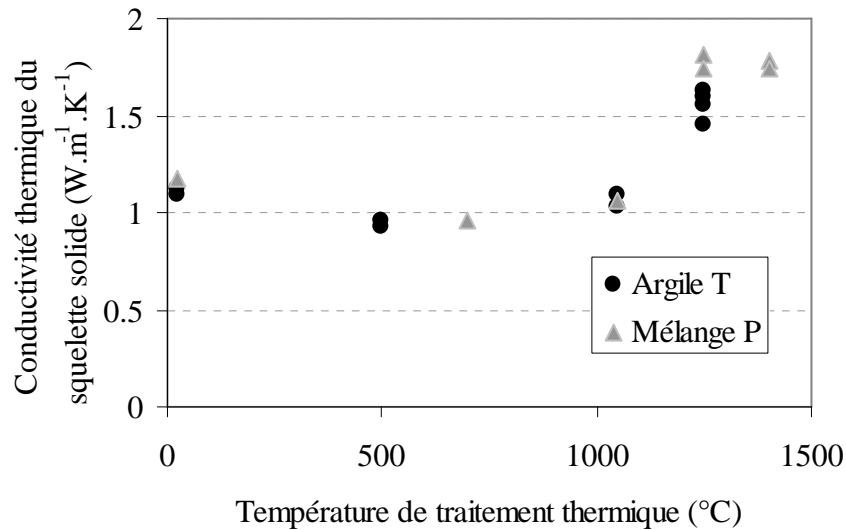


Figure 5 - 7 : Evolution de la conductivité thermique des squelettes solides des échantillons d'argile T et du mélange P en fonction de la température de traitement thermique

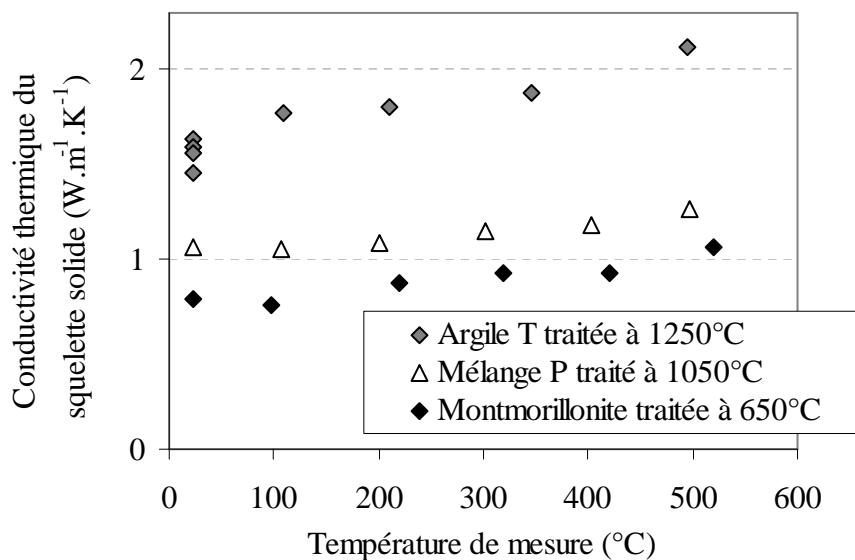


Figure 5 - 8 : Quelques exemples d'évolution de la conductivité thermique du squelette solide de l'argile T, du mélange P et de la montmorillonite, traités thermiquement, en fonction de la température de mesure

Une proportion moindre de cristaux dans la phase vitreuse dans ces matériaux par rapport à celle du kaolin KGa-1B semble être à l'origine des différences de conductivité thermique constatées. Cependant, un endommagement de la structure lors du refroidissement peut aussi avoir les mêmes effets. Si tel est le cas, cela doit provoquer une chute importante des propriétés élastiques moyennes. C'est une des raisons pour laquelle il a été envisagé un suivi de l'évolution du module d'Young par échographie ultrasonore à haute température. Un premier résultat est rapporté ici pour le kaolin BIO.

## V.4. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS ELASTIQUES

La mesure du module d'Young au cours d'un traitement thermique permet de suivre l'évolution microstructurale et certaines transformations au sein d'un matériau. En outre, d'un point de vue industriel, lorsqu'elle est couplée à des mesures de coefficient de dilatation et de conductivité thermique, cela permet d'avoir des indications sur sa résistance aux chocs thermiques.

### V.4.1. Définition du module d'Young

L'élasticité d'un matériau se caractérise par la proportionnalité entre les contraintes appliquées et les déformations induites. Ces dernières sont fortement dépendantes de la nature des liaisons interatomiques. Dans le cas d'un solide élastique linéaire, la relation de proportionnalité permet de définir, d'un point de vue macroscopique, les modules d'élasticité. Ainsi, en traction pure, le module d'Young (E) est défini par la relation suivante :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Équation 5 - 1}$$

Où  $\sigma$  est la contrainte de traction imposée au matériau et  $\varepsilon$  la déformation associée.

### V.4.2. Détermination du module d'Young par échographie ultrasonore

La méthode repose sur la mesure de la vitesse de propagation d'ondes ultrasonores dans un matériau. Un transducteur pour ultrason émet des ondes longitudinales dans l'échantillon à tester. Elles se propagent alors jusqu'à la face arrière de l'échantillon, sont réfléchies, et sont ensuite réceptionnées sous forme d'échos.

Le mode de propagation dit en « barre longue » concerne le cas de barreaux dont les dimensions caractéristiques de la section (d) sont faibles par rapport à la longueur d'onde ultrasonore utilisée ( $\lambda_u$ ). De manière générale, la relation suivante doit être vérifiée :  $\frac{d}{\lambda_u} \leq 0,2$ .

Le module d'Young (E) est alors lié à la vitesse de propagation des ondes longitudinales ( $V_L$ ) et à la masse volumique ( $\rho$ ) par la relation 5 - 2.

$$V_L = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad \text{Équation 5 - 2}$$

Il est à noter que la vitesse de propagation de l'onde est calculée à partir de la distance parcourue ( $l$ ) par l'onde et le temps entre deux échos ( $\tau$ ) :

$$V_L = \frac{2.l}{\tau'} \quad \text{Équation 5 - 3}$$

Le principe du montage de mesure à haute température est représenté sur la figure 5 - 9. Une tige d'alumine est liée d'un côté au transducteur et de l'autre, elle est couplée à l'échantillon par un ciment réfractaire. L'onde émise est longitudinale et la fréquence utilisée dans le cadre de ce travail est de 80 kHz.

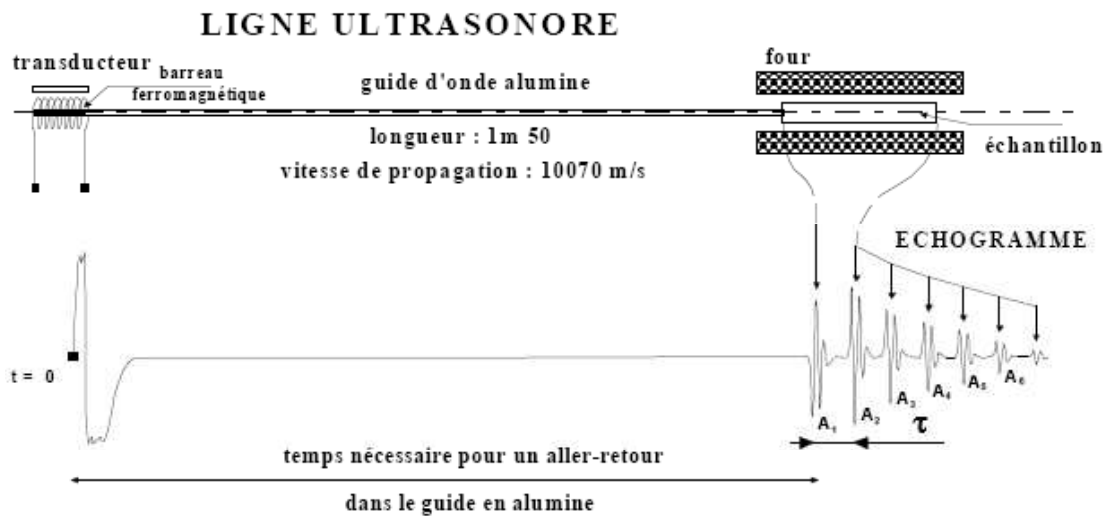


Figure 5 - 9 : Schéma de principe du montage utilisé pour l'échographie ultrasonore haute température [Huger, 1992]

Dans le cas d'un matériau dont la masse volumique ( $\rho$ ) et la longueur ( $l$ ) évoluent au cours du traitement thermique, il est nécessaire de faire une analyse dilatométrique. En outre, les variations dimensionnelles donnent des informations supplémentaires sur le frittage. Il est à noter qu'il n'y a pas de variation de la masse des échantillons de kaolin BIO entre 1050 et 1400°C.

Le module d'Young est ensuite calculé d'après l'équation suivante :

$$E(T) = \rho(T).V_L(T)^2 = \frac{4.\rho(T).l(T)^2}{\tau'(T)^2} \quad \text{Équation 5 - 4}$$

### V.4.3. Évolutions des propriétés élastiques du kaolin BIO

L'étude a été réalisée pour des produits de kaolin BIO. Deux carreaux ( $50 \times 50 \times 120 \text{ mm}^3$ ) ont été pressés sous 50 MPa, puis préfrittés, une heure, à  $1050^\circ\text{C}$  (rampe de montée en température :  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Les mesures de module d'Young ont été effectuées sur des barreaux parallélépipédiques de  $3,8 \times 4,8 \times 120 \text{ mm}^3$  découpés dans ces carreaux. Les échantillons ainsi obtenus ont été couplés à un guide d'onde de 5 mm de diamètre. L'échantillon utilisé pour les mesures dilatométriques, quant à lui, fait 14 mm de long.

Les mesures de module d'Young et de dilatation ont été effectuées au cours de trois cycles sur un même échantillon, suivant une rampe de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , jusqu'à  $1250^\circ\text{C}$  (palier une heure), puis à  $1400^\circ\text{C}$  (palier une heure) et de nouveau à  $1400^\circ\text{C}$  (sans palier), chaque palier étant suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante (Figure 5 - 10).

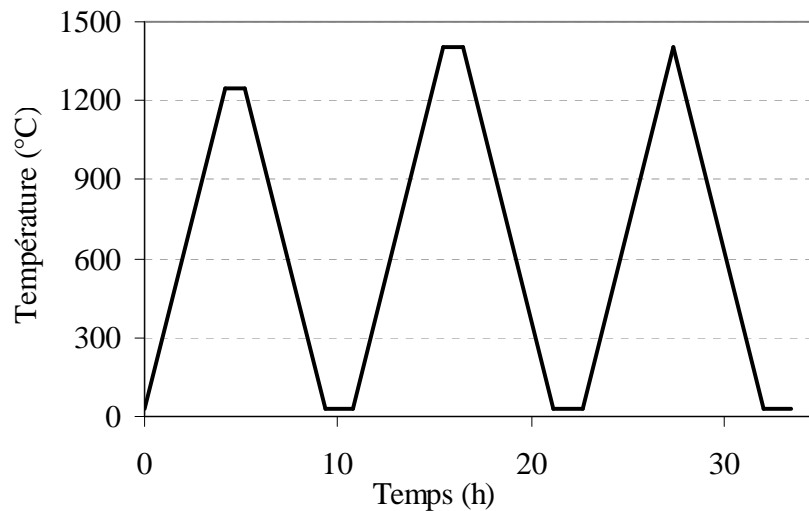


Figure 5 - 10 : Cycle de frittage lors de la mesure du module d'Young en température du kaolin BIO

Entre  $30$  et  $1080^\circ\text{C}$ , la dilatation du matériau est linéaire et sensiblement identique pour tous les traitements thermiques considérés ( $\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ). Un retrait apparaît entre  $1110^\circ\text{C}$  et  $1250^\circ\text{C}$  ( $\sim 9\%$ ). Il est attribué à la densification du matériau. Il est ensuite inférieur à  $1\%$  lors de la cuisson entre  $1250$  et  $1400^\circ\text{C}$ , et est nul lors du dernier cycle à  $1400^\circ\text{C}$  (Figure 5 - 11).

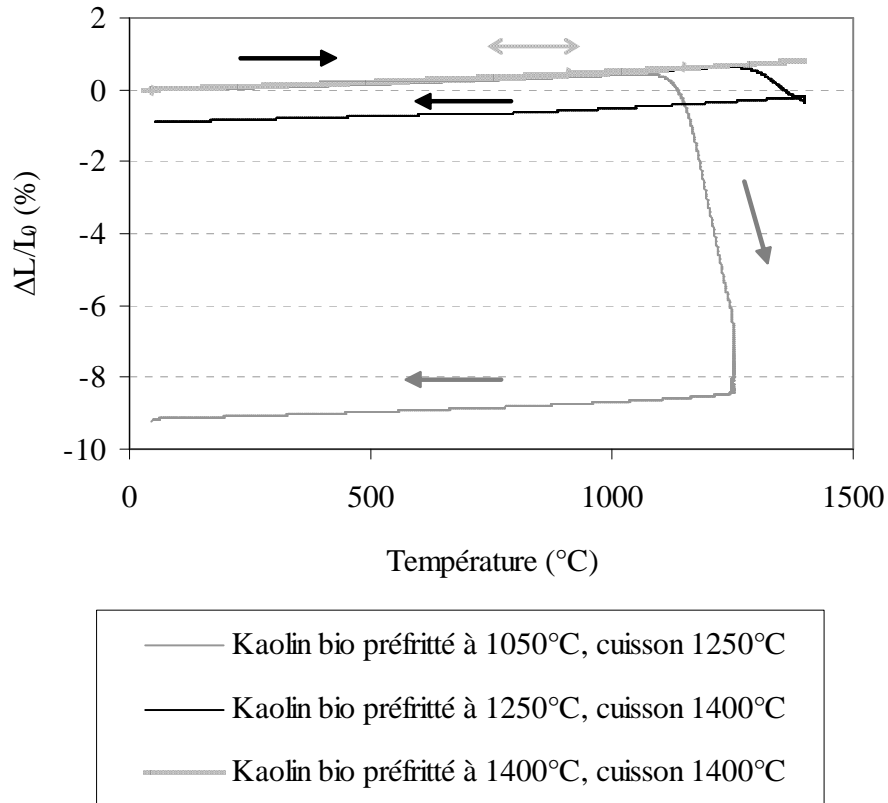


Figure 5 - 11 : Courbes dilatométriques obtenues sur un échantillon de kaolin BIO préfritté à 1050, 1250 ou 1400°C

Au cours de ces mêmes traitements thermiques, une forte augmentation du module d'Young a aussi été observée (Figure 5 - 12) : Il est multiplié par 10, passant de 8 GPa à 80 GPa. Dans cette gamme de température, non seulement le taux de porosité diminue, passant de 37% à 15%, mais aussi la mullite, dont le module d'Young est de l'ordre de 220 GPa, cristallise. Ce dernier phénomène peut donc contribuer aussi à l'augmentation constatée.

Roberts et Garboczi, en se fondant sur une analyse par éléments finis, ont défini deux relations encadrant les évolutions du module d'Young de nombreux oxydes en fonction du taux de porosité [Roberts, 2000] :

$$E = E_s \left( 1 - \frac{v_p}{0,652} \right)^{2,23} \quad \text{Équation 5 - 5}$$

$$E = E_s \left( 1 - \frac{v_p}{0,818} \right)^{1,65} \quad \text{Équation 5 - 6}$$

Où  $E_s$  est le module d'Young de la phase solide,  $E$  le module d'Young moyen du matériau poreux,  $v_p$  la fraction volumique des pores.



Les résultats obtenus à partir de ces relations sont données dans le tableau 5 - 5. Le module d'Young de la phase solide des échantillons traités à 1050°C est inférieur ou égal à 51 GPa, alors qu'après un traitement thermique à 1250°C, il est supérieur à 112 GPa. Ainsi, comme c'est le cas pour la conductivité thermique, la cristallisation de la mullite, contribue fortement à l'augmentation des propriétés du matériau.

Lors du deuxième cycle, le module varie peu jusqu'à environ 1300°C. A partir de cette température, la diminution de module s'accroît, ce qui est attribuable à un comportement visqueux. Ceci est probablement une conséquence de diminution de viscosité de la phase vitreuse au sein du matériau. Enfin, lors du refroidissement après le dernier cycle de cuisson, les valeurs du module restent sensiblement constantes sur toute la gamme de température. Cela correspond au comportement d'un oxyde fritté à grains fins qui ne présente pas d'endommagement. Ce dernier ne peut donc pas être à l'origine de la différence de conductivité thermique entre les kaolins KGa-1B et BIO observée après un traitement thermique à 1400°C.

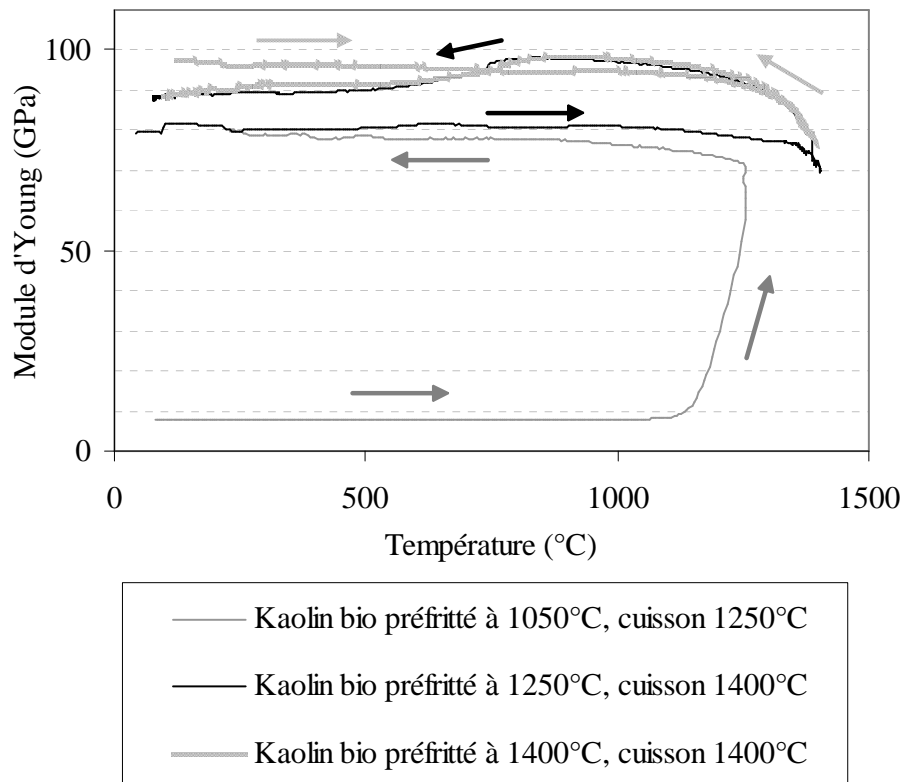


Figure 5 - 12 : Évolutions de module d'Young au cours du frittage mesurées sur un échantillon de kaolin BIO préfritté à 1050, 1250 ou 1400°C

Température de traitement thermique (°C)	Module d'Young mesuré (GPa)	Module d'Young de la phase solide (GPa)	
		Borne inférieure	Borne supérieure
1050	8	21	51
1250	80	112	143
1400	95	126	156

Tableau 5 - 5 : Modules d'Young mesurés à température ambiante et valeurs encadrant ceux de la phase solide des échantillons préfrittés à 1050, 1250 et 1400°C

## V.5. CONCLUSION

La capacité calorifique des phyllosilicates crus de type 2 : 1 est plus basses que celles de la kaolinite. A température ambiante, elle est estimée à  $862 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la montmorillonite et est de  $945 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la kaolinite. Ceci est dû au fait que la kaolinite est plus riche en groupement hydroxyle que la montmorillonite.

L'évolution de la conductivité thermique en fonction du traitement thermique des matières premières industrielles est similaire à celle de la kaolinite. Néanmoins l'augmentation de la conductivité thermique se fait à plus basse température et est moindre dans le cas des mélanges d'argiles que pour les kaolins de grande pureté.

Enfin, les mesures de module ont permis de confirmer le rôle de la cristallisation de la mullite à haute température sur l'augmentation des propriétés thermomécaniques.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**[Clauser, 1995]** : C. Clauser, E. Huenges, Thermal conductivity of rocks and minerals, T. J. Ahrens, Rock Physics and Phase Relations: a Handbook of Physical Constants. Washington, DC: American Geophysical Union (1995), pp. 105-126

**[Holman, 1986]** : J. P. Holman, Heat Transfer, International student edition (1986)

**[Huger, 1992]** : M. Huger, Oxydation et endommagement d'origine thermique, évalués par techniques ultrasonores à haute température, de composites SIC/C/SIC non protégés, Thèse de l'université de Limoges (1992)

**[Prost, 1990]** : R. Prost, Relation eau-argile : Structure et gonflement des matériaux argileux, Matériaux argileux, ouvrage collectif sous la direction de A. Decarreau, Partie 3, Chapitre 2 (1990)

**[Roberts, 2000]** : A. P. Roberts, E. J. Garboczi, Elastic properties of model porous ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 83 (12), pp 3041-48 (2000)

**[Tessier, 1990]** : D. Tessier, Organisation des matériaux argileux en relation avec leur comportement hydrique, Matériaux argileux, ouvrage collectif sous la direction de A. Decarreau, Partie 3, Chapitre 3 (1990)

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de la thèse était l'évaluation des caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile, ainsi que leurs évolutions en fonction de traitement thermique pouvant aller jusqu'à 1400°C.

La démarche employée pour ce travail a consisté à étudier des matériaux modèles (kaolins KGa-1B et KGa-2), puis des matières premières utilisées dans l'industrie, ainsi que des mélanges industriels plus complexes. Les six matériaux présentés contiennent une proportion plus ou moins importante de phyllosilicates de type 1 : 1 (kaolinite) et/ou 1 : 2 (montmorillonite, illite, muscovite), ainsi que des phases secondaires (quartz, feldspath...) et des impuretés (fer) (cf. tableau ci-dessous).

	Matériau	Principales phases	Remarque
Matériaux modèles	KGa-1B	Kaolinite (> 95%)	Bien cristallisé
	KGa-2	Kaolinite (> 95%)	Nombreux Défauts
Matières premières industrielles	BIO	Kaolinite (~ 80%), Muscovite (~ 17%), Quartz (< 4%)	/
	Montmorillonite	Montmorillonite (< 65%), Quartz (~ 30%), Illite	Fort pourcentage de quartz mais aussi de fer (~7%)
Mélanges industriels	Mélange P	Kaolinite, quartz, feldspaths	Mélange type pour la fabrication de porcelaine
	Argile T	Kaolinite, illite, quartz, feldspaths	Mélange type pour la fabrication de tuiles

Lors d'un traitement thermique, les phyllosilicates perdent leur structure en feuillet, et, lorsque les températures sont suffisamment hautes (> 1000°C), après refroidissement, ils sont constitués d'un mélange d'une phase vitreuse et de cristaux, typiquement la mullite et la cristobalite. Les températures de transformation et la proportion de phase vitreuse formée dépendent des impuretés (notamment le fer), les phases secondaires (feldspaths), ainsi que de la proportion de phyllosilicates de type 1 : 2. En outre, le traitement thermique conduit à une diminution importante de la porosité, passant de 30 / 40% pour les échantillons crus à moins de 10% après un traitement thermique à 1400°C.

La capacité calorifique est une donnée primordiale à l'évaluation des quantités d'énergie intervenant dans des processus de refroidissement ou d'échauffement. Pour son évaluation à température ambiante (20-23°C), une méthode originale, utilisant l'appareillage

flash-laser, a été développée. L'avantage de cette expérience est un temps de mesure très court, alors que les mesures calorimétriques peuvent prendre plusieurs jours. Elle consiste à comparer l'échauffement de la face arrière de deux systèmes bicouches. Chacun des systèmes est formé par le même échantillon dont la capacité calorifique est inconnue et d'un témoin. Ainsi, dans les deux situations, la même quantité d'énergie du faisceau laser incident est absorbée. Les systèmes bicouches se différencient par l'épaisseur du témoin utilisé. Des expériences ont été faites sur des matériaux de capacité calorifique connues (alumine et oxyde d'hafnium) et ont permis de valider le principe de la mesure. Toutefois, une étude des paramètres influençant l'échauffement du système bicouche, comme par exemple la résistance thermique de contact entre le témoin et l'échantillon, et l'adaptation des témoins à des échantillons ayant des capacités calorifiques supérieures à  $600 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  permettrait d'augmenter la précision de la mesure. Une telle précision, c'est à dire une erreur inférieure à 5%, a été acquise pour les mesures à l'aide du calorimètre adiabatique (C80, Setaram) entre  $40^\circ\text{C}$  et  $220^\circ\text{C}$ . L'analyse des résultats obtenus sur les échantillons de kaolin (KGa-1B, KGa-2 et BIO) et la montmorillonite montrent que :

- Pour les échantillons crus de kaolin de grande pureté, le degré de cristallinité n'influence pas les valeurs de capacité calorifique de la kaolinite et les valeurs, en accord avec celles de la littérature, restent identiques pour des matériaux ayant subi des traitements thermiques à des températures inférieures à celle du début de la déshydroxylation. En revanche, les valeurs diminuent lorsque le taux de phyllosilicate de type 1 : 2 augmente. Cette différence est imputée aux groupements hydroxyles, qui se trouvent en moins grande quantité dans les minéraux de type 1 : 2 que dans ceux de type 1 : 1.

- La déshydroxylation conduit à une diminution progressive des valeurs de capacité calorifique. Le comportement particulier correspondant aux valeurs de la littérature sous l'appellation « métakaolinite » n'a été pas observé. Et, malgré la complexité de nos matériaux, notamment la montmorillonite, lorsqu'ils sont déshydroxylés, les valeurs de capacité calorifiques peuvent être calculées en utilisant la loi des mélanges à partir des compositions en oxydes simples. Ces valeurs restent valables pour des traitements thermiques à plus haute température. En outre, les calculs montrent qu'elles sont très proches pour les six matériaux étudiés. Une relation, obtenue pour le kaolin KGa-1B et qui permet de les calculer entre  $40^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ , a été proposée (cf. relation ci-dessous).

$$C = (0,896 + 0,436 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,024 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \cdot 10^3$$

Où T est la température en Kelvin et C la capacité calorifique en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

La conductivité thermique contrôle la distribution de température dans une pièce lors d'un traitement thermique. Elle s'obtient à partir des valeurs de capacité calorifiques et de diffusivités thermiques. Ces dernières ont été mesurées par la méthode flash-laser entre la température ambiante et 500°C. Cependant, les différences de porosité entre les échantillons traités thermiquement ont un effet sur les valeurs obtenues. Afin de s'en affranchir, le modèle de Landauer a été utilisé pour le calcul de la conductivité thermique des squelettes solides des échantillons.

Les kaolins KGa-1B, KGa-2 crus sont isolants. La conductivité thermique de leurs squelettes solides est quasi identique dans les deux cas, de l'ordre de  $0,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Etant donné les différences de cristallinité et de taille de grains entre ces échantillons, ce caractère ne peut pas être expliqué par les résistances de contact entre les plaquettes, mais plutôt, par la faiblesse des liaisons entre les feuillets. Cette structure particulière tendrait à diminuer le libre parcours moyen des phonons, qui serait alors du même ordre de grandeur que celui d'un verre. Ainsi, comme dans un verre, la conductivité thermique de ces échantillons évolue peu entre l'ambiante et 500°C. Après la déshydroxylation, les liaisons entre feuillets sont encore affaiblies, cela mène à une légère diminution de la conductivité.

Les mesures effectuées sur le kaolin BIO et la montmorillonite crus, contenant des phyllosilicates de type 1 : 2, donnent des conductivités thermiques des squelettes solides de  $0,37$  et  $0,77 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  respectivement. L'interprétation de ces résultats est délicate, car les matériaux étudiés sont formés de plusieurs phases, notamment de quartz, qui a une conductivité thermique comprise entre  $6$  et  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cependant, l'effet du quartz a été modélisé à l'aide du modèle de Landauer. Cela a permis de mettre en évidence le fait que la conductivité thermique des phyllosilicates de type 1 : 2 est probablement inférieure à  $0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

En général, dès le début de la cristallisation, la conductivité thermique augmente. Ainsi pour les kaolins KGa-1B et KGa-2, après une cuisson à 1400°C, la conductivité thermique est quasiment multipliée par un facteur 10, passant de  $0,37$  à  $3,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cela est attribué à la perte de la structure en feuillet et à la cristallisation de la mullite et de la cristobalite. Les évolutions observées pour les matériaux industriels sont similaires. Cependant, en comparaison avec les kaolins de grande pureté, l'augmentation de la conductivité thermique après la recristallisation est moindre et, a lieu à plus basse température. De plus, malgré la présence de phases cristallines, la conductivité thermique de ces échantillons traités thermiquement augmente légèrement avec la température, alors que

celle d'un cristal diminue. Un modèle simplifié de la microstructure, considérant une aiguille de mullite entourée d'une phase vitreuse, montre que ce comportement est observé dès que le pourcentage volumique de phase amorphe est compris entre 20 et 40 %. La phase vitreuse contrôlerait donc l'évolution de la conductivité thermique avec la température.

Cette approche a permis de palier à certains manques de la littérature sur les propriétés thermophysiques des phyllosilicates, notamment la kaolinite. Afin d'enrichir le travail, quelques études complémentaires seraient envisageables, notamment celle d'un phyllosilicate de type 1 : 2.

# ANNEXE 1 : LA LOI DES MELANGES :

## EXEMPLE DE CALCUL

La loi des mélanges est aussi connue sous le nom de loi de Neumann et Kopp : « La chaleur spécifique molaire des combinaisons chimiques solides est égale à la somme des chaleurs spécifiques molaires des éléments composants. ». Ceci est décrit par l'équation :

$$C_{ldm} = \sum_i m_i \cdot C_i$$

Où  $C_{ldm}$  est la capacité calorifique calculée à l'aide de la loi des mélanges ;  $m_i$  et  $C_i$  sont respectivement le pourcentage massique et la capacité calorifique de phase  $i$ .

En pratique, le handbook [Knacke, 1976] donne des coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  qui permettent d'obtenir sa capacité calorifique de chaque composé en fonction de la température, d'après la formule suivante :

$$C = (a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^6 \cdot T^{-2})$$

Pour les calculs, les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , ont été divisés par la masse molaire des composés afin d'obtenir de nouveaux coefficients  $a'$ ,  $b'$  et  $c'$ . Ceci permet de calculer directement la capacité calorifique en  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ .

A partir de la composition chimique (en pourcentage massique), les coefficients sont combinés pour obtenir ceux du mélange d'après l'équation donnée précédemment. Un exemple de calcul est donné ci dessous dans le cas du kaolin KGa-1B.

Composition chimique		$a'$	$b'$	$c'$
SiO <sub>2</sub>	52,25%	0,6738	0,7421	-0,0139
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,42%	1,1523	0,1018	-0,0364
TiO <sub>2</sub>	1,92%	0,9180	0,0382	-0,0213
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24%	0,6158	0,4876	-0,0093
K <sub>2</sub> O	0,02%	0,8168	0,3892	-0,0032
Na <sub>2</sub> O	0,03%	1,2385	0,3243	-0,0203
MgO	0,07%	1,2155	0,0851	-0,0281
CaO	0,03%	0,9003	0,0747	-0,0152
Total :	100%	0,8964	0,4362	-0,0242

**[Knacke, 1976]** : O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann, Thermal chemical properties of inorganic substances (2nd ed.). Springer-Verlag, Berlin (1976)



## ANNEXE 2 : RECAPITULATIF DES VALEURS DE CAPACITE CALORIFIQUE UTILISEES

Il s'agit des valeurs à température ambiante (23°C). Dans le premier tableau sont données les capacités calorifiques des échantillons crus ; dans le deuxième celles des échantillons après la déshydroxylation.

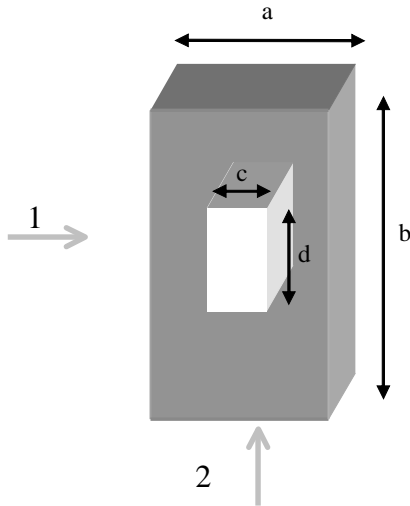
	Matériau	Capacité calorifique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Matériaux modèles	KGa-1B	945
	KGa-2	945
Matières premières industrielles	BIO	942
	Montmorillonite	862
Mélanges industriels	Mélange P	846
	Argile T	808

Capacité calorifique des échantillons crus

	Matériau	Capacité calorifique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Matériaux modèles	KGa-1B	749
	KGa-2	749
Matières premières industrielles	BIO	748
	Montmorillonite	753
Mélanges industriels	Mélange P	751
	Argile T	748

Capacité calorifique des échantillons après déshydroxylation

## ANNEXE 3 : MODELE MELANGE DE PHASE AMORPHE ET DE CRISTAUX



→ : Direction du flux de chaleur

avec :  $e = a - c = b - d$

Un calcul est nécessaire pour obtenir les valeurs des longueurs  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  pour des rapports variables du volume du parallélépipède de côtés  $a$  et  $b$  ( $V_{P1}$ ) sur celui de côtés  $c$  et  $d$ . ( $V_{P2}$ ). Pour cela il a été supposé que :  $V_{P1} = 1$  et  $V_{P2} = r_v$ .

Il s'ensuit que :

$$\begin{cases} f = \frac{d}{c} \\ c^2 d = r_v \Rightarrow c = \left( \frac{r_v}{f} \right) \end{cases}$$

$$\Rightarrow (c + e)^2 \cdot d \cdot e = V_t = 1$$

$$e^3 + (d + 2c) \cdot e^2 + e \cdot (2dc + c^2) + (c^2 d - 1) = 0 \quad (1)$$

$$\Leftrightarrow \alpha e^3 + \beta e^2 + \gamma e + \delta = 0$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} \alpha = 1 \\ \beta = 2c + d \\ \gamma = 2dc + c^2 \\ \delta = c^2 d - 1 \end{cases}$$

L'équation (1) est résolue à l'aide de la méthode de Cardan en posant :

$$\begin{cases} p = -\frac{(2c+d)^2}{3} + \frac{2dc+c^2}{1} \\ q = \frac{2c+d}{27} (2 \cdot (2c+d)^2 - 9(2dc+c^2)) + (c^2d-1) \\ \Delta = q^2 + \frac{4}{27} p^3 \end{cases}$$

La recherche de solutions a été faite à l'aide du logiciel Scilab ; les lignes de calcul sont données ci-dessous :

```
f=14;
rv=[0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9,1];
for j=1:11
  c(j)=(rv(j)/f)^(1/3);
  d(j)=c(j)*f;
  p(j)=-((2*c(j)+d(j))^2/3+(2*d(j)*c(j)+c(j)^2));
  q(j)=(2*c(j)+d(j))/27*(2*(2*c(j)+d(j))^2-9*(2*d(j)*c(j)+c(j)^2))+c(j)^2*d(j)-1;
  delta(j)=q(j)^2+4/27*p(j)^3;
end
for j=1:11
  if delta(j)>0 then
    u(j)=((-q(j)+sqrt(delta(j)))/2)^(1/3);
    v(j)=((-q(j)-sqrt(delta(j)))/2)^(1/3);
    x(j)=u(j)+v(j);
    e(j)=x(j)-(2*c(j)+d(j))/3;
  elseif delta(j)<0 then
    x1(j)=2*sqrt(-p(j)/3)*cos(1/3*(acos(-q(j)/2*sqrt(27/(-p(j)^3)))+2*1*pi));
    x2(j)=2*sqrt(-p(j)/3)*cos(1/3*(acos(-q(j)/2*sqrt(27/(-p(j)^3)))+2*2*pi));
    x3(j)=2*sqrt(-p(j)/3)*cos(1/3*(acos(-q(j)/2*sqrt(27/(-p(j)^3)))+2*3*pi));
    e1(j)=x1(j)-(2*c(j)+d(j))/3;
    e2(j)=x2(j)-(2*c(j)+d(j))/3;
    e3(j)=x3(j)-(2*c(j)+d(j))/3;
    e(j)=max(e1(j),e2(j),e3(j));
  end
end
for j=1:11
  a(j)=c(j)+e(j);
  b(j)=d(j)+e(j);
  vt(j)=a(j)^2*b(j);
end
```

## ANNEXE 4 : PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISES

$\alpha$	Diffusivité thermique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$C$	Chaleur spécifique	$\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$E$	Module d'Young	GPa
$E_S$	Module d'Young de la phase solide	GPa
$\hbar$	Constante de Planck réduite	J.s
$\vec{k}$	Vecteur d'onde	
$\bar{\lambda}$	Longueur d'onde	m
$\lambda$	Conductivité thermique effective	$\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\lambda_m$	Conductivité thermique du monocristal	$\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\lambda_s$	Conductivité thermique du squelette solide	$\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\lambda^*$	Conductivité thermique d'un polycristal	$\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\rho$	masse volumique	$\text{kg}.\text{m}^{-3}$
$R_{th}$	Résistance thermique associée aux joints de grains	$\text{m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$
$\theta_D$	Température de Debye	K
$t_i$	Temps pour atteindre la température $T_i$	s
$T_{max}$	Echauffement maximal de la face arrière	K
$\vec{u}$	vecteur déplacement	
$v_0$	Vitesse de propagation d'une onde dans un milieu non dispersif	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
$V_L$	Vitesse de propagation des ondes longitudinales	$\text{m}.\text{s}^{-1}$