

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ÉCOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTÉ des Sciences et Techniques

Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N°07-2009

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

présentée et soutenue par

Pierre PIALY

Le 13 mars 2009

**Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo
(Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse
des propriétés d'élasticité.**

Thèse dirigée par Jean-Pierre BONNET / Daniel NJOPWOUO

Jury :

Rapporteurs :

Mme Anne LERICHE	Professeur	Université de Valenciennes
Mme Dominique GOEURIOT	Maître de Recherche-HDR	ENSM, Saint-Étienne

Examineurs :

M. David Stanley SMITH	Professeur	ENSCI, Limoges
M. Jean-Pierre BONNET	Professeur	ENSCI, Limoges
M. Daniel NJOPWOUO	Professeur	Université de Yaoundé I
M. Nicolas TESSIER-DOYEN	Maître de Conférences	ENSCI, Limoges

REMERCIEMENTS

Ce travail a été préparé au sein du Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes (GEMH), E.A. 3278, de l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges qui m'a accueilli avec beaucoup de bienveillance.

Toute ma gratitude va à l'endroit de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) pour le financement de cette thèse.

Je remercie Monsieur Daniel NJOPWOUO, Professeur à l'Université de Yaoundé I (Cameroun), pour l'initiation et le suivi des travaux de cette thèse.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur Jean-Pierre BONNET, Professeur à l'ENSCI, pour avoir bien voulu accepté d'encadrer pleinement les travaux de cette thèse. Il n'a ménagé ni son temps, ni ses conseils avisés pour permettre le déroulement et l'aboutissement de ce travail. Son humanité doublée de son sens élevé de l'organisation et de la rigueur m'ont été d'un bénéfice inestimable. J'aurai beaucoup appris à ses côtés.

Je remercie Monsieur David Stanley SMITH, Professeur à l'ENSCI, pour la présidence du jury de cette thèse et pour ses encouragements.

J'adresse un merci très spécial à Monsieur Nicolas TESSIER-DOYEN, Maître de Conférences à l'ENSCI, dont la disponibilité sans faille, le sens du dévouement et l'apport multiforme ont été décisifs pour la réalisation de ce travail. Je lui sais gré pour sa participation au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Mesdames Anne LERICHE, Professeur à l'Université de Valenciennes, et Dominique GOEURIOT, Maître de Recherche-HDR à l'École Nationale Supérieure des Mines (ENSM) de Saint-Étienne pour la critique de ce travail.

Que les personnels techniques et administratifs de l'ENSCI trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je dis merci à tous mes camarades doctorants pour la bonne ambiance qu'ils ont su entretenir au cours de ces années passées ensemble.

J'adresse des remerciements particuliers à toute ma famille pour son intarissable soutien et sa compréhension jamais prise en défaut.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I

I. Généralités sur les argiles, le frittage et la cristallisation de la mullite	6
--	----------

I.1. Les argiles	6
-------------------------------	----------

I.1.1. Définition de l'argile	6
-------------------------------------	---

I.1.2. Structure et classification des minéraux argileux	6
--	---

I.1.2.1. Structure idéale : les sites tétraédriques et octaédriques	8
---	---

I.1.2.2. Structure réelle : déformation des sites tétraédriques et octaédriques	8
---	---

I.1.2.3. Classification	9
-------------------------------	---

I.1.2.3.1. Les minéraux phylliteux	9
--	---

I.1.2.3.1.1. Les minéraux 1/1	10
-------------------------------------	----

I.1.2.3.1.2. Les minéraux 2/1	12
-------------------------------------	----

I.1.2.3.2. Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux	13
--	----

I.1.2.3.3. Les minéraux interstratifiés	14
---	----

I.1.2.3.4. Les minéraux amorphes	14
--	----

I.1.3. Utilisation des argiles dans l'industrie céramique	14
---	----

I.2. Le frittage	17
-------------------------------	-----------

I.2.1. Définition du frittage	17
-------------------------------------	----

I.2.2. Intérêt technologique du frittage	18
--	----

I.2.3. Mise en œuvre des céramiques silicatées	18
--	----

I.2.4. Les principaux paramètres de frittage	19
--	----

I.2.5. Le frittage par flux visqueux	20
--	----

I.2.5.1. Les différents types de frittage	20
---	----

I.2.5.2. Le modèle de Frenkel	20
-------------------------------------	----

I.2.5.3. Le modèle de Mackenzie-Shuttleworth	21
--	----

I.2.5.4. Le modèle de Scherer	22
-------------------------------------	----

I.2.5.5. Le modèle des <i>clusters</i>	23
--	----

I.3. Cristallisation de la mullite à partir de matériaux kaolinitiques	23
---	-----------

I.3.1. Nature de la réorganisation structurale du métakaolin	23
--	----

I.3.2. Composition de la phase de structure spinelle	24
--	----

I.3.3. La mullite primaire	24
----------------------------------	----

I.3.4. La mullite secondaire	25
------------------------------------	----

I.3.5. Quelques exemples de cristallisation de la mullite	25
---	----

I.4. Conclusion.....	27
-----------------------------	-----------

I.4. Références bibliographiques.....	27
--	-----------

Chapitre II

II. Matériaux étudiés et protocoles expérimentaux	32
II.1. Les matériaux étudiés.....	32
II.1.1. Origine des matériaux	32
II.1.2. Préparation des échantillons compacts et consolidés étudiés	33
II.2. Méthode d'analyse chimique par ICP-AES	35
II.2.1. Principe	35
II.2.2. Mise en oeuvre.....	36
II.3. Méthodes de caractérisation structurale	37
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	37
II.3.2. Spectrométrie infrarouge (IR).....	38
II.4. Méthodes de caractérisation microstructurale	38
II.4.1. Détermination de la distribution granulométrique	38
II.4.2. La masse volumique apparente et la porosité ouverte.....	39
II.4.3. Masse volumique du squelette	40
II.4.4. Surface spécifique	40
II.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	40
II.5. Méthodes d'analyse du comportement thermique.....	41
II.5.1. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)	41
II.5.1.1. Principes	41
II.5.1.2. Mode opératoire	42
II.5.2. Analyse dilatométrique	42
II.5.2.1. Généralités.....	42
II.5.2.2. Mode opératoire	43
II.6. Caractérisation des propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore	44
II.6.1. Principe de la détermination du module d'Young par échographie ultrasonore.	44
II.6.2. Description du dispositif expérimental	46
II.7. Conclusion.....	47
II.8. Références bibliographiques	47

Chapitre III

III. Détermination de la composition minéralogique des échantillons prélevés sur le site de Lembo	50
III.1. Analyse chimique	50
III.2. Identification des minéraux	52
III.2.1. Diffraction des rayons X	52
III.2.2. Analyse thermique	56
III.2.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	56
III.2.2.2. Analyse thermique différentielle (ATD)	58
III.2.2.3. Origine des phénomènes thermiques.....	60
III.2.3. Spectrométrie infrarouge.....	62
III.3. Évaluation de la composition minéralogique des matériaux étudiés	63
III.3.1. À partir des compositions idéales des minéraux détectés par DRX	63
III.3.2. En prenant en compte la présence de feldspath potassique non détecté par DRX65	
III.3.3. En prenant en compte les pertes de masse expérimentales	66
III.3.4. Cas particulier de l'échantillon LB ₃	67
III.3.5. Synthèse : estimation de la composition minéralogique	68
III.4. Conclusion	69
III.5. Références bibliographiques.....	70

Chapitre IV

IV. Étude du frittage et de la mullitisation au cours du chauffage du matériau LB₃.....	73
IV.1. Caractéristiques initiales des poudres LB₃ et LB₉	73
IV.1.1. Distribution granulométrique.....	74
IV.1.2. Surface spécifique.....	75
IV.1.3. Observation morphologique de la poudre de matériau LB ₃	75
IV.1.4. Compacité en cru	76
IV.2. Frittage.....	76
IV.2.1. Comportement dilatométrique	76
IV.2.2. Anisotropie de densification	79
IV.2.3. Évolution de la porosité au cours de la densification	79
IV.3. Étude de la mullitisation	81
IV.3.1. Mise en évidence de la formation de mullite à haute température	81
IV.3.2. Analyse quantitative de la mullite	82
IV.3.2.1. Choix de l'étalon interne.....	83
IV.3.2.2. Courbes de calibration utilisées.....	84
IV.3.2.3. Procédure d'analyse et résultats	85
IV.3.3. Discussion	86
IV.4. Corrélation entre la viscosité du flux et la densification	87
IV.4.1. Importance de la viscosité dans la densification par flux visqueux	87
IV.4.2. Principe de calcul de la viscosité des flux : méthode de Lakatos <i>et al.</i>	89
IV.4.3. Hypothèses utilisées pour estimer la composition moyenne du flux	90
IV.4.4. Viscosité du flux moyen.....	92
IV.4.5. Rôle de l'illite	93
IV.4.6. Influence de la quantité de flux sur la densification.....	94
IV.5. Conclusion et perspectives	95
IV.6. Références bibliographiques	96

Chapitre V

V. Étude de la variation du module d'Young du matériau LB_3 au cours du chauffage.....	99
V.1. Rappels	99
V.1.1. Notion d'élasticité.....	99
V.1.2. Présentation des modèles de prédiction du module d'Young apparent d'un matériau hétérogène	100
V.2. Évolution du module d'Young apparent du matériau LB_3 pendant le frittage.....	104
V.2.1. Résultats expérimentaux.....	104
V.2.2. Relation avec le taux de porosité	106
V.2.3. Relation avec la fraction volumique de mullite	107
V.3. Simulation du module d'Young du matériau LB_3 à partir des propriétés des phases constitutives	108
V.3.1. Choix des modèles de simulation adaptés à la description de la microstructure du matériau LB_3	108
V.3.1.1. Modèle 1 (teneurs en mullite faibles, jusqu'à 1150°C).....	108
V.3.1.2. Modèle 2 (teneurs en mullite importantes, au-dessus de 1150°C)	108
V.3.2. Estimation du module d'Young du matériau LB_3	110
V.3.2.1. Module d'Young "intrinsèque" des phases condensées	110
V.3.2.1.1. La mullite	110
V.3.2.1.2. Le quartz.....	111
V.3.2.1.3. Le flux visqueux	112
V.3.2.2. Proportion volumique des phases	113
V.3.2.3. Principe du calcul et résultats obtenus pour le modèle 1	114
V.3.2.4. Principe du calcul et résultats obtenus pour le modèle 2	115
V.4. Discussion : comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs simulées	116
V.5. Conclusion	118
V.6. Références bibliographiques	119
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	121
ANNEXES.....	123

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les argiles sont utilisées par l'homme depuis la nuit des temps [1]. Leur emploi, par exemple pour la fabrication de briques de terre crue, de pisé, de tablettes d'argile ou de récipient a contribué au même titre que l'agriculture au développement des premières civilisations. Aujourd'hui elles sont employées aussi bien comme constituant mineur (peintures, matières plastiques, cosmétiques, produits pharmaceutiques...) que comme matière première majoritaire, par exemple pour la production de matériaux céramiques de grande diffusion. Alors que la consommation de ces produits tend à se généraliser, leur production reste très peu développée dans certains pays en voie de développement. Ainsi au Cameroun, la plupart des céramiques issues d'argile sont importées. Cette situation peut s'expliquer par la quasi-inexistence d'un véritable tissu industriel local et par une mauvaise estimation du potentiel des ressources locales. Un certain nombre de travaux ont déjà été effectués sur des matériaux argileux camerounais à base de kaolinite, d'illite, de palygorskite, de smectite ou de talc. Ils ont concerné l'étude des caractéristiques physico-chimiques, des propriétés catalytiques et du comportement thermique de quelques sources de matière argileuse [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Les résultats de ces travaux visent à alimenter une base de données suffisamment fiable pour servir de support au démarrage de projets d'exploitation industrielle de matériaux argileux locaux. Le présent travail, qui concerne la transformation par cuisson de matériaux argileux prélevés sur le gisement de Lembo (Ouest-Cameroun), s'inscrit dans ce contexte. Il a pour objectif d'étudier l'aptitude de ces matériaux pour la fabrication des produits céramiques de grande diffusion.

Les matières premières argileuses naturelles sont généralement des mélanges hétérogènes de minéraux dont une partie au moins est constituée de phyllosilicate(s). Au cours d'un traitement thermique, ces matériaux subissent des transformations physico-chimiques qui entraînent à la fois une modification de la structure cristalline des différentes phases (déshydroxylation, amorphisation, cristallisation, transformation allotropique, décarbonatation, etc.) et une modification de la microstructure du mélange (élimination et changement de géométrie, de distribution et d'orientation des pores, grossissement des grains ou des cristaux, formation d'un flux...). Ces transformations s'accompagnent aussi d'une modification des propriétés mécaniques. Ce paramètre est important car les propriétés d'usage de nombreux matériaux céramiques issus de matières premières argileuses sont souvent liées à leur résistance mécanique en compression (briques, sanitaires...) ou en flexion (tuiles, carreaux, vaisselle, etc.).

Parmi les échantillons de matériaux argileux prélevés sur le site de Lembo, un choix préliminaire s'avère nécessaire en vue de sélectionner celui (ou ceux) présentant les qualités requises pour la fabrication de produits de grande diffusion. Ainsi, afin de limiter le coût énergétique de ces produits, leur cuisson ne devra pas exiger des températures supérieures à 1200 °C. Cette sélection implique la détermination préalable de la composition minéralogique des échantillons prélevés afin de pouvoir la comparer avec celle des matières premières les plus couramment utilisées pour ce type d'application. Elle doit être confortée par une étude dilatométrique afin de confirmer que le comportement thermique observé est conforme aux attentes. Seul le matériau le plus prometteur fera l'objet d'une étude approfondie qui concernera, d'une part, le développement de sa microstructure et, d'autre part, l'évolution de ses propriétés d'élasticité.

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres :

- le premier chapitre présente des notions générales relatives à la structure des minéraux argileux (constituants essentiels des matériaux étudiés), au phénomène de frittage ainsi qu'à la cristallisation de la mullite, principale phase minérale développée au cours du traitement thermique des matériaux kaolinitiques ;
- le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux argileux prélevés, aux différentes techniques de préparation utilisées et à la description des méthodes employées pour les caractériser ;
- le troisième chapitre porte sur la détermination de la composition minéralogique des échantillons prélevés ;
- le quatrième chapitre traite du comportement pendant un cycle thermique de l'échantillon le plus prometteur. Il concerne principalement la densification du matériau retenu et la cristallisation de la mullite à $T \leq 1200$ °C ;
- le cinquième chapitre est relatif à l'étude de l'influence de la densification et de la mullitisation sur une propriété d'élasticité de cet échantillon au cours du chauffage.

L'attention est portée sur l'évolution du module d'Young respectivement en fonction de la température et de la proportion volumique de mullite formée. L'utilisation de modèles analytiques de prédiction permet de rendre compte de l'effet de la connectivité des phases cristallisées sur la rigidité du matériau.

Références bibliographiques

[1] RAUTUREAU M., CAILLÈRE S., HÉNIN S., Les argiles. Paris : Septima, 2004, 97 p.

- [2] NJOPWOUO D., ROQUES G., WANDJI R., A contribution to the study of the catalytic action of clays on the polymerisation of styrene: I Characterization of polystyrenes. *Clay Minerals*, 1987, vol. 22, p. 145-156.
- [3] NJOPWOUO D., ROQUES G., WANDJI R., A contribution to the study of the catalytic action of clays on the polymerisation of styrene: Reaction mechanism, *Clay Minerals*, 1988, vol. 23, p. 35-43.
- [4] KAMGA R., NGUETNKAM J. P., VILLIERAS F., Caractérisation des argiles du Nord Cameroun en vue de leur utilisation dans la décoloration des huiles végétales. Yaoundé: Actes de la première conférence sur la valorisation des matériaux argileux au Cameroun / ed. by C. NKOUMBOU, D. NJOPWOUO, 2001, p. 247-257.
- [5] ELIMBI A., NJOPWOUO D., PIALY P., WANDJI R., Propriétés des produits de cuisson de deux argiles kaolinitiques de l'ouest du Cameroun. *Silicates Industriels*, 2001, vol. 66, n°9-10, p. 121-125.
- [6] ELIMBI A., NJOPWOUO D., Firing characteristics of ceramics from the Bomkoul kaolinitic clay deposit (Cameroun). *Tile & Brick International*, 2002, vol. 18, p. 364-369.
- [7] NGUETNKAM J. P., Les argiles des vertisols et des sols fersiallitiques de l'Extrême-Nord du Cameroun : genèse, propriétés cristallographiques et texturales, typologie et applications à la décoloration des huiles végétales. Thèse de doctorat d'État de l'Université de Yaoundé I, 2004.
- [8] NKOUMBOU C., NJOPWOUO D., VILLIÉRAS F., NJOYA A., YONTA NGOUNÉ C., NGO NDJOCK L., TCHOUA F., YVON J., Talc indices from Boumnyebel (Centre-Cameroon), physico-chemical characteristics and geochemistry. *Journal of the African Earth Sciences*, 2006, vol. 45, p. 61-73.
- [9] NJOYA A., NKOUMBOU C., GROSBOIS C., NJOPWOUO D., NJOYA D., COURTIN-NOMADE A., YVON J., MARTIN F., Genesis of Mayouom kaolin deposit (Western Cameroon). *Applied Clay Science*, 2006, vol. 32, p. 125-140.
- [10] DJANGANG C. N., ELIMBI A., MELO U. C., LECOMTE G. L., NKOUMBOU C., SORO J., BONNET J. P., BLANCHART P., NJOPWOUO D., Sintering of clay-chamotte ceramic composites for refractory bricks. *Ceramics International*, 2008, vol. 34, p. 1207-1213.

CHAPITRE I :
GÉNÉRALITÉS SUR LES ARGILES,
LE FRITTAGE ET LA
CRISTALLISATION DE LA MULLITE

I. Généralités sur les argiles, le frittage et la cristallisation de la mullite.....	6
I.1. Les argiles.....	6
I.1.1. Définition de l'argile.....	6
I.1.2. Structure et classification des minéraux argileux	6
I.1.2.1. Structure idéale : les sites tétraédriques et octaédriques	8
I.1.2.2. Structure réelle : déformation des sites tétraédriques et octaédriques	8
I.1.2.3. Classification.....	9
I.1.2.3.1. Les minéraux phylliteux.....	9
I.1.2.3.1.1. Les minéraux 1/1.....	10
I.1.2.3.1.2. Les minéraux 2/1.....	12
I.1.2.3.2. Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux	13
I.1.2.3.3. Les minéraux interstratifiés.....	14
I.1.2.3.4. Les minéraux amorphes	14
I.1.3. Utilisation des argiles dans l'industrie céramique	14
I.2. Le frittage	17
I.2.1. Définition du frittage.....	17
I.2.2. Intérêt technologique du frittage	18
I.2.3. Mise en œuvre des céramiques silicatées.....	18
I.2.4. Les principaux paramètres de frittage.....	19
I.2.5. Le frittage par flux visqueux.....	20
I.2.5.1. Les différents types de frittage.....	20
I.2.5.2. Le modèle de Frenkel.....	20
I.2.5.3. Le modèle de Mackenzie-Shuttleworth	21
I.2.5.4. Le modèle de Scherer.....	22
I.2.5.5. Le modèle des <i>clusters</i>	23
I.3. Cristallisation de la mullite à partir de matériaux kaolinitiques.....	23
I.3.1. Nature de la réorganisation structurale du métakaolin	23
I.3.2. Composition de la phase de structure spinelle.....	24
I.3.3. La mullite primaire	24
I.3.4. La mullite secondaire	25
I.3.5. Quelques exemples de cristallisation de la mullite	25

I.4. Conclusion	27
I.5. Références bibliographiques	27

I. Généralités sur les argiles, le frittage et la cristallisation de la mullite

Dans ce chapitre, seront présentées des généralités relatives aux argiles, au frittage des matériaux argileux et à la cristallisation de la mullite au cours du chauffage de différents matériaux kaolinitiques.

I.1. Les argiles

I.1.1. Définition de l'argile

L'argile désigne tout matériau naturel, composé de grains fins, qui passe à l'état plastique en présence de teneurs en eau appropriées et durcit par séchage ou par chauffage [1], la plasticité étant l'aptitude du matériau à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage. Les particules d'argile sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés dont la structure est constituée d'un empilement de feuillets. Ces minéraux argileux appartiennent en majorité au groupe des phyllosilicates. Une matière première argileuse naturelle renferme aussi des minéraux non argileux, dits accessoires, et/ou de la matière organique.

I.1.2. Structure et classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres siliciques (SiO_4^{4-}) et/ou éventuellement AlO_4^{5-} , et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiques. Ces tétraèdres et ces octaèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyle. Ces plans dénommés *X*, *Y* et *Z* sont représentés sur la **Figure I-1**. Ils sont séparés par un espace dit interfeuillelet qui peut être occupé par des cations éventuellement hydratés. L'ensemble feuillets-espace interfeuillelet forme une unité structurale. L'épaisseur de cette unité est appelée distance basale. C'est une caractéristique essentielle des minéraux argileux.

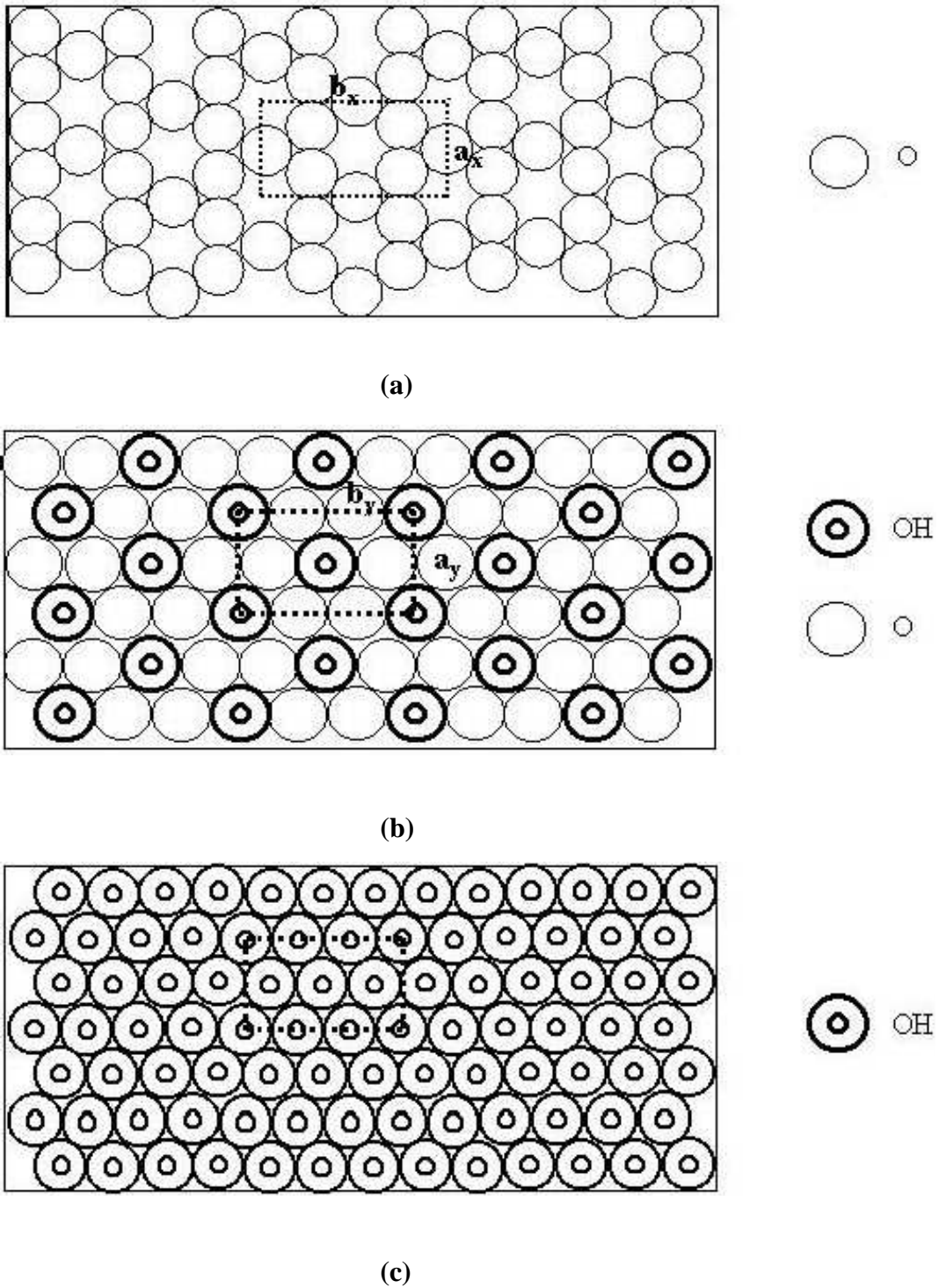


Figure I-1 : Représentations schématiques respectives des plans anioniques X (a), Y (b) et Z (c).

I.1.2.1. Structure idéale : les sites tétraédriques et octaédriques

Le plan X , non compact, est constitué exclusivement d'anions oxygène. Il est caractérisé par l'alternance de colonnes pleines et de colonnes à moitié remplies, qui définissent des cavités hexagonales.

Le plan Y , compact, comprend à la fois des ions oxygène et hydroxyle. Sur chaque ligne, un anion oxygène sur trois est remplacé par un groupement hydroxyle.

Le plan Z , compact, est formé uniquement d'ions OH^- .

L'empilement d'un plan à lacune hexagonale X et d'un plan compact (Y ou Z) de telle sorte que l'ion OH^- du plan Y se trouve à l'aplomb de la cavité hexagonale du plan X définit des cavités tétraédriques pouvant être occupées par des cations (Si^{4+} , Al^{3+} et plus rarement Fe^{3+} et Cr^{3+}). La superposition des plans Y et Z forme des cavités octaédriques où peuvent se loger des cations tels que Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} ou Mn^{2+} . L'unité structurale de cet assemblage représentée sur la **Figure I-1** contient 6 sites octaédriques. Lorsque ces octaèdres sont occupés par des cations divalents, leur taux d'occupation est de 6/6 et le minéral est dit tri-octaédrique. En revanche, si ces cations sont trivalents, leur taux d'occupation est de 4/6 et le minéral est dit di-octaédrique.

La substitution de certains cations des couches tétraédriques ou octaédriques par des espèces moins chargées entraîne un déficit de charge (z) devant être compensé par l'intercalation de cations extérieurs dans l'espace interfoliaire.

I.1.2.2. Structure réelle : déformation des sites tétraédriques et octaédriques

Il est possible d'estimer la dimension de l'unité structurale dans la direction \vec{b} en considérant les plans X et Y . En effet, d'après la **Figure I-1**, les relations suivantes peuvent être établies :

- dans le plan X : $(4R_O)^2 = (b_X/2)^2 + (a_X/2)^2$

où R_O représente le rayon de l'anion oxygène. Comme $a_X = 4R_O$, il vient $b_X = 4R_O\sqrt{3}$;

- dans le plan Y : $b_Y = 6R_{OH}$

où R_{OH} représente le rayon de l'anion hydroxyle.

Pour qu'il y ait superposition des plans X et Y sans déformation, il faut que b_X soit égal à b_Y ; c'est-à-dire $4R_O\sqrt{3} = 6R_{OH}$, ou encore $R_O \approx 0,87R_{OH}$.

Les rayons des ions O^{2-} et OH^- étant voisins et de l'ordre de 0,14 nm, c'est le caractère essentiellement covalent de la liaison Si-O ($d=0,16$ nm), qui rend possible la superposition d'une couche à cavité hexagonale et d'une couche compacte. Toutefois, celle-ci peut difficilement se faire sans déformation.

La structure réelle des minéraux argileux correspond donc à une déformation des cavités hexagonales par rotation des tétraèdres alternativement vers la gauche et la droite dans le plan ($a b$). L'axe vertical de ces tétraèdres n'est alors plus orthogonal à ce plan et la surface de la couche à cavité hexagonale n'est plus strictement plane. Cette rotation des tétraèdres fait passer la symétrie des cavités du plan X de hexagonale à trigonale. L'angle α de cette rotation croît avec la différence de longueur $\Delta b=b_x-b_y$.

I.1.2.3. Classification

Le critère le plus simple et le plus employé pour classer les minéraux argileux est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres. C'est ainsi qu'on distingue 3 grandes classes : les minéraux phylliteux, les minéraux fibreux et les minéraux interstratifiés.

I.1.2.3.1. Les minéraux phylliteux

Ils peuvent être répartis en trois groupes suivant le déficit de charge du feuillet et le taux d'occupation de la couche octaédrique (**Tableau I-1**).

Type de feuillet	Charge du feuillet (z) et nom du sous-groupe		Exemple de minéral	Nombre (n) de cations en couche octaédrique
Minéraux à 3 plans anioniques ou minéraux 1/1 (distance basale $\approx 7 \text{ \AA}$)	$z=0$	Kaolinite	Kaolinite	$n=4$: dioctaédrique
		Serpentine	Antigorite	$n=6$: trioctaédrique
Minéraux à 4 ou 6 plans anioniques ou minéraux 2/1 (distance basale=10-18 Å)	$z=0$	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$n=4$: dioctaédrique
		Talc	Talc	$n=6$: trioctaédrique
	$0,25 < z < 0,6$	Smectites	Montmorillonite	$n=4$: dioctaédrique / $n=6$: trioctaédrique
	$0,6 < z < 0,9$	Vermiculites	Vermiculite	$n=4$: dioctaédrique / $n=6$: trioctaédrique
	$z \approx 0,9$	Illite. Glauconite	Illite	$n=4$: dioctaédrique / $n=6$: trioctaédrique
	$z \approx 1$	Micas mous	Muscovite	$n=4$: dioctaédrique / $n=6$: trioctaédrique
		Micas	Biotite	$n=4$: dioctaédrique / $n=6$: trioctaédrique
	$z \approx 2$	Micas durs	Margarite	$n=4$: dioctaédrique / $n=6$: trioctaédrique
	z variable	Chlorites	Sudoite	$n=4$: dioctaédrique / $n=6$: trioctaédrique

Tableau I-1 : Classification des phyllosilicates

I.1.2.3.1.1. Les minéraux 1/1

Les minéraux 1/1 sont encore notés *T-O* car constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique (*T*) accolée à une couche octaédrique (*O*). La distance basale de ces minéraux est comprise entre 7,1 et 7,4 Å . Le motif élémentaire est formé par un empilement de 3 plans anioniques (*X*, *Y* et *Z*) et de 2 plans cationiques selon la séquence suivante (**Figure I-2**) :

- un plan non compact *X* d'atomes d'oxygène, qui forme la base des tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$;
- un plan d'atomes de silicium ;
- un plan compact *Y* d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle (hydroxyle interne) commun aux couches tétraédriques et octaédriques ;
- un plan d'atomes d'aluminium ;
- un plan compact *Z* de groupements hydroxyle (hydroxyles externes).

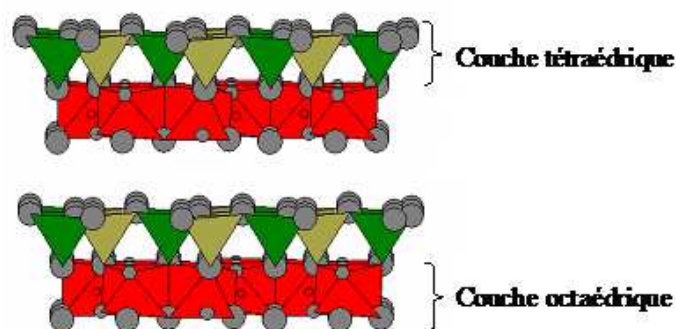


Figure I-2 : Structure d'un minéral 1/1 : exemple de la kaolinite

À l'intérieur de la couche *T*, chaque tétraèdre $(SiO_4)^{4-}$ est lié à 3 tétraèdres voisins par 3 de ses sommets. Le quatrième ion oxygène entre en liaison avec le cation de la couche octaédrique. Celle-ci, résultat de l'empilement des 2 plans *Y* et *Z*, définit 3 sites octaédriques (*A*, *B* et *C*) non équivalents qui se distinguent par la répartition des ions O^{2-} et des groupements OH^- apicaux, comme le montre la projection représentée sur la **Figure I-3**. Si le cation placé dans les octaèdres est trivalent, l'un de ces sites demeure inoccupé. La distinction entre les minéraux 1/1 repose sur la nature du site *A*, *B* ou *C* vacant. C'est ainsi que le minéral ayant tous ses sites *B* vides (afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet) correspond à une kaolinite idéale (bien cristallisée), alors que la dickite (qui est un de ses polytypes) est marquée par une alternance de sites *B* et *C* vacants.

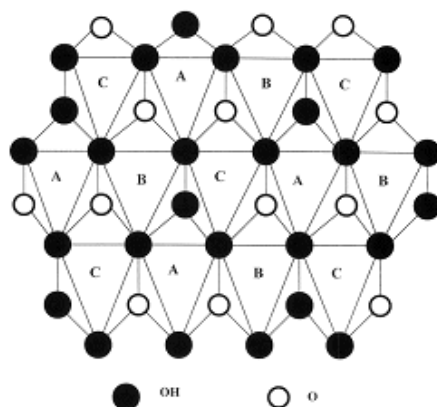


Figure I-3 : Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral 1/1 indiquant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyle des différents sites octaédriques [2]

À titre d'exemple, on peut citer la kaolinite, de formule structurale $Si_2O_5Al_2(OH)_4$. En l'absence de défauts, sa maille cristalline élémentaire, contenant 2 motifs, appartient au système triclinique. Son groupe spatial est C_1 . Ses paramètres cristallographiques, d'après

l'affinement structural de Bish et de Von Dreele, sont les suivants [3]: $a=5,16 \text{ \AA}$, $b=8,95 \text{ \AA}$, $c=7,41 \text{ \AA}$, $\alpha=91,7^\circ$, $\beta=104,9^\circ$ et $\gamma=89,8^\circ$.

Les liaisons Si-O ont un caractère covalent plus accentué que les liaisons Al-O dont la composante ionique est marquée [4]. Les feuillets sont liés entre eux par des ponts hydrogène et des forces d'attraction de Van der Waals [5]. Certains auteurs [6, 7] envisagent la possibilité d'une attraction électrostatique entre les deux surfaces basales des feuillets dont la polarité pourrait être opposée du fait de substitutions cationiques.

I.1.2.3.1.2. Les minéraux 2/1

On les appelle aussi minéraux *T-O-T* car leurs feuillets sont formés par 2 couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (**Figure I-4**).

Chaque couche tétraédrique forme un pavage bidimensionnel constitué d'anneaux pseudo-hexagonaux de 6 tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins. Les ions oxygène situés sur ces sommets partagés sont appelés "oxygènes pontants". Le quatrième oxygène de chaque tétraèdre assure la liaison avec un cation de la couche octaédrique. Chaque octaèdre est constitué de 2 groupements hydroxyle et de 4 atomes d'oxygène apicaux.

Au sein des minéraux 2/1, des substitutions cationiques sont souvent observées. Les ions Si^{4+} peuvent être remplacés par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} dans les couches *T*. Les ions Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+} peuvent se substituer aux ions Al^{3+} dans les couches *O*. Dans ces sites octaédriques, Li^+ peut aussi remplacer Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Ces substitutions engendrent un déficit de charge compensé par l'intercalation de cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ou même Al^{3+} ...) dans l'espace interfoliaire. Cet espace peut aussi accueillir des quantités variables d'eau pour hydrater ces cations. Les différentes substitutions et la teneur en espèce dans l'espace interfoliaire peuvent induire d'importantes modifications des propriétés de ces minéraux ; elles peuvent notamment avoir de l'influence sur leur comportement. Le taux de substitution dans les différentes couches permet de distinguer les différents sous-groupes de phyllosilicates 2/1. L'illite par exemple (phase micacée non expansible) diffère de la muscovite idéale par une substitution moins marquée dans les couches *T* et par une présence plus forte de l'eau et une teneur plus faible en cations K^+ dans l'espace interfoliaire [8]. La formule des illites généralement admise est : $\text{K}_x\text{Al}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (avec $0,5 \leq x \leq 1$), sachant que le déficit de charge $z=x$. L'illite est un produit d'altération des feldspaths potassiques (ou parfois de la muscovite) sous

l'effet de processus physiques et/ou chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre [9].

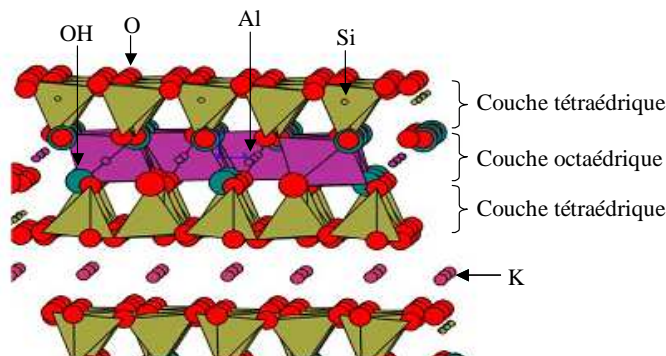


Figure I-4 : Structure idéale d'un minéral 2/1

Lorsque le déficit de charge du feuillet est compensé par une couche interfoliaire d'octaèdres renfermant des cations Mg^{2+} et/ou Al^{3+} hydroxylés, le minéral appartient au sous-groupe des chlorites. La distance basale est alors voisine de $14,0 \text{ \AA}$. Ces minéraux ont pour formule générale : $[Si_{4-x}Al_xO_{10}Mg_3(OH)_2][Mg_{3-x}Al_x(OH)_6]$, les 2 sous-feuillets étant de charges respectives $z=-x$ et $z=+x$.

En l'absence de substitution cationique, z est nulle et l'espace interfoliaire est libre. La distance basale varie alors de $9,1$ à $9,4 \text{ \AA}$.

Si z est maximale, les cations compensateurs ne sont pas hydratés et la distance basale est comprise entre $9,6$ et $10,1 \text{ \AA}$. Un déficit intermédiaire est compensé par des cations interfoliaires hydratés. Dans ce cas, la distance basale dépend de la charge et du nombre de molécules d'eau liées à chacun de ces cations.

I.1.2.3.2. Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux

Ils sont formés de pseudo-feuillets constitués de plans continus d'atomes d'oxygène (plans X) séparés entre eux par 2 plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle (plans Y). L'empilement de ces plans forme un long ruban d'octaèdres dont la croissance se limite à une seule dimension. Ces rubans sont disposés alternativement au-dessus et au-dessous du plan continu de type X ; les feuillets sont alors continus dans la direction de l'axe commun \vec{c} et discontinus dans les directions perpendiculaires (\vec{a} et \vec{b}). Sur une coupe parallèle au plan ($a b$), la structure apparaît sous forme de rubans discontinus séparés entre eux par des canaux parallèles à l'axe commun et

occupés par des molécules d'eau zéolithique. En considérant la longueur du ruban dans la direction \vec{b} , on distingue 2 familles de minéraux fibreux :

- les palygorskites, qui correspondent à un ruban à 5 octaèdres. Leur maille cristalline monoclinique renferme 2 motifs de composition : $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dans cette formule, OH_2 et H_2O représentent respectivement les eaux de cristallisation et zéolithique ;
- les sépiolites, constituées d'un ruban à 8 octaèdres. Elles diffèrent aussi des palygorskites par le nombre de molécules d'eau zéolithique occupant les canaux. La maille cristalline de ces minéraux est orthorhombique et comprend 2 motifs de composition : $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

I.1.2.3.3. Les minéraux interstratifiés

Dans certaines matières argileuses, il y a alternance de feuillets de natures différentes. On peut alors distinguer : les interstratifiés réguliers, à alternance régulière (*ABABAB* par exemple) et les interstratifiés irréguliers à alternance irrégulière (*ABBAABAA* par exemple) ; *A* et *B* étant des feuillets de natures différentes.

I.1.2.3.4. Les minéraux amorphes

On peut par exemple citer l'imogolite.

I.1.3. Utilisation des argiles dans l'industrie céramique

Les matériaux argileux sont caractérisés par la présence d'une proportion importante de particules fines de phyllosilicates de taille $< 2 \mu\text{m}$. De part la structure en feuillet de ces particules, les argiles se distinguent des autres poudres utilisées en céramique. La surface spécifique élevée de ces minéraux (généralement comprise entre $10\text{-}100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), l'absence de liaisons coupées (ou pendantes) Si-O-Si sur les surfaces basales et leur structure en plaquettes permettent aux argiles de former avec l'eau des gels, des suspensions colloïdales et surtout des pâtes plastiques.

La production des céramiques silicatées s'appuie largement sur cette caractéristique en ce sens qu'elle facilite la préparation de suspensions (homogènes et stables) aptes au coulage de pâtes malléables, et de mise en forme facile, ainsi que de pièces crues présentant une bonne tenue mécanique.

Selon la teneur massique en alumine après cuisson, les argiles kaolinitiques se divisent en trois groupes :

- les argiles à faible teneur ($Al_2O_3 < 30\%$), utilisées pour la poterie ;
- les argiles à forte teneur ($35 < Al_2O_3 < 40\%$), riches en kaolinite parfois associée à un autre minéral argileux ;
- les argiles réfractaires ($Al_2O_3 > 40\%$).

Les céramiques traditionnelles (ou silicatées) sont des produits couramment obtenus à partir de mélanges constitués de matières premières minérales pulvérulentes à base d'argiles (**Tableau I-2**). Ces produits peuvent notamment servir comme vaisselle, carreaux de sol et de mur, équipements sanitaires (faïences et porcelaines) et matériaux de construction (briques, tuiles, etc.) (**Tableau I-3**).

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

Tableau I-2 : Proportions d'argiles et/ou de chamotte (en % massique) dans les mélanges de matières premières utilisées pour la production des céramiques silicatées [10]

Il ressort du **Tableau I-2** que les kaolins (argiles constituées d'au moins 80 % en masse de kaolinite) et les argiles kaolinitiques servent à la fabrication d'une large gamme de produits céramiques.

Type	Température de cuisson (°C)	Caractéristiques générales	Exemples d'utilisation
Terres cuites	950-1050	Porosité : 15-30 % ; émaillées ou non	Briques, tuiles, conduits de fumée, tuyaux de drainage, revêtements de sols et de murs et poteries
Faïences	950-1200	Porosité : 10-15 % ; surface émaillée ; opaques	Équipements sanitaires, vaisselle et carreaux
Grès	1100-1300	Porosité : 0,5-3 % ; surface vitrifiée	Carreaux de sols, tuyaux, appareils de chimie et équipements sanitaires
Porcelaines	1100-1400	Porosité : 0-2 % ; surface vitrifiée ou non ; translucides	Vaisselle, appareils de chimie et isolateurs électriques

Tableau I-3 : Caractéristiques générales et utilisation des céramiques traditionnelles [11]

La pâte plastique, formée par le mélange de l'argile avec l'eau, se contracte pendant le séchage et surtout le chauffage. Afin de réduire les effets de ce retrait, des constituants non plastiques (dégraissants) sont généralement ajoutés à la pâte. Cet ajout améliore la résistance mécanique de la préforme et facilite l'élimination de l'eau lors du séchage. Les ajouts couramment utilisés sont : le sable, les tessons de poterie broyés, certains carbonates et les feldspaths.

Les apports en feldspath jouent aussi le rôle de fondant en favorisant l'apparition d'une phase visqueuse au cours du traitement thermique qui contribue à réduire la porosité de la pièce et à en améliorer les propriétés mécaniques. Dans certaines conditions de température et de composition, les oxydes de fer et quelques composés riches en calcium, comme la craie, peuvent aussi concourir au développement de cette phase visqueuse et à la diminution de sa viscosité.

La kaolinite pure n'existe pas à l'état naturel. Il est toutefois possible d'enrichir les matières premières naturelles en kaolinite, jusqu'à 97 % en masse, par des méthodes physiques ou chimiques.

La composition d'une pâte céramique peut varier fortement. Toutefois, elle comprend le plus souvent les constituants suivants (à titre indicatif) :

- une argile kaolinique, renfermant au moins 50 % de kaolinite ;
- du quartz, pouvant représenter jusqu'à 25 % ;
- des feldspaths et/ou (pour des mélanges nécessitant la formation d'une phase visqueuse à basse température) des minéraux des sous-groupes illite/micas, leur proportion peut atteindre 25 %. On peut aussi utiliser des carbonates alcalino-terreux ;

- des argiles très plastiques, à l'exemple de l'halloysite et des smectites. Leur rôle est d'améliorer les propriétés rhéologiques des pâtes et la tenue mécanique des pièces crues. La proportion de ces constituants peut atteindre 5 % ;
- des adjuvants organiques, généralement utilisés pour faciliter la mise en forme ;
- des colorants, surtout les oxydes de fer et de titane naturellement présents dans les matières argileuses.

I.2. Le frittage

I.2.1. Définition du frittage

Le frittage peut être considéré comme une opération qui consiste à transformer un matériau mis en forme en une céramique (dense ou poreuse) présentant une certaine tenue mécanique. Il s'agit d'une consolidation s'effectuant sans fusion totale (**Figure I-5**). La consolidation due au développement de ponts (ou de cous) entre les grains, est souvent accompagnée d'une densification (élimination des pores) et d'un grossissement des grains (diminution du nombre de grains).

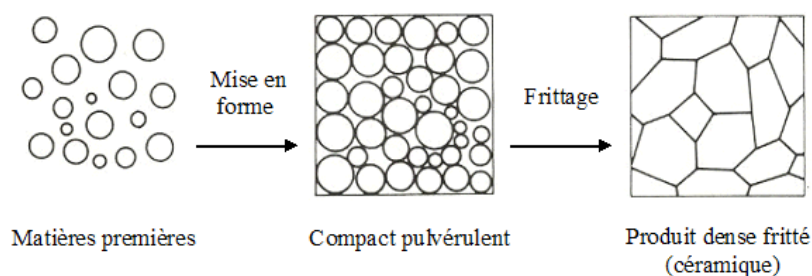


Figure I-5 : Schéma illustrant le frittage densifiant

Le phénomène de frittage induit des modifications physico-chimiques irréversibles du matériau de départ. Dans le cas des céramiques silicatées, les produits obtenus sont constitués de phases inorganiques à liaisons ionocovalentes [12].

La densification se manifeste par un retrait de frittage et correspond à une réduction de la porosité (**Figure I-6**). Ce retrait peut être isotrope ou non.

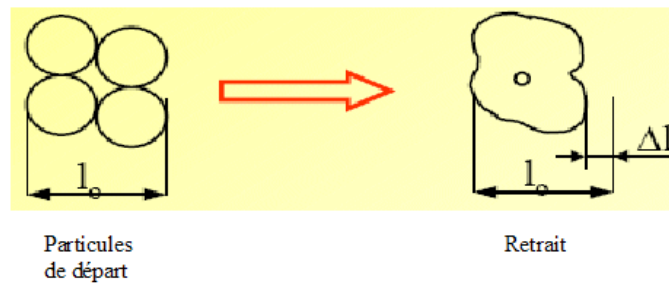


Figure I-6 : Frittage associé à une densification du matériau (l_0 =longueur initiale du compact ; Δl =retrait absolu dans la direction considérée, après chauffage)

I.2.2. Intérêt technologique du frittage

En même temps qu'il permet la consolidation d'un matériau, le frittage favorise l'organisation de la microstructure (taille, forme et distribution des grains, taux, nature, géométrie et distribution de la porosité...). Les performances du produit fritté étant pour une large part conditionnées par la microstructure, le développement de cette dernière nécessite une attention particulière.

À partir d'un empilement granulaire, obtenu en général par application d'un procédé de mise en forme adéquat (voir partie I.2.3), le frittage contribue à l'obtention d'objets présentant des propriétés particulières. Il permet ainsi :

- d'obtenir des matériaux durs mais fragiles, à porosité contrôlée, inertes chimiquement (faible réactivité chimique et bonne résistance à la corrosion) et thermiquement ;
- de contrôler les dimensions des pièces produites ;
- de maîtriser la densité du matériau et la taille des grains; ces paramètres peuvent être contrôlés à partir de la morphologie des grains de poudre, de la température, de la compacité initiale, de l'utilisation de dopants et/ou de liants...

I.2.3. Mise en œuvre des céramiques silicatées

L'étape de mise en forme des pièces crues précède le frittage. Selon les dimensions et la complexité de la pièce à produire, différentes techniques de mise en forme peuvent être utilisées :

- le pressage : il se fait par compaction d'une poudre sous l'effet d'une pression appliquée. Il permet l'élaboration de pièces avec de faibles tolérances dimensionnelles

en utilisant des granules sphériques de diamètres $\geq 50 \mu\text{m}$. Le pressage peut être isostatique, semi-isostatique ou uniaxial (pour les formes simples cylindriques) ;

- le coulage pour les pièces creuses et les formes très complexes ;
- l'injection pour les pièces de précision et les formes complexes ;
- l'extrusion pour les profilés creux de forme simple.

Un protocole d'élaboration d'une céramique silicatée est résumée dans la **Figure I-7**.

I.2.4. Les principaux paramètres de frittage

De nombreux paramètres ont une influence sur l'évolution de la microstructure d'une céramique silicatée et par conséquent sur ses propriétés (**Figure I-7**). On peut citer :

- la composition du matériau de départ ;
- la distribution de taille des grains de la poudre utilisée ;
- la compacité du compact pulvérulent ;
- le cycle thermique (vitesse de chauffe, température maximale, temps de palier, vitesse de refroidissement) ;
- l'atmosphère de cuisson (sous air ou sous atmosphère contrôlée) ;
- la pression éventuellement.

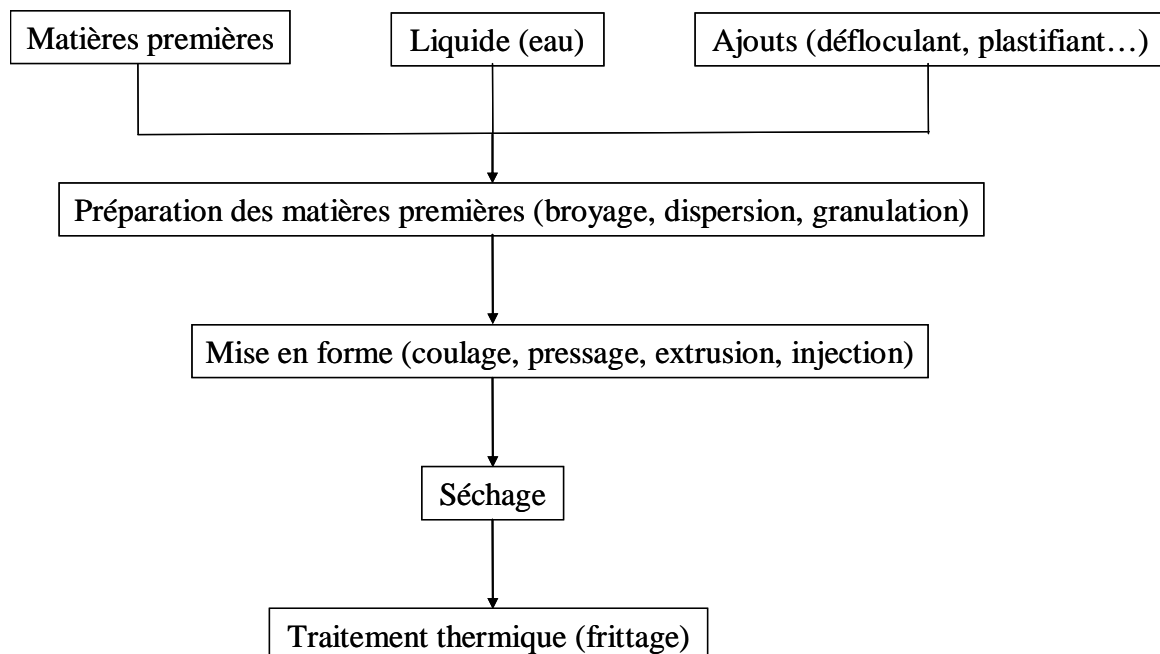


Figure I-7 : Principales étapes de l'élaboration d'une céramique silicatée par frittage

I.2.5. Le frittage par flux visqueux

I.2.5.1. Les différents types de frittage

D'un point de vue technologique, on distingue : le frittage naturel, réalisé sans application d'une contrainte mécanique, et le frittage sous charge, effectué en appliquant une pression extérieure au cours du chauffage. Le frittage naturel présente l'avantage de la simplicité tandis que celui sous charge est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à densifier ou pour obtenir des céramiques exemptes de porosité.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue le frittage en phase solide, le frittage en présence d'une phase liquide et le frittage par flux visqueux.

Dans le cas des céramiques silicatées, les liquides formés sont généralement trop visqueux pour conduire à une densification régie par les mécanismes responsables du frittage en phase liquide. C'est donc le mécanisme du frittage par flux visqueux qui permet le mieux de décrire la densification des matériaux argileux. Il est prépondérant lorsque la viscosité du flux est importante ($>10^5$ dPa.s). L'évolution de la microstructure est alors essentiellement contrôlée par la lente redistribution de la phase visqueuse dans les pores sous l'effet des gradients de pression générés par les courbures entre les grains. La cinétique est donc très sensible à la quantité et la viscosité du flux, paramètres qui dépendent, notamment, de la morphologie et de la composition des matières premières et du cycle thermique utilisé.

De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire le frittage par flux visqueux.

I.2.5.2. Le modèle de Frenkel [13, 14]

Le modèle de Frenkel décrit les premières étapes du frittage d'un compact de particules sphériques monodisperses. Il permet de calculer la vitesse de retrait de deux particules identiques, supposées déformables, dont les centres sont équidistants de leur point de contact. Il suppose que l'énergie libérée par la diminution de surface des particules est utilisée pour l'écoulement du flux visqueux responsable du transport de matière et donc de la densification. Le modèle de Frenkel s'applique uniquement aux retraits linéaires pouvant aller jusqu'aux environs de 10 % (semble un peu fort). Le modèle s'applique aux matériaux de compacité initiale comprise entre 20 et 40 %. Les lois régissant l'évolution du retrait (loi corrigée par Kingery qui tient compte du réarrangement [15]) et de la densité rapportée à la densité initiale en fonction du temps sont, respectivement, décrites par les équations **(I.1)**, **(I.2)** et **(I.3)**

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta(T)r} t^{(1+y)} \quad (\text{I.1})$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = kt^{(1+y)} \quad (\text{I.2})$$

avec $k=9\gamma/8\eta(T)r$ et $0 < y < 1$.

$$\frac{\rho_0}{\rho_g} = 1 - kt^{(1+y)} \quad (\text{I.3})$$

L_0 est la longueur initiale de l'échantillon, $\Delta L/L_0$ le retrait linéaire (supposé isotrope) après un temps de frittage t , $\eta(T)$ la viscosité (fonction de la température), γ l'énergie interfaciale flux-gaz (dépend très peu de la température), r le rayon initial des particules, ρ_0 la densité apparente au temps $t=0$ et ρ_g la densité du flux. Ces lois décrivent relativement bien le début de densification d'un empilement de grains sphériques de verre portés à une température supérieure à celle de la transition vitreuse.

Lorsque les particules ne sont pas sphériques, un facteur de forme, k (compris entre 1,8 et 3) doit être pris en compte.

Le tracé de la courbe $\ln(1-\rho_0/\rho) = f(\ln t)$, déduite de l'équation (I.3), permet d'obtenir une droite de pente $(1+y)$.

I.2.5.3. Le modèle de Mackenzie-Shuttleworth [14, 16]

Il s'agit d'un modèle permettant d'expliquer l'étape finale du frittage (densité relative $> 0,9$) d'une matrice contenant des inclusions de pores sphériques monodisperses. La vitesse de densification est exprimée par l'équation (I.4)

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{\gamma}{a(t)\rho(t)} \quad (\text{I.4})$$

où $a(t)$ est le rayon des pores à un instant t du frittage, γ la tension interfaciale flux-gaz et $\rho(t)$ la masse volumique apparente au temps t .

L'équation (I.4) est généralement remplacée par une approximation correspondant à la relation (I.5)

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} [1 - \rho(t)] \quad (\text{I.5})$$

où $\eta(T)$ est la viscosité à la température T et a_0 le rayon des pores au temps $t=0$.

I.2.5.4. Le modèle de Scherer [14, 17, 18]

Le modèle de Scherer décrit le frittage des matériaux pour des densités relatives pouvant aller de 0,15 à 0,94. Il s'applique donc aussi bien au frittage des matériaux peu denses qu'à celui des matériaux très denses. Des études montrent que ce modèle dépend en général très peu de la géométrie des particules utilisées. Scherer suppose que les particules visqueuses constituent les arêtes d'un réseau cubique. Ces arêtes, de longueur L , sont assimilées à des cylindres de rayon a reliés entre eux. Ils délimitent des pores de diamètre d . L'expression (I.6) relie ces trois grandeurs.

$$4\pi d^2 = (L - 2a) \quad (\text{I.6})$$

Scherer, en s'appuyant sur les mêmes considérations que Frenkel, aboutit à une courbe théorique représentant les variations de la compacité, $\rho(t)/\rho_b$, en fonction du temps réduit $K_*(t-t_0)$. $\rho(t)$ représente la masse volumique apparente du matériau au temps t , ρ_b la masse volumique théorique de ce matériau et t_0 le temps hypothétique au bout duquel $a/L = 0$. K est une constante obtenue à partir de l'équation (I.7)

$$K = (\gamma/\eta L_0)_* (\rho_b / \rho_0)^{1/3} \quad (\text{I.7})$$

où γ est l'énergie superficielle flux/gaz, η la viscosité, L_0 la valeur initiale de L et ρ_0 la masse volumique apparente initiale du matériau.

Pour appliquer le modèle de Scherer, il suffit de disposer des données expérimentales $\rho(t)/\rho_b = f(t)$ et d'étudier la fonction liant le temps expérimental au temps réduit $K_*(t-t_0)$ obtenu à partir de la courbe théorique et des valeurs expérimentales de compacité. L'adéquation entre le modèle et les données expérimentales se traduit par des variations linéaires de $K_*(t-t_0) = f(t)$.

I.2.5.5. Le modèle des *clusters* [14]

Le modèle des *clusters* a été développé pour décrire la densification de compacts ayant une distribution quelconque de taille des particules. Ce modèle décrit le frittage en trois étapes principales : une première étape purement de type Frenkel, une deuxième étape mixte de type Frenkel et Mackenzie-Shuttleworth, et une troisième étape purement de type Mackenzie-Shuttleworth.

Ce modèle repose sur le fait que dans un compact de particules polydisperses, les plus petites particules, qui se regroupent préférentiellement dans les espaces laissés par les plus grosses, frittent plus rapidement. L'ensemble des *clusters* adopte alors la distribution effective de taille des particules du matériau. Ce modèle considère le retrait global de l'échantillon comme la somme des retraits partiels des différents *clusters*. Les *clusters*, constitués chacun de particules de taille identique, frittent indépendamment les uns des autres selon un comportement de type Frenkel ou Mackenzie-Shuttleworth. Ce modèle introduit également l'aptitude à former des ponts entre des particules de tailles différentes, ζ_r' .

I.3. Cristallisation de la mullite à partir de matériaux kaolinitiques

Lors du chauffage d'une kaolinite, elle subit une déshydroxylation entre 460 et 600 °C, associée à un pic endothermique. Ce phénomène correspond à un départ d'eau de constitution par un mécanisme diffusionnel [19, 20] et à la formation de la métakaolinite (phase quasi amorphe). Cette phase, subit une réorganisation structurale vers 950-980 °C, liée à un pic exothermique. Le mécanisme associé à cette transformation ainsi que la composition chimique de l'éventuelle phase cristallisée obtenue (mullite et/ou phase de structure spinelle) suscitent néanmoins des controverses. Vers 1200-1250 °C intervient la formation de la mullite dite secondaire, généralement associée à un faible pic exothermique.

I.3.1. Nature de la réorganisation structurale du métakaolin

Trois phénomènes différents ont été proposés dans la littérature pour expliquer l'origine de cette réorganisation :

- l'apparition d'une phase de structure spinelle et /ou la nucléation de la mullite, dite primaire [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32] ;
- l'évolution de l'élément aluminium vers la coordinence VI la plus stable [28, 29] ;
- l'extraction de silice amorphe [30].

La différence de ces approches découle de l'état quasi amorphe de la métakaolinite qui rend périlleuse l'interprétation des résultats. En fait, elles décrivent toutes une même réalité. Pour Gualtieri *et al.* [27], la kaolinite bien ordonnée conduirait à une ségrégation du métakaolin entre des zones respectivement riches en silice et en alumine. Une phase transitoire de structure spinelle se formerait à partir de la zone riche en Al_2O_3 . Dans le cas des kaolinites très désordonnées, il y aurait directement formation de la mullite. Par ailleurs, des vitesses de chauffe très lentes favoriseraient la ségrégation de la métakaolinite et l'apparition de la phase de structure spinelle. Par contre, pour des vitesses rapides, la ségrégation étant très limitée, la formation de la mullite pourrait se faire directement. Ainsi donc, l'importance de la ségrégation influencerait le rapport entre les quantités de phase de structure spinelle et de mullite obtenues au cours de la réorganisation structurale de la métakaolinite.

L'hypothèse selon laquelle l'existence de zones riches en Al_2O_3 favoriserait l'apparition de la phase de structure spinelle a été confirmée à partir de différents matériaux à base de silice et d'alumine. C'est ainsi que Okada et Osaka [31] ont montré que la quantité de phase de structure spinelle formée à partir d'un xerogel croît avec la teneur en Al_2O_3 de la matière première. Lemaître *et al.* [32] ont quant eux utilisé la pyrophyllite ($4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) pour montrer qu'elle ne conduisait qu'à une très petite quantité de phase de structure spinelle.

I.3.2. Composition de la phase de structure spinelle

La composition de la phase de structure spinelle, obtenue à partir de la métakaolinite, est variable selon les auteurs :

- $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, correspondant à un réseau cationique constitué de Al et de Si [24, 33, 34, 35] ;
- $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ [36, 37] ;
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [25, 38, 39, 40] ;
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ayant dissous un faible taux de silice [23, 26, 30] (<10 % pour [23], de l'ordre de 8 % pour [26]).

I.3.3. La mullite primaire

La mullite primaire est formée à l'intérieur des feuillets provenant des argiles [41, 42, 43]. Au microscope électronique en transmission (MET), cette mullite a la forme de petits cristaux aciculaires de taille de l'ordre de 20-30 nm [43, 44, 45]. La formation de cette mullite

peut être observée à des températures allant de 940 °C [30] à 1150 °C [43]. Cette formation serait influencée par la présence des ions OH⁻ résiduels au sein de la métakaolinite [46].

I.3.4. La mullite secondaire

La mullite dite secondaire est formée à plus haute température. Elle se distingue de la mullite primaire par la morphologie et la taille des cristaux [47]. Ainsi donc, d'après cet auteur, seules les aiguilles de mullite secondaire peuvent grossir et être observables au microscope optique, alors que la mullite primaire est formée d'agrégats de cristaux aciculaires de taille voisine de 100 Å. Aucune différence n'est détectée entre les diagrammes de rayons X de ces deux mullites [41] tandis que sur des spectres d'absorption infrarouge, des différences sont observées [48]. Pendant l'augmentation de température, les grains de mullite primaire croissent modérément alors que ceux de mullite secondaire tendent à être dissous par la phase visqueuse [48]. Il a été constaté que lorsque cette phase est abondante, les grains de mullite primaire demeurés intacts à haute température, pourraient servir de centre de nucléation en volume pour la mullite secondaire qui entrerait ensuite en croissance par diffusion (à partir d'un nombre constant de nucléi) [29, 49].

Chen *et al.* [50] ont montré, à partir d'un mélange de kaolinite et d'alumine, que la formation de la mullite secondaire est accompagnée d'une diminution de la quantité de phase visqueuse. Les mécanismes suivants permettent d'expliquer cette transformation :

- interdiffusion à l'état solide entre l'alumine et la silice [43] ;
- dissolution des phases riches en Al₂O₃ par un liquide eutectique métastable, suivie d'une précipitation de la mullite [43, 47, 51] ;
- réaction entre les phases riches en Al₂O₃ et les impuretés présentes dans la phase visqueuse riche en SiO₂ conduisant à la formation d'un liquide transitoire, à partir duquel précipiterait la mullite [43, 52]. Le premier liquide riche en impuretés peut dans ce cas apparaître à partir de 985 °C en présence de K₂O.

I.3.5. Quelques exemples de cristallisation de la mullite

Castelein [53, 54] a étudié la mullitisation du kaolin Bio (provenant d'Échassières, France, [55]) de composition massique : 79±2 % kaolinite, 17±2 % muscovite et 4±1 % quartz. Il a observé les premiers nanocristaux de mullite, peu ordonnés, vers 980°C (température de réorganisation structurale du métakaolin), sans passage par une phase spinelle. Il attribue une structure pseudotétragonale à cette mullite. La quantité de mullite

formée pendant le phénomène exothermique reste faible et indépendante de la vitesse de chauffe (variant de 3 à 20 °C/min). En revanche, entre 1100 et 1150 °C, une chauffe rapide favorise la formation d'une mullite bien ordonnée, de structure orthorhombique, au sein des produits de transformation de la kaolinite. Les cristaux formés dans ce domaine de température sont essentiellement anisotropes et se présentent sous forme d'aiguilles incluses. Ces cristaux, de stœchiométries différentes, sont donc essentiellement obtenus par croissance à travers un mécanisme diffusionnel entre les zones riches en alumine et celles riches en silice. Ces zones sont séparées sous l'influence de la température et du temps. La diminution du nombre d'aiguilles formées quand la vitesse de chauffe augmente est largement compensée par une croissance (de leur taille) beaucoup plus importante. Il a aussi été observé que la teneur en Al_2O_3 et le volume de maille de la mullite formée au sein des produits issus de la métakaolinite étaient plus élevés quand le traitement thermique était rapide.

Soro [56, 57] a examiné l'influence des ions Fe^{3+} sur les transformations de la kaolinite et notamment sur la formation de la mullite. Pour cela, par voie chimique, il a ajouté des quantités connues d'ions Fe^{3+} à 2 kaolins de référence KGa-1b et KGa-2 (provenant de l'État de Georgie, USA) contenant respectivement 96 % en masse de kaolinite bien cristallisée (associée à ≈ 1 % de quartz, ≈ 1 % d'anatase et ≈ 2 % de gibbsite) et 97 % de kaolinite mal cristallisée (associée à ≈ 1 % de quartz, ≈ 2 % d'anatase et 1,13 % de Fe_2O_3 détecté dans le réseau de cette kaolinite) et un kaolin KF moins pur (commercialisé par la société Damrec) constitué de ≈ 85 % en masse de kaolinite bien cristallisée, associé à ≈ 11 % de quartz, ≈ 1 % d'anatase et à des traces de mica. Il a observé que la réorganisation structurale du métakaolin, associée à une ségrégation du matériau en 2 types de nanodomains respectivement riches en SiO_2 et en Al_2O_3 , ne s'accompagne que de la formation d'une phase de structure spinelle à l'intérieur des nanodomains riches en Al_2O_3 . Le caractère exothermique de la réorganisation structurale du métakaolin est très fortement atténué par la diffusion dans le produit de décomposition de la kaolinite des ions Fe^{3+} ajoutés. L'auteur observe que la formation de mullite primaire a lieu à plus haute température. Au-dessus de 1100 °C, les ions Fe^{3+} favorisent la transformation de la phase spinelle en mullite et accélèrent très fortement la mullitisation du reste des nanodomains riches en Al_2O_3 par une augmentation des coefficients de diffusion. En présence d'importante quantité de fer, la quantité de mullite formée après 1 h de chauffage à 1150 °C, peut dépasser 50 % en masse de produit.

La mullite secondaire apparaît à plus haute température. Sa formation est associée à un phénomène exothermique dont la température diminue avec la croissance de la teneur en Fe^{3+} .

I.4. Conclusion

Dans la nature, l'argile est généralement associée à d'autres phases minérales et/ou à de la matière organique. Sous l'effet de la chaleur, l'évolution de la microstructure d'un compact de matériau argileux peut favoriser la densification (et donc l'élimination de la porosité) du matériau par écoulement d'un flux visqueux dans un domaine de température qui dépend notamment des compositions des matières premières ainsi que des conditions de vitesse de montée en température et d'atmosphère du cycle thermique. Au cours de la chauffe, les minéraux silicatés subissent une déshydroxylation qui s'accompagne souvent de la formation d'une phase quasi amorphe. Ainsi la structure en feuillets de la kaolinite s'effondre-t-elle par déshydroxylation pour conduire à la métakaolinite (principal produit de décomposition de la kaolinite caractérisé par une organisation à très courte distance). Les phases quasi amorphes peuvent faire l'objet d'une réorganisation structurale à plus haute température, analogue à celle observée pour la métakaolinite vers 980 °C. La présence de la kaolinite dans les matières premières conduit généralement à la formation de mullite au-dessus de 1000 °C. Celle-ci est favorisée par la présence d'ions Fe^{3+} sur la surface des plaquettes. Cette formation débute par un mécanisme de nucléation en volume et se poursuit par une croissance cristalline selon un mécanisme diffusionnel à partir d'un nombre constant de nucléi. En parallèle à la formation de phases quasi amorphes, des liquides visqueux sont susceptibles d'apparaître, notamment au-dessus de 980 °C. La densification des matériaux est alors contrôlée par l'écoulement de ce flux visqueux. Elle dépend donc de sa quantité et de sa viscosité. Différents modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire la densification par flux visqueux.

I.5. Références bibliographiques

- [1] Association Internationale Pour l'Étude des Argiles, Newsletter n°32, February 1996.
- [2] DRITS V. A., TCHOUBAR C., X-ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application to microdivided silicates and carbons. Berlin : Springer-Verlag, 1990, p. 371.
- [3] BISH D. L., VON DREELE R., Rietveld refinement of non hydrogen atomic positions in kaolinite. Clays and Clay Mineralogy, 1989, vol. 37, p. 289-296.
- [4] PAULING L., Nature de la liaison chimique. Paris : Presses Universitaires de France, 1949.
- [5] WIECKOWSKI T., WIEWOVA A., New approach to the problem of interlayer bonding in kaolinite. Clays and Clay Mineralogy, 1976, vol. 24, p. 219-223.
- [6] ZAMMA M. Contribution à l'étude structurale de la dickite et de la kaolinite par spectrométrie d'absorption infrarouge. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy, 1984.

- [7] CARTY W. M., The colloidal nature of kaolinite. The American Ceramic Society Bulletin, 1999, vol. 78, n°8, p. 72-76.
- [8] CARROLL D. L., KEMP T. H., BASTOW T. J., SMITH M. E., Solid-state NMR characterization of the thermal transformation of a Hungarian white illite. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2005, vol. 28, p. 31-43.
- [9] KONTA J., Deposits of ceramics raw materials. Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics, Handbook of Ceramics, Monograph 1.1.3, Freiburg : Verlag SchmidGmbH, Interceram, 1979, vol. 28, n°1, p. 1-6.
- [10] GALTIER L., LÉCRIVAIN L., ROCHER P., VOUILLEMET M., Approvisionnement de la France en minéraux industriels. Paris : Ministère de l'Industrie, des Postes et Télécommunications et du Commerce Extérieur, Convention N°92.2.83.0001, 1992, 163 p.
- [11] BAÏLON J. P., DORLOT J. M., Des matériaux. 3e éd. Montréal : Presses Internationales Polytechnique, 2000, 736 p.
- [12] BOCH P., Frittage et microstructure des céramiques. *Matériaux et processus céramiques* / ed. par P. BOCH. Paris : Hermès Science Publications, 2001, p. 73-112.
- [13] FRENKEL J., Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. Journal of Physics (USSR), 1945, vol. 9, p. 385-391.
- [14] PRADO M. O., ZANOTTO E. D., Glass sintering with concurrent crystallization. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Chimie, 2002, vol. 5, n°11, p. 773-786.
- [15] KINGERY W. D., BOWEN H. K., UHLMANN D. R., Introduction to ceramics. London : John Wiley & Sons Inc., 1976, 1032 p.
- [16] MACKENZIE J. K., SHUTTLEWORTH R., A phenomenological theory of sintering. London: Proceedings of the Physical Society, 1949, 62, 833.
- [17] SCHERER G. W., BACHMAN D. L., Sintering of low-density glasses: II, Experimental study. Journal of the American Ceramic Society, 1977, vol. 60, n°5-6, p. 239-243.
- [18] DOLET N., Etude des paramètres régissant le frittage et les propriétés des céramiques denses à base de SnO₂. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, n°92, 1992.
- [19] PAMPUCH R., IXTH CONFERENCE ON THE SILICATE INDUSTRY (143 ; 1968 ; Budapest). Proceedings, 1968.
- [20] TOUSSAINT F., FRIPIAT J. J., GASTUCHE M. C., Dehydroxylation of kaolinite. I. Kinetics. Journal of Physical Chemistry, 1963, vol. 67, p. 26-30.
- [21] SLAUGHTER M., KELLER W. D., High temperature from impure kaolin clays. American Ceramic Society Bulletin, 1959, vol. 38, p. 703-707.
- [22] INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE (1975 ; Wilmette, IL), proceedings by J. LEMAÎTRE, M. BULENS, B. DELMAN / ed. by S. W. BAILEY. Wilmette, IL : Applied Publishing, 1976, p. 539-544.
- [23] SONUPARLAK B., SARIKAYA M., ASKAY I., Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. Journal of the American Ceramic Society, 1987, vol. 70, p. 837-842.
- [24] SRIKRISHNA K., THOMAS G., MARTINEZ R., CORRAL M. P., DE AZA S., MOYA J. S., Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study. Journal of Materials Science, 1990, vol. 25, p. 607-612.
- [25] BROWN I. W. M., MACKENZIE K. J. D., BOWDEN M. E., MEINHOLD R. H., Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ²⁹Si and ²⁷Al solid state Nuclear Resonance : II, high temperature transformations of métakaolin. Journal of the American Ceramic Society, 1985, vol. 68, p. 298-301.
- [26] OKADA K., OTSUKA N., OSAKA J., Characterisation of spinel phase formed in the kaolinite-mullite thermal sequence. Journal of the American Ceramic Society, 1986, vol. 69, p. 251-253.

- [27] GUALTIERI A., BELLOTO M., ARTIOLI G., CLARK S.M., Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II : mullite formation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1995, vol. 22, p. 215-222.
- [28] SANZ J., MADANI A., SERRATOSA J. M., MOYA J. S., AZA S., Aluminium 27 and silicon 29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, vol. 71, p. 418-421.
- [29] PASK J. A., TOMSIA A. P., Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, vol. 74, p. 2367-2373.
- [30] LEE S., KIM Y. J., MOON H. S., Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, vol. 82, p. 2841-2848.
- [31] OKADA K., OTSUKA N., Characterization of the spinel phase from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ xerogels and the formation process of mullite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, vol. 69, p. 652-656.
- [32] LEMAITRE J., LÉONARD A. J., DELMON B., Mechanism of the thermal transformations of metakaolinite. *Bulletin de Minéralogie*, 1982, vol. 105, p. 501-507.
- [33] BRINDLEY G. W., NAKAHIRA M., The kaolinite-mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems. *Journal of the American Ceramic Society*, 1959, vol. 42, p. 311-314. III, the high temperature phases. *Journal of the American Ceramic Society*, 1959, vol. 42, p. 319-324.
- [34] YAMADA H., KIMURA S., Studies on the co-precipitates of alumina and silica gels and its transformation at high temperatures. *Yogyo Kyokaishi*, 1962, vol. 70, p. 87-93.
- [35] INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE (1969 ; Tokyo). The Al, Si-spinel phase from kaolinite (isolation, chemical analysis, orientation and relations to its low-temperature precursors), proceedings by A. WEISS, J. RANGE, J. RUSSOW. / ed. by L. HELLER. Jerusalem : Applied Publishing, Israel University Press, vol. II, 1970, p. 34-37.
- [36] CHAKRAVORTY A. K., GHOSH D. K., Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series. *Journal of the American Ceramic Society*, 1978, vol. 61, p. 170-173.
- [37] CHAKRAVORTY A. K., GHOSH D. K., Kaolinite-mullite reaction series : the development and significance of a binary aluminosilicate phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, vol. 74, p. 1401-1406.
- [38] LEONARD A. J., Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence. *Journal of the American Ceramic Society*, 1976, vol. 60, p. 37-43.
- [39] PERCIVAL H. J., DUNCAN J. F., FOSTER P. K., Interpretation of the kaolinite reaction sequence from infrared absorption spectra. *Journal of the American Ceramic Society*, 1974, vol. 57, p. 57-61.
- [40] MAZUMDAR S., MUKHERJEE B., Structural characterization of the spinel phase in the kaolinite-mullite reaction series through lattice energy. *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, vol. 66, p. 610-612.
- [41] SCHÜLLER K. H., Reactions between mullite and glassy phase in porcelains. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 1964, vol. 63, p. 102-17.
- [42] SCHÜLLER K. H., Process mineralogy of ceramic materials. Stuttgart : ed by W. BAUMGART., F. ENKE, 1984.
- [43] LIU K. C., THOMAS G., CABALLERO A., MOYA J. S., DE AZA S., Mullite formation in kaolinite-alpha-alumina. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, vol. 42, p. 489-495.
- [44] KLUG F.J., PROCHAZKA S., DOREMUS R. H., $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system in the mullite region. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, vol. 70, p. 750-759.

- [45] KLUG F.J., PROCHAZKA S., DOREMUS R. H., *Al₂O₃-SiO₂ phase diagram in the mullite region*, *Ceram. Tr.*, 6 ; *Mullite and mullite matrix composites* / ed. par R. F. DAVIS, J. A. PASK et S. SOMIYA, American Ceramic Society, OH, 1990, p. 15-43.
- [46] LEE W. E., IQBAL Y., Influence of mixing on mullite formation in porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, vol. 21, p. 2583-2586.
- [47] LUNDIN S. T., *Studies on triaxial whiteware bodies*. Stockholm : Almquist and Wiksell, 1959.
- [48] JOINT MEETING OF THE BRITISH CERAMIC SOCIETY AND THE SOCIETY OF GLASS TECHNOLOGY (1963 ; Cambridge) *Reaction between mullite and glassy phase in porcelains* / ed. par K. H. SCHÜLLER, 1963.
- INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE (1975 ; Wilmette, IL), proceedings by J. LEMAÎTRE, M. BULENS, B. DELMAN / ed. by S. W. BAILEY. Wilmette, IL : Applied Publishing, 1976, p. 539-544.
- [49] ROMERO M., MARTÍN-MÁRQUEZ J., RINCÓN J. M., Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, vol. 26, p. 1647-1652.
- [50] CHEN C. Y., LAN G. S., TUAN W. H., Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, n°14-15, p. 2519-2525.
- [51] TEMUJIN J., MACKENZIE K. J. D., SCHMÜCKER M., SCHNEIDER H., MCMANUS J., WIMPERIS S., Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite). *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, p. 413-421.
- [52] LIU K. C., THOMAS G., CABALLERO A., MOYA J. S., DE AZA S., Microstructure and microanalysis of mullite processed by reaction sintering of kaolin-alumina mixtures. *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics, Materials Science Monographs 66A*, 1991, p. 177-186.
- [53] CASTELEIN O., Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n°60, 142 p., 2000.
- [54] CASTELEIN O., GUINEBRETIERE R., BONNET J. P., BLANCHART P., Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, vol. 21, p. 2369-2376.
- [55] BAUDET G., BOULMIER J. L., Piantone P., Pillard F., Caractéristiques géochimiques et minéralogiques des minéraux argileux affectant les propriétés rhéologiques des kaolins d'Échassières. *Principaux Résultats Scientifiques - Bureau de Recherches Géologiques et Minières*, 1986, p. 180-182.
- [56] SORO N. S., Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n°17, 158 p., 2003.
- [57] SORO N. S., ALDON L., OLIVIER-FOURCADE J., JUMAS J. C., LAVAL J. P., BLANCHART P., Role of iron in mullite formation from kaolins by Mössbauer spectroscopy and Rietveld refinement. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, vol. 86, n°1, p. 129-134.

CHAPITRE II :
MATÉRIAUX ÉTUDIÉS ET
PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

II. Matériaux étudiés et protocoles expérimentaux	32
II.1. Les matériaux étudiés.....	32
II.1.1. Origine des matériaux	32
II.1.2. Préparation des échantillons compacts et consolidés étudiés	33
II.2. Méthode d'analyse chimique par ICP-AES	35
II.2.1. Principe	35
II.2.2. Mise en oeuvre	36
II.3. Méthodes de caractérisation structurale	37
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	37
II.3.2. Spectrométrie infrarouge (IR).....	38
II.4. Méthodes de caractérisation microstructurale.....	38
II.4.1. Détermination de la distribution granulométrique	38
II.4.2. La masse volumique apparente et la porosité ouverte	39
II.4.3. Masse volumique du squelette	40
II.4.4. Surface spécifique	40
II.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	40
II.5. Méthodes d'analyse du comportement thermique.....	41
II.5.1. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)	41
II.5.1.1. Principes	41
II.5.1.2. Mode opératoire.....	42
II.5.2. Analyse dilatométrique	42
II.5.2.1. Généralités	42
II.5.2.2. Mode opératoire.....	43
II.6. Caractérisation des propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore.....	44
II.6.1. Principe de la détermination du module d'Young par échographie ultrasonore.	44
II.6.2. Description du dispositif expérimental	46
II.7. Conclusion	47
II.8. Références bibliographiques.....	47

II. Matériaux étudiés et protocoles expérimentaux

Le **Chapitre II** présente l'origine des matériaux servant de supports aux travaux menés au cours de cette thèse et les techniques utilisées pour la préparation des échantillons étudiés. Il présente aussi la description des différentes méthodes employées pour la caractérisation chimique, structurale, microstructurale, thermique et mécanique de ces matériaux.

II.1. Les matériaux étudiés

II.1.1. Origine des matériaux

La localité de Lembo appartient au complexe plutonique et volcanique de Bana situé sur la ligne volcanique du Cameroun [1]. L'étude pétrologique et la carte géologique de ce complexe ont été réalisées par Kuipou *et al.* [2]. À Lembo (**Figure II-1**), une tranchée routière révèle que la roche mère est principalement constituée de granite et de gneiss. Ces derniers sont entrecoupés par des basaltes et sont recouverts de tufs bréchitiques contenant de nombreux xénolithes de granite et de gneiss. Les matériaux argileux de Lembo auraient pour origine une altération météoritique [3].

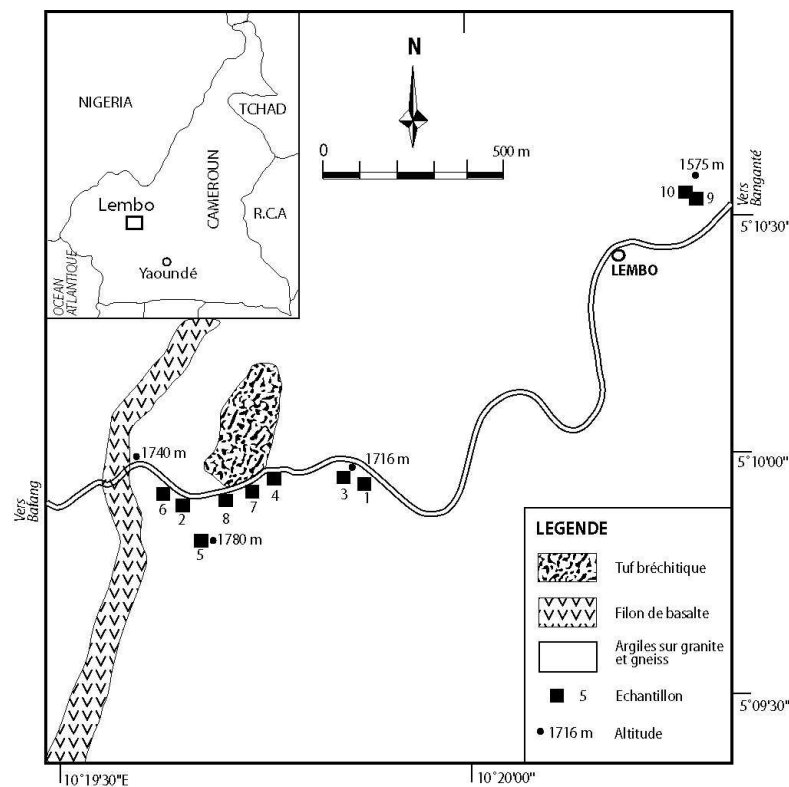


Figure II-1 : Carte géologique du gisement de matériaux argileux de Lembo. L'insertion montre la localisation de Lembo (Cameroun) [2]

Le gisement de Lembo, localisé autour des coordonnées géographiques $5^{\circ} 10' N$ et $10^{\circ} 20' E$, a été exploré sur une distance de 2 km. L'altitude étant comprise entre 1500 et 1800 m environ (**Figure II-1**) afin de prendre en compte la taille du gisement et la variété des matériaux observés. Dix échantillons ont été prélevés, principalement sur des talus le long de la tranchée routière (**Figure II-2**), sur 2 sites situés l'un à l'Ouest (échantillons LB₁ à LB₈) et l'autre à l'Est (échantillons LB₉ et LB₁₀).

Les échantillons prélevés ont ensuite été concassés, broyés faiblement puis séchés à l'air libre pendant 72 h.



Figure II-2 : Vues d'ensemble des sites de prélèvement de Lembo ; (a) : Ouest, (b) : Est

II.1.2. Préparation des échantillons compacts et consolidés étudiés

Pour certaines caractérisations, notamment celles relatives à la frittabilité, des échantillons compacts ont dus être préparés. Le protocole utilisé est décrit sur la **Figure II-3**.

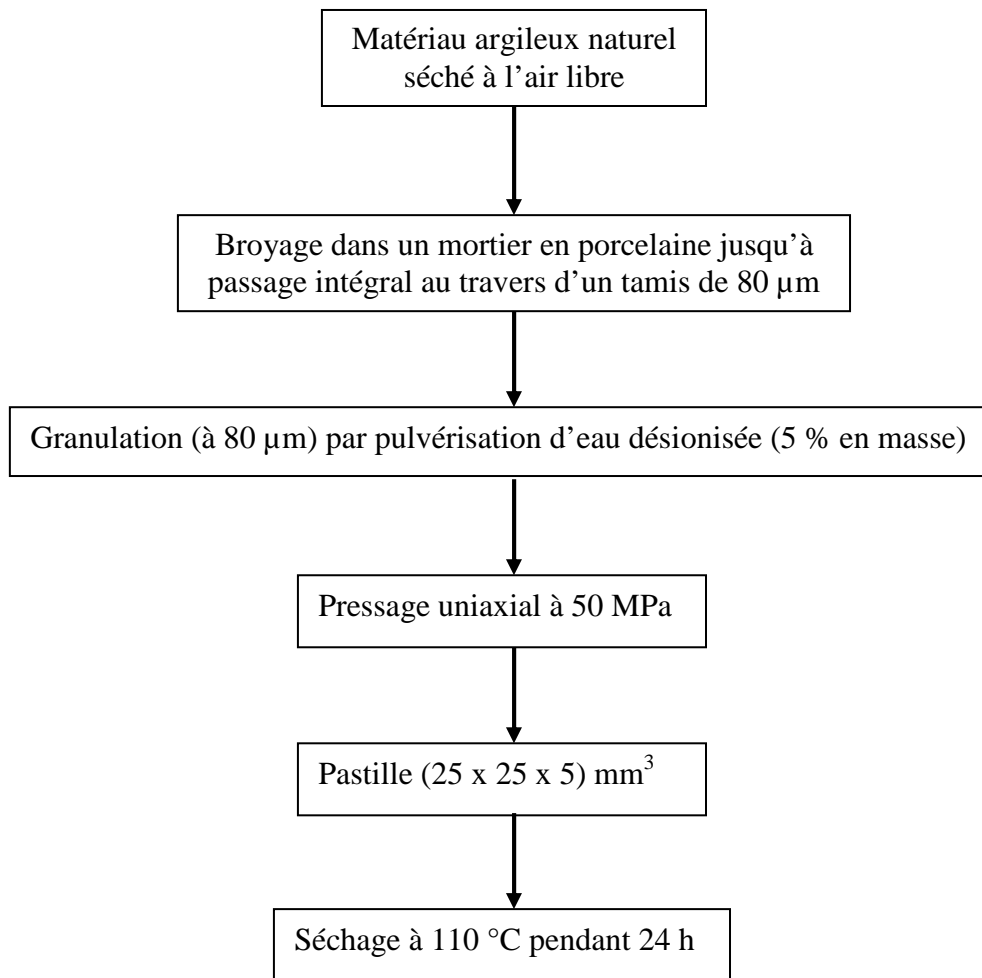


Figure II-3 : Les étapes de la procédure utilisée pour l'élaboration des échantillons compacts

L'étape de granulation permet un remplissage homogène de la matrice de pressage et une limitation des gradients de densité au sein du matériau cru.

Certaines techniques de caractérisation, notamment l'échographie ultrasonore, ont nécessité des échantillons thermiquement consolidés de grandes dimensions. Ils ont été obtenus à partir de poudre broyée ($\Phi < 80 \mu\text{m}$). Un ajout de 12 % en masse d'eau désionisée a été nécessaire pour la granulation par pulvérisation. Un carreau de $(120 \times 50 \times 6) \text{ mm}^3$ a été obtenu à partir de cette poudre granulée par pressage uniaxial sous une pression de 25 MPa. Le montage et le moule utilisés sont représentés sur la **Figure II-4**.

Après séchage à 110 °C pendant 24 h, le carreau est chauffé sous air statique à 10 °C/min jusqu'à 850 °C. Après un palier de 12 min à cette température, ce carreau est refroidi en suivant le refroidissement naturel du four. Ce traitement de préfrittage conduit à une consolidation suffisante pour permettre le prélèvement d'échantillons par découpe à la meule diamantée.

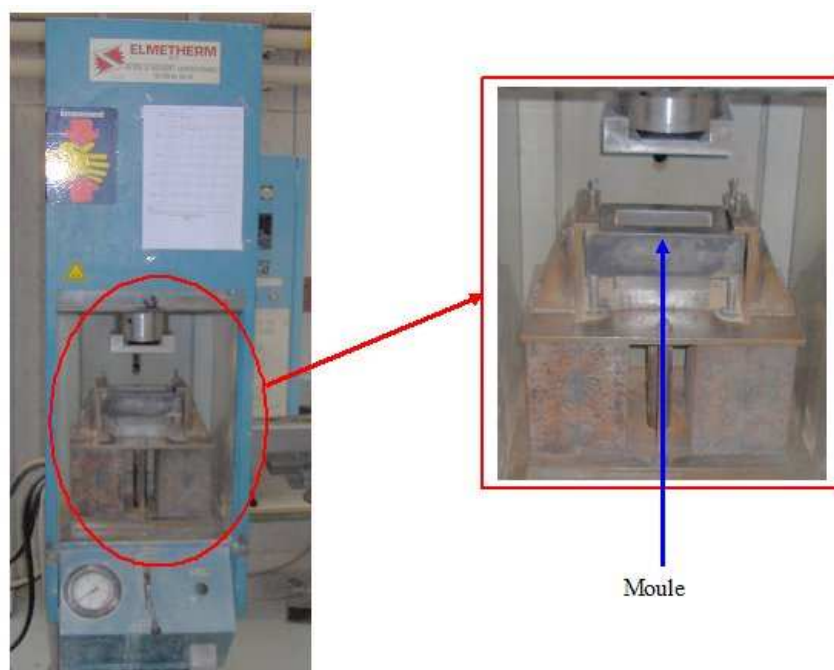


Figure II-4 : Presse et moule employés pour la mise en forme du carreau

II.2. Méthode d'analyse chimique par ICP-AES

II.2.1. Principe [4]

La spectrométrie d'émission atomique par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) utilise un plasma d'argon (Ar à l'état de gaz partiellement ionisé), induit par des hautes fréquences, comme source d'ionisation et d'excitation. Elle permet notamment l'analyse chimique d'échantillons. La source ICP se présente sous la forme d'une flamme blanche, brillante et très intense. Son intérêt réside essentiellement de la température du plasma >7000 K, plus élevée que celle atteinte en spectrométrie de flamme ($T=3000$ K). En effet, à de telles températures, les espèces moléculaires sont parfaitement dissociées en atomes excités et/ou en ions libres. Ce qui permet l'analyse d'un nombre important d'éléments avec une très bonne sensibilité dans une solution aqueuse. La limite de détection est de l'ordre du microgramme par litre pour de nombreux éléments. À l'instar de plusieurs autres techniques spectroscopiques, il s'agit d'une méthode comparative. Les concentrations en éléments présents dans l'échantillon à analyser sont donc déterminées à partir de courbes d'étalonnage réalisées quotidiennement avec des solutions de référence contenant les éléments à doser en quantités connues.

L'échantillon à doser est d'abord mis en solution, puis pompé et converti en un ensemble de très fines particules liquides dans un flux gazeux par nébulisation. Cet aérosol est par la suite transporté jusqu'au plasma, où il est vaporisé, dissocié en atomes, excité et/ou

ionisé. Chaque atome ou ion excité émet alors une radiation caractéristique lors de son retour à l'état fondamental. L'intensité de chaque rayonnement émis est directement proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément considéré. Un photomultiplicateur assure la conversion de l'intensité lumineuse observée pour chaque longueur d'onde en un courant électrique dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en élément dosé. Un appareil ICP-AES classique est constitué des éléments suivants :

- un système d'introduction d'échantillon qui permet de positionner l'échantillon par rapport au plasma ;
- une torche à plasma ;
- un générateur haute fréquence ;
- un système optique qui analyse le spectre émis ;
- des systèmes de détection et de traitement du signal qui permettent la détermination de la nature et de la quantité de l'élément à partir de la radiation émise.

II.2.2. Mise en oeuvre

L'analyse chimique des matériaux étudiés a été réalisée au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy en France. Elle a été effectuée après fusion de 300 mg de chaque échantillon mélangé à 900 mg de métaborate de lithium (LiBO_2) dans un creuset en Pt/Au placé 1 h à l'intérieur d'un four tunnel à 980 °C. Le mélange a été ensuite dissous dans une solution d'acide nitrique, HNO_3 (de molarité 1,55 M), placée dans un récipient en polypropylène, puis agité à 20 °C pendant 12 h. Les analyses ont été effectuées par ICP-AES pour les éléments majeurs et les éléments mineurs et par FI-ICP-MS (Flow Injection - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) pour les éléments en traces. Pour les éléments majeurs (qui seront utilisés dans cette thèse), la solution a été rediluée en utilisant le facteur 5, ce qui a conduit à une solution de HNO_3 de molarité 0,31 M, avant la réalisation des analyses.

Cette étape de mise en solution est cruciale pour l'obtention de résultats fiables et reproductibles. Il convient donc d'éviter les contaminations, la dissolution incomplète ou la perte de matière. La limite de détection, pour les éléments majeurs, a été calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 50 mesures de blancs de préparation. Il est aussi important de déterminer les quantités de carbone et d'eau présentes initialement dans l'échantillon et qui ne seront pas dosées. Cette détermination a été réalisée à partir de la mesure de la perte au feu. Pour ce faire, 0,6 g de produit a été pesée dans un creuset en alumine préalablement taré. L'ensemble creuset + échantillon a été placé dans un four puis chauffé à 5 °C/min jusqu'à 980

°C. Après un palier de 3 h 30 min, le creuset a été refroidi dans le four jusqu'à 200 °C puis placé dans un dessiccateur afin d'éviter la reprise d'eau pendant l'étape finale du refroidissement. La différence entre la masse initiale et la masse mesurée après refroidissement correspond alors à la perte au feu.

II.3. Méthodes de caractérisation structurale

II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de DRX ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre adapté à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins. La configuration du dispositif expérimental est dérivée de celle de Debye-Scherrer. Ce dispositif est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120-Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diagrammes sous incidence fixe.

Le porte-échantillon possède deux mouvements de rotation et un mouvement de translation. L'une de ces rotations permet de régler l'angle d'incidence α du faisceau alors que l'autre, contrôlée à l'aide d'un moteur, fait tourner l'échantillon pendant l'acquisition autour d'un axe normal à sa surface, ce qui permet une répartition aléatoire de l'orientation des cristallites. Le mouvement de translation assure pour sa part le positionnement de l'échantillon de sorte que sa surface intercepte le faisceau de rayons X incident sur l'axe de rotation du montage. Les diagrammes en réflexion asymétrique qui sont alors obtenus présentent, après calibration, une précision angulaire suffisante pour effectuer des affinements structuraux [5]. Le domaine angulaire balayé est alors compris entre 5 et 120° en 2θ (angle d'incidence). Le temps de pose est de 20 min. La radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre (de longueur d'onde=1,540598 Å) utilisée a été produite sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Cette radiation est de loin la plus utilisée en analyse par DRX, étant donné qu'elle offre un compromis raisonnable entre la dispersion des pics et le domaine de d (distance interréticulaire) mesurable pour la plupart des phases analysées [6]. La radiation Cu $K_{\alpha 1}$ a été obtenue par filtration à l'aide d'un système optique approprié afin d'éliminer la radiation $K_{\alpha 2}$ avec laquelle elle constitue un doublet, la raie Cu K_{α} . Toutes les caractérisations par DRX ont été réalisées sur des poudres non orientées.

Ces poudres ont été obtenues par broyage d'échantillons séchés dans un mortier en agate (pour les échantillons naturels prélevés) ou en porcelaine (pour les produits frittés) jusqu'à ce que l'ensemble passe au travers d'un tamis d'ouverture $\Phi=40 \mu\text{m}$.

La procédure utilisée pour l'analyse quantitative de la mullite sera décrite dans le **Chapitre IV** (partie **IV.3.1.2**).

II.3.2. Spectrométrie infrarouge (IR)

L'absorption des infrarouges (IR) résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [7].

La spectroscopie d'absorption IR est donc une méthode physique rapide, économique et non destructive, couramment utilisée en analyse structurale.

Les spectres IR des matériaux étudiés ont été enregistrés au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy. La technique dite DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) a été utilisée dans un domaine de nombre d'ondes compris entre 4000 et 600 cm^{-1} (en réflexion) à l'aide d'un spectromètre de type Bruker IFS 55. Ce domaine permet d'obtenir des résultats satisfaisants lorsque cette technique est utilisée. L'échantillon pulvérulent a été dilué par du bromure de potassium (50 mg d'échantillon mélangés à 350 mg de KBr). Le spectre de chaque échantillon a été obtenu en accumulant 200 scans avec une résolution de 4.0 cm^{-1} .

II.4. Méthodes de caractérisation microstructurale

II.4.1. Détermination de la distribution granulométrique

La distribution de taille des grains a été déterminée à l'aide d'un granulomètre par diffraction laser de type Mastersizer 2000. Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un rayonnement laser incident et un ensemble de particules supposées sphériques. Lorsqu'une particule sphérique est soumise à un faisceau parallèle de lumière cohérente et monochromatique, il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges (ou couronnes) concentriques alternativement claires et sombres. L'intensité diffractée du rayonnement, mesurée en un point donné sur le détecteur, dépend du diamètre de la particule.

Cette technique est adaptée pour la caractérisation des particules de taille comprise entre plus de 2000 et environ 0,01 μm .

Les principales limitations de cette technique apparaissent lorsque :

- il y a présence de particules non sphériques ;
- la différence entre l'indice de réfraction du dispersant et celui de la poudre est faible.

Les matériaux utilisés au cours de cette étude ayant été au préalable broyés à 80 μm , la distribution de taille des particules a été obtenue après mise en suspension dans une solution aqueuse d'hexamétaphosphate de sodium (HMP) de concentration 0,1 % en masse. L'hexamétaphosphate de sodium jouant le rôle de dispersant. Les suspensions étaient agitées sous ultrasons pendant 10 min avant l'acquisition des résultats.

II.4.2. La masse volumique apparente et la porosité ouverte

Par définition, la masse volumique apparente (ρ_a) d'un compact correspond au rapport entre sa masse et son volume apparent (squelette et pores ouverts et fermés). La porosité ouverte (π_o) est le rapport entre le volume des pores ouverts et le volume apparent de l'échantillon. Elle est généralement exprimée en pourcents.

Les valeurs de ρ_a et π_o des compacts traités thermiquement ont été obtenues après détermination du volume apparent par mesure de la poussée d'Archimède dans l'eau en utilisant les équations (II.1) et (II.2)

$$\rho_a = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_e \quad (\text{II.1})$$

$$\pi_o = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

où m_1 représente le poids de l'échantillon sec dans l'air, m_2 est le poids apparent de l'échantillon imbibé d'eau (sous vide à une pression de 15 mb pendant 30 min) et totalement immergé dans l'eau et m_3 le poids de l'échantillon imbibé dans l'air (avant la mesure de m_3 , l'échantillon extrait de l'eau a été immédiatement essuyé à l'aide d'un chiffon absorbant humide non pelucheux). ρ_e est la masse volumique de l'eau à la température de mesure. La précision est de 0,2 % aussi bien sur ρ_a que sur π_o .

Les mesures ont été réalisées sur des pastilles préparées selon le protocole décrit dans la partie II.1.2 après chauffage (montée à 10 °C/min ; palier de 6min et trempe dans l'air) à différentes températures dans un four vertical (Figure II-5). La température du palier (comprise entre 1000 et 1200 °C) étant connue à $\pm 0,5$ %. Afin d'obtenir des valeurs de porosité ouverte représentatives, une couche de 100 μm a été enlevée par abrasion (disques de carbure de silicium) sur chacune des faces des pastilles frittées avant mesure.



Figure II-5 : Four utilisé pour les chauffages suivis de trempe

II.4.3. Masse volumique du squelette

Les valeurs de masse volumique du squelette solide, ρ_s , ont été déterminées par utilisation d'un pycnomètre à hélium de marque Micromeritics AccuPyc 1330 V2. 0.3 N. Les poudres utilisées pour cette caractérisation ont été obtenues comme indiqué dans la partie **II.1.2** pour les matières premières ou après broyage fin (jusqu'à passage intégral au travers d'un tamis d'ouverture $\Phi=40\ \mu\text{m}$) dans un mortier en porcelaine pour les produits frittés.

II.4.4. Surface spécifique

L'évolution de la surface spécifique au cours du frittage d'un matériau permet de déceler l'intervention ou non du phénomène de grossissement des grains. Pour ce faire, la surface spécifique des matériaux étudiés a été déterminée par la méthode de BET (Brunauer, Emmet et Teller) à partir des mesures d'adsorption d'azote à basse température (appareil de mesure de marque Micromeritics Flow Sorb II 2300).

Les poudres ont d'abord été dégazées sous azote pendant 3 h afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés et l'eau d'humidité résiduelle. Les mesures ont été réalisées sur des poudres des matériaux naturels préparées comme indiqué dans la partie **II.1.2** et de produits frittés, par application du cycle thermique indiqué dans la partie **II.4.2**, obtenues après broyage à $80\ \mu\text{m}$ dans un mortier en porcelaine.

II.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations ont été effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires à l'aide d'un appareil de marque Cambridge Instruments (de type

Stereoscan 260) sous une tension de travail de 15 kV. Les particules argileuses observées étaient préalablement mises en suspension dans de l'acétone. Après agitation aux ultrasons pendant 5 min, quelques gouttes de la suspension étaient déposées sur le porte-échantillon.

L'observation de tranches (ou fractures) de pastilles frittées, dans les conditions précisées dans la partie **II.1.2**, a aussi été réalisée après polissage de chaque surface à l'aide de pâtes diamantées respectivement de tailles 9, 6, 3 et 1 μm . Chaque surface ayant été au préalable soumise à une abrasion à l'aide de disques SiC, en utilisant l'eau comme lubrifiant. Dans certains cas, une des surfaces était attaquée chimiquement par une solution aqueuse de HF (10 % en masse) pendant 20 s afin de révéler les contours des cristaux, notamment de mullite. Le microscope utilisé pour ces observations était de marque Hitachi S-2500. Il fonctionnait avec une tension d'accélération de 25 kV.

Dans tous les cas, l'échantillon a été métallisé avec du platine afin de rendre la surface observée conductrice d'électrons.

II.5. Méthodes d'analyse du comportement thermique

II.5.1. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)

II.5.1.1. Principes

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. On enregistre, au cours d'un cycle thermique à vitesse contrôlée, la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température balayé. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement. La différence diminue ensuite plus ou moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint [8]. L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endo ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux ; sachant que seuls sont caractérisables les phénomènes brutaux (non diffusifs). Les résultats des analyses ATD ne dépendent que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence,

la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs [9].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) quant à elle consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués, les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément dans le même appareil.

II.5.1.2. Mode opératoire

L'ATD et l'ATG ont été effectuées simultanément entre 20 et 1250 °C sous balayage d'air à l'aide d'un dispositif de marque Setaram Scientific & Industrial Equipment, série Setsys 24. Le matériau de référence était l'alumine préalablement calcinée à 1500 °C. L'échantillon et la référence étaient placés dans deux creusets identiques en Pt. Pour chaque acquisition, les masses de poudre d'échantillon (obtenue comme indiquée dans la partie II.1.2) et de référence étaient chacune exactement de 80 mg. La chaleur spécifique est une propriété thermique dépendante de la masse d'un matériau. Celle des 2 poudres utilisées pouvant fluctuer avec la température (des variations importantes pouvant être observées pour les températures les plus élevées), une masse identique a été choisie afin de limiter une dérive trop importante de la ligne de base. La vitesse de chauffe était de 10 °C/min.

II.5.2. Analyse dilatométrique

II.5.2.1. Généralités

Au cours d'un chauffage, la dilatométrie peut être [10]:

- différentielle : elle consiste alors enregistrer les variations de différence de longueur entre l'échantillon et un témoin en fonction de la température au cours d'un chauffage. Cette technique est très sensible et particulièrement adaptée à l'étude des transformations de faible amplitude. Elle suppose que les variations de température ne soient pas trop rapides, puisqu'il faut que le témoin soit à tout instant à la même température que l'échantillon ;
- absolue : dans ce cas, elle consiste à mesurer les variations de dimension d'un échantillon, au cours d'un cycle thermique, en fonction du temps ou de la température. Cette technique est davantage utilisée pour des vitesses de chauffage et de

refroidissement rapides. Elle est très utilisée pour suivre l'aptitude au frittage de compacts de matériaux pulvérulents [11].

II.5.2.2. Mode opératoire

Le retrait linéaire de chaque matériau a été suivi à l'aide d'un dilatomètre de type Adamel DI 24 (**Figure II-6 (a) et (b)**). Il s'agit d'un dilatomètre à contact constitué d'un four horizontal, d'une canne support en alumine et d'un poussoir, également en alumine, relié à un capteur de déplacement. Le logiciel "Logidil" permet d'enregistrer la variation de longueur totale (alumine + échantillon). Ce qui nécessite une correction afin d'extraire la variation de longueur de l'échantillon. Pour ce faire, la différence entre les variations de longueur du fichier de mesure et celles du fichier de correction a été effectuée. Ce fichier de correction ayant été préalablement établi par étalonnage en comparant les valeurs d'un fichier de mesure de variation de longueur d'un échantillon d'alumine de référence à celles d'un fichier étalon contenant les variations de longueur théoriques de l'alumine. Les résultats ainsi obtenus seront d'autant plus fiables que les conditions expérimentales utilisées lors de la mesure de variation de longueur des échantillons étudiés et celles utilisées au cours de l'étalonnage seront identiques. Le dispositif expérimental utilise une précharge à appliquer sur l'échantillon à l'aide d'un poussoir. La valeur de cette contrainte, par exemple 0,235 N pour LB_3 et environ 0,094 N pour LB_9 , est réglée en fonction de la variation dimensionnelle attendue dans la direction considérée. Elle est susceptible d'entraîner un fluage dès lors que l'échantillon développe en son sein un flux abondant ou peu visqueux. Traore *et al.* [12] ont ainsi observé que le frittage d'une argile kaolinitique prédomine sur le fluage pour une contrainte de 0,1 N, alors que pour des contraintes $\geq 0,2$ N, c'est le fluage qui devient prépondérant.

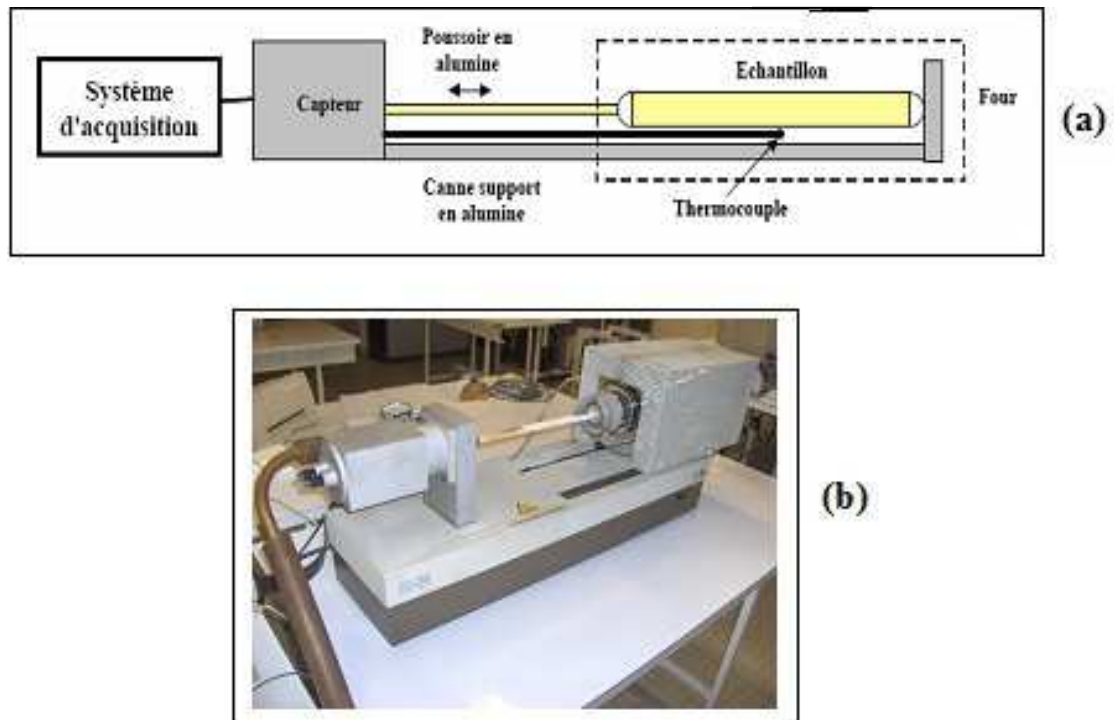


Figure II-6 : Dispositif de mesure de retrait (a) schéma de principe et (b) photo du dilatomètre de type Adamel DI 24 utilisés

Les échantillons utilisés sont des barreaux parallélépipédiques de dimensions (5 x 5 x 10) mm³ découpés dans des pastilles obtenues selon le protocole décrit dans la partie II.1.2. Les mesures ont été réalisées pendant des chauffages à 10 °C/min sous air statique.

II.6. Caractérisation des propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore

Il est possible d'accéder aux propriétés d'élasticité (le module d'Young par exemple) d'un matériau en utilisant de nombreuses techniques expérimentales. Toutefois, les méthodes non destructives (méthodes ultrasonores ou par résonance) présentent l'avantage de conserver l'intégrité de l'échantillon après la mesure et donc de permettre un suivi *in situ* de leur évolution.

II.6.1. Principe de la détermination du module d'Young par échographie ultrasonore

L'évolution, au cours d'un chauffage, du module d'Young apparent, $E=f(T)$, d'un matériau peut être caractérisée *in situ* par échographie ultrasonore [13]. Cette technique consiste à mesurer le temps de propagation d'une onde ultrasonore dans un barreau de

matériau placé dans un four puis à déterminer sa vitesse de propagation. Ce type d'onde est une vibration mécanique de fréquence supérieure à celles du domaine audible (comprise entre 20 kHz et quelques centaines de MHz) [14] et susceptible de se propager dans les liquides et les solides. À une température donnée, E est calculé à partir de la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore. Dans le cas d'un matériau fortement hétérogène, l'évolution de E dépend de plusieurs facteurs :

- le changement de la force des liaisons interatomiques (influence de la température et évolution de la nature des phases) ;
- la formation ou la fermeture de fissuration ;
- la modification de la porosité ;
- le développement d'un flux visqueux ou d'un liquide [15].

C'est donc une technique sensible au développement de(s) phase(s) cristallisée(s) au sein d'une matrice amorphe [16]. Dans le cadre de cette thèse, l'évolution du module d'Young apparent au cours du chauffage de compact de matériau argileux a été étudié en utilisant l'analyse dite en mode "barre longue". Il s'agit d'une configuration bien adaptée à l'étude des matériaux fortement hétérogènes car elle utilise une fréquence de propagation des ondes très faible (≈ 50 kHz) qui permet de minimiser la forte atténuation des ondes acoustiques due à la présence de multiples interfaces et hétérogénéités au sein de ces matériaux.

L'analyse dite en mode "barre longue" suppose que les dimensions latérales, d , du milieu de propagation soient faibles devant la longueur d'onde ultrasonore, λ , utilisée. La condition suivante doit être respectée : $d/\lambda \leq 0,2$. [17, 18].

La relation (II.3), où l'indice (T) est rajouté à toutes les grandeurs dépendantes de la température, permet de déterminer le module d'Young apparent du matériau au cours d'un chauffage [19].

$$E_{(T)} = \rho_{a(T)} \cdot V_{(T)}^2 = \rho_{a(T)} \cdot \left(\frac{2L_{(T)}}{\tau_{(T)}} \right)^2 \quad (\text{II.3})$$

$\rho_{a(T)}$ est la masse volumique apparente de l'échantillon, $V_{(T)}$ la vitesse de propagation de l'onde, $L_{(T)}$ la longueur de l'échantillon et $\tau_{(T)}$ le temps de propagation de l'onde (temps séparant deux échos successifs).

La longueur et la masse volumique apparente d'un échantillon de matériau argileux étant susceptibles de varier au cours du traitement thermique, la valeur de E a été calculée à

chaque température à partir des résultats des études échographique, dilatométrique et thermogravimétrique.

II.6.2. Description du dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour la mise en œuvre de l'analyse en mode "barre longue" est représenté schématiquement sur la **Figure II-7**.

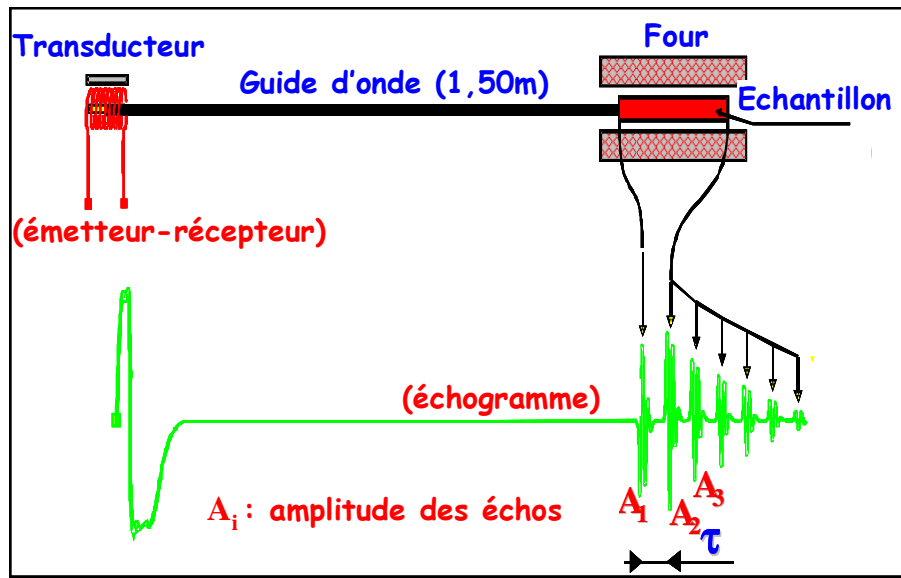


Figure II-7 : Schéma de la ligne ultrasonore utilisée pour l'analyse *in situ* en mode "barre longue"

Un transducteur magnétostrictif, placé dans une zone froide du dispositif, joue le rôle de source ultrasonore. Ce transducteur est un boîtier composé d'un barreau ferromagnétique en nickel (Ni) placé au centre d'une bobine électromagnétique et résonnant à la fréquence de fonctionnement. L'intérêt du Ni réside dans le fait que son impédance acoustique est proche de celle de l'alumine. Sous l'effet d'une impulsion électrique, le champ magnétique créé dans la bobine génère une vibration (déformation) ultrasonore dans le barreau par effet magnétostrictif. L'obtention d'une réponse linéaire de la courbe déformation-induction magnétique est conditionnée par la polarisation du barreau à l'aide d'un aimant permanent. Un guide d'onde en alumine assure la propagation des ultrasons entre ce transducteur et l'échantillon. À chaque interface rencontrée, il y a un changement d'impédance acoustique qui conduit à une réflexion et à une transmission. L'écho I_1 est caractéristique de l'interface entre le guide d'onde et l'échantillon.

L'assemblage des différents éléments de la ligne ultrasonore se fait par collage. Le barreau ferromagnétique du transducteur est collé sur le guide d'onde à l'aide d'une colle

cyanolite. L'échantillon, positionné sur la ligne de mesure, est collé à l'extrémité du guide (de 3 mm de diamètre) à l'aide d'un ciment réfractaire à base d'alumine (Cotronics 903HP). Cet échantillon est ensuite placé au centre d'un four tubulaire vertical à l'intérieur duquel la température est mesurée. Ce four est muni d'une régulation qui permet d'assurer une vitesse de chauffe constante. Une série d'échos est alors enregistrée à intervalles de temps réguliers (30 s). La détermination de τ , temps séparant l'écho d'interface guide d'onde/échantillon, I_1 du premier écho de fond, F_1 , est effectuée par un traitement numérique basé sur les transformées de Fourier. Le calcul de τ tient compte du déphasage entre les 2 signaux. Le logiciel "Usanalysis" a été utilisé pour le traitement des signaux [20].

Le traitement de préfrittage à 850 °C (voir partie II.1.2) a permis de s'affranchir du retrait de déshydroxylation et a abouti à une consolidation suffisante pour permettre la découpe d'un barreau parallélépipédique de (100 x 5 x 5) mm³. L'échographie ultrasonore a été réalisée au cours du chauffage de cet échantillon à 10 °C/min jusqu'à 1200 °C sous air statique.

II.7. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter l'origine des matériaux utilisés comme supports aux travaux réalisés pendant cette thèse. Les différentes techniques de préparation d'échantillons et de caractérisation chimique, structurale, microstructurale, thermique et mécanique ont été également été décrites.

II.8. Références bibliographiques

- [1] DERUELLE B., MOREAU C., NKOUMBOU C., KAMBOU R., LISSOM J., NJONFANG E., GHOGOMU R. T., NONO A., The Cameroon Line: a review. *Magmatism in Extensional Structural Settings* / ed. par A. B. KAMPUNZU, R. T. LUBALA. Heidelberg : Springer-Verlag, 1991, p. 274-327.
- [2] KUIPOU G., TCHOUANKOUE J. P., TAKAHASHI N., SATO H., Transitional tholeiitic basalts in the Tertiary Bana volcano-plutonic complex, Cameroon Line. *Journal of the African Earth Sciences*, 2006, vol. 45, p. 318-332.
- [3] WOUATONG G. A., KITAGAWA R., TAKENO S., TCHOUA F. M., NJOPWOUO D., Morphological transformation of kaolin minerals from granite saprolite in the Western part of Cameroon. *Clay Science*, 1997, vol. 10, p. 67-81.
- [4] VOÏNOVITCH I. A., Analyse des sols, roches et ciments : méthodes choisies. Paris : Masson, 1988, p. 348.
- [5] MASSON O., GUINEBRETIERE R., DAUGER A., Reflexion asymmetric powder diffraction with flat plat sample using a curved position sensitive detector (INEL CPS 120). *Journal of Applied Crystallography*, 1996, vol. 29, p. 520-546.

- [6] JENKINS R., SNYDER R. L., Introduction to X-ray powder diffractometry. New York : John Wiley & Sons, 1996, vol. 138, 403 p.
- [7] DEAN J. A., Analytical chemistry handbook. New York : McGraw-Hill, 1995, p. 6-2-6-49.
- [8] BOUAZIZ R., ROLLET A. P., L'analyse thermique : l'examen des processus chimiques. Paris : Gauthier-Villars, 1972, tome 2, 227 p.
- [9] SMYKATZ-KLOSS W., Differential thermal analysis. New York : Springer-Verlag, 1974, 185 p.
- [10] CAVALLO N., Contribution à la validation expérimentale de modèles décrivant la Z.A.T lors d'une opération de soudage, 211 p. Thèse de doctorat de l'Université de Lyon : Inst. Natl. Sci. Appl. de Lyon, n°98 ISAL 0024, 1998.
- [11] BERNACHE-ASSOLANT D., Chimie-physique du frittage. Paris : Hermes, 1993, 348 p.
- [12] TRAORE K., KABRE T. S., BLANCHART P., Sintering of a clay from Burkina Faso by dilatometry. Influence of the applied load and the pre-sintering heating rate. *Ceramics International*, 2001, vol. 27, p. 875-882.
- [13] SUASMORO S., SMITH D. S., LEJEUNE M., HUGER M., GAULT C., High temperature ultrasonic characterization of intrinsic and microstructural changes in ceramic $YBa_2Cu_3O_7$. *Journal of Materials Research*, 1992, vol. 7, p. 1629-1635.
- [14] SLIZARD J., Physical principles of ultrasonic testing, des céramiques. *Ultrasonic testing, non-conventional testing techniques*. New York : Wiley-Intersciences Publications, 1982, p. 1-24.
- [15] BAUDSON H., DEBUCQUOY F., HUGER M., GAULT C., RIGAUD M., Ultrasonic measurement of MgO/C refractories Young's modulus at high temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, vol. 19, p. 1895-1901.
- [16] SORO N. S., BLANCHART P., BONNET J. P., GAILLARD J. M., HUGER M., TOURE A., Sintering of kaolin in presence of ferric compound: Study by ultrasonic echography. *Journal de Physique IV*, 2005, vol. 123, p. 131-135.
- [17] HUGER M., Oxydation et endommagement d'origine thermique, évaluation par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/C/SiC non protégés. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n°2, 182 p., 1992.
- [18] HUGER M., FARGEOT D., GAULT C., High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials. *High Temperature-High Pressures*, 2002, vol. 34, p. 193-201.
- [19] PAPADAKIS E. P., FOWLER K. A., LYNNWORTH L. C., Ultrasonic measurements of Young's modulus and extensional wave attenuation in refractory metal wires at elevated temperature with application to ultrasonic thermometry. *Journal of Applied Physics*, 1974, vol. 45, p. 2409-2420.
- [20] CUTARD T., FARGEOT D., GAULT C., HUGER M., Time delay and phase shift measurement of ultrasonic pulses using auto correlation methods. *Journal of Applied Physics*, 1994, vol. 75, p. 1909-1913.

CHAPITRE III :
DÉTERMINATION DE LA
COMPOSITION MINÉRALOGIQUE
DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS
SUR LE SITE DE LEMBO

III. Détermination de la composition minéralogique des échantillons prélevés sur le site de Lembo	50
III.1. Analyse chimique.....	50
III.2. Identification des minéraux.....	52
III.2.1. Diffraction des rayons X	52
III.2.2. Analyse thermique.....	56
III.2.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	56
III.2.2.2. Analyse thermique différentielle (ATD)	58
III.2.2.3. Origine des phénomènes thermiques.....	60
III.2.3. Spectrométrie infrarouge.....	62
III.3. Évaluation de la composition minéralogique des matériaux étudiés	63
III.3.1. À partir des compositions idéales des minéraux détectés par DRX.....	63
III.3.2. En prenant en compte la présence de feldspath potassique non détecté par DRX65	
III.3.3. En prenant en compte les pertes de masse expérimentales	66
III.3.4. Cas particulier de l'échantillon LB ₃	67
III.3.5. Synthèse : estimation de la composition minéralogique	68
III.4. Conclusion.....	69
III.5. Références bibliographiques	70

III. Détermination de la composition minéralogique des échantillons prélevés sur le site de Lembo

Ce chapitre décrit l'ensemble des caractérisations réalisées sur les différents échantillons prélevés sur le gisement de Lembo en vue d'en établir la composition minéralogique et les méthodologies utilisées pour accéder à cette composition.

III.1. Analyse chimique

Le **Tableau III-1** présente les résultats de l'analyse chimique (cf. technique expérimentale, partie **II.2.2**) des différents matériaux argileux provenant du gisement de Lembo.

Échantillon	LB ₁	LB ₂	LB ₃	LB ₄	LB ₅	LB ₆	LB ₇	LB ₈	LB ₉	LB ₁₀
SiO ₂	68,1	59,8	50,9	45,3	72,3	63,7	49,7	52,8	67,9	67,9
Al ₂ O ₃	21,6	18,3	32,2	23,8	18,3	23,3	23,1	24,9	20,3	21,2
Fe ₂ O ₃	1,041	12,5	2,542	17,0	2,039	2,454	15,2	9,476	1,131	2,991
MnO	0,006	0,302	0,133	0,321	0,005	0,102	0,353	0,154	0,032	0,095
MgO	0,062	0,739	0,605	0,828	0,051	0,229	0,290	0,637	0,162	0,143
CaO	<l.d.*	0,073	0,020	0,031	<l.d.	0,021	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,020
Na ₂ O	0,093	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,113	0,111	<l.d.
K ₂ O	2,576	0,780	4,253	1,087	0,535	1,196	0,353	1,766	4,473	1,168
TiO ₂	0,495	1,508	0,451	3,011	0,515	1,113	2,770	1,201	0,313	0,461
P ₂ O ₅	0,049	0,218	0,102	0,476	0,037	0,074	0,239	0,144	0,032	0,065
p.f.**	6,39	6,49	9,00	8,85	6,00	6,93	8,38	8,43	5,10	6,41
Σ*** _c	100,412	100,710	100,206	100,704	99,782	99,119	100,385	99,621	99,554	100,453
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,15	3,27	1,58	1,90	3,95	2,73	2,15	2,12	3,34	3,20

Tableau III-1 : Composition chimique (en % massique d'oxyde) des matériaux argileux de Lembo

* : limite de détection

** : perte au feu

*** : composition chimique totale

L'échantillon LB₃ se distingue par sa très forte teneur en Al₂O₃. Les échantillons LB₂, LB₄, LB₇ et LB₈ sont particulièrement riches en fer (leur teneur en Fe₂O₃ est très supérieure à 8 %, valeur maximale de la teneur en fer des matériaux couramment utilisés pour des applications céramiques [1]). Les matériaux LB₃ et LB₉ sont riches en K₂O. Des teneurs élevées en TiO₂ sont détectées au sein des échantillons LB₄ et LB₇. Tous les matériaux étudiés ont en commun de contenir des teneurs extrêmement faibles en calcium et en sodium. Les

pertes au feu relatives (obtenues entre 200 et 980 °C) varient de 5 (LB₉) à 9 % (LB₃).

Les minéraux argileux ne sont généralement pas présents dans les roches formées dans les parties profondes de l'écorce terrestre. En revanche, leur domaine privilégié se trouve dans les zones superficielles, où ils sont situés dans des dépôts sédimentaires, dans les roches éruptives et métamorphiques rencontrées dans le sous-sol et dans les sols [2]. Selon Millot [3], les argiles ont 3 origines possibles :

- **par héritage**, c'est l'apport de minéraux phylliteux formés ailleurs sur le continent et transportés soit par l'eau (ruissellement ou cours d'eau) soit par le vent. Au cours du transport, les argiles déjà formées ne subissent que de faibles modifications de structure et de composition. En général, elles arrivent ensuite dans la mer ou dans les bassins lacustres ;
- **par transformation**, il arrive que les minéraux argileux conservent certains caractères structuraux des matériaux originels, mais ils subissent au cours du transport des transformations qui peuvent être importantes et qui les font passer d'un type minéralogique à un autre par élimination de certains cations ou par fixation d'ions. Ces 2 phénomènes peuvent se produire *in situ* ou au cours du transport ;
- **par néogenèse**, les minéraux argileux sont dans ce cas formés par précipitation d'ions en solution (Si^{4+} , Al^{3+} et K^+) susceptibles de réagir entre eux quand ils sont mis en contact par diffusion ou mélange. Les composés ainsi formés sont stables dans les conditions physicochimiques du milieu où ils ont pris naissance.

Les processus chimiques qui aboutissent à la mise en solution partielle ou complète des constituants des minéraux de la roche mère sont très complexes. Il s'agit de l'oxydation, de la réduction, de l'hydrolyse, de la complexolyse, de l'acidolyse et de la néogenèse à partir d'éléments en solution [2]. L'on peut supposer que l'intervention simultanée ou successive de ces processus [4]) a pu conduire aux disparités de composition observées entre les différents échantillons étudiés. Néanmoins, dans le cas des échantillons riches en fer LB₂, LB₄, LB₇ et LB₈ (leurs zones de prélèvement sont voisines, voir **Figure II.1**) et de l'échantillon LB₃ riche en aluminium, l'importance de la quantité de ces éléments peut suggérer l'intervention d'une néogenèse dans ces 2 zones [2]. Les très faibles teneurs en calcium et en sodium peuvent être associées à une quasi-absence de plagioclases (feldspaths calco-sodiques) de granite et de gneiss. En effet, ces roches sont susceptibles de renfermer du calcium et du sodium en teneurs variables. Concernant les échantillons LB₄ et LB₇, leur importante teneur en titane pourrait être liée à la proximité de leurs zones de prélèvement comme l'indique la **Figure II-1**.

III.2. Identification des minéraux

III.2.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons étudiés sont présentés sur la **Figure III-1** (voir mode opératoire, partie **II.3.1**). Les phases responsables des pics présents sur ces diagrammes ont été identifiées en utilisant la base de données *Powder File Diffraction* [5]. Les minéraux détectés sont :

- la kaolinite $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ (fiche JCPDS n°14-0164) ;
- une phase micacée (fiche JCPDS n°26-0911) dans l'échantillon LB₃ ;
- le quartz (fiche JCPDS n°46-1045) ;
- l'hématite (fiche JCPDS n°33-0664) ;
- la maghémite (fiche JCPDS n°25-1402) ;
- la goëthite (fiche JCPDS n°29-0713) ;
- la sanidine $KAlSi_3O_8$ (fiche JCPDS n°25-0618) dans l'échantillon LB₁ ;
- la microcline $KAlSi_3O_8$ (fiche JCPDS n°19-0932) ;
- l'anatase (fiche JCPDS n°21-1272).

Seules quelques raies de faible intensité n'ont pu être attribuées à une (des) phase(s) recensée(s) sur la base de données. La raie de faible largeur observée sur les diagrammes des échantillons LB₅, LB₆ et LB₇ pour $2\theta \approx 25,3^\circ$ pourrait être due à la présence d'anatase. Compte tenu de la faible quantité de TiO₂ présente dans ces 3 produits (respectivement 0,51 ; 1,11 et 2,77 % en masse), l'intensité de cette raie semble trop importante pour ne pas envisager la présence d'un autre minéral.

La phase micacée n'a été détectée que dans l'échantillon LB₃. La microcline et la sanidine semblent présentes en quantité particulièrement importante, respectivement dans LB₉ et LB₁. Il a été précisé dans la partie **II.1.1** que la roche mère était essentiellement constituée de granite et de gneiss. Ces matériaux sont connus pour renfermer notamment des feldspaths et des micas. Il est également connu que la plupart des minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires tels que les feldspaths en présence de gaz carbonique atmosphérique dissous dans l'eau de la surface de l'écorce terrestre [6, 7]. Ce qui augmente le caractère acide de cette eau. D'après Konta [8], le processus géochimique lié à cette transformation naturelle est influencé par le drainage de ces roches par l'eau de la surface de l'écorce terrestre :

- si le drainage est abondant, la kaolinite est directement formée ;
- si le drainage est faible, le transfert de potassium est incomplet, l'illite est alors

formée ;

- au cours d'un drainage ultérieur, l'hydrolyse de cette illite peut, par expulsion du potassium, conduire à la kaolinite.

Il est donc envisageable de supposer que dans la zone contenant l'échantillon LB₃, le drainage des roches est faible et qu'il serait extrêmement faible dans les zones correspondant aux échantillons LB₉ et LB₁, entraînant ainsi une très lente transformation des feldspaths, d'où la présence en quantités significatives de ces minéraux dans ces zones.

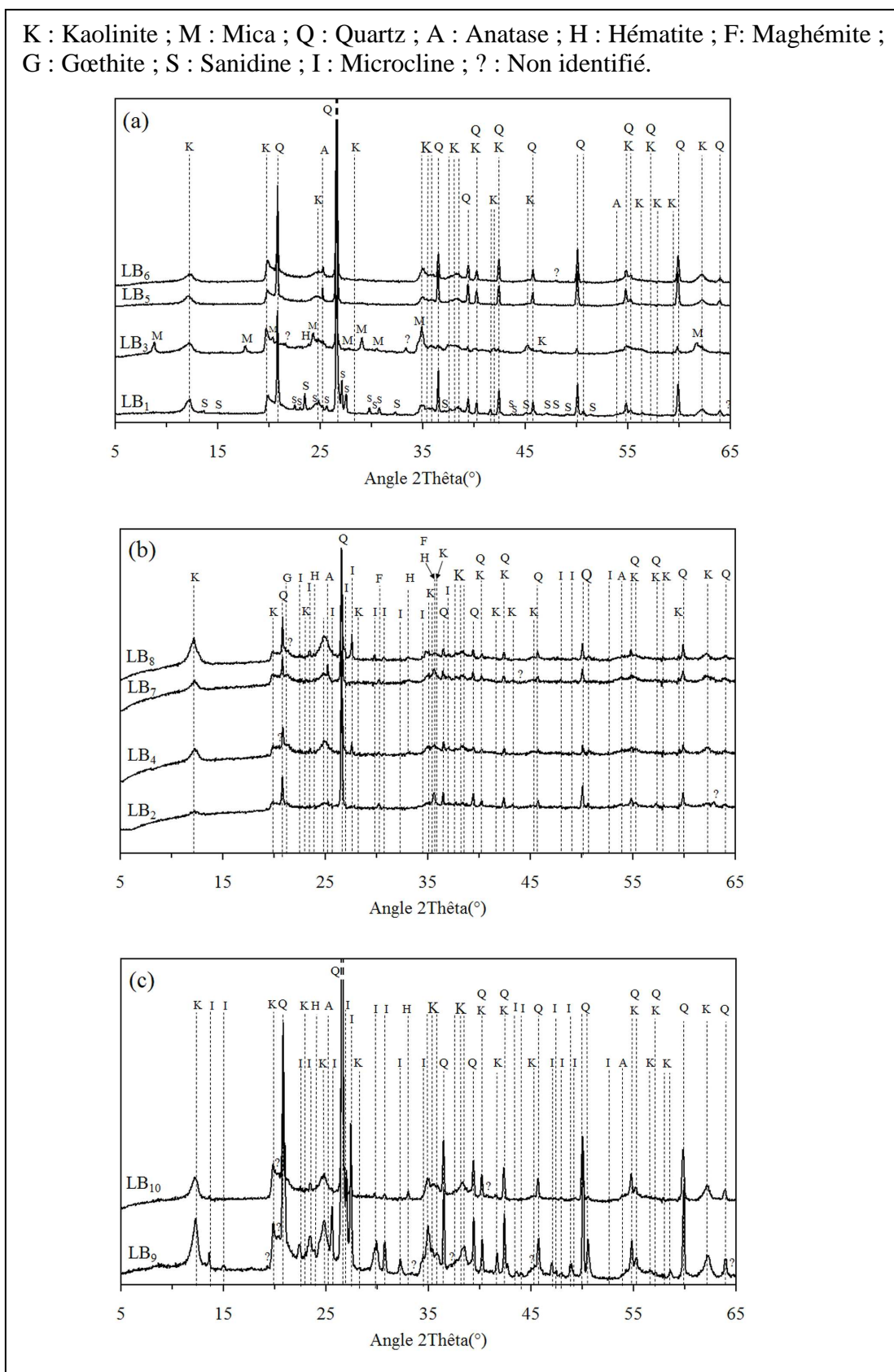


Figure III-1 : Diagrammes DRX des matériaux argileux étudiés prélevés sur le site de Lembo

La simple observation des raies de diffraction de la phase micacée détectée dans le matériau LB₃ ne permet pas de faire la distinction entre l'illite (minéral très désordonné) et la muscovite (minéral ordonné). L'analyse du profil des raies (00 l) peut permettre de différencier ces 2 minéraux [9, 10]. En effet, les illites très désordonnées se caractérisent par des raies (001), (002) et (004) plus élargies et de plus faible hauteur [9, 10, 11]. L'analyse a été réalisée sur la raie (002) qui se trouve être isolée sur le diagramme DRX du matériau LB₃. Deux matériaux de référence, une muscovite (provenant de Bihar, Inde) et une illite commerciale (fournie par Lafarge), ont également été analysés dans les mêmes conditions expérimentales (angle d'incidence=5° ; temps de pose=20 min). La **Figure III-2** permet de visualiser les profils de la raie (002) obtenue pour les 3 matériaux. Les largeurs à mi-hauteur correspondantes sont reportées dans le **Tableau III-2**.

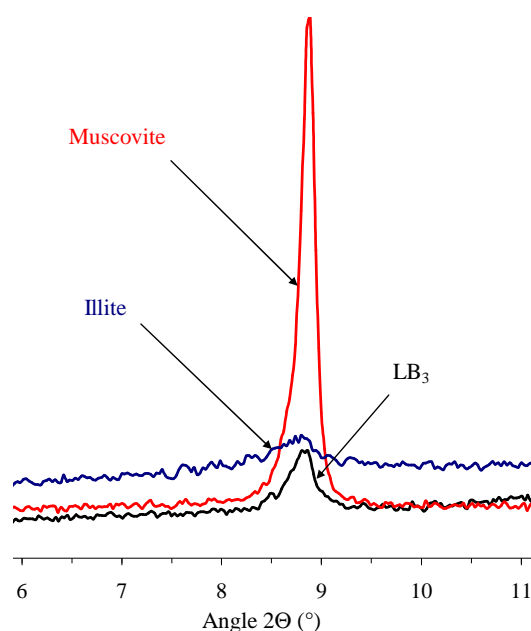


Figure III-2 : Profil des raies (002) des phases micacées contenues respectivement dans le matériau LB₃, la muscovite de Bihar et une illite commerciale

Matériau	Position		Largeur à mi-hauteur en 2θ(°)
	2θ(°)	d(Å)	
LB ₃	8,8	10,0	0,3
Muscovite de Bihar	8,9	9,98	0,2
Illite	8,7	10,1	0,5

Tableau III-2 : Largeur à mi-hauteur des raies (002) des phases micacées présentes dans le matériau LB₃, la muscovite de Bihar et une illite commerciale

Au vu de ces résultats, la phase micacée détectée dans le matériau LB₃ peut être considérée du point de vue cristallographique comme intermédiaire entre une illite très désordonnée et une muscovite. La raie (004), plus intense, n'est pas suffisamment isolée sur les 3 diagrammes DRX pour permettre d'effectuer une distinction franche entre illite et muscovite.

III.2.2. Analyse thermique

III.2.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Un certain nombre de transformations susceptibles d'affecter pendant un traitement thermique les minéraux détectés par DRX s'accompagnent des départs de H₂O, de CO₂ et/ou de matière organique. Les pertes de masse des différents échantillons prélevés sur le site de Lembo ont été mesurées entre 20 et 1250 °C par analyse thermogravimétrique (cf. paragraphe **II.5.1.2**) pendant un traitement thermique à 10 °C/min. Les résultats sont reportés sur la **Figure III-7 ((a) et (b))**. Ces pertes de masse sont, respectivement, dues à la déshydroxylation du (des) phyllosilicate(s) et au départ d'eau d'humidité et d'eau adsorbée. Il est à noter que la température correspondant au début de la déshydroxylation de la phase micacée peut ne pas excéder 200 °C, dans le cas de l'illite [12]. Tous les échantillons étudiés ont en commun de présenter une importante perte de masse au-dessus de 430 °C et une perte de masse significative autour de 100 °C.

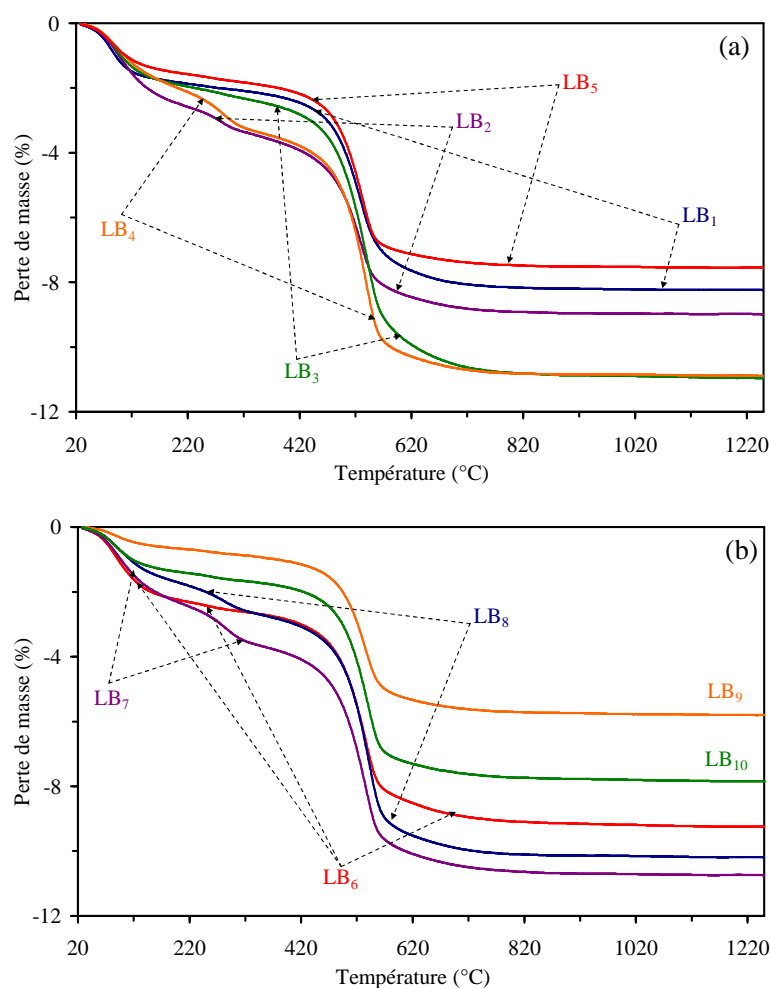


Figure III-3 : Courbes ATG des matériaux étudiés : **(a)** de LB₁ à LB₅ ; **(b)** de LB₆ à LB₁₀

Les échantillons LB₂, LB₄, LB₇ et LB₈ subissent une autre perte de masse juste au-dessus de 230 °C (**Figure III-4**). Ces quatre matériaux étant ceux qui présentent les plus fortes teneurs en Fe₂O₃, il pourrait s'agir de la décomposition d'un composé du fer tel que la ferrihydrite qui est amorphe (sa composition chimique est variable : Fe₅HO₈.4H₂O [13], Fe₅(O₄H₃)₃ [14], Fe₂O₃.2FeOOH.2,6H₂O [15] ou 5Fe₂O₃.9H₂O [16]) ou un oxyhydroxyde (comme la goëthite, α-FeOOH). Les températures de décomposition de ces composés reportées dans la littérature sont respectivement de 245-325 °C [17] et de 240-300 °C [18]. Les pertes de masse relatives à chacun des 3 phénomènes sont consignées dans le **Tableau III-3**.

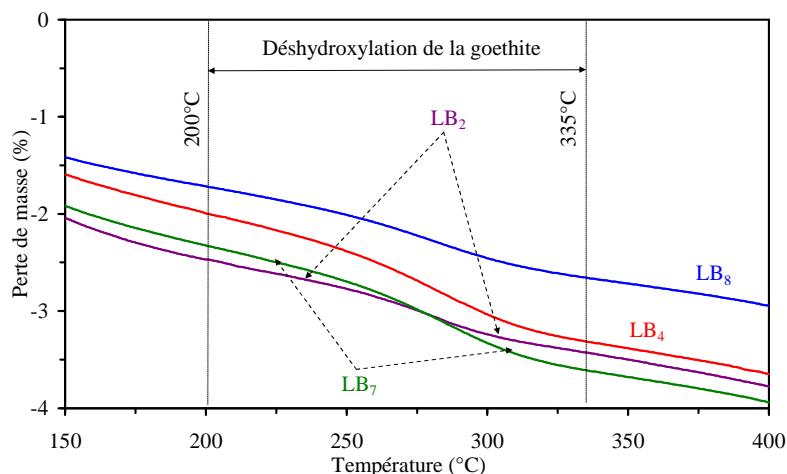


Figure III-4 : Agrandissement des courbes ATG des échantillons riches en fer (LB₂, LB₄, LB₇ et LB₈) entre 150 et 400 °C

Ech.	Perte de masse entre 20 et 200 °C (%)	Perte de masse entre 200 et 980 °C (%)	Perte de masse associée à la décomposition des composés ferriques (%)	Perte de masse associée à la déshydroxylation du (des) phyllosilicate(s) (%)
LB ₁	1,82	6,39	-	6,39
LB ₂	2,47	6,49	0,32	6,17
LB ₃	1,89	9,00	-	9,00
LB ₄	1,99	8,85	0,56	8,29
LB ₅	1,53	6,00	-	6,00
LB ₆	2,25	6,93	-	6,93
LB ₇	2,33	8,38	0,54	7,84
LB ₈	1,72	8,43	0,34	8,09
LB ₉	0,66	5,10	-	5,10
LB ₁₀	1,39	6,41	-	6,41

Tableau III-3 : Récapitulatif des pertes relatives de masse associées aux différents phénomènes

III.2.2.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

Les courbes ATD présentées à la **Figure III-5** ont été obtenues en utilisant le mode opératoire décrit dans la partie **II.5.1.2**. Tous les échantillons ont en commun :

- un pic endothermique autour de 100 °C, relié à la perte d'eau d'humidité et/ou adsorbée observée par ATG ;
- un important pic endothermique au-dessus de 430 °C caractéristique de la déshydroxylation de la kaolinite selon l'équation suivante : $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$;

- un accident exothermique autour de 940-995 °C associé à la réorganisation structurale de la métakaolinite. Le décalage de ce pic vers les basses températures, observé pour les échantillons riches en fer (LB₂, LB₄, LB₇ et LB₈), est caractéristique de l'effet de la diffusion des ions fer dans le réseau de la métakaolinite qui intervient à partir de 900 °C [19].

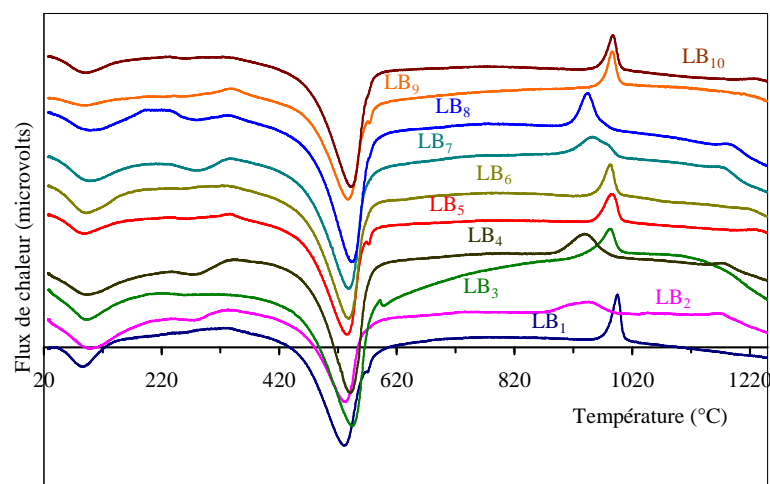


Figure III-5 : Courbes ATD des matériaux étudiés

Pour les échantillons riches en fer (LB₂, LB₄, LB₇ et LB₈), un phénomène endothermique est observé entre 230 et 330 °C. Il est concomitant à la perte de masse relevée sur les courbes ATG (**Figure III-4** et **Tableau III-3**). Ce comportement est typique de la déshydroxylation des oxyhydroxydes ferriques [20] telle que la goëthite détectée par DRX dans ces 4 échantillons. Un phénomène exothermique est également observé pour ces échantillons au voisinage de 1170 °C. Il correspond à la formation de la mullite secondaire au cours d'une brusque démixtion avec libération de silice. Le décalage du début de ce phénomène vers les basses températures est favorisé par les ions Fe³⁺ [19].

Un faible accident exothermique est parfois observé entre 270 et 370 °C, notamment pour les échantillons LB₅ et LB₉. Il pourrait être causé par la combustion de matière organique ou par la cristallisation d'une éventuelle phase amorphe. L'absence d'accident dans ce domaine de température sur les courbes ATG des échantillons LB₅ et LB₉ (**Figure III-6**) plaiderait en faveur d'une recristallisation de phase amorphe.

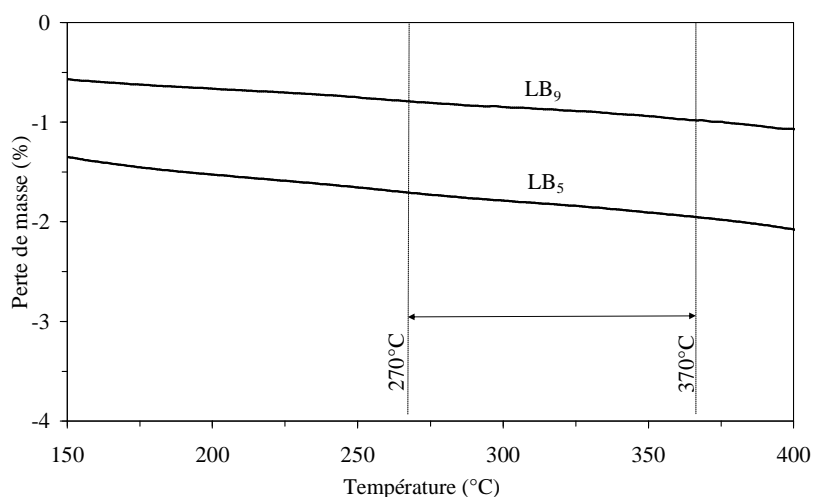


Figure III-6 : Agrandissement du domaine 150-400 °C des courbes ATG des échantillons LB₅ et LB₉

Un très faible pic endothermique est observé au voisinage de 573 °C pour les échantillons riches en SiO₂, teneur >50 % en masse (LB₁, LB₃, LB₅, LB₆, LB₈, LB₉ et LB₁₀, sauf LB₂ qui pourrait avoir une faible teneur en silice libre). Il est caractéristique de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz [21].

Il est à noter que la fin du phénomène thermique associé à la déshydroxylation des phyllosilicates est décalée vers les hautes températures pour l'échantillon LB₃. Cette différence peut être attribuée à la déshydroxylation de la phase micacée détectée par DRX [22].

Aucun phénomène endothermique associable à la fusion non congruente d'un feldspath potassique n'est observé aux alentours de 1150 °C [23], bien que la microcline ait été détectée par DRX dans les échantillons LB₄, LB₈, LB₉ et LB₁₀.

III.2.2.3. Origine des phénomènes thermiques

Les **Figures III-7** et **III-8** résument les conclusions des études thermogravimétriques et d'analyse thermique différentielle des échantillons prélevés sur le gisement de Lembo.

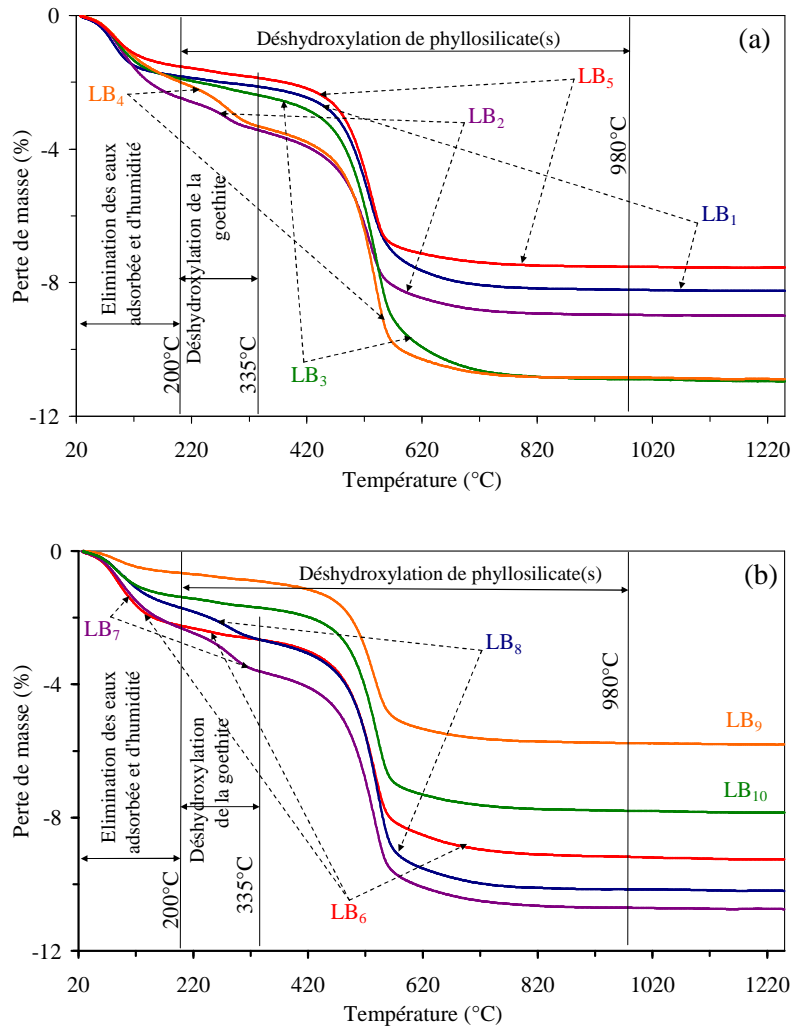


Figure III-7 : Interprétation des courbes ATG des matériaux étudiés : (a) de LB₁ à LB₅ ; (b) de LB₆ à LB₁₀

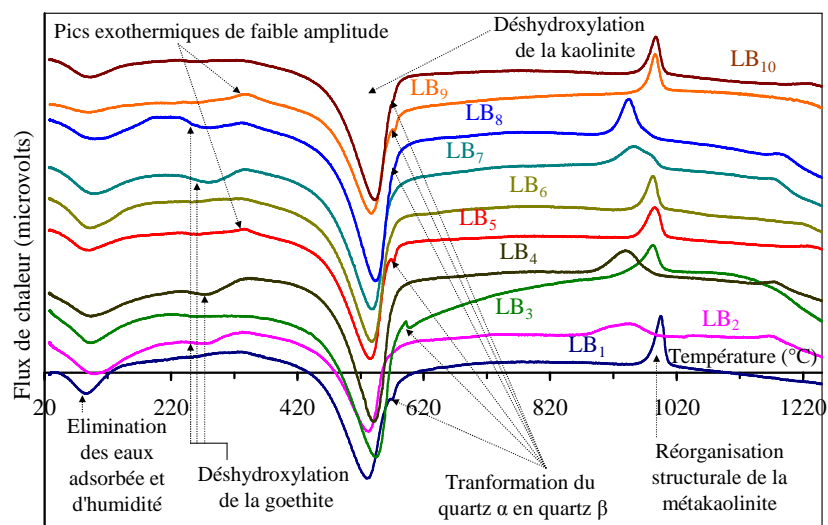


Figure III-8 : Interprétation des courbes ATD des matériaux étudiés

III.2.3. Spectrométrie infrarouge

La **Figure III-9 (a)** présente les spectres IR des matériaux étudiés dans l'intervalle 4000-600 cm^{-1} (cf. mode opératoire, partie **II.3.2**). Des agrandissements de ces spectres, respectivement entre 3500-3900 cm^{-1} et 600-1200 cm^{-1} sont reportés sur la **Figure III-9 (b)** et (c).

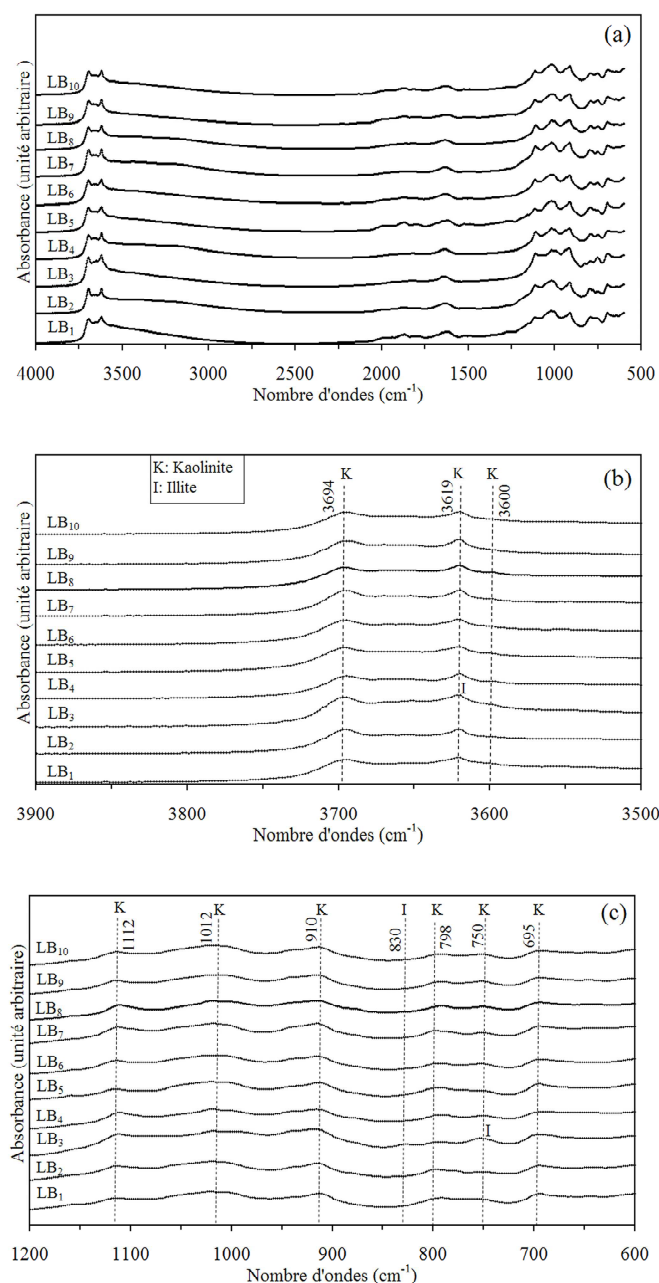


Figure III-9 : Spectres d'absorption infrarouge des matériaux étudiés : (a) domaine 500-4000 cm^{-1} , (b) 3500-3900 cm^{-1} et (c) 600-1200 cm^{-1}

D'après Russel et Fraser [24], les deux bandes d'intensité faible et pratiquement égale,

situées à 798 et près de 750 cm^{-1} observées pour tous les échantillons excepté LB₃ (pour lequel la bande à 750 cm^{-1} est plus intense), indiquent la présence de kaolinite. Le fait que la bande à 798 cm^{-1} ne soit pas réduite à une très faible inflexion permet d'écarter la présence de quantité significative d'halloysite ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [24]. La large bande observée pour LB₃ au voisinage de 3619 cm^{-1} , couplée à la présence du doublet 830, 750 cm^{-1} est considérée par Van Olphen et Fripiat [25] comme une caractéristique de la présence de l'illite. Ces auteurs ont attribué ces bandes au mode de déformation du groupement Mg-OH-Al et à la vibration dans le plan du groupement Al-O-Si de l'illite. Il est à noter que l'importante bande à 3620-3630 cm^{-1} , caractéristique de la muscovite [26], n'est pas observée au sein de l'échantillon LB₃. Au vu de ces résultats, la phase micacée détectée dans cet échantillon peut donc être considérée comme étant une illite.

Les spectres IR ne présentent aucune bande notable correspondant à de la matière organique, notamment à 2935, 2924-2855 et 2810 cm^{-1} [27]. Les carbonates ne sont également pas détectés, leur bande caractéristique à 1400 cm^{-1} [28] n'est jamais observée.

III.3. Évaluation de la composition minéralogique des matériaux étudiés

III.3.1. À partir des compositions idéales des minéraux détectés par DRX

Les phases détectées par DRX pour les différents échantillons prélevés sur le site de Lembo sont indiquées dans le **Tableau III-4**.

Ech.	Kaolinite	Illite	Quartz	Anatase	Hématite	Maghémite+ Hématite	Gœthite	Sanidine	Microcline
LB ₁	X	-	X	X	-	-	-	X	-
LB ₂	X	-	X	X	-	X	X	-	-
LB ₃	X	X	X	X	X	-	-	-	-
LB ₄	X	-	X	X	-	X	X	-	X
LB ₅	X	-	X	X	-	-	-	-	-
LB ₆	X	-	X	X	-	-	-	-	-
LB ₇	X	-	X	X	-	X	X	-	-
LB ₈	X	-	X	X	-	X	X		X
LB ₉	X	-	X	X	X	-	-	-	X
LB ₁₀	X	-	X	X	X	-	-	-	X

Tableau III-4 : Minéraux détectés par DRX au sein des échantillons étudiés

Une composition minéralogique de ces échantillons peut être estimée à partir de leur composition chimique déterminée (**Tableau III-1**) en considérant la composition idéale de chacun de ces minéraux et en utilisant la méthode développée par Njopwouo [29] et Yvon *et*

al. [30]. Cette méthode consiste à écrire pour chaque élément (a) la relation **(III.1)**

$$T(a) = \sum_{i=1}^n M_i \cdot P_i(a) \quad \text{(III.1)}$$

avec :

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

Pour distinguer les différentes formes de composé ferrique, la teneur en goëthite a été déduite des résultats d'ATG. L'utilisation des formules idéales ne permet pas de prendre en compte les ions Fe^{3+} présents dans la couche octaédrique des feuillets des phyllosilicates. Le résultat de ces calculs est reporté dans le **Tableau III-5**. Pour chaque matériau, l'indéterminé (I) est obtenu à partir de l'équation **(III.2)**

$$I = \Sigma_c - (\Sigma_m + \Sigma_o) \quad \text{(III.2)}$$

où Σ_c est la somme des résultats d'analyse chimique (**Tableau III-1**), Σ_m la somme des teneurs en phases minérales calculées et Σ_o la proportion d'oxydes non pris en compte.

Ech.	Kaol.	Illite	Quartz	Anat.	Hém.	Magh. + Hém.	Gœt.	Sanidine	Microcl.	Σ_m	Indét. (I)
LB ₁	47,6	-	36,1	0,49	-	-	-	15,2	-	99,39	-0,24
LB ₂	46,3	-	38,3	1,51	-	9,66	3,16	-	-	98,93	0,45
LB ₃	46,5	37,6	13,0	0,45	2,54	-	-	-	-	100,09	-0,75
LB ₄	57,2	-	14,5	3,01	-	12,0	5,54	-	6,45	98,70	0,35
LB ₅	46,3	-	50,8	0,51	-	-	-	-	-	97,61	0,04
LB ₆	58,9	-	36,3	1,11	-	-	-	-	-	96,31	-0,07
LB ₇	58,4	-	22,5	2,77	-	10,4	5,34	-	-	99,41	0,09
LB ₈	58,1	-	19,0	1,20	-	6,46	3,36	-	10,5	98,62	-0,04
LB ₉	39,1	-	32,6	0,31	1,13	-	-	-	26,4	99,54	-0,33
LB ₁₀	50,4	-	40	0,46	2,99	-	-	-	6,92	100,77	-0,64

Tableau III-5 : Composition minéralogique (en % massique) des matériaux argileux estimée par combinaison des résultats de DRX et d'analyse chimique (sur la base de la composition idéale de chaque minéral)

Σ_m : somme des teneurs massiques en phases minérales

Les indéterminés obtenus peuvent être dus à la non prise en compte de K₂O dans les matériaux où l'illite, la sanidine ou la microcline n'ont pas été détectées par DRX.

III.3.2. En prenant en compte la présence de feldspath potassique non détecté par DRX

Il a été mentionné plus haut que les minéraux argileux sont généralement formés au cours de la transformation des silicates primaires (roches mères) tels que les feldspaths potassiques. Des résidus de ces derniers minéraux sont donc souvent présents en leur sein. Nous allons donc considérer que la quantité de K₂O non prise en compte dans le calcul précédent est présente dans de faibles quantités de feldspath potassique non détectées par DRX. La formule du feldspath potassique considérée pour ces calculs est KAlSi₃O₈. En prenant en compte les résultats de ce calcul, le **Tableau III-5** devient **III.6**.

Les valeurs de *I* varient de -0,77 (pour LB₆) à +0,35 % (pour LB₄).

Ech.	Kaol.	Illite	Quartz	Anat.	Hém.	Magh. + Hém.	Gœth.	Sanidine	Microcl.	Σ_m	Indét. (I)
LB ₁	47,6	-	36,1	0,49	-	-	-	15,2	-	99,39	-0,24
LB ₂	44,1	-	36,3	1,51	-	9,66	3,16	-	4,61	99,34	0,04
LB ₃	46,5	37,6	13,0	0,45	2,54	-	-	-	-	100,09	-0,75
LB ₄	57,2	-	14,5	3,01	-	12,0	5,54	-	6,45	98,70	0,35
LB ₅	44,8	-	49,4	0,51	-	-	-	-	3,19	97,90	-0,25
LB ₆	55,6	-	33,2	1,11	-	-	-	-	7,10	95,5	-0,77
LB ₇	57,5	-	21,6	2,77	-	10,4	5,34	-	2,07	99,68	-0,18
LB ₈	58,1	-	19,0	1,20	-	6,46	3,36	-	10,5	98,62	-0,04
LB ₉	39,1	-	32,6	0,31	1,13	-	-	-	26,4	99,54	-0,33
LB ₁₀	50,4	-	40	0,46	2,99	-	-	-	6,92	100,77	-0,64

Tableau III-6 : Composition minéralogique des matériaux argileux (en % massique) estimée par combinaison des résultats de DRX et d'analyse chimique et en considérant la présence non détectée par DRX de feldspath potassique

Σ_m : somme des teneurs massiques en phases minérales

III.3.3. En prenant en compte les pertes de masse expérimentales

Le rapport entre les pertes de masse liées à la déshydroxylation des phyllosilicates calculées à partir des résultats du **Tableau III-6** (WL_{th}) et observées par ATG (WL_{ob}) a été utilisé pour tester la fiabilité de la composition minéralogique des différents échantillons déduite en combinant analyse chimique et diffraction des rayons X. Ces rapports sont reportés dans le **Tableau III-7**.

Echantillon	LB ₁	LB ₂	LB ₃	LB ₄	LB ₅	LB ₆	LB ₇	LB ₈	LB ₉	LB ₁₀
observée (WL_{ob})	6,39	6,17	9,00	8,29	6,00	6,93	7,84	8,09	5,10	6,41
théorique (WL_{th})	6,64	6,15	8,12	7,98	6,25	7,76	8,02	8,11	5,46	7,03
WL_{th}/WL_{ob}	1,04	0,99	0,90	0,96	1,04	1,12	1,03	1,00	1,07	1,10

Tableau III-7 : Comparaison entre les pertes de masse associées à la déshydroxylation des phyllosilicates mesurées par ATG et calculées à partir de la composition minéralogique déduite des résultats d'analyse chimique et de DRX

Les valeurs obtenues pour LB₂ et LB₈ sont parfaitement cohérentes. En revanche, ce rapport, nettement différent de l'unité pour les échantillons LB₃, LB₆, LB₉ et LB₁₀, ne permet pas de valider les compositions minéralogiques proposées dans le **Tableau III-6** pour ces matériaux. Tout rapport supérieur à 1 pourrait correspondre à une surestimation de la quantité

de kaolinite au détriment d'une faible teneur en un phyllosilicate moins hydraté tel que l'illite. En effet, la structure de ce minéral est généralement suffisamment désordonnée pour qu'une faible proportion de cette phase ne soit pas détectée par DRX.

En introduisant les pertes de masse observées dans le calcul et en considérant que le phyllosilicate non détecté est de l'illite, les teneurs en illite calculées pour LB₁, LB₅ et LB₈, sont faibles et toujours inférieures à 5,7 %. En revanche, les valeurs 14,9 ; 8,1 et 12,4 % obtenues respectivement pour les échantillons LB₆, LB₉ et LB₁₀ sont trop élevées pour être en accord avec l'absence du pic caractéristique de l'illite ($d=10,02 \text{ \AA}$) sur les diagrammes de diffraction de rayons X et avec celle du couplage de la large bande à 3619 cm^{-1} au doublet ($830, 750 \text{ cm}^{-1}$) sur les spectres IR de ces 3 échantillons. La surestimation de la teneur en kaolinite dans ces échantillons pourrait résulter de la présence en quantité mineure d'une phase riche en Al.

III.3.4. Cas particulier de l'échantillon LB₃

L'échantillon LB₃ est riche en illite. Les calculs précédents ont été effectués en supposant que la valeur de x dans la formule idéale de l'illite, $K_xAl_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$, était égale à 1. Une tentative d'optimisation du rapport WL_{th}/WL_{ob} a été réalisée en considérant différentes valeurs de x et en comparant les valeurs de l'indéterminé. Les résultats sont reportés dans le **Tableau III-8**. Ils suggèrent que l'illite présente dans LB₃ a une composition correspondant à x proche de 0,8, valeur égale à celle proposée par Thomas [7]. Selon cette hypothèse, la composition minéralogique (exprimée en % massique) de l'échantillon LB₃ serait de : 55,3 % de kaolinite ; 29,5 % d'illite ; 11,3 % de quartz ; 2,54 % d'hématite et 0,45 % d'anatase. Il faut noter que deux pics non identifiés sont présents sur les diagrammes de DRX du matériau LB₃.

x		1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
Perte de masse (%)	observée (WL_{ob})	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00
	théorique (WL_{th})	8,12	8,58	9,02	9,43	9,81	10,1
	WL_{th}/WL_{ob}	0,90	0,95	1,00	1,05	1,09	1,12
Indéterminé (I)		-0,75	-0,15	0,25	0,65	0,85	1,25

Tableau III-8 : Influence de la valeur de x dans $K_xAl_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ sur le rapport entre les pertes de masse relatives, calculée et observée, associées à la déshydroxylation des phyllosilicates contenus dans l'échantillon LB₃ et sur la valeur d'indéterminé

L'influence de x sur la composition minéralogique calculée de l'échantillon LB₃ est présentée dans le **Tableau III-9**.

x	Kaolinite	Illite	Quartz	Hématite	Anatase	Σ_m	Indét. (I)
1	46,5	37,6	13,0	2,54	0,45	100,09	-0,75
0,9	51,0	33,5	12,0	2,54	0,45	99,49	-0,15
0,8	55,3	29,5	11,3	2,54	0,45	99,09	0,25
0,7	59,4	25,6	10,7	2,54	0,45	98,69	0,65
0,6	63,3	21,8	10,4	2,54	0,45	98,49	0,85
0,5	66,9	17,9	10,3	2,54	0,45	98,09	1,25

Tableau III-9 : Compositions minéralogiques du matériau LB₃ pour différentes valeurs de x (tout le K₂O est attribué à l'illite car en supposant la présence d'un feldspath potassique, la teneur de ce feldspath obtenue est trop importante alors que la DRX ne permet pas de le détecter)

III.3.5. Synthèse : estimation de la composition minéralogique

À partir des hypothèses considérées aux paragraphes **III.3.1**, **III.3.2**, **III.3.3** et **III.3.4**, il est possible de proposer une composition minéralogique pour chaque échantillon en termes d'intervalles. Les valeurs correspondantes sont présentées dans le **Tableau III-10**.

Ech.	Kaolinite	Illite	Quartz	Anat.	Hém.	Magh.+ Hém.	Gœth.	Feldspath potassique	
								Sanidine	Microcline
LB ₁	46±2	0-5,7	36,5±0,5	0,49	-	-	-	13,5±1,5	-
LB ₂	44	-	36	1,5	-	9,7	3,2	-	4,6
LB ₃	51±4	34±4	12±1	0,45	2,5	-	-	-	-
LB ₄	58±1	-	16±1	3,0	-	12	5,5	-	0-6,5
LB ₅	43±2	0-5,7	49,5±0,5	0,51	-	-	-	-	0,08-3,2
LB ₆	<i>56</i>	-	<i>33</i>	<i>1,1</i>	-	-	-	-	<i>7,1</i>
LB ₇	56,5±1,5	0-3,9	22	2,8	-	10	5,3	-	0-2,1
LB ₈	58	-	19	1,2	-	6,5	3,4	-	10,5
LB ₉	39	-	33	<i>0,31</i>	<i>1,1</i>	-	-	-	26
LB ₁₀	50	-	40	<i>0,46</i>	<i>3,0</i>	-	-	-	6,9

Tableau III-10 : Compositions minéralogiques estimées des échantillons étudiés. Les valeurs en italiques correspondent aux échantillons (LB₆, LB₉ et LB₁₀) pour lesquels des indéterminés subsistent

La teneur en feldspath potassique semble anormalement élevée dans LB₆ du fait de la non détection d'un minéral de ce type par DRX dans ce matériau. Cela peut être lié à la complexité des matériaux naturels.

La composition minéralogique de certains de ces matériaux est proche de celles de mélanges de matières premières utilisées pour la production de certaines céramiques silicatées usuelles. Ainsi, l'échantillon LB₃ dont la teneur en illite est de 34±4 % est adapté à la fabrication de produits poreux ou denses cuisant à basse température ($T < 1150$ °C) tels que les briques, les tuiles, les carreaux de sol ou de mur. La composition de l'échantillon LB₉ (mélange de kaolinite, de quartz et de microcline dans des proportions voisines de 1/3, 1/3 et 1/3) n'est pas très éloignée de celle utilisée pour la fabrication de produits denses frittés à plus haute température. Ainsi, les échantillons LB₁ et LB₉ pourraient notamment être utilisés pour la préparation de grès ou, une fois le fer éliminé pour LB₉, de porcelaines.

III.4. Conclusion

L'utilisation de différentes hypothèses de calculs a permis d'estimer la composition minéralogique des échantillons argileux prélevés sur le gisement de Lembo à partir des résultats d'analyse chimique par ICP-AES, de diffraction des rayons X, d'analyse thermogravimétrique, d'analyse thermique différentielle et de spectrométrie infrarouge. Les matériaux peuvent être séparés en 5 familles selon la nature et la quantité des phases majoritaires, teneur ≥ 10 % (**Tableau III-11**).

Famille N°	Kaolinite	Quartz	Feldspath potassique	Illite	Composés du fer	Échantillons associés
1	X	X	X			LB ₁ et LB ₉
2	X	X		X		LB ₃
3	X	X			X	LB ₂ , LB ₄ et LB ₇
4	X	X	X		X	LB ₈
5	X	X				LB ₅ , LB ₆ et LB ₁₀

Tableau III-11 : Classement en 5 grandes familles des échantillons argileux prélevés sur le gisement de Lembo en fonction de leurs compositions minéralogiques respectives

Tous ces échantillons ont une composition compatible avec leur usage en vue de préparer des produits céramiques de grande diffusion. Par exemple le matériau LB₃, dont la teneur en illite est importante (environ 34 %), est susceptible d'être utilisé dans la fabrication

de produits céramiques pour le bâtiment (briques, tuiles, carreaux de sol ou de mur). Quant au matériau LB₉, dont la principale caractéristique est d'avoir une teneur en fer faible, il pourrait être utilisé pour la fabrication de produits céramiques à plus haute valeur ajoutée comme les porcelaines. Le fait que ces échantillons prélevés sur le même gisement, à faible distance les uns des autres, présentent des compositions significativement différentes suggère une instabilité du gisement peu compatible avec une exploitation industrielle. Les zones géographiques de prédominance des compositions LB₃ et LB₉ vont donc devoir être délimitées avec précision.

III.5. Références bibliographiques

- [1] KORNMAN M., Matériaux de construction en terre cuite. Paris : Septima, 2005, 275 p.
- [2] RAUTUREAU M., CAILLÈRE S., HÉNIN S., Les argiles. Paris : Septima, 2004, 97 p.
- [3] MILLOT G., Géologie des argiles. Paris : Masson, 1964, 499 p.
- [4] JI H., WANG S., OUYANG Z., ZHANG S., SUN C., LIU X., ZHOU D., Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: I The formation of the Pingba profile. *Chemical Geology*, 2004, vol. 203, p. 1-27.
- [5] POWDER DIFFRACTION FILE, *Alphabetical indexes for experimental patterns, inorganic phases*, Pennsylvania : International Centre for Diffraction Data, sets 1-52, 2002, 1154 p.
- [6] HELGESON H. C., GARRELS R. M., MACKENZIE F. T., Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving mineral and aqueous solutions: II Applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, vol. 33, p. 455-481.
- [7] THOMAS N. W., The Physics of selecting ball clays. *Ceramic Forum International/Ber. DKG*, 2008, vol. 85, n°3, p. 29-40.
- [8] KONTA J., Deposits of ceramics raw materials. *Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics, Handbook of Ceramics, Monograph 1.1.3*, Freiburg : Verlag Schmid GmbH, Interceram, 1979, vol. 28, n°1, p. 1-6.
- [9] BRINDLEY G. W., BROWN G., Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Monograph n°5*. London : Mineralogical Society, 1980, p. 276.
- [10] VOINOVITCH I. A., L'analyse minéralogique des sols argileux. Paris : Eyrolles, 1971, p. 50.
- [11] WORRALL W. E., Clays and ceramic raw materials. New York : Elsevier Applied Science Publishers, 1986, p. 191.
- [12] CAILLÈRE S., HÉNIN S., Physical and chemical properties of phyllosilicates. *Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures* / ed. par F. LÉVY. Dordrecht : D. Reidel Publishing Company, 1976, p. 185-267.
- [13] TOWE K. M., BRADLEY W. F., Mineralogical constitution of colloidal « hydrous ferric oxides ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 1967, vol. 24, p. 384-392.
- [14] CHUKROV F. V., ZVYAGIN B. B., ERMILOVA L. P., GORSHKOV A. I., New data on iron oxides in the weathering zone. Madrid: *Proceedings of the International Clay Conference*, 1972, p. 333-341.
- [15] RUSSEL J. D., Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups. *Clay Minerals*, 1979, vol. 14, p. 109-114.

- [16] MURAD E., SCHWERTMANN U., The Mössbauer spectrum of ferrihydrite and its relations to those of other iron oxides. *American Mineralogist*, 1980, vol. 65, p. 1044-1049.
- [17] RISTIC M., DE GRAVE E., MUSIC S., POPOVIC S., OREHOVEC Z., Transformation of low crystalline ferrihydrite to α -Fe₂O₃ in the solid state. *Journal of Molecular Structure*, 2007, vol. 834-836, p. 454-460.
- [18] FAN H., SONG B., LI Q., Thermal behavior of goethite during transformation to hematite. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, vol. 98, p. 148-153.
- [19] SORO N. S., Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n°17, 158 p., 2003.
- [20] JOUENNE C. A., *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. Paris : Septima, 1990, 657 p.
- [21] BROWN G., BRINDLEY G. W., *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. 2e éd. London : Mineralogical Society, 1984, p. 305-360.
- [22] CASTELEIN O., ALDON L., OLIVIER-FOURCARDE J., JUMA J. C., BONNET J. P., BLANCHART P., ⁵⁷Fe Mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, vol. 22, p. 1767-1773.
- [23] LEVIN E. M., ROBBINS C. R., MCMURDIE H. F., *Phase diagrams for ceramists*. Ohio, Columbus : The American Ceramic Society, 1969, p. 156.
- [24] RUSSEL J. D., FRASER A. R., *Infrared methods. Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods* / ed. par M. J. WILSON. London : Chapman and Hall, 1996, p. 11-67.
- [25] VAN OLPHEN H., FRIPIAT J. J., *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*. Oxford : Pergamon Press, 1979, p. 243-284.
- [26] FARMER V. C., *The layer silicates. The infrared spectra of minerals* / ed. par V. C. FARMER. London : Mineralogical Society, 1974, p. 331-364.
- [27] BHARGAVA S., AWAJA F., SUBASINGHE N. D., Characterization of some Australian oil shale using thermal, X-ray and IR techniques. *Fuel*, 2005, vol. 84, n°6, p. 707-715.
- [28] FARMER V. C., *Infra red spectroscopy. Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals* / ed. par H. VAN OLPHEN, J. J. FRIPIAT. Oxford : Pergamon Press, 1979, p. 285-330.
- [29] NJOPWOUO D., *Minéralogie et physico-chimie des argiles de Bomkoul et de Balengou (Cameroun). Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel*. Thèse de doctorat d'État de l'Université de Yaoundé, 1984, 300 p.
- [30] YVON J., BAUDRACCO J., CASES J. M., WEISS J., *Éléments de minéralogie quantitative en micro-analyse des argiles. Matériaux argileux, structures, propriétés et applications*. / ed. par A. DECARREAU. Paris : SFMC, GFA, 1990, p. 475-489.

CHAPITRE IV :

ÉTUDE DU FRITTAGE ET DE LA
MULLITISATION AU COURS DU
CHAUFFAGE DU MATÉRIAU LB_3

IV. Étude du frittage et de la mullitisation au cours du chauffage du matériau LB_3	73
IV.1. Caractéristiques initiales des poudres LB_3 et LB_9	73
IV.1.1. Distribution granulométrique.....	74
IV.1.2. Surface spécifique.....	75
IV.1.3. Observation morphologique de la poudre de matériau LB_3	75
IV.1.4. Compacité en cru.....	76
IV.2. Frittage	76
IV.2.1. Comportement dilatométrique.....	76
IV.2.2. Anisotropie de densification.....	79
IV.2.3. Évolution de la porosité au cours de la densification.....	79
IV.3. Étude de la mullitisation	81
IV.3.1. Mise en évidence de la formation de mullite à haute température.....	81
IV.3.2. Analyse quantitative de la mullite.....	82
IV.3.2.1. Choix de l'étalon interne.....	83
IV.3.2.2. Courbes de calibration utilisées.....	84
IV.3.2.3. Procédure d'analyse et résultats.....	85
IV.3.3. Discussion.....	86
IV.4. Corrélation entre la viscosité du flux et la densification	87
IV.4.1. Importance de la viscosité dans la densification par flux visqueux.....	87
IV.4.2. Principe de calcul de la viscosité des flux : méthode de Lakatos <i>et al.</i>	89
IV.4.3. Hypothèses utilisées pour estimer la composition moyenne du flux.....	90
IV.4.4. Viscosité du flux moyen.....	92
IV.4.5. Rôle de l'illite.....	93
IV.4.6. Influence de la quantité de flux sur la densification.....	94
IV.5. Conclusion et perspectives	95
IV.6. Références bibliographiques	96

IV. Étude du frittage et de la mullitisation au cours du chauffage du matériau LB₃

L'objectif de ce chapitre est de décrire les travaux réalisés en vue d'identifier et de caractériser les phénomènes intervenant pendant le traitement thermique (frittage densifiant et cristallisation de la mullite) de certains matériaux argileux choisis parmi les échantillons prélevés sur le site de Lembo. Le choix s'est porté sur les échantillons LB₃ et LB₉ dont les compositions se rapprochent de celles de mélanges utilisés pour la production de matériaux céramiques de grande diffusion.

IV.1. Caractéristiques initiales des poudres LB₃ et LB₉

En dehors des compositions chimiques et minéralogiques rappelées dans les **Tableaux IV-1** et **IV-2**, le comportement à la cuisson d'un mélange de minéraux naturels dépend d'un certain nombre d'autres paramètres tels que la distribution de taille des grains, la surface spécifique et la compacité après mise en forme.

Échantillon	LB ₁	LB ₂	LB ₃	LB ₄	LB ₅	LB ₆	LB ₇	LB ₈	LB ₉	LB ₁₀
SiO ₂	68,1	59,8	50,9	45,3	72,3	63,7	49,7	52,8	67,9	67,9
Al ₂ O ₃	21,6	18,3	32,2	23,8	18,3	23,3	23,1	24,9	20,3	21,2
Fe ₂ O ₃	1,041	12,5	2,542	17,0	2,039	2,454	15,2	9,476	1,131	2,991
MnO	0,006	0,302	0,133	0,321	0,005	0,102	0,353	0,154	0,032	0,095
MgO	0,062	0,739	0,605	0,828	0,051	0,229	0,290	0,637	0,162	0,143
CaO	<l.d.*	0,073	0,020	0,031	<l.d.	0,021	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,020
Na ₂ O	0,093	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,113	0,111	<l.d.
K ₂ O	2,576	0,780	4,253	1,087	0,535	1,196	0,353	1,766	4,473	1,168
TiO ₂	0,495	1,508	0,451	3,011	0,515	1,113	2,770	1,201	0,313	0,461
P ₂ O ₅	0,049	0,218	0,102	0,476	0,037	0,074	0,239	0,144	0,032	0,065
p.f.**	6,39	6,49	9,00	8,85	6,00	6,93	8,38	8,43	5,10	6,41
Σ*** _c	100,412	100,710	100,206	100,704	99,782	99,119	100,385	99,621	99,554	100,453
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,15	3,27	1,58	1,90	3,95	2,73	2,15	2,12	3,34	3,20

Tableau IV-1 : Composition chimique (en % massique d'oxyde) des matériaux argileux de Lembo

Ech.	Kaolinite	Illite	Quartz	Anat.	Hém.	Magh.+ Hém.	Gœth.	Sanidine	Microcline
LB ₁	46±2	0-5,7	36,5±0,5	0,49	-	-	-	13,5±1,5	-
LB ₂	44	-	36	1,5	-	9,7	3,2	-	4,6
LB ₃	51±4	34±4	12±1	0,45	2,5	-	-	-	-
LB ₄	58±1	-	16±1	3,0	-	12	5,5	-	0-6,5
LB ₅	43±2	0-5,7	49,5±0,5	0,51	-	-	-	-	0,08-3,2
LB ₆	56	-	33	1,1	-	-	-	-	7,1
LB ₇	56,5±1,5	0-3,9	22	2,8	-	10	5,3	-	0-2,1
LB ₈	58	-	19	1,2	-	6,5	3,4	-	10,5
LB ₉	39	-	33	0,31	1,1	-	-	-	26
LB ₁₀	50	-	40	0,46	3,0	-	-	-	6,9

Tableau IV-2 : Compositions minéralogiques estimées des échantillons étudiés. Les valeurs en italiques correspondent aux échantillons (LB₆, LB₉ et LB₁₀) pour lesquels des indéterminés subsistent

IV.1.1. Distribution granulométrique

La **Figure IV-1** représente la distribution de taille des particules (cf. protocole expérimental, partie **II.4.1**) des poudres de matériaux LB₃ et LB₉ séchées à l'air libre et broyées à 80 µm tel que décrit dans l'organigramme de la **Figure II.3**. Les d₁₀, d₅₀ et d₉₀ du **Tableau IV-3** indiquent, respectivement, que 10, 50 et 90 % du volume total de la poudre analysée sont constitués des grains plus petits que la valeur mentionnée.

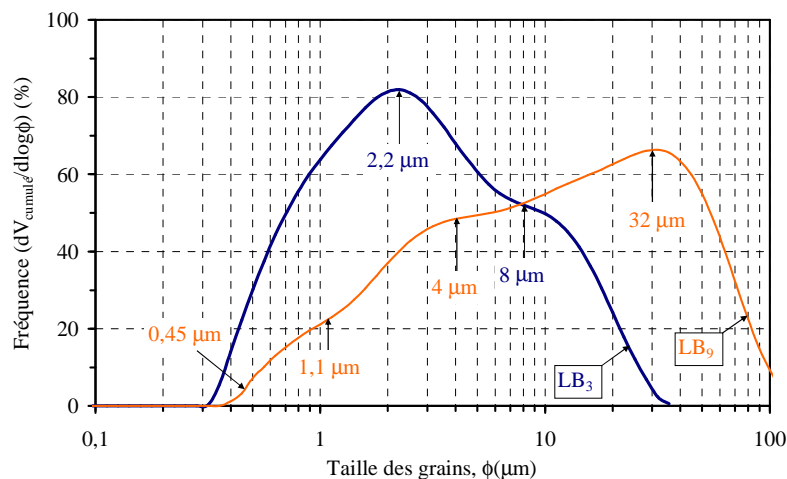


Figure IV-1 : Distribution de la taille des grains des matériaux LB₃ et LB₉

Echantillon	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
LB ₃	0,7	2,5	11,7
LB ₉	1,5	10,7	47

Tableau IV-3 : Principaux paramètres granulométriques des matériaux LB₃ et LB₉

On constate de façon générale que la granulométrie des 2 poudres est très étendue (davantage pour LB₉). Le diamètre moyen équivalent est environ 4 fois inférieur pour LB₃.

IV.1.2. Surface spécifique

Les valeurs de surface spécifique des matériaux LB₃ et LB₉ sont respectivement de 29 et 12 m²/g (mode opératoire décrit dans la partie II.4.4). Compte tenu des tailles des grains déterminées par granulométrie, ces surfaces spécifiques sont révélatrices de l'existence de particules très fines agglomérées ; selon toute vraisemblance, il s'agit dans ce cas des plaquettes de phyllosilicates. La surface spécifique plus élevée observée pour LB₃ est en accord avec la présence d'une forte proportion d'illite dans ce matériau. En effet, d'après Ferrari et Gualtieri [1], l'illite conduit toujours à des surfaces spécifiques (80-100 m²/g) très largement supérieures à celles observées pour la kaolinite (10-20 m²/g).

IV.1.3. Observation morphologique de la poudre de matériau LB₃

Une image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) du matériau LB₃ (de loin le plus riche en phyllosilicates, environ 85 % en masse) est présentée sur la **Figure IV-2** (voir technique expérimentale, partie II.4.5).

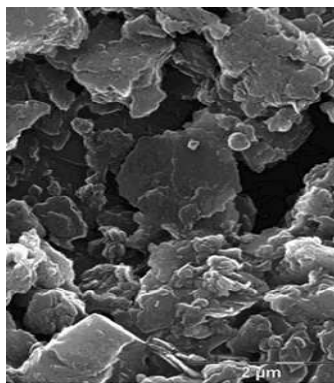


Figure IV-2 : Micrographie montrant la morphologie et la taille des particules argileuses du matériau LB₃

Les particules argileuses se présentent sous forme d'amas très fins de plaquettes aux contours irréguliers et de taille micrométrique. Il s'agit d'une morphologie rencontrée aussi bien pour des kaolinites mal cristallisées que pour des illites comme l'a observé Konan [2].

IV.1.4. Compacité en cru

La compacité d'un échantillon de matériau est le rapport entre sa masse volumique apparente et sa masse volumique théorique (ou du squelette, le matériau étant supposé dépourvu de porosité fermée dans ce dernier cas). Ces masses volumiques ont été déterminées respectivement comme indiqué dans les parties **II.4.2** et **II.4.3**. Les valeurs de compacité obtenues pour les échantillons pressés sous 50 MPa sont respectivement de 70 % (soit 1,87/2,69) pour LB₃ et de 77 % (soit 2/2,61) pour LB₉.

Afin de s'assurer que la masse volumique déterminée par pycnométrie à He (voir partie **II.4.3**) est bien représentative du squelette, une estimation a été effectuée en combinant la teneur en chaque minéral, M_i (voir **Tableau IV-2**) à sa masse volumique théorique, ρ_i [**3**,

4]. Les valeurs de ρ_s calculées en utilisant alors la relation $\rho_s = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{\rho_i}}$ sont, respectivement,

2,66 g/cm³ pour LB₃ et 2,61 g/cm³ pour LB₉. Ces valeurs de densité théorique sont très proches (voire égales) de celles déduites des mesures de pycnométrie. Les valeurs de compacité plus élevées pour LB₉ sont donc à relier à la plus large distribution granulométrique de la poudre initiale.

IV.2. Frittage

IV.2.1. Comportement dilatométrique

L'analyse dilatométrique d'un compact de matériau argileux présente généralement un important retrait correspondant à un frittage densifiant, c'est-à-dire avec élimination de la porosité.

Les courbes de la **Figure IV-3** montre l'influence de la température sur les variations relatives de longueur de compacts de matériaux LB₃ et LB₉ obtenus selon l'organigramme présenté sur la **Figure II-3** (cf. **Chapitre II**). Ces courbes correspondent aux variations observées selon la direction perpendiculaire à celle du pressage au cours d'un cycle thermique réalisé 10 °C/min sous air statique.

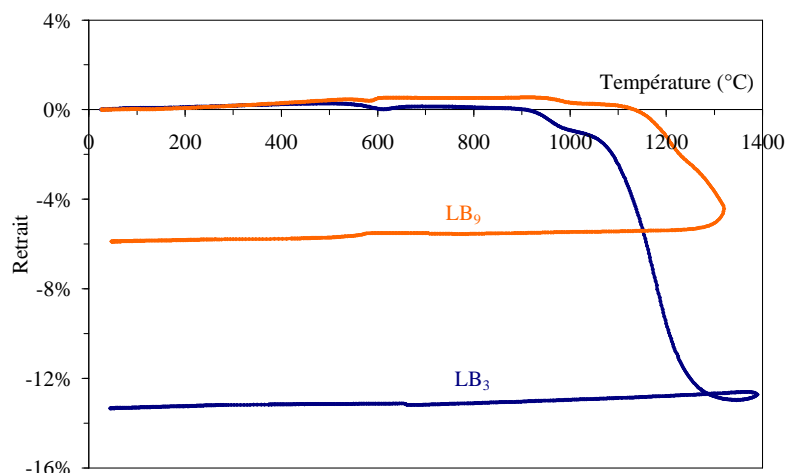


Figure IV-3 : Courbes dilatométriques des matériaux LB₃ et LB₉ dans la direction perpendiculaire à celle du pressage (traitement sous air à la vitesse de 10 °C/min)

Les courbes montrent que le retrait du matériau LB₃ est beaucoup plus important que celui de LB₉ (tout au moins dans la direction considérée) qui contient pourtant 26 % de microcline.

Afin de mieux visualiser les accidents liés aux différents phénomènes intervenant au cours de la montée en température, les courbes dérivées de celles de la **Figure IV-3** ont été obtenues (**Figure IV-4**).

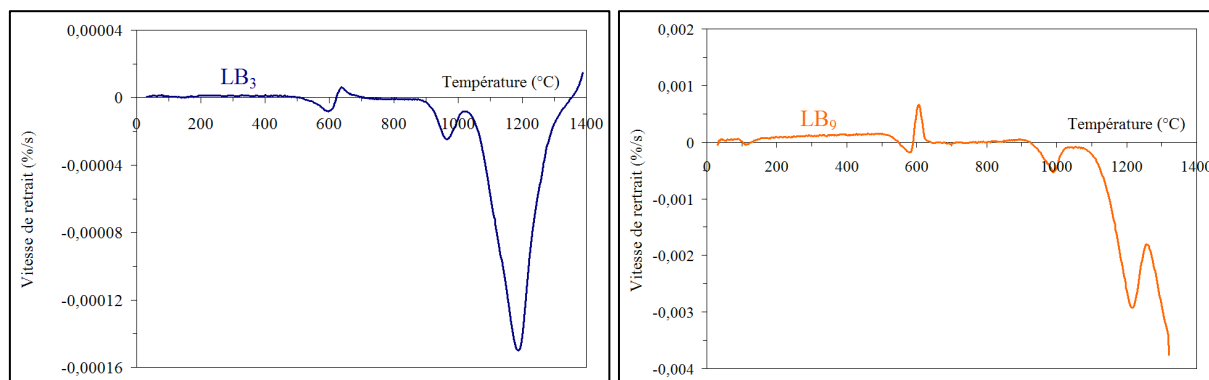


Figure IV-4 : Courbes dilatométriques dérivées des matériaux LB₃ et LB₉ dans la direction perpendiculaire à celle du pressage (traitement sous air à la vitesse de 10 °C/min)

On remarque sur les deux courbes une légère dilatation thermique jusqu'à une température proche de 550 °C pour LB₃ et voisine de 1100 °C pour LB₉. Un accident caractéristique de la déshydroxylation des phyllosilicates est observé entre 500 et 600 °C. Il est plus marqué pour l'échantillon LB₃ (perte de masse de 9 % pour LB₃ contre seulement 5,10 % pour LB₉ voir **Tableau III.3, Chapitre III**). Le retrait situé entre 930 et 1000 °C est lié à la réorganisation structurale de la métakaolinite. Il est plus important pour LB₃, en accord

avec sa teneur plus élevée en kaolinite (environ 51 % en masse contre seulement 39 % pour LB₉). Ce phénomène est généralement associé à une augmentation de la densité du squelette sans élimination de porosité [5].

L'échantillon LB₉ présente au-dessous de 600 °C une variation dimensionnelle réversible caractéristique de la transition du quartz. Il est à noter que le retrait principal commence pour cet échantillon entre 1100 et 1150 °C, zone de température où le feldspath potassique est censé se décomposer en phase liquide et en leucite (température de décomposition péritectique indiquée à 1140 °C [6]). Au voisinage de 1300 °C, son retrait reste inférieur à 6 %. L'absence de retrait important est probablement dû à la présence abondante de quartz (33 %) qui, tant qu'il n'est pas dissous dans le flux, forme un squelette rigide percolant qui s'oppose à la densification.

Le frittage rapide observé pour le matériau LB₃ au-dessus de 1050 °C suggère la formation d'une quantité significative de flux visqueux. Ce flux serait alors caractérisé par une viscosité suffisamment faible pour conduire à un fluage sous l'effet des gradients de pression générés par les tensions superficielles et les courbures entre les grains.

L'expansion observée pour l'échantillon LB₃ au-delà de 1300 °C pourrait être associée à une coalescence des pores fermés. D'après la loi de Laplace, une pression supérieure à la pression atmosphérique doit régner à l'équilibre à l'intérieur de chaque pore. Quand ceux-ci sont sphériques, cette loi est telle que :

$$p_r - p_a = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \quad (\text{IV.1})$$

avec p_r la pression intérieure, p_a la pression atmosphérique, r le rayon des pores et γ la tension interfaciale entre le gaz oclu et le flux responsable du frittage. Si n est le nombre total des moles de gaz oclu à température constante T dans l'échantillon, le volume V_r des pores est donné par la relation (IV.2)

$$V_r = \frac{nRT}{p_r} \quad (\text{IV.2})$$

où R est la constante des gaz parfaits et $p_r = p_a + 2 \cdot \gamma / r$. La relation (IV.2) peut encore s'écrire $V_r = nRT / (p_a + 2 \cdot \gamma / r)$. À une température donnée, toute croissance de la taille des pores par coalescence s'accompagne donc d'une augmentation de volume des pores fermés.

Le matériau LB₃ étant celui pour lequel la densification est effective à $T \leq 1200$ °C, la suite de cette étude lui sera consacrée.

IV.2.2. Anisotropie de densification

La **Figure IV-5** présente l'évolution du retrait du matériau LB₃ dans les directions perpendiculaire et parallèle à l'axe de la pression exercée au cours de la mise en forme des compacts (voir organigramme, **Figure II-3**).

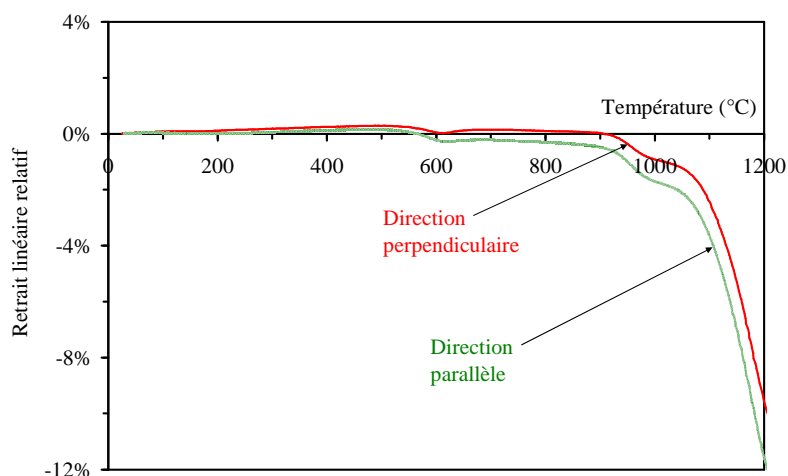


Figure IV-5 : Variation relative des dimensions du matériau LB₃ selon les directions parallèle et perpendiculaire à celle du pressage pendant l'étape de mise en forme (vitesse de chauffe : 10 °C/min sous air statique)

Le retrait est légèrement plus important dans la direction parallèle. Cette différence, qui apparaît dès le départ d'eau d'humidité est renforcée lors de la déshydroxylation des phyllosilicates ($500 < T < 650$ °C) puis de la réorganisation structurale de la métakaolinite ($930 < T < 1000$ °C). Ce comportement est en accord avec l'orientation préférentielle des plaquettes de phyllosilicates selon l'axe \vec{c} , parallèle à la direction du pressage uniaxial.

IV.2.3. Évolution de la porosité au cours de la densification

L'influence de la température de chauffe sur les porosités ouverte (π_o) et fermée (π_f) des échantillons de LB₃ frittés (cf. cycle thermique dans la partie **II.4.2**) est présentée sur la **Figure IV-6**. π_o a été déterminée selon la méthode expérimentale décrite dans la partie **II.4.2** ; π_f a été estimée par analyse d'images MEB (cf. techniques de préparation d'échantillon et d'analyse dans la partie **II.4.5**).

L'analyse a été effectuée par seuillage, opération qui permet de séparer des zones de niveau de gris différents. En pratique, 2 phases sont délimitées grâce au passage d'une image en niveau de gris à une image binaire. Cette opération a été accompagnée d'une segmentation (séparation des objets proches les uns des autres), puis de l'élimination des objets interceptés

par le masque de mesure et enfin de l'élimination des petits objets par traitement d'ouverture – fermeture (**Figure IV-6**). Ceci a permis d'estimer la porosité fermée à 7, 5, 3, 3 et 2 % pour le matériau LB₃ traité à 10 °C/min respectivement jusqu'à 1200, 1150, 1100, 1050 et 1000 °C.

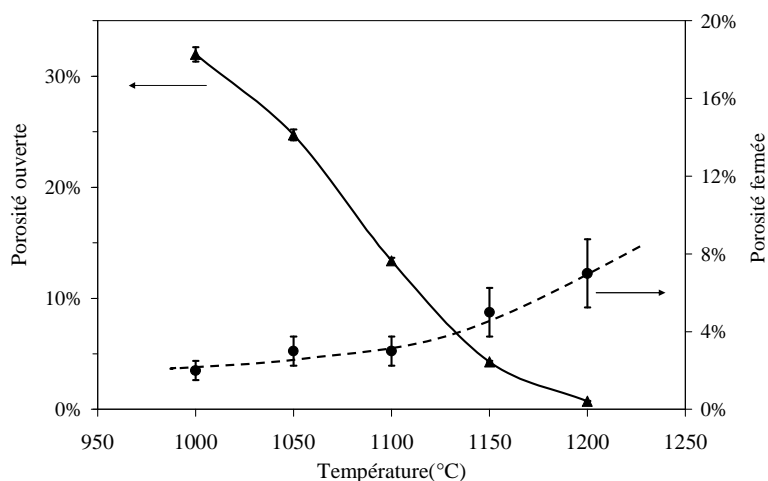


Figure IV-6 : Variation des porosités ouverte et fermée avec la température de traitement du matériau étudié

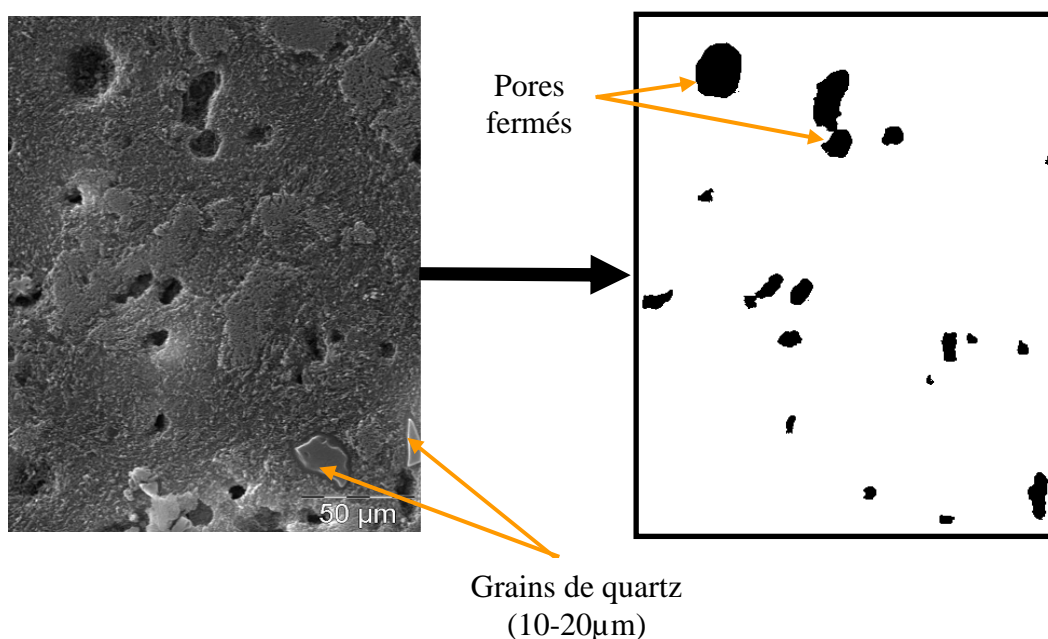


Figure IV-7 : Exemple d'une analyse d'image MEB (électrons secondaires) de fracture polie montrant la taille, la morphologie et la distribution de la porosité fermée dans le matériau étudié chauffé à 1200 °C pendant 6 min. Des grains de quartz sont également observables

La porosité ouverte décroît de 32 % à 1000 °C jusqu'à résorption quasi totale à 1200 °C, tandis que la porosité fermée croît de 2 à 7 %. L'augmentation de porosité fermée est concomitante de la disparition de la porosité ouverte. Le matériau chauffé à 1200 °C pendant 6 min (**Figure IV-7**), pratiquement dépourvu de porosité ouverte, contient des pores fermés

de taille importante ($>15 \mu\text{m}$). La formation de pores fermés de taille aussi importante, a déjà été observée au cours du traitement thermique de matières premières contenant de la kaolinite et de l'illite (30 à 45 % en masse) [7]. Elle intervient par coalescence en présence d'une quantité importante de flux visqueux [8, 9].

En présence d'un flux visqueux, une pression horizontale exercée par le poussoir au cours d'un essai dilatométrique peut entraîner un fluage susceptible d'influencer les valeurs de retrait mesurées pour les températures les plus élevées. Afin de vérifier si un tel fluage s'est produit pendant les essais décrits précédemment, la porosité totale à 1200 °C a été calculée à partir des résultats de l'analyse dilatométrique. La combinaison de la masse volumique apparente découlant de la dilatométrie ($2,32 \text{ g.cm}^{-3}$) avec la masse volumique du solide déterminée par pycnométrie à hélium ($2,65 \text{ g.cm}^{-3}$, cf. mode opératoire, partie II.4.3) conduit à une porosité totale de 12 %. Cette valeur, supérieure à celle déterminée sur les échantillons (ouverte + fermée) frittés 6min à la même température (**Figure IV-6**), suggère que la contrainte appliquée en dilatométrie n'a pas d'influence notable sur le retrait observé et que la cinétique de densification est rapide à 1200 °C.

IV.3. Étude de la mullitisation

IV.3.1. Mise en évidence de la formation de mullite à haute température

Les diagrammes de DRX de poudres d'échantillons LB₃ préalablement traités 6 min à une température comprise entre 1000 et 1200 °C sont présentés sur la **Figure IV-8**. La vitesse de montée en température était de 10 °C/min. Le cycle thermique utilisé est présenté en détail dans la partie II.4.2. Les techniques de préparation des poudres et d'analyse sont décrites dans la partie II.3.1. Le diagramme de l'échantillon LB₃ non traité est aussi reporté sur la **Figure IV-8**.

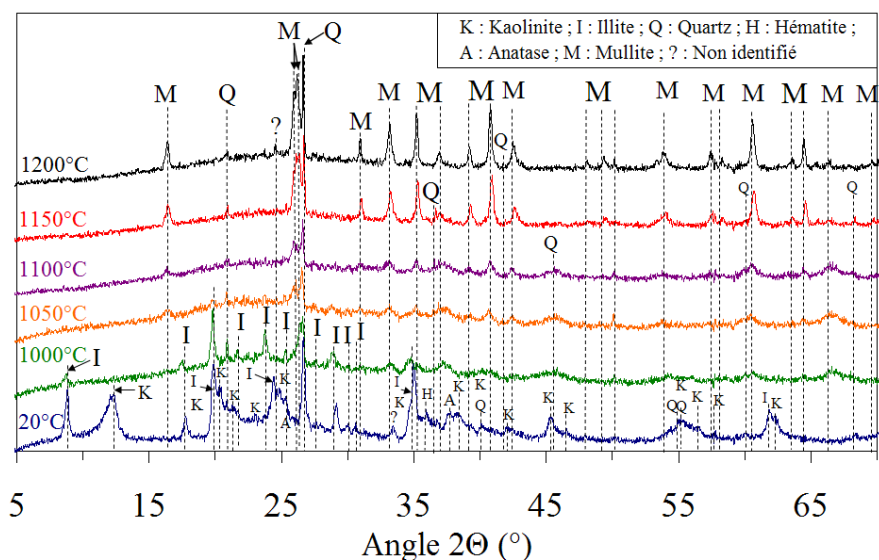


Figure IV-8 : Diagrammes de DRX du matériau traité 6 min à différentes températures 1200 °C

Les pics caractéristiques de la mullite (fiche JCPDS n°15-0776, [10]) sont détectés dès 1000 °C. Leur intensité croît fortement entre 1100 et 1150 °C. Le quartz est toujours présent dans ce domaine de température (fiche JCPDS n°46-1045, [10]). Le bruit de fond présente un dôme autour de $2\theta=20^\circ$, caractéristique de la présence de phases amorphes [11].

Cette mullite apparaît sous forme de grains aciculaires de très petites dimensions (**Figure IV-9**, voir techniques de préparation d'échantillon et d'analyse dans la partie II.4.5).

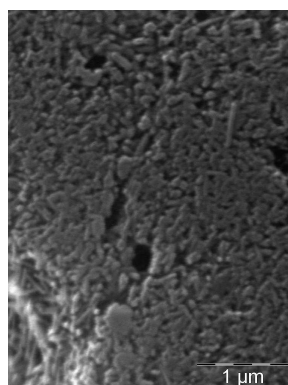


Figure IV-9 : Image MEB d'une fracture du matériau LB₃ chauffé à 1200 °C pendant 6 min (fracture polie puis attaquée chimiquement par une solution aqueuse de HF à 10 % en masse pendant 20 s)

IV.3.2. Analyse quantitative de la mullite

La diffraction des rayons X est pratiquement la seule technique permettant de doser les phases cristallisées présentes dans un matériau [12].

L'analyse quantitative des phases présentes dans une poudre peut être réalisée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X dès lors qu'il n'existe pas d'orientation préférentielle d'une des phases. La méthode dite de "l'étalon interne" permet de tenir compte des effets d'absorption. Elle consiste à choisir comme étalon un produit dont le coefficient d'absorption (ou d'atténuation) linéaire est proche de celui de la (des) phase(s) à analyser. L'intensité des raies de diffraction de l'étalon est alors affectée par l'absorption pratiquement de la même manière que celle des raies de cette (ces) phase(s).

IV.3.2.1. Choix de l'étalon interne

Pour une longueur d'onde du faisceau de rayons X donnée, le coefficient d'absorption linéaire d'une phase, μ , dépend de sa composition chimique, de sa masse volumique théorique, ρ , et des coefficients d'absorption massique des éléments chimiques constitutifs, μ_i^* . En supposant cette phase entièrement dense, μ peut être obtenu à partir de l'équation (IV.3) [13]

$$\mu = \rho \sum_{i=1}^n p_i \mu_i^* \quad (\text{IV.3})$$

où p_i désigne la proportion massique de l'élément i dans la phase considérée.

Les calculs ont été effectués à partir des valeurs des coefficients d'absorption massique de la raie K $_{\alpha}$ du cuivre, de longueur d'onde 1,5418 Å, par les différents éléments chimiques envisagés [14] et des masses volumiques théoriques des phases [3, 4] (Tableau IV-4). La cristobalite, qui n'est détectée sur aucun des diagrammes de la Figure IV-8, a ainsi pu être sélectionnée comme étalon pour le dosage de la mullite.

Phase	Coefficient d'absorption massique (cm ² /g)	Masse volumique théorique (g/cm ³)	Coefficient d'absorption linéaire (cm ⁻¹)
Mullite (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	32,1	3,21	103
Cristobalite (SiO ₂)	34,5	2,33	80

Tableau IV-4 : Coefficients d'absorption linéaire de la mullite et de la cristobalite

La cristobalite utilisée (fiche JCPDS n°14-3925, [10]) est un étalon international certifié par le "National Institute of Standards and Technology" (NIST) sous la référence SRM (Standard Reference Material) 1879a [15]. Son taux de pureté est de (95,6±0,4) %.

IV.3.2.2. Courbes de calibration utilisées

Le dosage s'effectuant par référence à des abaques, la mullite de composition molaire 3:2 a été utilisée pour la construction de ceux-ci. Elle a été fournie par la société Nabaltec sous la référence M 72. Son taux de pureté est estimé à environ 99,9 %.

Le dosage est réalisé en utilisant la raie (101) ($2\theta=21,98^\circ$; $d=4,04 \text{ \AA}$) la plus intense de la cristobalite et les raies [(220) ($2\theta=33,23^\circ$; $d=2,69 \text{ \AA}$) et (111) ($2\theta=35,28^\circ$; $d=2,54 \text{ \AA}$)] de la mullite. Il s'agit de raies intenses et isolées sur les diagrammes obtenus. L'analyse est effectuée à partir des profils simulés par la méthode dite de "simulation pic par pic" à l'aide de la fonction de Voigt en utilisant le logiciel "Peakoc".

Le **Tableau IV-5** présente la composition des 5 mélanges utilisés pour le tracé des courbes de calibration. Ces mélanges ont été obtenus par broyage des poudres de mullite et de cristobalite dans un mortier en porcelaine. Le broyage a été poursuivi jusqu'à ce que toute la poudre passe au travers d'un tamis d'ouverture $\Phi=40 \text{ \mu m}$. Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées dans les conditions ci-après : angle d'incidence= 10° et temps de pose=12 h.

N° Mélange	Masse de mullite m_M (g)	Masse de cristobalite m_C (g)	m_M/m_C	Rapport des intensités I_M/I_C	
				Raie (220)	Raie (111)
1	0,05	0,05	1	0,10	0,10
2	0,15	0,05	3	0,37	0,37
3	0,20	0,05	4	0,41	0,43
4	0,30	0,05	6	0,72	0,74
5	0,45	0,05	9	0,95	0,99

Tableau IV-5 : Composition des mélanges de mullite et de cristobalite et rapport des intensités de raies utilisés pour le tracé des courbes de calibration

La **Figure IV-10** présente les courbes de calibration obtenues à partir d'une fonction polynomiale d'ordre 3 respectivement pour les raies (220) et (111) de la mullite.

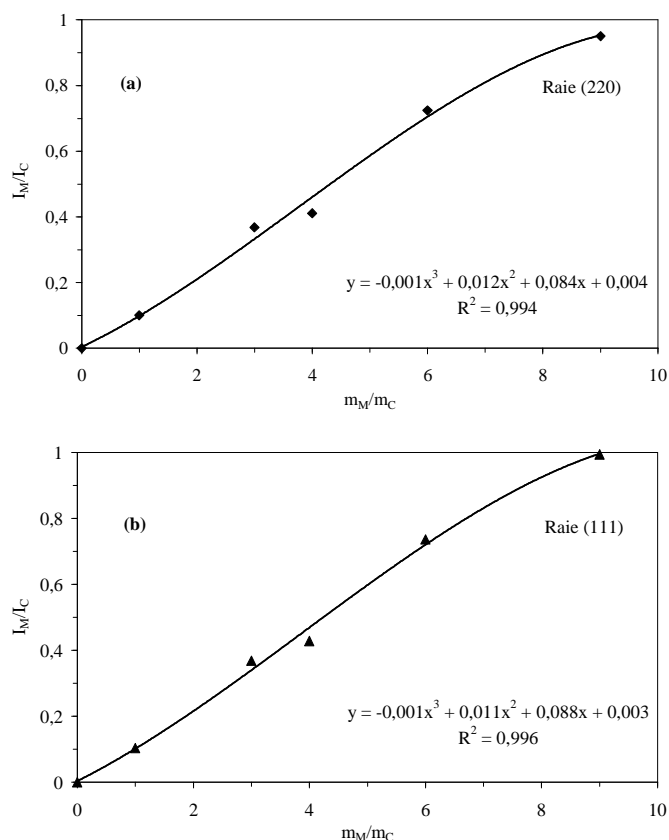


Figure IV-10 : Courbes de calibration obtenues à partir d'une fonction polynomiale de degré 3. **(a)** : raie (220) de la mullite ; **(b)** : raie (111) de la mullite

IV.3.2.3. Procédure d'analyse et résultats

Les produits analysés sont des poudres de LB_3 chauffées 6 min à 1000, 1050, 1100, 1150 ou 1200 °C. La vitesse de chauffe utilisée est 10 °C/min et le refroidissement correspond à une trempe dans l'air. Le mélange de poudre à analyser et de cristobalite est effectué par broyage dans un mortier en porcelaine jusqu'à ce que l'ensemble du mélange passe au travers d'un tamis d'ouverture $\Phi=40 \mu\text{m}$. Le mélange est toujours constitué de 0,90 g de produit cuit LB_3 et de 0,05 g de cristobalite. Les analyses sont effectuées dans les mêmes conditions que celles décrites dans la partie IV.3.2.2 (angle d'incidence=10° ; temps de pose=12 h).

Le rapport I_M/I_C pour chaque raie retenue pour l'analyse des matériaux LB_3 est déterminé puis projeté sur la courbe de calibration correspondante. Les différentes teneurs en mullite ainsi déterminées sont consignées dans le **Tableau IV-6**.

T(°C)	Raie (220)				Raie (111)				M(%)
	I _M /I _C	m _M /m _C	m _M (g)	M ₁ (%)	I _M /I _C	m _M /m _C	m _M (g)	M ₂ (%)	
1000	0,11	1,10	0,06	6,1	0,06	0,60	0,03	3,3	4,7
1050	0,20	1,88	0,09	10,4	0,20	1,88	0,09	10,4	10,4
1100	0,23	2,20	0,11	12,2	0,21	1,93	0,10	10,7	11,5
1150	0,59	4,93	0,25	27,4	0,73	6,05	0,30	33,6	30,5
1200	0,75	6,20	0,31	34,4	0,81	6,63	0,33	36,8	35,6

Tableau IV-6 : Teneurs en mullite obtenues à partir de données provenant des courbes de calibration. Le pourcentage massique M(%) de mullite dans l'échantillon est la moyenne des teneurs M₁(%) et M₂(%) obtenues respectivement à partir des raies (220) et (111)

L'absence d'écart important entre les valeurs obtenues en utilisant chacune des 2 raies de la mullite et le fait que les grains de mullite ne présentent pas d'orientation préférentielle, permet de considérer les valeurs obtenues comme réellement significatives.

IV.3.3. Discussion

Les résultats reportés dans le **Tableau IV-6** suggèrent l'existence, selon la température de traitement, de 2 stades de mullitisation au-dessous de 1200 °C :

- le premier stade intervient au-dessous de 1050 °C simultanément à la disparition de l'illite (**Figure IV-8**). Ce qui suggère la possibilité d'un lien entre ces deux phénomènes. Un tel comportement a également été observé au cours du chauffage d'un assemblage alterné multicouche de kaolinite et de muscovite [16]. Slaughter et Keller [17] ont expliqué le fait que la formation de mullite intervient à plus basse température pour l'illite que pour la kaolinite par l'effet des ions K⁺ et des autres cations alcalins ou alcalino-terreux présents à l'intérieur ou à proximité des cavités hexagonales des couches tétraédriques d'anions (SiO₄)⁴⁻ dans les feuillets de l'illite. Il est à noter que les teneurs en mullite observées au sein de kaolins de référence traités dans les mêmes conditions jusqu'à 1050 ou 1100 °C sont très inférieures aux valeurs obtenues pour LB₃ (≈11 %) [5, 18] ;

- la seconde mullitisation correspond au fort accroissement du taux de mullite (de 11 jusqu'à 30 % en proportion massique) entre 1100 et 1150 °C. L'image MEB de la surface d'une fracture après attaque chimique (**Figure IV-9**) montre que la mullite formée lors du traitement de LB₃ jusqu'à 1200 °C est essentiellement constituée de grains aciculaires de petite taille (longueur <0,5 μm), similaires à la mullite primaire formée à partir de la métakaolinite [5]. Il est à noter que cette seconde mullitisation se produit simultanément à la disparition de la phase de type spinelle, observée après traitement entre 1000 et 1100 °C et formée pendant la réorganisation structurale de la

métakaolinite [5]. Tous ces résultats suggèrent l'existence d'un lien entre cette seconde mullitisation et la présence de kaolinite dans le matériau de départ.

IV.4. Corrélation entre la viscosité du flux et la densification

IV.4.1. Importance de la viscosité dans la densification par flux visqueux

La viscosité du flux, η , peut se définir comme la résistance à l'écoulement, en réponse au champ de pression auquel est soumis ce flux. Elle caractérise donc l'aptitude de ce flux à l'écoulement. À moyenne température ($T \leq 1300$ °C), les flux formés au sein des mélanges argileux sont trop visqueux pour conduire à un frittage en phase liquide impliquant les mécanismes de réarrangement des grains et de dissolution. La densification de ces matériaux est alors contrôlée par la déformation du flux visqueux sous l'effet des gradients de pression générés par les courbures. Cette déformation qui n'affecte que le flux (les inclusions rigides que sont les phases cristallisées n'étant pas affectées par cette déformation illustrée par la **Figure IV-11**, [19]) est régie par une loi de proportionnalité similaire à celle contrôlant le fluage d'un solide sous contrainte, équation (IV.4).

$$\frac{d\varepsilon}{dt} \propto \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{IV.4})$$

$d\varepsilon/dt$ est la vitesse de déformation du flux et σ la contrainte induite par le gradient de courbure. Elle est donc d'autant plus rapide que la viscosité, η , est faible.

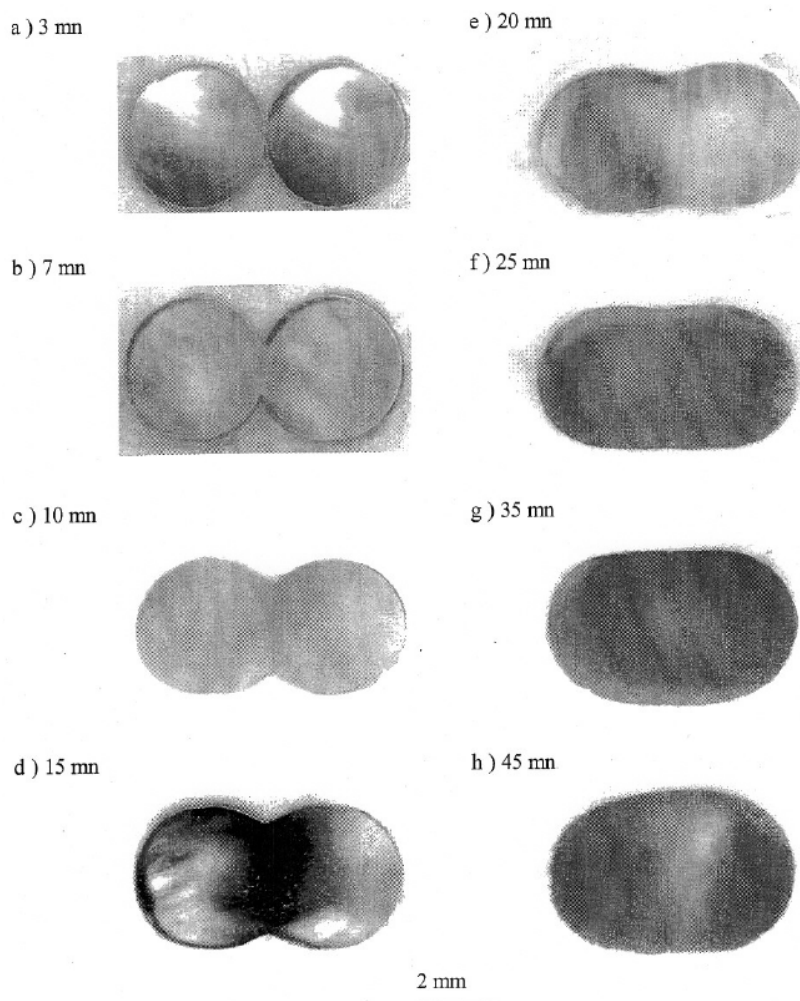


Figure IV-11 : Évolution morphologique de 2 cylindres de verre Pyrex (borosilicate), de rayon=1,5 mm et de longueur=30 mm, pendant un frittage isotherme à 950 °C. Les photographies, prises à l'aide d'une loupe binoculaire munie d'une caméra numérique, permettent de suivre l'évolution de la taille du cou [19]

La viscosité d'un flux de composition fixe, est thermiquement activée. Elle peut s'exprimer selon la loi de type Arrhenius suivante :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{IV.5})$$

où η_0 est une constante pré-exponentielle, Q l'énergie d'activation liée au flux (toujours considérée comme <0), R la constante des gaz parfaits et T la température. Elle peut donc décroître très rapidement quand la température augmente.

IV.4.2. Principe de calcul de la viscosité des flux : méthode de Lakatos *et al.*[20]

Diverses méthodes de détermination de la viscosité d'un flux issu d'une phase amorphe silicatée en fonction de la température et/ou la composition sont décrites dans la littérature [21]. Elles permettent d'estimer la viscosité d'un matériau homogène (comme les verres) à partir de sa composition chimique globale.

Le matériau LB₃ chauffé à $T \geq 1050$ °C est un microcomposite contenant des inclusions de mullite et de quartz noyées dans une phase visqueuse formée à partir des phases amorphes issues de la déshydroxylation des phyllosilicates, ces méthodes peuvent donc lui être appliquées.

Parmi les méthodes valides pour une large gamme de viscosité (cas des flux présents dans les céramiques à base de matériaux argileux dans le domaine de température exploré) se trouve celle de Lakatos *et al.* [20]. Cette méthode, qui présente l'avantage d'avoir été validée pour les verres silicatés dans le domaine $10^2 \leq \eta \leq 10^{13}$ dPa.s, propose un mode de calcul des constantes A , B et T_0 de la loi de Vogel - Fulcher - Tamman (dite loi de VFT) [21] suivante :

$$\log \eta = -A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{IV.6})$$

où η représente la viscosité en dPa.s (poise) et T la température exprimée en °C. Les constantes A , B et T_0 ne dépendent que de la composition chimique du flux visqueux. Elles sont obtenues à partir des équations (IV.7), (IV.8) et (IV.9), à condition que les oxydes SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO et/ou MgO soient présents dans un intervalle de fraction molaire bien défini (Tableau IV-7).

$$A = 1,4550 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot p_i \quad (\text{IV.7})$$

$$B = 5736,4 + \sum_{i=1}^n b_i \cdot p_i \quad (\text{IV.8})$$

$$T_0 = 198,1 + \sum_{i=1}^n t_i \cdot p_i \quad (\text{IV.9})$$

n est le nombre d'oxydes i pris en compte, a_i , b_i et t_i désignent respectivement les coefficients de Lakatos *et al.* (les valeurs de ces coefficients relatives aux oxydes pris en compte sont présentées dans le Tableau IV-8). p_i représente le nombre de moles de chaque oxyde (sauf la silice) par mole de SiO₂.

Oxyde	Fraction molaire
SiO ₂	0,61–0,77
Al ₂ O ₃	0–0,05
K ₂ O	0–0,06
Na ₂ O	0,09–0,15
MgO	0–0,10
CaO	0,10–0,14

Tableau IV-7 : Domaine de validité (fraction molaire) de la méthode de Lakatos *et al.* pour le calcul de la viscosité [20]

Oxyde	Coefficient		
	a_i	b_i	t_i
Al ₂ O ₃	-1,5183	+2253,4	+294,4
K ₂ O	+0,8350	-1439,6	-321,0
Na ₂ O	-1,4788	-6039,7	-25,07
MgO	+5,4936	+6285,3	-384,0
CaO	+1,6030	-3919,3	+544,3

Tableau IV-8 : Coefficients de Lakatos *et al.* pour les oxydes pris en compte

Les relations proposées par Lakatos *et al.* [20] s'appliquent aux phases constituées des oxydes suivants : SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO et/ou MgO. Les oxydes Fe₂O₃, TiO₂, MnO et P₂O₅, présents dans LB₃ à des taux inférieurs à 2,6 % en masse ne sont donc pas pris en compte.

IV.4.3. Hypothèses utilisées pour estimer la composition moyenne du flux

Pour calculer la viscosité du flux, il est nécessaire de déterminer au préalable la composition ; c'est-à-dire de déduire de la composition LB₃ la part des oxydes contenus dans les grains cristallisés. Pour ce faire, les hypothèses suivantes ont été considérées :

- la dissolution des grains de quartz dans le flux est négligeable dans les conditions utilisées ($T \leq 1200$ °C, vitesse de montée en température : 10 °C/min, temps de palier : 6min). La loi régissant la cinétique de dissolution de grains de quartz sphériques dans une matrice visqueuse, supposée au repos, est donnée par l'équation

$m = M \cdot e^{-C \cdot \sqrt{t} \cdot e^{-\frac{A}{T}}}$ [22], où M et m sont les % massiques de quartz dans le matériau, respectivement avant le début de la dissolution et après traitement thermique à une

température T pendant un temps t . A est une constante qui dépend de l'énergie d'activation expérimentale (liée à la diffusion des espèces alcalines et des autres impuretés de la matrice vers les particules de quartz). C est une constante liée notamment à la taille des grains de quartz dans le matériau de départ. La taille importante des grains de quartz initiaux, la présence de grains de quartz après traitement à 1200 °C (**Figure IV-7**) et le fait qu'Aras [23] ait déjà constaté que les grains de quartz ne sont pratiquement pas dissous jusqu'à 1250 °C au cours du chauffage d'un matériau kaolino-illitique justifient l'hypothèse considérée. La quantité de quartz présente dans LB₃ jusqu'à 1200 °C sera donc supposée constante et égale à

celle contenue dans le matériau de départ ; soit $\left(\frac{12}{100-9}\right) \times 100 = 13,2$ % (12 % est la

proportion massique de quartz dans le matériau de départ et 9 % la perte relative de masse observée à $T \leq 980$ °C, la masse du matériau restant constante au-delà de cette température) ;

- la quantité de mullite considérée pour le calcul est celle déduite de l'analyse quantitative décrite dans le sous-chapitre **IV.3.2** (cf. **Tableau IV-6**). La mullite existe dans un large domaine de composition du fait de la substitution de certains Si^{+IV} par des Al^{+III} dans les sites tétraédriques selon la réaction : $2Si^{+IV} + 4O^{2-} \rightarrow 2Al^{+III} + 3O^{2-} + V_o$, où V_o représente les lacunes d'oxygène. Ce minéral est donc une solution solide de formule générale : $Al_2^{VI}(Al_{2+2x} \cdot Si_{2-2x})^{IV}O_{10-x}$, où VI et IV désignent les coordinences des cations et x le nombre d'atomes d'oxygène vacants par unité de maille ($0,2 < x < 0,9$; soit une teneur molaire en Al₂O₃ comprise entre 55 et 90 %) [24, 25, 26]. Bien que la mullite puisse se présenter sous des formes métastables, en raison de l'arrangement des lacunes d'oxygène [27, 28, 29, 30], sa forme la plus stable est celle qui correspond à $x=0,25$, encore appelée mullite 3:2 (3Al₂O₃.2SiO₂). C'est cette stœchiométrie qui est considérée pour les différents calculs dans l'intervalle de température exploré.

La composition chimique moyenne du flux visqueux ainsi obtenue pour chaque température considérée est indiquée dans le **Tableau IV-9**.

IV.4.4. Viscosité du flux moyen

Le **Tableau IV-9** présente la viscosité du flux, supposé homogène, calculée à différentes températures.

T (°C)	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	η (Pa.s)
1050	0,412	0,075	0	0,001	0,025	$6,2 \times 10^6$
1100	0,404	0,075	0	0,001	0,025	$1,5 \times 10^6$
1150	0,232	0,087	0	0,001	0,029	$3,1 \times 10^4$
1200	0,176	0,091	0	0,001	0,030	$6,3 \times 10^3$

Tableau IV-9 : Composition moyenne du flux exprimée en teneurs molaires des différents oxydes rapportées à une mole de SiO₂ et viscosité du flux estimée à partir du modèle de Lakatos *et al.* [20] pour différentes températures

Le **Tableau IV-10** présente quant à lui les teneurs molaires des différents oxydes rapportées au nombre de moles total dans le flux pour différentes températures.

T (°C)	Fraction molaire					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO
1050	0,661	0,273	0,049	0	0,016	0
1100	0,664	0,268	0,050	0	0,017	0
1150	0,741	0,172	0,065	0	0,021	0,001
1200	0,770	0,136	0,070	0	0,023	0,001

Tableau IV-10 : Teneurs molaires des différents oxydes rapportées au nombre de moles total d'oxydes pris en compte pour l'estimation de la viscosité du flux à partir du modèle de Lakatos *et al.* [20] pour différentes températures

Il peut être noté qu'un écart relativement important est observé pour l'alumine, en comparaison avec le domaine de validité du modèle de Lakatos indiqué pour cet oxyde dans le **Tableau IV-7**. Les valeurs de viscosité consignées dans le **Tableau IV-9** pourraient donc essentiellement être considérées à titre indicatif.

La décroissance de η avec l'élévation de température est irrégulière. Bien que thermiquement activée, équation (IV.5), cette grandeur dépend aussi de l'évolution de la composition du flux. Ainsi, l'augmentation de la teneur moyenne en SiO₂ (oxyde à liaisons fortement covalentes), concomitante au développement de la mullite, doit contribuer à augmenter η . Les résultats montrent que cet effet est secondaire par rapport à celui de l'augmentation de la concentration en K₂O, oxyde à liaisons fortement ioniques qui joue le

rôle de fluidifiant. L'augmentation de la teneur en K₂O est due à la diminution de la quantité de flux résultant de la formation de mullite.

La contribution de Fe₂O₃, pas prise en compte dans ce calcul, peut ne pas être négligeable. En effet les liaisons Fe-O ont un certain caractère ionique qui peut conférer à cet oxyde un rôle de fluidifiant.

IV.4.5. Rôle de l'illite

Un calcul de viscosité par la méthode de Lakatos *et al.* [31] a été réalisé dans le cas d'un kaolin de référence, KGa-1b (de composition en % massique : kaolinite=96±2 ; quartz <1±0,2 ; anatase >1±0,2 ; gibbsite >2±0,3 [32]). Les valeurs de viscosité obtenues entre 1100 et 1200 °C sont beaucoup plus élevées que celles calculées aux mêmes températures pour LB₃ (2,5x10⁷ Pa.s à 1100, 6,8x10⁶ Pa.s à 1150 et 2,2x10⁶ Pa.s à 1200 °C). Ce résultat suggère que la densification du matériau LB₃ serait fortement influencée par la présence de l'illite, au moins entre 1100 et 1200 °C, en raison du rôle fluidifiant joué par les ions K⁺ contenus dans l'espace inter-feuillets de ce minéral.

Cette influence de l'illite sur la densification est confirmée par les résultats reportés sur la **Figure IV-12** qui montre l'évolution du retrait linéaire $(L_T - L_{1050})/L_{1050}$ (L_T et L_{1050} représentent respectivement la longueur de l'échantillon à la température T et à 1050 °C) du matériau LB₃ et du kaolin de référence KGa-2, avec et sans ajout de 2,7 % en masse de Fe₂O₃. Ces courbes sont issues d'analyses dilatométriques effectuées à l'air à 10 °C/min sur des échantillons préparés dans des conditions similaires. Pour chaque échantillon, la longueur observée à 1050 °C dans la direction perpendiculaire à celle du pressage est choisie comme référence. L'échantillon KGa-2, avec ajout de 2,7 % de Fe₂O₃ est reporté sur cette figure car il contient une quantité de Fe₂O₃ proche de celle présente dans LB₃ (2,5 % en masse).

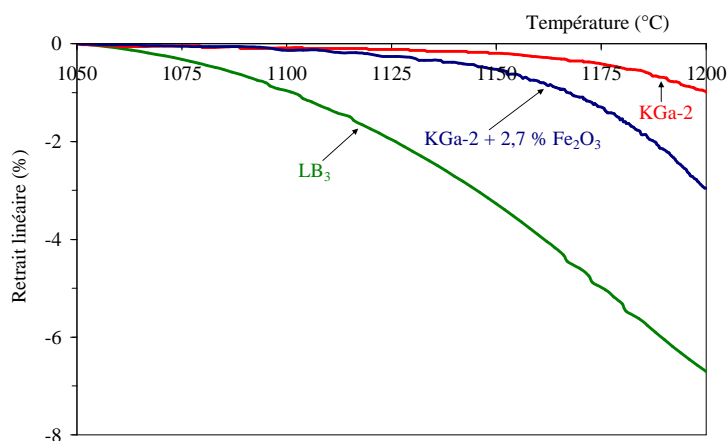


Figure IV-12 : Retrait relatif entre 1050 et 1200 °C observé au cours du traitement à 10 °C/min sous air statique d'un échantillon de LB₃ et de kaolin KGa-2 avec et sans ajout de 2,7 % en masse de Fe₂O₃ [5]. La longueur observée à 1050 °C est considérée comme référence. La direction d'analyse est perpendiculaire à celle de pressage

L'influence de la présence du fer sur la densification du kaolin KGa-2 (constitué en masse de : kaolinite 97 % ; quartz <1 % ; anatase <2 %) a déjà été décrite et expliquée [5]. La densification de l'échantillon LB₃ contenant de l'illite est beaucoup plus rapide que celle de l'échantillon KGa-2 contenant une quantité d'oxyde de fer similaire. La différence de retrait relatif entre ces 2 matériaux apparaît pratiquement dès 1050 °C et atteint 3,7 % à 1200 °C. L'illite joue donc un rôle prépondérant au cours de la densification du matériau LB₃ en favorisant la formation d'un flux de type K-Al-Si-O de faible viscosité. Cette conclusion est en accord avec les résultats de Ferrari et Gualtieri [1] qui ont comparé le comportement au frittage à 1200 °C d'un matériau kaolinitique (constitué en masse de 84,9 % de kaolinite + 5,4 % d'illite + 8,9 % de quartz + 0,8 % d'anatase) à un matériau illitique (constitué en masse 70 % d'illite + 21 % de quartz + 7 % d'illite-smectite + 2 % de feldspath potassique).

IV.4.6. Influence de la quantité de flux sur la densification

La quantité de flux formé est également un facteur important à prendre en compte pour l'évolution de la densification. Une densification complète ne peut être obtenue que si le volume relatif du flux est supérieur à la porosité présente en début d'intervention de ce mécanisme. Les proportions volumiques des phases majoritaires présentes dans le squelette du matériau LB₃ chauffé entre 1000 et 1200 °C (palier de 6 min puis trempe dans l'air) sont reportées dans le **Tableau IV-11**. Les proportions volumiques du flux visqueux ont été obtenues par différence avec celles du quartz et de la mullite. Malgré la présence jusqu'à 1000 °C de raies résiduelles de faible intensité caractéristiques de l'illite (**Figure IV-8**), ce minéral sera considéré comme entièrement disparu entre 1000 et 1200 °C. Les valeurs de masse

volumique utilisées pour obtenir ces proportions sont respectivement de 2,65, 3,21 [3] et 2,75 g/cm³ [33] pour le quartz, la mullite et le flux visqueux.

T(°C)	Quartz (%)	Mullite (%)	Flux visqueux (%)
1000	13,7	4	82,3
1050	13,8	9	77,2
1100	13,9	10	76,1
1150	14,2	27,2	58,6
1200	14,3	32	53,7

Tableau IV-11 : Proportions volumiques des principales phases présentes dans le squelette du matériau LB₃ en fonction de la température

La quantité relative de flux diminue lors de la montée en température (en conformité avec l'augmentation de la teneur en mullite) mais demeure largement supérieure à la porosité totale maximale dans ce domaine de température (35 %).

IV.5. Conclusion et perspectives

Au cours du chauffage jusqu'à 1200 °C du matériau LB₃ (mélange de kaolinite, d'illite et de quartz essentiellement), une mullitisation (à partir de 1000 °C) et une densification (au-dessus de 1050 °C) sont observées. La densification est due à la formation du flux visqueux à partir des produits de déshydroxylation de l'illite et de la kaolinite. La formation de la mullite, quant à elle, se ferait en 2 étapes successives : la première impliquerait d'abord principalement le produit de déshydroxylation de l'illite (entre 1000 et 1100 °C) et la seconde la métakaolinite. Les mécanismes traduisant les phénomènes de densification et de mullitisation observées au sein du matériau étudié peuvent se traduire comme suit :

- pour $930 \leq T \leq 1000$ °C,

(i) Métakaolinite $\xrightarrow{\text{Démixtion}}$ Nanodomaine 1 riche en Al + Nanodomaine amorphe 2 riche en Si

- pour $1000 \leq T \leq 1100$ °C,

(ii) Illite déshydroxylée \longrightarrow Mullite (dite primaire) + Flux visqueux

- pour $1100 < T \leq 1200$ °C,

(iii) Nanodomaine 1 $\xrightarrow{\text{Diffusion}}$ Mullite (dite primaire) + Flux visqueux

L'intervention concomitante de la densification et de la cristallisation de la mullite doit affecter les propriétés d'élasticité de la céramique.

IV.6. Références bibliographiques

- [1] FERRARI S., GUALTIERI A. F., The use of illite clays in the production of stoneware tile ceramics. *Applied Clay Science*, 2006, vol. 32, p. 73-81.
- [2] KONAN K. L., Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n°32, 143 p., 2006.
- [3] JOUENNE C. A., *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. Paris : Septima, 1990, 657 p.
- [4] GRIM R. E., *Clay mineralogy*. 2e éd. New York : McGraw-Hill, 1968, 596 p.
- [5] SORO N. S., Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n°17, 158 p., 2003.
- [6] BOCH P., Frittage et microstructure des céramiques. *Matériaux et processus céramiques* / ed. par P. BOCH. Paris : Hermès Science Publications, 2001, p. 73-112.
- [7] SEDMALE G., SPERBERGA I., SEDMALIS U., VALANCIUS Z., Formation of high-temperature crystalline phases in ceramic from illite clay and dolomite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, vol. 26, p. 3351-3355.
- [8] DAS S. K., DANA K., Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies. *Thermochimica Acta*, 2003, vol. 406, p. 199-206.
- [9] MILHEIRO F. A. C., FREIRE M. N., SILVA A. G. P., HOLANDA J. N. F., Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay. *Ceramics International*, 2005, vol. 31, p. 757-763.
- [10] POWDER DIFFRACTION FILE, *Alphabetical indexes for experimental patterns, inorganic phases*, Pennsylvania : International Centre for Diffraction Data, sets 1-52, 2002, 1154 p.
- [11] CARROLL D. L., KEMP T. H., BASTOW T. J., SMITH M. E., Solid-state NMR characterization of the thermal transformation of a Hungarian white illite. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2005, vol. 28, p. 31-43.
- [12] GUINEBRETIERE R., *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*. Paris : Lavoisier, 2002, 287 p.
- [13] AZAROFF L. V., BUERGER M. J., *The powder method in X-ray crystallography*. New York : McGraw-Hill, 1958, 342 p.
- [14] INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, Birmingham : Kynoch Press, 1968, vol. III, p. 162-163.
- [15] CERTIFICATE OF ANALYSIS, Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Material 1879 a, 1999, p. 1-4.
- [16] GRIDI-BENNADJI F., Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n°67, 181 p., 2007.
- [17] SLAUGHTER M., KELLER W. D., High temperature phases from impure kaolinite. *American Ceramic Society Bulletin*, 1959, vol. 38, n°12, p. 702-703.
- [18] CASTELEIN O., Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n°60, 142 p., 2000.
- [19] GENDRON D., Étude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I, n°2402, 223 p., 2001.
- [20] LAKATOS T., JOHANSSON L. G., SIMMINGKÖLD B., Viscosity temperature relations in the glass system SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O-CaO-MgO in the composition range of technical glasses. *Glass Technology*, 1972, vol. 13, n°3, p. 88-95.

- [21] SCHOLTZE H., *Le verre. Nature, structure et propriétés*, 2e éd. Paris : Institut du Verre, 1980, p.133-145.
- [22] MONSHI A., A kinetic equation for diffusion-controlled dissolution of quartz spherical particles in glassy matrix of whitewares during firing. *Interceram*, 1998, vol. 47, n°3, p. 155-162.
- [23] ARAS A., The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies. *Applied Clay Science*, 2004, vol. 24, p. 257-269.
- [24] RONCHETTI S., PIANA M., DELMASTRO A., SALIS M., MAZZA D., Synthesis and characterization of Fe and P substituted 3:2 mullite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, vol. 21, p. 2509-2514.
- [25] FISCHER R. X., SCHNEIDER H., Crystal structure of Cr-mullite. *American Mineralogist*, 2000, vol. 85, p. 1175-1179.
- [26] FISCHER R. X., SCHNEIDER H., VOLL D., Formation of aluminium rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996, vol. 16, p. 109-113.
- [27] GÜVEN N., The crystal structures of $2M_1$ phengite and $2M_1$ muscovite. *Z. Kristallogr. Kristallgeom.* 1971, vol. 134, p. 196-212.
- [28] BECHER P. F., Microstructural design of toughened ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, vol. 74, n°2, p. 255-269.
- [29] PROCHAZKA S., KLUG F. J., Infrared-transparent mullite ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, vol. 66, n°12, p. 874-880.
- [30] BOWEN L., GREIG J. W., The system: $Al_2O_3-SiO_2$. *Journal of the American Ceramic Society*, 1924, vol. 7, n°4, p. 238-254, *ibid.*, p. 410.
- [31] NANA KOUMTOUDJI LECOMTE G. L., Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite – muscovite. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n°53, 206 p., 2004.
- [32] PRUETT R. J., WEBB H. L., Sampling and analysis of KGa-1b well-crystallized kaolin source clay. *Clays and Clay Minerals*, 1993, vol. 41, p. 514-549.
- [33] SCHILLING F. R., HAUSER M., SINOGEIKIN S. V., BASS J. D., Compositional dependence of elastic properties and density of glasses in the system anorthite-diopside-forsterite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2001, vol. 141, p. 297-306.

CHAPITRE V :
ÉTUDE DE LA VARIATION DU
MODULE D'YOUNG DU MATÉRIAU
LB₃ AU COURS DU CHAUFFAGE

V. Étude de la variation du module d'Young du matériau LB_3 au cours du chauffage	99
V.1. Rappels	99
V.1.1. Notion d'élasticité	99
V.1.2. Présentation des modèles de prédiction du module d'Young apparent d'un matériau hétérogène	100
V.2. Évolution du module d'Young apparent du matériau LB_3 pendant le frittage	104
V.2.1. Résultats expérimentaux.....	104
V.2.2. Relation avec le taux de porosité.....	106
V.2.3. Relation avec la fraction volumique de mullite.....	107
V.3. Simulation du module d'Young du matériau LB_3 à partir des propriétés des phases constitutives	108
V.3.1. Choix des modèles de simulation adaptés à la description de la microstructure du matériau LB_3	108
V.3.1.1. Modèle 1 (teneurs en mullite faibles, jusqu'à 1150°C).....	108
V.3.1.2. Modèle 2 (teneurs en mullite importantes, au-dessus de 1150°C).....	108
V.3.2. Estimation du module d'Young du matériau LB_3	110
V.3.2.1. Module d'Young "intrinsèque" des phases condensées	110
V.3.2.1.1. La mullite.....	110
V.3.2.1.2. Le quartz.....	111
V.3.2.1.3. Le flux visqueux	112
V.3.2.2. Proportion volumique des phases.....	113
V.3.2.3. Principe du calcul et résultats obtenus pour le modèle 1.....	114
V.3.2.4. Principe du calcul et résultats obtenus pour le modèle 2.....	115
V.4. Discussion : comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs simulées	116
V.5. Conclusion	118
V.6. Références bibliographiques	119

V. Étude de la variation du module d'Young du matériau LB_3 au cours du chauffage

Ce chapitre a pour objectif l'étude de l'influence de la densification et de la mullitisation sur une propriété d'élasticité du matériau LB_3 chauffé à $T \leq 1200$ °C. Dans un premier temps, des modèles analytiques de prédiction du module d'Young seront présentés après quelques rappels sur la notion d'élasticité d'un matériau. Dans un second temps, sera présentée l'évolution en fonction de la température du module d'Young apparent, déterminé à partir de mesures par échographie ultrasonore *in situ*. Les résultats seront ensuite confrontés aux prédictions réalisées à partir de différents modèles analytiques afin de mieux appréhender la contribution de la distribution des différentes phases à la rigidité globale du matériau à haute température.

V.1. Rappels

V.1.1. Notion d'élasticité

Qu'il soit métallique, minéral ou organique, un solide sollicité par une contrainte modérée peut présenter un comportement élastique. Un tel comportement traduit l'aptitude du matériau à recouvrer sa géométrie initiale après suppression des sollicitations ayant provoqué sa déformation.

Les différentes propriétés d'élasticité associées à ce comportement sont le module d'Young (E), le coefficient de Poisson (ν), le module de cisaillement (G) et le module de compressibilité (K). E peut être interprété physiquement comme étant le facteur de proportionnalité entre la contrainte imposée et la déformation observée dans la direction de la contrainte lorsque le solide est soumis à une sollicitation de traction pure. Pour un solide monocristallin, ce module d'Young est un paramètre qui lui est complètement intrinsèque, c'est-à-dire qui ne dépend que des liaisons entre atomes. Tous les paramètres susceptibles d'influencer la nature des liaisons chimiques ont donc un impact direct sur le module d'Young effectif.

Dans le cas des matériaux céramiques, la microstructure peut considérablement modifier la rigidité effective. Le facteur de proportionnalité E (module d'Young effectif) entre la contrainte imposée et la déformation subie peut donc être sensible à la densité de joints de grains, à la présence de phases intergranulaires ou à la porosité.

V.1.2. Présentation des modèles de prédiction du module d'Young apparent d'un matériau hétérogène

De nombreux modèles de prédiction des propriétés d'élasticité effectives d'un matériau polyphasé à partir de celles de ses constituants sont décrits dans la littérature [1]. Cette multiplicité résulte du fait qu'aucun de ces modèles n'est suffisamment performant pour expliquer à lui seul le comportement de tous les matériaux.

Parmi les modèles analytiques dits à bornes, les plus simples sont ceux où les différentes phases sont considérées comme étant des plaques (séparées par une interface) assemblées soit en parallèle soit en série. Ils sont plus connus sous le nom, respectivement, de bornes de Reuss [2] et de Voigt (en fait une loi de mélange) [3]. Ces deux bornes correspondent, respectivement, aux modèles à contraintes (borne inférieure) et à déformations (borne supérieure) imposées dans une section droite quelconque du matériau (voir démonstration dans l'**Annexe 1**).

La généralisation des bornes de Reuss et de Voigt à n phases [4] conduit aux relations (V.1) et (V.2).

$$\frac{1}{E_{\text{Reuss}}} = \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{E_i} \quad (\text{V.1})$$

$$E_{\text{Voigt}} = \sum_{i=1}^n E_i \cdot v_i \quad (\text{V.2})$$

E_{Reuss} et E_{Voigt} sont, respectivement, les bornes inférieure et supérieure du module d'Young effectif du matériau E_i est le module d'Young de la phase i et v_i la proportion en volume de cette phase dans le matériau.

Il est utile de préciser que ces 2 modèles présentent un caractère universel dans la mesure où ils correspondent au plus large encadrement possible du module d'Young expérimental (voir illustration **Figure V-2**). Toutefois, ces 2 modèles qui correspondent à une distribution peu réaliste des différentes phases et qui ne tiennent pas compte de toutes les contributions microstructurales susceptibles d'intervenir dans les matériaux (porosité, fissures...), conduisent souvent à une prédiction très approximative des propriétés d'élasticité de la plupart des matériaux.

Les propriétés d'élasticité d'un matériau poreux dépendent non seulement de la porosité (volume relatif des pores) mais aussi du nombre et des caractéristiques des pores (taille, morphologie, orientation et distribution). Il a été constaté qu'elles tendent à diminuer

lorsque la porosité augmente et/ou lorsque la forme des pores s'éloigne de celle de la sphère [1].

Les lois reliant le module d'Young d'un matériau à l'évolution de la porosité proposées dans la littérature sont très nombreuses [1]. Tous ces modèles permettent de décrire fidèlement la diminution de ce module lorsque le taux de porosité n'excède pas 15 %. Dans le cas contraire, des lois puissances, paraboliques ou exponentielles sont généralement employées. La relation exponentielle modifiée proposée par Pabst *et al.* [5] (équation (V.3)) peut par exemple être utilisée pour relier le module d'Young du squelette E_0 , la porosité totale π et le module d'Young apparent E_{exp} du matériau. Dans cette relation,

$$E_0 = \frac{E_{exp}}{\exp\left(-\frac{n\pi}{1-\pi}\right)} \quad (\text{V.3})$$

n est un paramètre empirique égal à 2,2.

Ce modèle a été validé comme étant le plus représentatif de la décroissance du module d'Young de matériaux céramiques (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC et Si_3N_4) présentant des taux de porosité compris entre 0 et 50 %.

Hashin et Shtrikman (HS) ont développé un modèle analytique à 2 bornes qui encadre les propriétés d'élasticité d'un matériau polyphasé de type inclusionnaire [6, 7] (Figure V-2). Ce modèle repose sur une distribution aléatoire d'inclusions ou de pores sphériques au sein d'une matrice continue et homogène [8, 9, 10, 11]. Cette configuration correspond idéalement à celle d'un renfort d'une phase matricielle par des inclusions isotropes ou à la distribution aléatoire de pores fermés au sein d'un matériau continu. Elle est basée sur le mode d'assemblage de sphères composites de Hashin [8] qui considère des sphères semblables constituées d'un noyau sphérique p de rayon a , entouré d'une coquille m de rayon extérieur b telles que la fraction volumique de noyau (renfort ou pores) c soit égale à $(a/b)^{1/3}$ (Figure V-1). De telles sphères, pouvant remplir tout l'espace, sont distribuées de façon aléatoire et leur diamètre peut atteindre des valeurs infinitésimales.

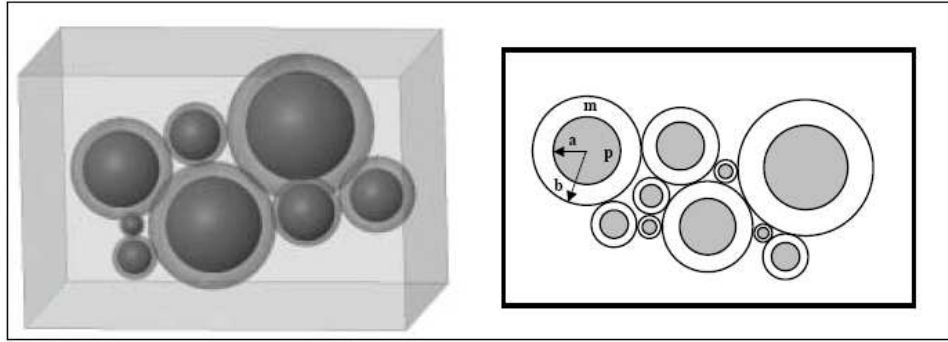


Figure V-1 : Schéma équivalent de la modélisation géométrique de l'assemblage des sphères composites [8]

La borne basse du modèle de Hashin et Shtrikman (E_{HS}^-) correspond à des inclusions rigides isolées et noyées dans une matrice plus souple ($E_p > E_m$). Elle est déduite de l'équation (V.4) suivante :

$$E_{HS}^- = \frac{9.K_{HS}^- . G_{HS}^-}{3.K_{HS}^- + G_{HS}^-} \quad (\text{V.4})$$

K_{HS}^- et G_{HS}^- représentent, respectivement, les modules de compressibilité et de cisaillement apparent du matériau. Ces 2 modules sont obtenus à partir des équations (V.5) et (V.6)

$$K_{HS}^- = K_m + \frac{v_p}{\frac{1}{K_p - K_m} + \frac{3.v_m}{3.K_m + 4.G_m}} \quad (\text{V.5})$$

$$G_{HS}^- = G_m + \frac{v_p}{\frac{1}{G_p - G_m} + \frac{6.(K_m + 2.G_m).v_m}{5.G_m.(3.K_m + 4.G_m)}} \quad (\text{V.6})$$

où m et p désignent, respectivement, la matrice et la phase inclusionnaire. v_p (ou v_m) est la fraction volumique de la phase p (ou m).

La borne haute du modèle de Hashin et Shtrikman (E_{HS}^+) est représentative d'un matériau dont les inclusions ont un module d'Young inférieur à celui de la matrice. Elle est donnée par l'équation (V.7) suivante :

$$E_{HS}^+ = \frac{9.K_{HS}^+.G_{HS}^+}{3.K_{HS}^+ + G_{HS}^+} \quad (V.7)$$

K_{HS}^+ et G_{HS}^+ sont déterminés, respectivement, à partir des équations (V.5) et (V.6) en permutant les indices p et m .

La **Figure V-2** représente les bornes de prédiction (de Voigt, Reuss et Hashin & Shtrikman) du module d'Young effectif d'un matériau constitué de 2 phases (un verre, $E_m=74$ GPa, contenant des inclusions d'alumine, $E_p=340$ GPa).

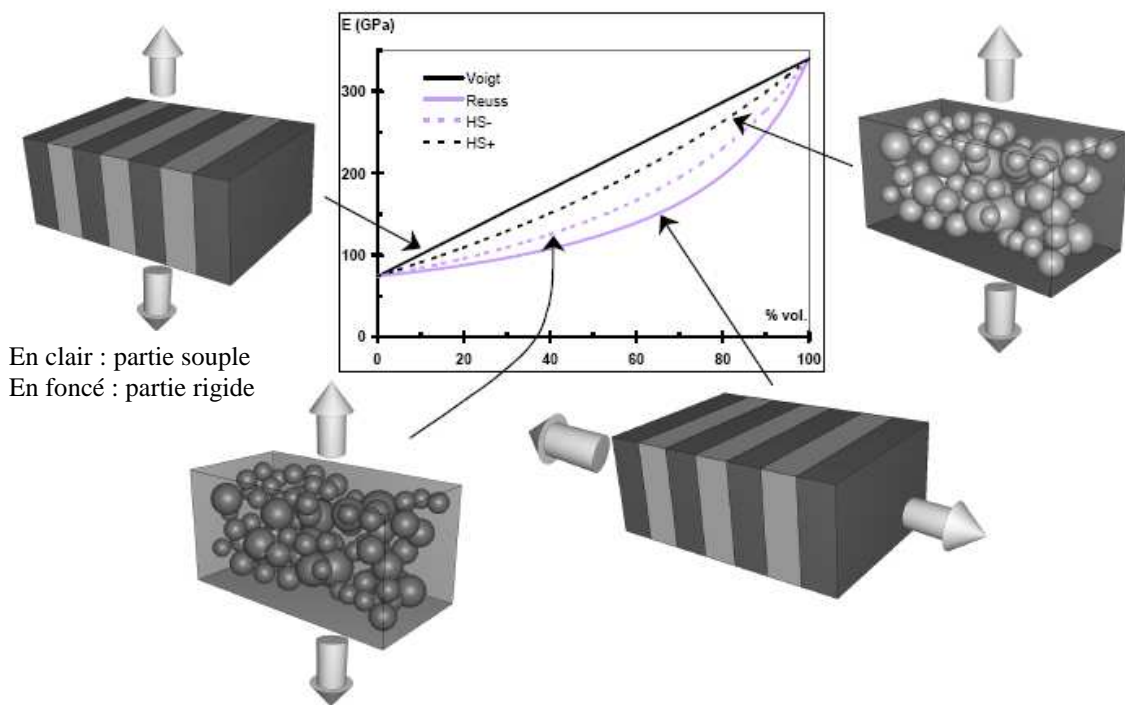


Figure V-2 : Exemple d'évolution du module d'Young calculé à l'aide des modèles de Voigt, de Reuss et de Hashin & Shtrikman. Cas d'un matériau composite constitué de verre et de particules sphériques d'alumine [12]

Les bornes de HS conduisent à un encadrement plus resserré que celles de Voigt et de Reuss.

V.2. Évolution du module d'Young apparent du matériau LB₃ pendant le frittage

V.2.1. Résultats expérimentaux

La technique d'échographie ultrasonore en mode "barre longue", décrite dans la partie II.6, a été utilisée pour suivre *in situ* l'influence de la densification et de la mullitisation sur le module d'Young apparent (E_{exp}) du matériau LB₃ pendant un traitement thermique jusqu'à 1200 °C. L'étude a été réalisée à l'air avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

Même si une quantité significative de flux visqueux est présente à haute température au sein du matériau (au moins au-delà de 1100 °C), une vitesse de propagation de l'onde ultrasonore est toujours mesurable. Elle permet par application de la relation (II.3) de calculer un coefficient qui sera appelé "module d'Young équivalent" (E_{exp}) dans le domaine de température exploré. Une telle configuration a déjà été observée pour différents verres chauffés à des températures supérieures à la température de transition vitreuse (T_g) [13, 14].

La Figure V-4 représente la variation de E_{exp} avec la température pour un échantillon LB₃ préalablement traité à 850 °C pendant 12 min. Les conditions d'obtention de l'échantillon pré-fritté et celles utilisées pour déterminer les vitesses de propagation de l'onde ultrasonore sont, respectivement, décrites dans les paragraphes II.1.2 et II.6.2. Les valeurs de E_{exp} ont été calculées à l'aide de l'équation (II.3) en utilisant la vitesse de propagation expérimentale de l'onde ultrasonore et la masse volumique apparente déduite des mesures dilatométriques (Figure V-3).

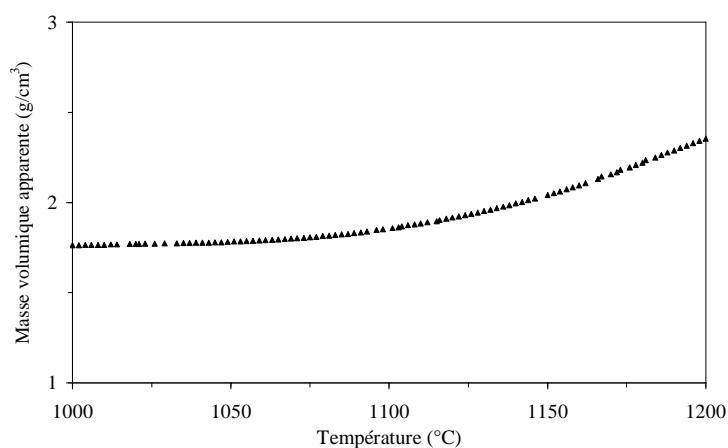


Figure V-3 : Variation en fonction de la température de la masse volumique apparente du matériau LB₃ déduite des mesures dilatométriques

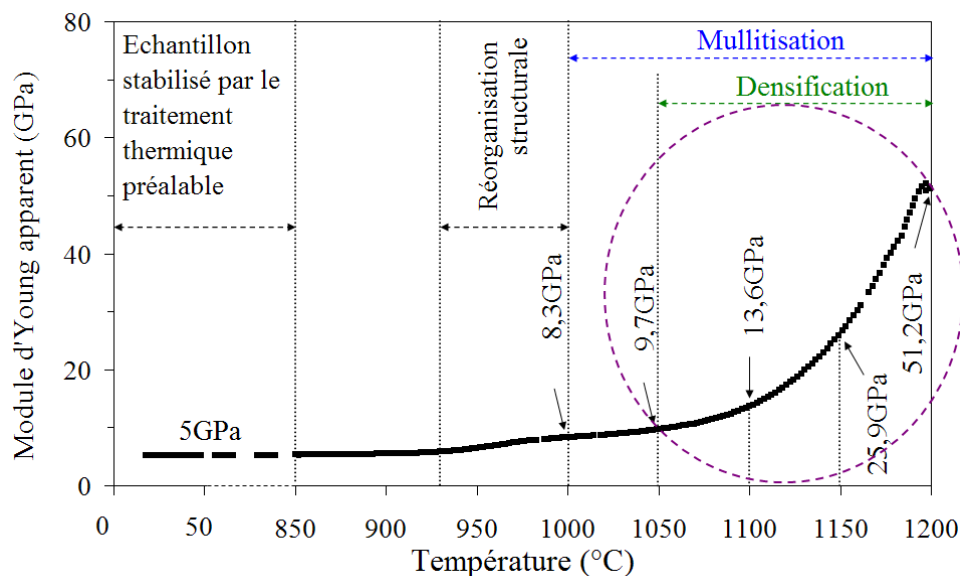


Figure V-4 : Évolution en fonction de la température du module d'Young apparent (E_{exp}) du matériau LB₃ préfritté à 850 °C (montée en température à 10 °C/min sous air statique)

3 domaines peuvent être distingués :

- au-dessous de 850 °C : E_{exp} reste faible et constant (environ 5 GPa). Ce comportement traduit la quasi-absence d'évolution microstructurale de l'échantillon préalablement chauffé pendant 12 min à 850 °C. La transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du quartz (dont la proportion massique dans le matériau de départ est d'environ 12 %) qui intervient autour de 573 °C n'entraîne pas de variation significative de E_{exp} ;
- entre 930 et 1000 °C : une légère augmentation du module d'Young apparent est observée dans ce domaine où intervient la réorganisation structurale de la métakaolinite ;
- au-dessus de 1050 °C, et plus particulièrement à $T > 1150$ °C : E_{exp} croît très fortement de 25,9 GPa à 1150 °C jusqu'à 51,2 GPa à 1200 °C.

Or les phénomènes qui pourraient favoriser une forte augmentation de E_{exp} sont beaucoup plus importants entre 1100 et 1150 °C, il s'agit de :

- la forte augmentation de la proportion volumique de mullite dans le matériau LB₃, de plus de 16 % (**Tableau V-4**) ;
- l'importante diminution de la porosité totale de 7 % (voir **Figure IV-6**).

De plus, la diminution de la viscosité η du flux observée à $T > 1150$ °C (**Tableau IV-9**) pourrait contribuer au ramollissement du squelette et donc favoriser une diminution de E_{exp} dans ce domaine de température.

V.2.2. Relation avec le taux de porosité

L'évolution du module d'Young (E_0) du squelette du matériau LB₃ calculé à partir de E_{exp} et de la porosité totale (**Tableau V-1**) à l'aide de l'équation (V.3) est représentée sur la **Figure V-5**. La porosité totale a été déterminée par poussée d'Archimède sur des échantillons maintenus 6 min à la température de référence, selon la méthode décrite dans les parties **II.4.2**, **II.4.5** et **IV.2.4**. Ce module d'Young est donc représentatif du matériau LB₃ exempt de porosité.

T (°C)	π (%)
1000	35
1050	28
1100	16
1150	9
1200	8

Tableau V-1 : Valeurs de porosité totale du matériau LB₃ en fonction de la température

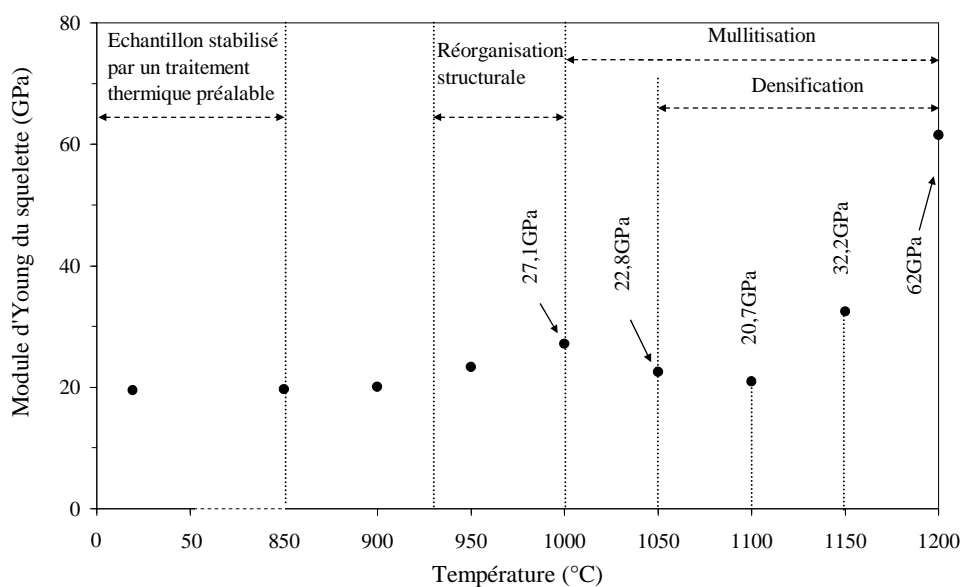


Figure V-5 : Évolution en fonction de la température du module d'Young du squelette (E_0) du matériau LB₃ préfritté à 850 °C

L'important accroissement de E_0 observé sur la **Figure V-5** au-dessus de 1100 °C montre que la forte densification qui intervient entre 1050 et 1200 °C ne permet pas à elle seule d'expliquer les variations de E_{exp} dans ce domaine de température.

V.2.3. Relation avec la fraction volumique de mullite

La valeur élevée du module d'Young "intrinsèque" de la mullite 3Al₂O₃.2SiO₂ (182 GPa à 1200 °C [15]) pourrait expliquer la forte augmentation du module d'Young du squelette observée dans le domaine de température où intervient le processus de mullitisation.

La **Figure V-6** montre l'évolution du module d'Young du squelette du matériau LB₃ en fonction de la proportion volumique de mullite formée. Ces proportions volumiques ont été déduites des proportions massiques déterminées sur des échantillons trempés (**Tableau IV-6**) et des proportions volumiques de quartz et de flux visqueux. Les valeurs de masse volumique utilisées pour ce calcul sont, respectivement, 2,65 g.cm⁻³ [16] (pour le quartz), 3,21 g.cm⁻³ [16] (pour la mullite 3Al₂O₃.2SiO₂), et 2,75 g.cm⁻³ [13] (pour le flux).

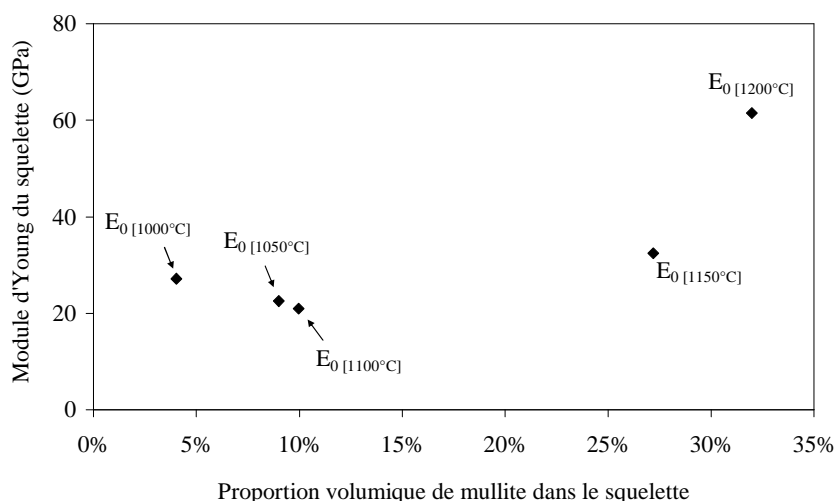


Figure V-6 : Variation du module d'Young du squelette de l'échantillon LB₃ (E_0) en fonction de la proportion volumique de mullite observée entre 1000 et 1200 °C

L'examen des résultats reportés sur la **Figure V-6** montre que la relation entre la quantité de mullite et la valeur du module d'Young du squelette n'est pas simple. L'explication de la forte augmentation de E_{exp} à $T > 1150$ °C ne repose pas sur les quantités mais plutôt sur la distribution des phases. Une hypothèse sur l'intervention d'une interconnectivité des phases rigides présentes dans le squelette de LB₃ à $T > 1150$ °C peut alors être émise.

La validation de cette hypothèse pourrait se faire par l'utilisation de modèles de prédiction de l'évolution de E liés à la percolation. Mais il se trouve qu'aucun de ces modèles n'est clairement explicite. Les modèles analytiques de Hashin et Shtrikman, de Reuss et de Voigt seront donc utilisés.

V.3. Simulation du module d'Young du matériau LB₃ à partir des propriétés des phases constitutives

V.3.1. Choix des modèles de simulation adaptés à la description de la microstructure du matériau LB₃

Le module d'Young "intrinsèque" de chaque phase, E_i , leur distribution et la porosité ont nécessairement une grande influence sur le module d'Young effectif d'un matériau polyphasé. L'effet de la distribution des phases, sur les propriétés d'élasticité du matériau LB₃ peut être appréhendé en appliquant des modèles prédictifs, au-dessus de 1000 °C, en considérant les principales phases présentes : le quartz, le flux visqueux, la mullite et les pores. L'équation (V.3) peut alors être utilisée pour prendre en compte l'influence de la porosité.

V.3.1.1. Modèle 1 (teneurs en mullite faibles, jusqu'à 1150 °C)

Lorsque la teneur en mullite est faible, les phases cristallisées sont minoritaires et le squelette peut être considéré comme constitué d'inclusions de quartz et de mullite dans une matrice de flux visqueux. La borne basse du modèle analytique de Hashin et Shtrikman qui considère des inclusions rigides isolées et noyées dans une matrice infinie plus souple peut alors être envisagé (Figure V-7). Signalons que Tessier-Doyen *et al.* [1, 17] ont obtenu un bon accord entre les valeurs de E_{HS}^- et celles de E_{exp} déterminées par échographie ultrasonore pour des matériaux biphasés constitués d'une matrice vitreuse et d'inclusions d'alumine dont la proportion représente entre 0 et 55 % du volume total.

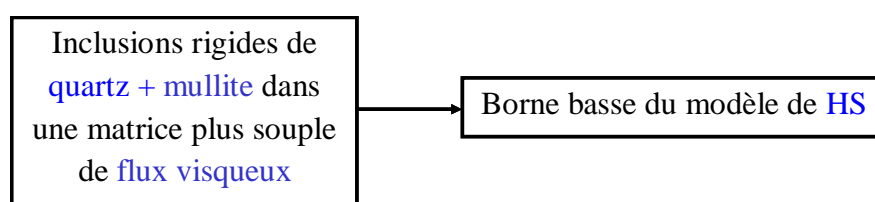


Figure V-7 : Application du modèle 1 au squelette de LB₃ en accord avec son évolution microstructurale

V.3.1.2. Modèle 2 (teneurs en mullite importantes, au-dessus de 1150 °C)

Lorsque la teneur en mullite est importante, une percolation des aiguilles de mullite est possible, comme le suggère la microstructure présentée à la Figure V-8. Le squelette peut alors être considéré comme constitué d'un assemblage de 2 sous-réseaux continus : l'un,

rigide, formé de quartz et de mullite et l'autre, plus souple, correspondant au flux visqueux. Cette configuration ne correspond à aucune borne du modèle de HS (la borne haute, E_{HS}^+ , correspondant à une matrice rigide infinie contenant des inclusions souples). Elle peut en première approximation être décrite comme étant l'association de 2 sous-réseaux parallèles dont l'un, rigide, est constitué d'un assemblage en série de grains de quartz et d'aiguilles de mullite. Cette description suggère que le module d'Young du sous-réseau rigide peut être estimé par la relation de Reuss appliquée aux particules de mullite et de quartz. Le module d'Young du squelette du matériau LB_3 , constitué de 2 sous-réseaux parallèles (interconnectés dans l'espace à 3 dimensions) pouvant être alors déduit d'une loi de mélange classique appliquée en considérant les caractéristiques de chacun des 2 sous-réseaux (**Figure V-9**).

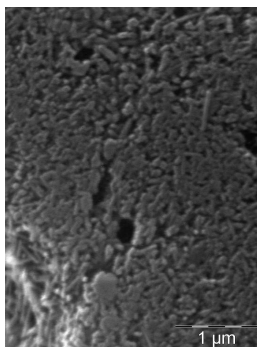


Figure V-8 : Image MEB d'une fracture du matériau LB_3 chauffé à 1200 °C pendant 6min (fracture polie puis attaquée chimiquement par une solution aqueuse de HF à 10 % en masse pendant 20 s)

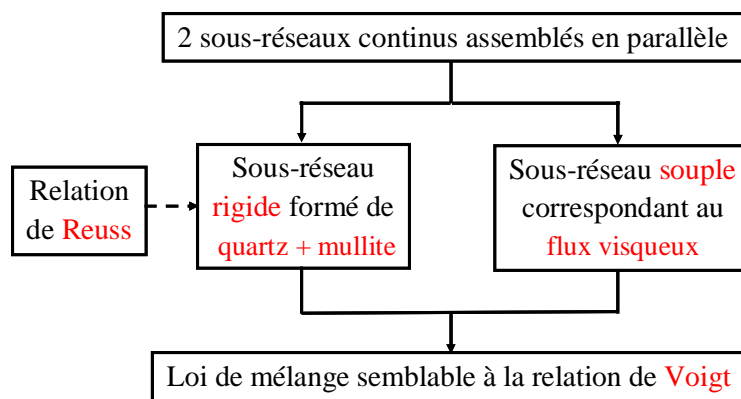


Figure V-9 : Application du modèle 2 au squelette de LB_3 en accord avec son évolution microstructurale

V.3.2. Estimation du module d'Young du matériau LB₃

L'application des modèles précédents au calcul du module d'Young du matériau LB₃ nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres :

- les propriétés d'élasticité intrinsèques à chaque phase condensée présente (essentiellement quartz, mullite et flux visqueux) ;
- la distribution de chaque phase (pores compris) dans la microstructure.

V.3.2.1. Module d'Young "intrinsèque" des phases condensées

V.3.2.1.1. La mullite

L'évolution du module d'Young intrinsèque de la mullite en fonction de la température est représentée sur la **Figure V-10** [15].

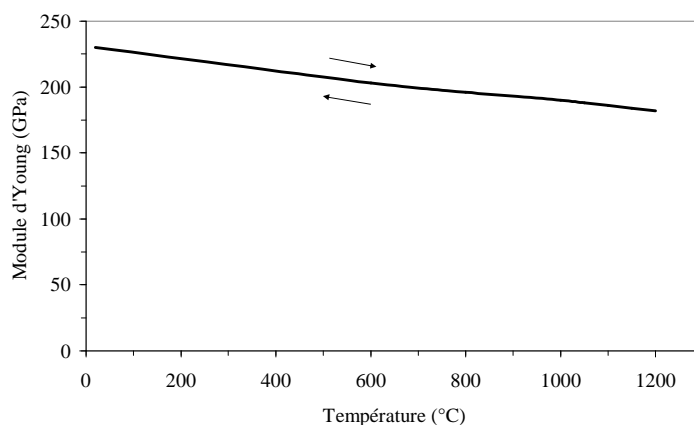


Figure V-10 : Variation avec la température du module d'Young de la mullite [15]

On remarque que cette variation est linéaire et réversible sur l'intervalle de température étudié.

À partir des valeurs du coefficient de Poisson (ν_M) de la mullite à 20 °C et entre 1000-1200 °C rapportées dans la littérature [18], les modules de cisaillement (G_M) et de compressibilité (K_M) de la mullite ont été calculés à l'aide des équations (V.8) et (V.9).

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \nu)} \quad (\text{V.8})$$

$$K = \frac{E}{3 \cdot (1 - 2 \cdot \nu)} \quad (\text{V.9})$$

Les différentes valeurs sont présentées dans le **Tableau V-2**.

T (°C)	E_M (GPa) [15]	ν_M [18]	G_M (GPa)	K_M (GPa)
20	230	0,280	90	174
1000	190	0,270	75	138
1050	188	0,270	74	136
1100	186	0,269	73	134
1150	184	0,269	73	133
1200	182	0,268	72	131

Tableau V-2 : Valeurs des modules d'élasticité de la mullite à différentes températures. L'indice M fait référence à la mullite

V.3.2.1.2. Le quartz

Les variations du module d'Young intrinsèque du quartz en fonction de la température sont reportées sur la **Figure V-11** [19].

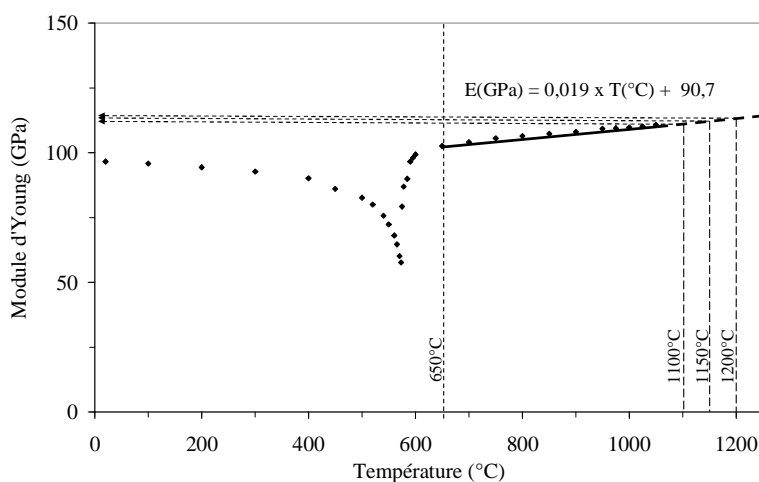


Figure V-11 : Variation avec la température du module d'Young intrinsèque du quartz [19]

Dans le domaine de température considéré, la transition allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz provoque, autour de 573 °C, un accident significatif sur cette courbe. Aucune valeur de E n'étant disponible dans la littérature pour le quartz à $T > 1050$ °C, une extrapolation jusqu'à 1200 °C des valeurs observées entre 650 et 1050 °C a été effectuée.

Les valeurs de ν_Q du quartz à 20 °C et entre 1000 et 1200 °C (reportées dans le **Tableau V-3**) sont issues de la littérature [19]. Les valeurs de G_Q et K_Q , calculées à l'aide des équations (V.8) et (V.9) sont reportées dans le **Tableau V-3**.

T (°C)	E_Q (GPa) [19]	ν_Q [19]	G_Q (GPa)	K_Q (GPa)
20	96,6	0,075	45	38
1000	109,7	0,260	44	76
1050	110,7	0,263	44	78
1100	111,8	0,266	44	80
1150	112,8	0,269	44	81
1200	113,7	0,272	45	83

Tableau V-3 : Valeurs des modules d'élasticité du quartz à différentes températures. L'indice Q fait référence au quartz

V.3.2.1.3. Le flux visqueux

Le comportement essentiellement visqueux du flux est observé au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g), paramètre étroitement lié à la composition chimique.

Les valeurs de viscosité calculées au-dessus de 1050 °C à partir du modèle de Lakatos (voir **Tableau IV.9**) en utilisant la composition chimique d'un flux moyen (η compris entre $6,2 \cdot 10^6$ et $6,3 \cdot 10^3$ Pa.s) sont toutes très inférieures à celles associées au domaine de la transition vitreuse défini par $10^{12} \leq \eta < 10^{12,6}$ Pa.s [20]. Le comportement est donc de type élasto-visco-plastique. Dès lors, la courbe contrainte-déformation ne permet plus de définir un module d'Young intrinsèque. La **Figure V-12** illustre la difficulté d'estimer avec précision le module d'Young intrinsèque du flux au-dessus du T_g .

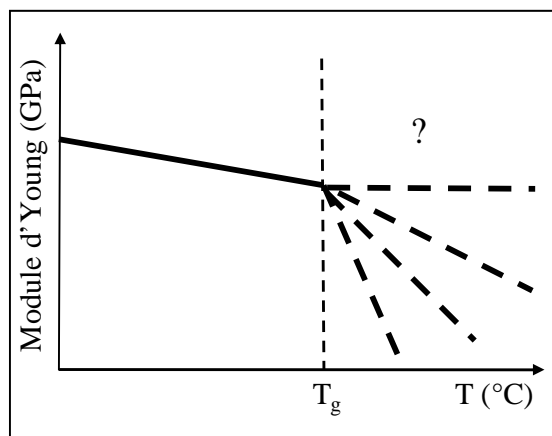


Figure V-12 : Illustration de la difficulté d'estimation précise du module d'Young intrinsèque du flux visqueux à $T > T_g$ du fait de son comportement de type élasto-visco-plastique dans ce domaine de température

Des caractérisations par échographie ultrasonore de verres de composition proche de celle des flux formés ont déjà été réalisées pendant une chauffe [1, 14]. Elles conduisent systématiquement à une diminution de la vitesse de propagation de l'onde quand la température augmente. La perte du signal observée environ 150 °C au-dessus de la température de transition vitreuse a été considérée par les auteurs comme le résultat d'une

dégradation du couplage de l'interface entre le guide d'onde et l'échantillon, du fait du fluage de celui-ci.

La détermination expérimentale du pseudo module d'Young "intrinsèque" du flux visqueux (E_{FV}^*) développé par le matériau LB₃ n'est donc pas réalisable au-dessus de 1000 °C.

Dans la gamme de température où des mesures à $T > T_g$ ont été réalisées, Schilling et Sinogeikin [13], d'une part, Tessier-Doyen *et al.* [1, 14], d'autre part, ont obtenu des valeurs très variables de E_{FV}^* (entre 1 et 90 GPa) pour des verres riches en silice.

Le squelette du matériau LB₃ étant considéré comme constitué d'inclusions de quartz et de mullite dans une matrice de flux visqueux (lorsque le taux de mullite est faible, c'est-à-dire pour $T \leq 1150$ °C), la borne inférieure du modèle HS paraît être la plus adaptée à la description de la microstructure de ce matériau. Cependant, la détermination de E_{FV}^* en utilisant les équations (V.4) à (V.6) par méthode inverse reste délicate car elle nécessite la connaissance d'au moins 2 des 3 autres propriétés d'élasticité du flux (G_{FV}^* , K_{FV}^* et ν_{FV}^*). Étant donné qu'il fournit généralement une estimation assez proche de celle de la borne inférieure de HS [1] et qu'il ne fait intervenir que le module d'Young "intrinsèque" de chaque phase, le modèle de Reuss, qui décrit un assemblage en série des 3 phases présentes, a été retenu. Il permet d'estimer E_{FV}^* à partir des valeurs de E_{exp} corrigées de la porosité (à l'aide de la relation exponentielle modifiée de Pabst *et al.* [5], équation (V.3)). Les valeurs obtenues sont respectivement 23,2 GPa (1000 °C), 18,3 GPa (1050 °C), 16,4 GPa (1100 °C), 20,7 GPa (1150 °C) et 41 GPa (1200 °C). On peut constater une diminution de E_{FV}^* liée au supposé ramollissement du flux induit par la diminution de sa viscosité observée entre 1050 ($6,2 \cdot 10^6$ Pa.s) et 1200 °C ($6,3 \cdot 10^3$ Pa.s). Cependant, les valeurs plus élevées de E_{FV}^* calculées pour 1150 et 1200 °C paraissent peu réalistes. Ceci pourrait traduire l'insuffisance du modèle de Reuss dans ce domaine de température. La valeur de E_{FV}^* obtenue à 1100 °C a finalement été étendue jusqu'à 1200 °C, soit 16,4 GPa.

V.3.2.2. Proportion volumique des phases

Les fractions volumiques des phases condensées utilisées pour les calculs ont été estimées à partir du taux de porosité, de la fraction massique et de la masse volumique de chacune d'elles (2,65 g/cm³ pour le quartz [16], 3,21 g/cm³ pour la mullite [16] et 2,75 g/cm³ pour le flux visqueux) aussi bien pour le squelette que pour le matériau global LB₃. La masse

volumique du flux visqueux a été déduite des résultats obtenus par Schilling et Sinogeikin [13] pour des matériaux basaltiques de composition proche de celle du flux développé par LB₃. L'éventuelle dissolution du quartz dans le flux au cours du traitement à 10 °C/min jusqu'à 1200 °C a été négligée, car celle-ci se manifeste généralement seulement au-dessus de 1250 °C. La teneur massique en quartz a donc été supposée constante et égale à 13,2 %, conformément aux résultats reportés dans la partie IV.2.4.1. Les fractions volumiques des différentes phases ainsi déterminées sont reportées pour chaque température dans le **Tableau V-4**.

T (°C)	Squelette			Matériau global			
	Quartz (%)	Mullite (%)	Flux visqueux (%)	Porosité totale (%)	Quartz (%)	Mullite (%)	Flux visqueux (%)
1000	13,7	4	82,3	35	8,9	2,6	53,5
1050	13,8	9	77,2	28	10	6,5	55,5
1100	13,8	10	76,2	16	11,6	8,4	64
1150	14,2	27,2	58,6	9	13	24,7	53,3
1200	14,3	32	53,7	8	13,2	29,4	49,4

Tableau V-4 : Proportions volumiques des principales phases au sein du squelette et dans le matériau LB₃

V.3.2.3. Principe du calcul et résultats obtenus pour le modèle 1

Afin d'estimer le module d'Young d'un squelette constitué de 3 phases (inclusions de quartz et de mullite isolées dans un flux visqueux), les équations (V.4) à (V.6), définies uniquement pour 2 phases, ont été utilisées successivement à 2 reprises. L'ordre dans lequel interviennent les phases dans la double application de ces équations a généralement une influence sur la valeur de ce module. Cet ordre doit en principe prendre en compte les dimensions des inclusions, l'intervention de la phase inclusionnaire de plus petite taille devant se faire avant celle des inclusions de plus grande taille. Comme le montrent les **Figures IV-7** et **V-8**, la taille des inclusions de mullite est inférieure à celle des grains de quartz. Dans le but de vérifier si le niveau d'échelle a une influence sur les valeurs du module d'Young du squelette du matériau LB₃, les 2 séquences de calcul suivantes ont été utilisées :

- (i) application des équations (V.4) à (V.6) à des inclusions de mullite dans le flux visqueux, puis application des équations (V.4) à (V.6) à des inclusions de quartz dans la matrice flux visqueux + mullite [référence (FV+M)+Q] ;

(ii) application des équations (V.4) à (V.6) à des inclusions de quartz dans le flux visqueux, puis application des équations (V.4) à (V.6) à des inclusions de mullite dans la matrice flux visqueux + quartz [référence (FV+Q)+M].

Pour tous les calculs, les valeurs du coefficient de Poisson du flux utilisées, pour chaque température, sont voisines de 0,27 [13]. Les résultats obtenus pour les 2 séquences de calcul, aux 5 températures considérées, sont reportés dans le **Tableau V-5**.

T (°C)	Squelette		LB ₃ (squelette + porosité)	
	$E_{HS[(FV+M)+Q]}^-$ (GPa)	$E_{HS[(FV+Q)+M]}^-$ (GPa)	$E_{HS[(FV+M)+Q]}^-$ (GPa)	$E_{HS[(FV+Q)+M]}^-$ (GPa)
1000	30,9	29,7	9,4	9,1
1050	27,1	26,3	11,5	11,2
1100	25	24,3	16,4	16
1150	34,9	34,1	28,1	27,4
1200	38	37,6	31,4	31

Tableau V-5 : Modules d'Young du squelette et du matériau LB₃ calculés par application à 2 reprises des relations caractéristiques de la borne basse de HS pour les 2 séquences

Les valeurs obtenues sont similaires pour les 2 séquences de calcul (la première séquence conduit à des valeurs très légèrement plus élevées, cette différence reste négligeable puisqu'elle n'excède pas 1,2 GPa pour le squelette). Ces résultats montrent que le niveau d'échelle n'a pas d'influence significative sur le module d'Young du squelette du matériau LB₃ calculé à partir du modèle de HS.

V.3.2.4. Principe du calcul et résultats obtenus pour le modèle 2

En vue de la prise en compte d'une possible percolation d'un réseau rigide constitué de grains de mullite et de quartz, les calculs ont également été effectués en considérant cette connexion entre les grains rigides comme un assemblage en série dont le module d'Young peut être déduit de la relation de Reuss, équation (V.1), appliquée comme suit :

$$E_{\text{Reuss}(M+Q)} = \frac{1}{\frac{v_M}{E_M} + \frac{v_Q}{E_Q}} \quad (\text{V.10})$$

Dans ce cas, le squelette du matériau étudié serait constitué de 2 sous-réseaux percolants (l'un rigide, l'autre visqueux) associés en parallèle. Son module d'Young pourrait alors être déduit de la loi de mélange (relation de Voigt, équation (V.2)), appliquée comme suit :

$$E_{Voigt[Reuss(M+Q)+FV]} = v_{(M+Q)} \cdot E_{(M+Q)} + v_{FV} \cdot E_{FV} \quad (\text{V.11})$$

Les valeurs de module d'Young correspondant au squelette et au matériau global calculées à partir de cette méthode sont reportées dans le **Tableau V-6** pour différentes températures.

T (°C)	Squelette		LB ₃ (squelette + porosité)
	$E_{Reuss(M+Q)}$ (GPa)	$E_{Voigt[Reuss(M+Q)+FV]}$ (GPa)	$E_{Voigt[Reuss(M+Q)+FV]}$ (GPa)
1000	162,6	47,9	14,6
1050	147,8	47,8	20,3
1100	145,5	47,1	31
1150	129,9	63,4	51
1200	128,7	68,4	56,5

Tableau V-6 : Valeurs de module d'Young du squelette et du matériau global LB₃ calculées en supposant la coexistence de 2 sous-réseaux continus

Pour effectuer l'ensemble de ces calculs, des fichiers paramétrables conduisant aux modules d'Young simulés, selon les modèles 1 et 2, ont été construits à l'aide du logiciel "Excel" (voir **Annexe 2**).

V.4. Discussion : comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs simulées

La **Figure V-13** représente l'évolution, en fonction de la proportion volumique de mullite dans le matériau LB₃ global (squelette + porosité), des valeurs de $E_{HS[(FV+M)+Q]}^-$, $E_{HS[(FV+Q)+M]}^-$, $E_{Voigt[Reuss(M+Q)+FV]}$ et du module d'Young expérimental déduit des mesures ultrasonores réalisées *in situ* à haute température.

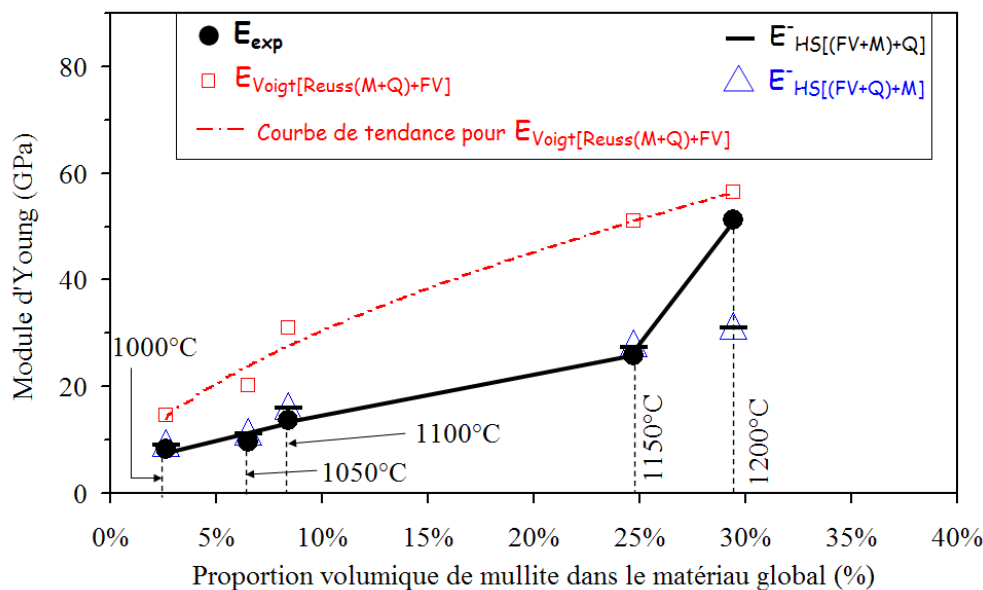


Figure V-13 : Évolution du module d'Young du matériau LB_3 en fonction de la proportion volumique de mullite. Comparaison entre les valeurs expérimentales (E_{exp}) et celles calculées en appliquant les différents modèles retenus

Le squelette de LB_3 entre 1000 et 1200 °C peut être considéré comme un matériau triphasé constitué de 2 phases rigides (quartz et mullite) et d'une phase plus souple (flux visqueux).

Pour les proportions volumiques de mullite inférieures ou égales à 24,7 % ($T \leq 1150$ °C), les valeurs de E_{exp} déduites de l'échographie ultrasonore sont très proches de celles obtenues en calculant E_{HS}^- à 2 reprises. C'est-à-dire en considérant que la microstructure de LB_3 à haute température est constituée d'inclusions isolées d'aiguilles de mullite et de grains de quartz entourées par un flux visqueux.

La forte croissance du module d'Young expérimental observée lorsque la proportion de mullite augmente de 24,7 à 29,4 % ($T > 1150$ °C) semble pouvoir être expliquée par un changement dans l'interconnectivité des phases. La valeur déduite des mesures (51,2 GPa) est alors très proche de celle calculée (56,5 GPa) en considérant la coexistence de 2 sous-réseaux continus parallèles, dont l'un serait rigide (mullite + quartz) et l'autre souple (le flux visqueux). Cette forte croissance de E_{exp} observée entre 1150 et 1200 °C résulterait de la percolation des phases rigides. Ce qui permet de valider l'hypothèse émise sur l'intervention d'une interconnectivité de ces phases à $T > 1150$ °C. Ces résultats suggèrent une évolution de la microstructure, pendant le traitement thermique, du type de celle schématisée sur la **Figure V-14**.

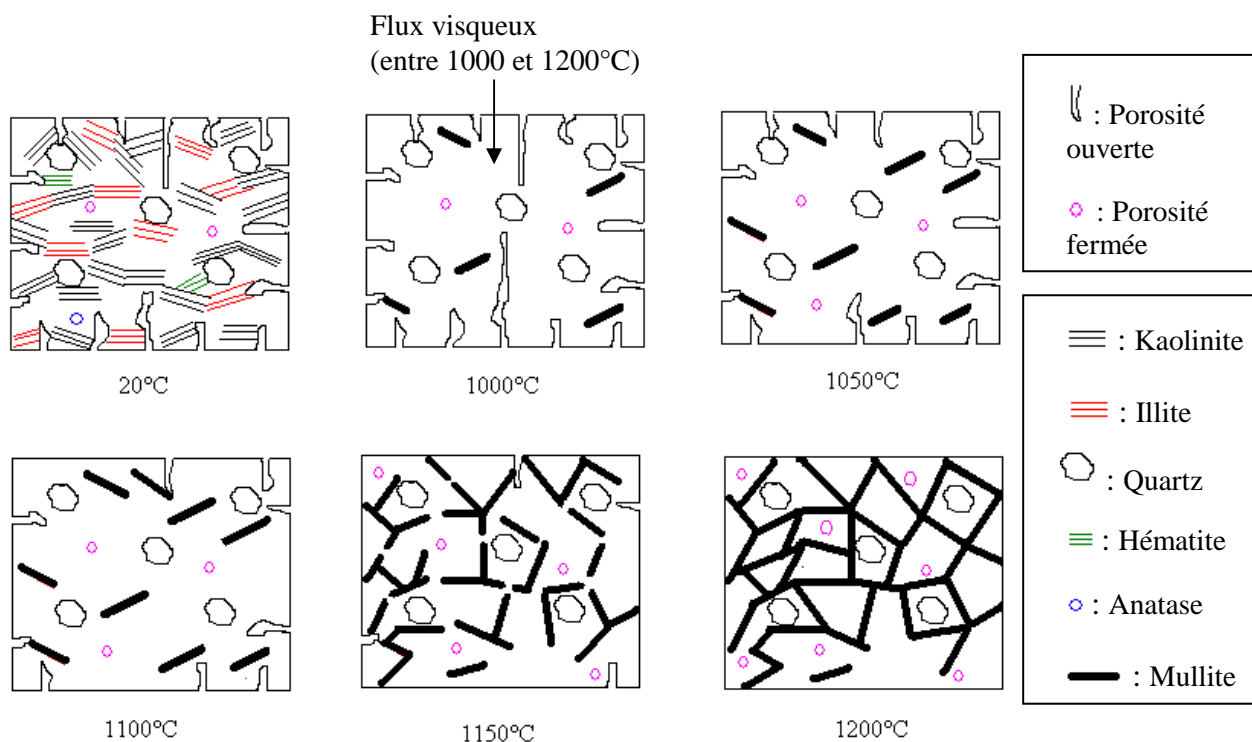


Figure V-14 : Représentation schématique de l'évolution microstructurale du matériau LB₃ en fonction de la température telle que le suggère l'ensemble des résultats obtenus

Il est à noter que la fraction volumique de quartz et de mullite nécessaire pour obtenir un sous-réseau rigide continu est très élevée ($13,2+29,4=42,6$ % à 1200 °C) en comparaison avec le seuil de percolation attendu pour des inclusions isotropes (≈ 20 % [21]) et *a fortiori* pour des aiguilles de mullite [22]. Ceci peut s'expliquer en considérant que les aiguilles de mullite primaire se forment directement à partir du flux qui continuerait de les entourer même lorsqu'elles sont en proportion importante.

V.5. Conclusion

Les propriétés d'élasticité d'un échantillon LB₃ ont été caractérisées *in situ* par échographie ultrasonore pendant un traitement thermique à 10 °C/min jusqu'à 1200 °C. L'échographie ultrasonore a permis d'obtenir, en temps réel, des informations concernant le développement de la mullite au cours du chauffage. Le module d'Young apparent du matériau présente une variation avec la température qui ne peut pas être entièrement justifiée par l'évolution de la porosité ou par la simple augmentation de la quantité de mullite formée. Il a pu être montré que cette technique est également sensible à l'évolution de la connectivité entre les phases rigides et le flux visqueux présent dans le matériau à haute température.

V.6. Références bibliographiques

- [1] TESSIER-DOYEN N., Étude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n°66, 141 p., 2003.
- [2] REUSS A., Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 1929, vol. 9, n°1, p. 49-58.
- [3] VOIGT W., Lehrbuch der kristallphysik. Berlin : B. G. Teubner, 1910, 964 p.
- [4] HILL R., Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles. Journal of Mechanics and Physics of Solids, 1963, vol. 11, p. 357-372.
- [5] PABST W., GREGOROVÁ E., TICHÁ, G., Elasticity of porous ceramics - A critical study of modulus-porosity relations. Journal of the European Ceramic Society, 2006, vol. 26, p. 1085-1097.
- [6] SEDMALE G., SPERBERGA I., SEDMALIS U., VALANCIUS Z., Formation of high-temperature crystalline phases in ceramic from illite clay and dolomite. Journal of the European Ceramic Society, 2006, vol. 26, p. 3351-3355.
- [7] HUGER M., FARGEOT D., GAULT C., High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials. High Temperature-High Pressures, 2002, vol. 34, p. 193-201.
- [8] HASHIN Z., SHTRIKMAN S., On some variational principles in anisotropic and non-homogeneous elasticity. Journal of Mechanics and Physics of Solids, 1962, vol. 10, p. 335-342.
- [9] HASHIN Z., SHTRIKMAN S., A variational approach to the theory of the elastic behaviour of polycrystals. Journal of Mechanics and Physics of Solids, 1962, vol. 10, p. 343-352.
- [10] HASHIN Z., SHTRIKMAN S., A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. Journal of Mechanics and Physics of Solids, 1963, vol. 11, p. 127-140.
- [11] HASHIN Z., Analysis of composite materials - A survey. Journal of Applied Mechanics, 1983, vol. 50, p. 481-505.
- [12] YEUGO-FOGAING E., Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n°6, 231 p., 2006.
- [13] SCHILLING F. R., SINOGEIKIN S. V., Elastic properties of model basaltic melt compositions at high temperatures. Journal of Geophysical Research, 2003, vol. 108, n°B6, p. 1-13.
- [14] TESSIER-DOYEN N., GLANDUS J.-C., HUGER M., Untypical Young's modulus evolution of model refractories at high temperature. Journal of the European Ceramic Society, 2006, vol. 26, p. 289-295.
- [15] KUMAZAWA T., OHTA S., KANZAKI S., SAKAGUCHI S., TABATA H., Elastic properties of mullite ceramics at elevated temperature. Journal of Materials Science Letters, 1989, vol. 8, p. 47-48.
- [16] JOUENNE C. A., Traité de céramiques et matériaux minéraux. Paris : Septima, 1990, 657 p.
- [17] TESSIER-DOYEN N., GLANDUS J.-C., HUGER M., Experimental and numerical study of elastic behavior of heterogeneous model materials with spherical inclusions. Journal of Materials Science, 2007, vol. 42, p. 5826-5834.

[18] LEDBETTER H., KIM S., BALZAR D., CRUDELE S., KRIVEN W., Elastic properties of mullite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, vol. 81, n°4, p. 1025-1028.

[19] LAKSHTANOV D. L., SINOGEIKIN S. V., BASS J. D., High-temperature phase transitions and elasticity of silica polymorphs. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2007, vol. 34, p. 11-22.

[20] ZARZYCKI J., *Les verres et l'état vitreux*. Paris : Masson, 1982, 391 p.

[21] WU G., LIN J., ZHEN Q., ZHANG M., Correlation between percolation behavior of electricity and viscoelasticity for graphite filled high density polyethylene. *Polymer*, 2006, vol. 47, p. 2442-2447.

[22] GUYON E., TROADEC J.-C., *Du sac de billes au tas de sable*. Paris : Odile Jacob, 1994, 306 p.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'aptitude des échantillons de matériaux argileux prélevés sur le site de Lembo (Cameroun) à la fabrication de produits céramiques de grande diffusion.

Les compositions chimiques et minéralogiques de 10 échantillons prélevés en différents endroits du gisement de Lembo ont été déterminées à partir des résultats d'ICP, de DRX, d'ATD, d'ATG et de spectrométrie IR. Ces échantillons ont révélé la variabilité du gisement. 5 familles ont pu être identifiées. Deux échantillons présentent des compositions proches de celles de mélanges de matières premières utilisées pour la production de briques, de tuiles, de carreaux de sol et de mur pour l'un et de porcelaines, après élimination du fer pour l'autre. Il s'agit de l'échantillon LB₃ (constitué principalement de kaolinite, d'illite et de quartz) et du produit LB₉ (qui contient de la kaolinite, du quartz et de la microcline) en proportions voisines de 1/3, 1/3 et 1/3.

L'analyse dilatométrique de ces 2 matériaux a permis d'observer que le produit LB₃ se densifie dès 1050 °C. Après traitement à 1200 °C sa microstructure est dépourvue de pores ouverts. Un frittage densifiant légèrement anisotrope a été mis en évidence. Il serait dû à la structure en plaquettes des phyllosilicates, qui conduiraient à une orientation préférentielle pendant la mise en forme du compact par pressage. Cette densification résulte de la présence d'un flux visqueux formé à partir des produits de déshydroxylation de l'illite et de la kaolinite et dont la viscosité décroît quand la température augmente. Le dosage des phases au sein des céramiques obtenues a permis de mettre en évidence les domaines de température de formation de la mullite. Celle-ci se développerait en 2 étapes successives : d'abord entre 1000 et 1100 °C probablement à partir du produit de déshydroxylation de l'illite puis par diffusion à partir du nanodomaine riche en aluminium issu de la réorganisation structurale de la métakaolinite. Cette formation s'accompagne d'une diminution de la quantité de flux.

La mesure *in situ* du temps de propagation d'une onde ultrasonore le long d'un barreau de produit LB₃ pré-fritté à 850 °C et chauffé à 10 °C/min a été réalisée en utilisant l'échographie ultrasonore en mode "barre longue". À partir de ces mesures, un important accroissement de la rigidité est observé au-dessus de 1100 °C. La forte densification (élimination de porosité) qui intervient entre 1050 et 1200 °C ne permet pas, à elle seule, d'expliquer les variations de E_{exp} dans ce domaine de température.

Afin d'expliquer l'origine de cette augmentation de module d'Young apparent du matériau LB₃, les valeurs déduites de l'expérience ont été comparées à celles calculées en

utilisant différents modèles de prédiction. Pour ce faire, les valeurs de module d'Young "intrinsèque" des phases rigides (quartz et mullite) ont été déduites de la littérature. Bien que le flux visqueux présente un comportement de type élasto-visco-plastique au-dessus de la température de transition vitreuse, un pseudomodule d'Young "intrinsèque" a pu lui être attribué sur la base de la comparaison entre les valeurs déduites de l'expérience et calculées à partir du modèle analytique de Reuss appliqué au squelette à 1000, 1050 et 1100 °C.

À partir de la microstructure réelle et de la proportion volumique de mullite développée par le matériau LB₃ au cours du chauffage, des hypothèses sur la distribution des phases ont conduit au choix de 2 modèles de prédiction de E en combinant les expressions analytiques de Hashin & Shtrikman, Reuss et Voigt afin de rendre compte de l'évolution du module d'Young observé (E_{exp}). Pour des fractions volumiques de mullite inférieures ou égales à environ 24,7 %, l'évolution de E_{exp} du matériau LB₃ est caractéristique d'une microstructure constituée d'une matrice de flux contenant des inclusions de quartz et des aiguilles de mullite. La forte augmentation de E_{exp} , de 25,9 à 51,2 GPa, observée lorsque la proportion volumique de mullite augmente de 24,7 à 29,4 % a pu être reliée à une transition microstructurale. Au cours de cette transition, la coexistence de 2 sous-réseaux parallèles percolants a été considérée : l'un, rigide, est constitué d'une association en série d'aiguilles de mullite et de grains de quartz et l'autre, plus souple, est formée par le flux visqueux. Ces résultats mettent en exergue la très grande sensibilité de l'échographie ultrasonore aux évolutions microstructurales intervenant au cours d'un frittage par flux visqueux.

Le matériau LB₃ est caractérisé par une composition minéralogique, une aptitude à la densification et une rigidité au chauffage qui en font un candidat sérieux pour la fabrication de produits céramiques de grande diffusion tels que les briques ou les carreaux. Toutefois son intérêt industriel est limité du fait de la variabilité de composition du gisement de Lembo, ce qui peut être dû au fait que tous les prélèvements ont été effectués dans la couche superficielle qui avait été profondément perturbée par la construction récente d'une route. Seule une analyse plus systématique, et en profondeur, de ce gisement pourrait permettre d'en évaluer la réelle potentialité.

ANNEXES

Annexe 1 : Description des outils analytiques de Reuss et de Voigt

I. Modèle de Reuss

La **Figure 1-1** illustre l'assemblage en série de 2 phases (1) et (2) soumises à une force de traction d'intensité F . Les hypothèses sont les suivantes :

- (i) les contraintes sont uniformes dans tout plan perpendiculaire à l'interface (1)/(2) (c'est-à-dire $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{(1+2)}$) ;
- (ii) le coefficient de Poisson est supposé uniforme tel que $\nu_1 = \nu_2 = \nu_{(1+2)}$;
- (iii) le module d'Young de la phase (1) est inférieur à celui de la phase (2), c'est-à-dire $E_1 < E_2$.

On note respectivement pour les phases (1) et (2) :

- h_1, h_2 : hauteurs ;
- $\Delta h_1, \Delta h_2$: variations de hauteur provoquées par le chargement ;
- $\varepsilon_1, \varepsilon_2$: déformation des phases ;
- V_1, V_2 : volume des phases ;
- S_1, S_2 : sections des phases perpendiculaires au chargement ;
- v_1, v_2 : fractions volumiques des phases.

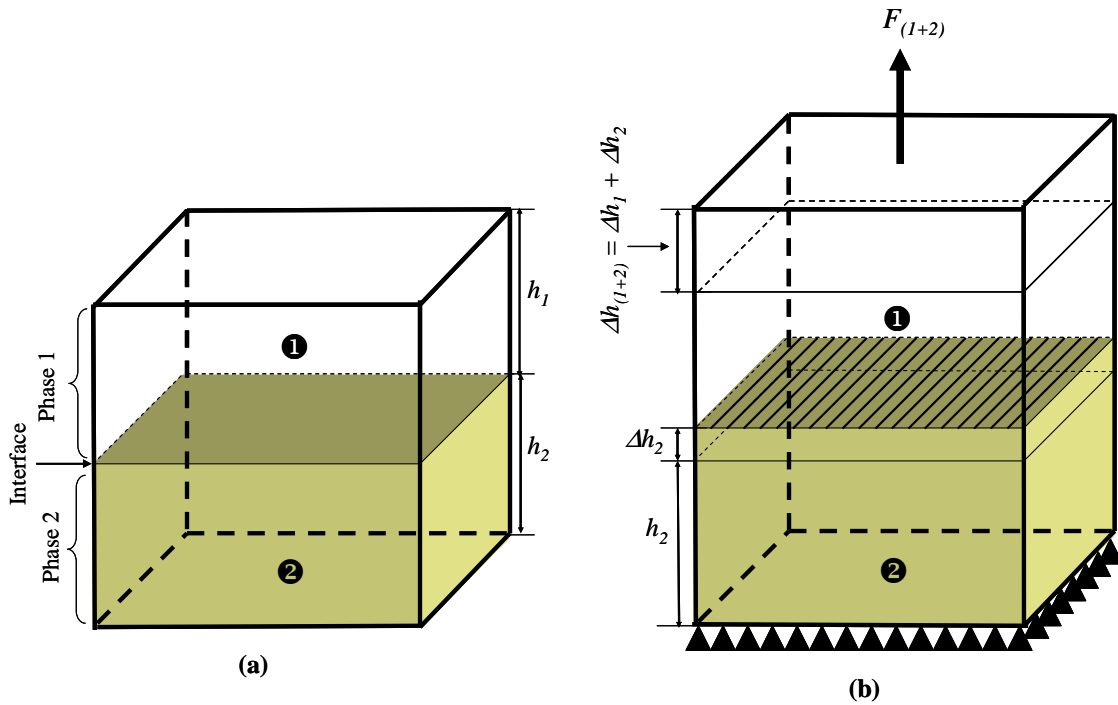


Figure 1-1 : Assemblage de 2 phases en série (a) soumis à une force de traction (b)

D'après le principe d'additivité des déplacements (**Figure 1-2**), la relation (1.1) peut être écrite comme suit :

$$\Delta h_{(1+2)} = \Delta h_1 + \Delta h_2 \quad (1.1)$$

Étant donné que $\varepsilon = \Delta h / h \Rightarrow \Delta h = \varepsilon \cdot h$, la relation (1.1) conduit à la relation (1.2).

$$\varepsilon_{(1+2)} \cdot h_{(1+2)} = \varepsilon_1 \cdot h_1 + \varepsilon_2 \cdot h_2 \Rightarrow \varepsilon_{(1+2)} = \varepsilon_1 \cdot \left(\frac{h_1}{h_{(1+2)}} \right) + \varepsilon_2 \cdot \left(\frac{h_2}{h_{(1+2)}} \right) \quad (1.2)$$

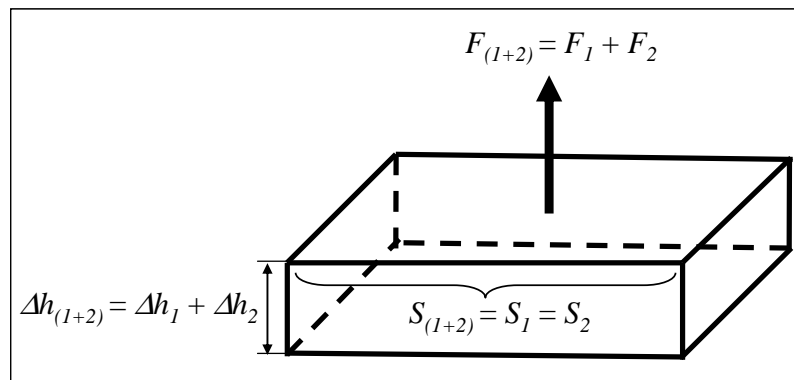


Figure 1-2 : Représentation d'un plan parallèle à l'interface

Or d'après la loi de Hooke $\varepsilon_1 = \frac{\sigma_1}{E_1}$, $\varepsilon_2 = \frac{\sigma_2}{E_2}$ et $\varepsilon_{(1+2)} = \frac{\sigma_{(1+2)}}{E_{(1+2)}}$. La relation (1.2)

devient (1.3).

$$\frac{\sigma_{(1+2)}}{E_{(1+2)}} = \frac{\sigma_1}{E_1} \cdot \left(\frac{h_1}{h_{(1+2)}} \right) + \frac{\sigma_2}{E_2} \cdot \left(\frac{h_2}{h_{(1+2)}} \right) \quad (1.3)$$

En tenant compte de l'hypothèse selon laquelle les contraintes sont planes ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{(1+2)}$), la relation (1.3) devient (1.4).

$$\frac{1}{E_{(1+2)}} = \frac{1}{E_1} \cdot \left(\frac{h_1}{h_{(1+2)}} \right) + \frac{1}{E_2} \cdot \left(\frac{h_2}{h_{(1+2)}} \right) \quad (1.4)$$

Sachant que $h_1 = V_1 / S_1$, $h_2 = V_2 / S_2$ et $h_{(1+2)} = V_{(1+2)} / S_{(1+2)}$ et que $S_1 = S_2 = S_{(1+2)}$, la relation (1.4) devient (1.5).

$$\frac{1}{E_{(1+2)}} = \frac{1}{E_1} \cdot \left(\frac{V_1}{V_{(1+2)}} \right) + \frac{1}{E_2} \cdot \left(\frac{V_2}{V_{(1+2)}} \right) \quad (1.5)$$

La relation (1.5) peut alors se mettre sous la forme de l'équation (1.6).

$$\frac{1}{E_{(1+2)}} = \frac{v_1}{E_1} + \frac{v_2}{E_2} \quad (1.6)$$

II. Modèle de Voigt

La **Figure 1-3** illustre l'assemblage en parallèle de 2 plaques soumises à une force de traction d'intensité F . Les hypothèses sont les suivantes :

- (i) les déformations sont uniformes dans tout plan perpendiculaire à l'interface (1)/(2) (c'est-à-dire $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_{(1+2)}$) ;
- (ii) le coefficient de Poisson est supposé uniforme tel que $\nu_1 = \nu_2 = \nu_{(1+2)}$;
- (iii) le module d'Young de la phase (1) est inférieur à celui de la phase (2), c'est-à-dire $E_1 < E_2$.

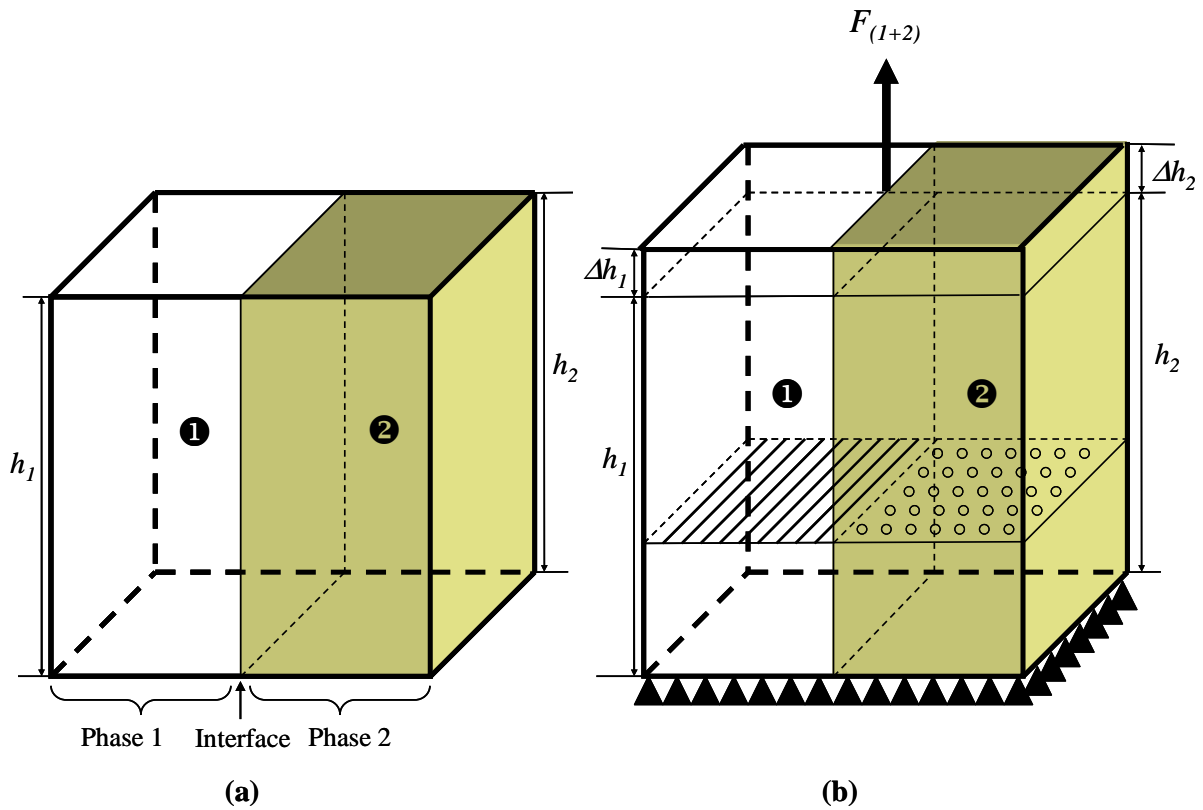


Figure 1-3 : Assemblage de 2 phases en parallèle (a) soumis à une force de traction (b)

Selon le principe d'additivité des forces (**Figure 1-4**), la relation suivante peut être écrite :

$$F_{(1+2)} = F_1 + F_2 \quad (1.7)$$

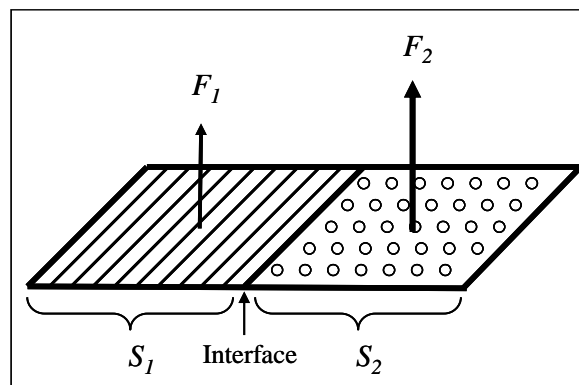


Figure 1-4 : Représentation d'un plan perpendiculaire à l'interface

D'après la loi de Hooke $\sigma = E \cdot \varepsilon$, or $\sigma = \frac{F}{S}$, d'où $F = E \cdot \varepsilon \cdot S$. La relation (1.7) conduit à la relation (1.8).

$$E_{(1+2)} = \frac{E_1 \cdot \varepsilon_1 \cdot S_1 + E_2 \cdot \varepsilon_2 \cdot S_2}{S_{(1+2)} \cdot \varepsilon_{(1+2)}} \quad (1.8)$$

En tenant compte de l'hypothèse selon laquelle les déformations sont planes ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_{(1+2)}$), la relation **(1.8)** devient **(1.9)**.

$$E_{(1+2)} = \frac{E_1 \cdot S_1 + E_2 \cdot S_2}{S_{(1+2)}} \quad (1.9)$$

Sachant que $\varepsilon_1 = \Delta h_1 / h_1$, $\varepsilon_2 = \Delta h_2 / h_2$ et $\varepsilon_{(1+2)} = \Delta h_{(1+2)} / h_{(1+2)}$, que les conditions initiales sont $h_1 = h_2 = h_{(1+2)}$ et que les relations entre surfaces, hauteurs et volumes sont respectivement $S_1 = V_1 / h_1$, $S_2 = V_2 / h_2$ et $S_{(1+2)} = V_{(1+2)} / h_{(1+2)}$, la relation **(1.9)** devient **(1.10)**.

$$E_{(1+2)} = \frac{E_1 \cdot \left(\frac{V_1}{h_1} \right) + E_2 \cdot \left(\frac{V_2}{h_2} \right)}{\left(\frac{V_{(1+2)}}{h_{(1+2)}} \right)} = \frac{E_1 \cdot V_1 + E_2 \cdot V_2}{V_{(1+2)}} = E_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_{(1+2)}} \right) + E_2 \cdot \left(\frac{V_2}{V_{(1+2)}} \right) \quad (1.10)$$

Or les proportions volumiques des phases sont $v_1 = V_1 / V_{(1+2)}$ et $v_2 = V_2 / V_{(1+2)}$, avec $V_{(1+2)} = V_1 + V_2$. La relation **(1.10)** peut alors se mettre sous la forme de l'équation **(1.11)**.

$$E_{(1+2)} = E_1 \cdot v_1 + E_2 \cdot v_2 \quad (1.11)$$

Annexe 2 : Outils de prédiction analytique de l'évolution en fonction de la température du module d'Young apparent du matériau LB₃

1000°C		1050°C		1100°C		1150°C		1200°C	
1. Propriétés d'élasticité des phases condensées									
1.1. Le quartz (Q)									
E _Q (GPa)	109,7	E _Q (GPa)	110,7	E _Q (GPa)	111,8	E _Q (GPa)	112,8	E _Q (GPa)	113,7
ν _Q	0,26	ν _Q	0,263	ν _Q	0,266	ν _Q	0,269	ν _Q	0,272
G _Q (GPa)	43,5	G _Q (GPa)	43,8	G _Q (GPa)	44,2	G _Q (GPa)	44,4	G _Q (GPa)	44,7
K _Q (GPa)	76,2	K _Q (GPa)	77,8	K _Q (GPa)	79,6	K _Q (GPa)	81,4	K _Q (GPa)	83,1
1.2. Le flux visqueux (FV)									
E _{FV} (GPa)	23,2	E _{FV} (GPa)	18,3	E _{FV} (GPa)	16,4	E _{FV} (GPa)	16,4	E _{FV} (GPa)	16,4
ν _{FV}	0,274	ν _{FV}	0,274	ν _{FV}	0,274	ν _{FV}	0,275	ν _{FV}	0,269
G _{FV} (GPa)	9,1	G _{FV} (GPa)	7,2	G _{FV} (GPa)	6,4	G _{FV} (GPa)	6,4	G _{FV} (GPa)	6,5
K _{FV} (GPa)	17,1	K _{FV} (GPa)	13,5	K _{FV} (GPa)	12,1	K _{FV} (GPa)	12,1	K _{FV} (GPa)	11,8
1.3. La mullite (M)									
E _M (GPa)	190	E _M (GPa)	188	E _M (GPa)	186	E _M (GPa)	184	E _M (GPa)	182
ν _M	0,270	ν _M	0,270	ν _M	0,269	ν _M	0,269	ν _M	0,268
G _M (GPa)	74,8	G _M (GPa)	74,0	G _M (GPa)	73,3	G _M (GPa)	72,5	G _M (GPa)	71,7
K _M (GPa)	137,9	K _M (GPa)	136,1	K _M (GPa)	134,4	K _M (GPa)	132,6	K _M (GPa)	130,9
2. Evaluation de la borne basse de Hashin & Shtrikman ($E_{HS(FV+M+Q)}$) en considérant des inclusions de Q dans FV+M									
2.1. Détermination de K, G et E (inclusions de M dans FV)									
Constituants	% vol.	Constituants	% vol.	Constituants	% vol.	Constituants	% vol.	Constituants	% vol.
FV	95,3%	FV	89,6%	FV	88,4%	FV	68,3%	FV	62,7%
M	4,7%	M	10,4%	M	11,6%	M	31,7%	M	37,3%
G _{HS(FV+M)} (GPa)	9,8	G _{HS(FV+M)} (GPa)	8,6	G _{HS(FV+M)} (GPa)	7,9	G _{HS(FV+M)} (GPa)	11,2	G _{HS(FV+M)} (GPa)	12,3
K _{HS(FV+M)} (GPa)	18,3	K _{HS(FV+M)} (GPa)	15,7	K _{HS(FV+M)} (GPa)	14,4	K _{HS(FV+M)} (GPa)	19,8	K _{HS(FV+M)} (GPa)	21,1
E _{HS(FV+M)} (GPa)	25,0	E _{HS(FV+M)} (GPa)	21,7	E _{HS(FV+M)} (GPa)	20,0	E _{HS(FV+M)} (GPa)	28,3	E _{HS(FV+M)} (GPa)	30,9
2.2. Détermination de K, G et E (inclusions de Q dans FV+M)									
Constituants	% vol.	Constituants	% vol.	Constituants	% vol.	Constituants	% vol.	Constituants	% vol.
[FV+M]	86,3%	[FV+M]	86,2%	[FV+M]	86,1%	[FV+M]	85,8%	[FV+M]	85,6%
Q	13,7%	Q	13,8%	Q	13,9%	Q	14,2%	Q	14,4%
G _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	12,2	G _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	10,7	G _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	9,9	G _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	13,9	G _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	15,2
K _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	22,1	K _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	19,2	K _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	17,6	K _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	24,1	K _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	25,7
E _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	30,9	E _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	27,1	E _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	25,0	E _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	34,9	E _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	38,0
2.3. Diminution de $E_{HS(FV+M+Q)}$ à l'aide de la relation exponentielle modifiée de Pabst <i>et al.</i>									
E _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	9,4	E _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	11,5	E _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	16,4	E _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	28,1	E _{HS(FV+M+Q)} (GPa)	31,4

Figure 2.1 : Fichier de prédiction analytique de l'évolution du module d'Young du matériau LB₃ en fonction de la température [modèle 1 appliqué en considérant d'abord des inclusions de mullite (M) dans le flux visqueux (FV) puis des inclusions de quartz (Q) dans une matrice FV+M]

1000°C		1050°C		1100°C		1150°C		1200°C	
1. Propriétés d'élasticité des phases condensées									
1.1. Le quartz (Q)									
E _Q (GPa)	109,7	E _Q (GPa)	110,7	E _Q (GPa)	111,8	E _Q (GPa)	112,8	E _Q (GPa)	113,7
ν _Q	0,26	ν _Q	0,263	ν _Q	0,266	ν _Q	0,269	ν _Q	0,272
G _Q (GPa)	43,5	G _Q (GPa)	43,8	G _Q (GPa)	44,2	G _Q (GPa)	44,4	G _Q (GPa)	44,7
K _Q (GPa)	76,2	K _Q (GPa)	77,8	K _Q (GPa)	79,6	K _Q (GPa)	81,4	K _Q (GPa)	83,1
1.2. Le flux visqueux (FV)									
E _{FV} (GPa)	23,2	E _{FV} (GPa)	18,3	E _{FV} (GPa)	16,4	E _{FV} (GPa)	16,4	E _{FV} (GPa)	16,4
ν _{FV}	0,274	ν _{FV}	0,274	ν _{FV}	0,274	ν _{FV}	0,275	ν _{FV}	0,269
G _{FV} (GPa)	9,1	G _{FV} (GPa)	7,2	G _{FV} (GPa)	6,4	G _{FV} (GPa)	6,4	G _{FV} (GPa)	6,5
K _{FV} (GPa)	17,1	K _{FV} (GPa)	13,5	K _{FV} (GPa)	12,1	K _{FV} (GPa)	12,1	K _{FV} (GPa)	11,8
1.3. La mullite (M)									
E _M (GPa)	190	E _M (GPa)	188	E _M (GPa)	186	E _M (GPa)	184	E _M (GPa)	182
ν _M	0,270	ν _M	0,270	ν _M	0,269	ν _M	0,269	ν _M	0,268
G _M (GPa)	74,8	G _M (GPa)	74,0	G _M (GPa)	73,3	G _M (GPa)	72,5	G _M (GPa)	71,7
K _M (GPa)	137,9	K _M (GPa)	136,1	K _M (GPa)	134,4	K _M (GPa)	132,6	K _M (GPa)	130,9
2. Evaluation de la borne basse de Hashin & Shtrikman (E_{HS(FV+Q+M)}) en considérant des inclusions de M dans FV+Q									
2.1. Détermination de K, G et E (inclusions de Q dans FV)									
Constituants	% vol.	Constituants	% vol.	Constituants	% vol.	Constituants	% vol.	Constituants	% vol.
FV	85,7%	FV	84,8%	FV	84,6%	FV	80,4%	FV	78,9%
Q	14,3%	Q	15,2%	Q	15,4%	Q	19,6%	Q	21,1%
G _{HS(FV+Q)} (GPa)	11,0	G _{HS(FV+Q)} (GPa)	9,0	G _{HS(FV+Q)} (GPa)	8,1	G _{HS(FV+Q)} (GPa)	8,7	G _{HS(FV+Q)} (GPa)	8,9
K _{HS(FV+Q)} (GPa)	20,2	K _{HS(FV+Q)} (GPa)	16,4	K _{HS(FV+Q)} (GPa)	14,9	K _{HS(FV+Q)} (GPa)	15,8	K _{HS(FV+Q)} (GPa)	15,8
E _{HS(FV+Q)} (GPa)	28,0	E _{HS(FV+Q)} (GPa)	22,8	E _{HS(FV+Q)} (GPa)	20,7	E _{HS(FV+Q)} (GPa)	22,0	E _{HS(FV+Q)} (GPa)	22,6
2.2. Détermination de K, G et E (inclusions de M dans FV+Q)									
Constituants	% vol.	Constituants	% vol.	Constituants	% vol.	Constituants	% vol.	Constituants	% vol.
[FV+Q]	96,0%	[FV+Q]	91,0%	[FV+Q]	90,0%	[FV+Q]	72,8%	[FV+Q]	68,0%
M	4,0%	M	9,0%	M	10,0%	M	27,2%	M	32,0%
G _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	11,7	G _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	10,4	G _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	9,6	G _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	13,5	G _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	15,0
K _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	21,3	K _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	18,6	K _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	17,2	K _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	23,6	K _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	25,5
E _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	29,7	E _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	26,3	E _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	24,3	E _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	34,1	E _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	37,6
2.3. Diminution de E_{HS(FV+Q+M)} à l'aide de la relation exponentielle modifiée de Pabst <i>et al.</i>									
E _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	9,1	E _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	11,2	E _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	16,0	E _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	27,4	E _{HS(FV+Q+M)} (GPa)	31,0

Figure 2.2 : Fichier de prédiction analytique de l'évolution du module d'Young du matériau LB₃ en fonction de la température [modèle 1 appliqué en considérant d'abord des inclusions de quartz (Q) dans le flux visqueux (FV) puis des inclusions de mullite (M) dans une matrice FV+Q]

1000°C		1050°C		1100°C		1150°C		1200°C	
1. Propriétés d'élasticité des phases condensées									
1.1. Le quartz (Q)									
E _Q (GPa)	109,7	E _Q (GPa)	110,7	E _Q (GPa)	111,8	E _Q (GPa)	112,8	E _Q (GPa)	113,7
ν _Q	0,26	ν _Q	0,263	ν _Q	0,266	ν _Q	0,269	ν _Q	0,272
G _Q (GPa)	43,5	G _Q (GPa)	43,8	G _Q (GPa)	44,2	G _Q (GPa)	44,4	G _Q (GPa)	44,7
K _Q (GPa)	76,2	K _Q (GPa)	77,8	K _Q (GPa)	79,6	K _Q (GPa)	81,4	K _Q (GPa)	83,1
1.2. Le flux visqueux (FV)									
E _{FV} (GPa)	23,2	E _{FV} (GPa)	18,3	E _{FV} (GPa)	16,4	E _{FV} (GPa)	16,4	E _{FV} (GPa)	16,4
ν _{FV}	0,274	ν _{FV}	0,274	ν _{FV}	0,274	ν _{FV}	0,275	ν _{FV}	0,269
G _{FV} (GPa)	9,1	G _{FV} (GPa)	7,2	G _{FV} (GPa)	6,4	G _{FV} (GPa)	6,4	G _{FV} (GPa)	6,5
K _{FV} (GPa)	17,1	K _{FV} (GPa)	13,5	K _{FV} (GPa)	12,1	K _{FV} (GPa)	12,1	K _{FV} (GPa)	11,8
1.3. La mullite (M)									
E _M (GPa)	190	E _M (GPa)	188	E _M (GPa)	186	E _M (GPa)	184	E _M (GPa)	182
ν _M	0,270	ν _M	0,270	ν _M	0,269	ν _M	0,269	ν _M	0,268
G _M (GPa)	74,8	G _M (GPa)	74,0	G _M (GPa)	73,3	G _M (GPa)	72,5	G _M (GPa)	71,7
K _M (GPa)	137,9	K _M (GPa)	136,1	K _M (GPa)	134,4	K _M (GPa)	132,6	K _M (GPa)	130,9
2. Evaluation de E_{Reuss}(M+Q) puis de E_{Voigt}[(Reuss(M+Q)+FV)]									
% vol constituants	1000°C	% vol constituants	1050°C	% vol constituants	1100°C	% vol constituants	1150°C	% vol constituants	1200°C
Q	23,0%	Q	39,0%	Q	42,0%	Q	66,0%	Q	69,0%
M	77%	M	61%	M	58%	M	34%	M	31%
E _{Reuss} (M+Q) (GPa)	162,6	E _{Reuss} (M+Q) (GPa)	147,8	E _{Reuss} (M+Q) (GPa)	145,5	E _{Reuss} (M+Q) (GPa)	129,9	E _{Reuss} (M+Q) (GPa)	128,7
% vol constituants	1000°C	% vol constituants	1050°C	% vol constituants	1100°C	% vol constituants	1150°C	% vol constituants	1200°C
FV	82,3%	FV	77,2%	FV	76,2%	FV	58,6%	FV	53,7%
Q	13,7%	Q	13,8%	Q	13,8%	Q	14,2%	Q	14,3%
M	4%	M	9%	M	10%	M	27,2%	M	32%
E _{Voigt} [(Reuss(M+Q)+FV)](GPa)	47,9	E _{Voigt} [(Reuss(M+Q)+FV)](GPa)	47,8	E _{Voigt} [(Reuss(M+Q)+FV)](GPa)	47,1	E _{Voigt} [(Reuss(M+Q)+FV)](GPa)	63,4	E _{Voigt} [(Reuss(M+Q)+FV)](GPa)	68,4
3. Diminution de E_{Voigt}[(Reuss(M+Q)+FV)] à l'aide de la relation exponentielle modifiée de Pabst <i>et al.</i>									
E _{Voigt} [(Reuss(M+Q)+FV)](GPa)	14,6	E _{Voigt} [(Reuss(M+Q)+FV)](GPa)	20,3	E _{Voigt} [(Reuss(M+Q)+FV)](GPa)	31,0	E _{Voigt} [(Reuss(M+Q)+FV)](GPa)	51,0	E _{Voigt} [(Reuss(M+Q)+FV)](GPa)	56,5

Figure 2.3 : Fichier de prédiction analytique de l'évolution du module d'Young du matériau LB₃ en fonction de la température (modèle 2 appliqué en considérant un assemblage en parallèle de 2 sous-réseaux continus : un sous-réseau rigide de quartz + mullite associés en série et un sous-réseau plus souple formé de flux visqueux)

RÉSUMÉ

L'étude de l'aptitude de quelques matières premières argileuses prélevées sur le site de Lembo (Cameroun) pour la fabrication de produits céramiques de grande diffusion a constitué l'objectif de cette thèse. Pour cela, leur composition minéralogique a été préalablement déterminée par recoupement des résultats issus de différentes techniques de caractérisation. L'étude de l'évolution en fonction de la température du module d'Young de l'échantillon présentant une densification par écoulement d'un flux visqueux à $T < 1200^{\circ}\text{C}$ a ensuite été réalisée en y associant des hypothèses sur la distribution des phases présentes. La forte augmentation de ce module observée lorsque la proportion volumique de mullite croît de seulement 4,7% entre 1150 et 1200°C a pu être reliée à un changement de connectivité des aiguilles de mullite et des grains de quartz, qui passent de l'état d'inclusions rigides isolées et noyées dans une matrice plus souple à un sous-réseau rigide percolant. La bonne tenue mécanique de cet échantillon après traitement thermique a ainsi été mise en évidence.

MOTS-CLÉS

Céramiques de grande diffusion, Composition minéralogique, Densification, Module d'Young, Modèles de prédiction, Mullite, Percolation, Tenue mécanique

ABSTRACT

The objective of this work was to study the ability of some clay raw materials from Lembo site (Cameroon) for the manufacture of wide diffusion ceramics. In this respect, their mineralogical composition has been determined by using different characterization techniques. The study of the evolution on heating of Young's modulus of the sample which undergoes densification by viscous flow at $T < 1200^{\circ}\text{C}$ has then been achieved by using hypotheses on phases distribution. The strong increase of this modulus observed when the mullite volume proportion increases of only 4.7% between 1150 and 1200°C has been related to a microstructural transition: the connectivity of mullite needles and quartz grains changes from rigid isolated inclusions in a softer matrix to a rigid percolating subnetwork. The good mechanical strength of the sample after thermal treatment has been therefore brought to light.

KEYWORDS

Wide diffusion ceramics, Mineralogical composition, Densification, Young's modulus, Predicting models, Mullite, Percolation, Mechanical strength