

UNIVERSITE DE LIMOGES

École doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,
Énergétique et Aéronautique
Faculté des Sciences et Techniques
Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes

Année : 2012

Thèse N° 53-2012

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Julie BOURRET

le 12 décembre 2012

Élaboration de céramiques alvéolaires à base de kaolin : propriétés thermiques et mécaniques

Thèse dirigée par D.S. SMITH et N. TESSIER-DOYEN

JURY :

Jocelyne BRENDLÉ	Professeur, Université de Haute-Alsace	Rapporteur
Jérôme CHEVALIER	Professeur, INSA de Lyon	Rapporteur
Fabrice ROSSIGNOL	Directeur de Recherche, SPCTS, Université de Limoges	Examineur
Yves SCUDELLER	Professeur, Université de Nantes	Examineur
David S. SMITH	Professeur, GEMH-ENSCI, Limoges	Examineur
Nicolas TESSIER-DOYEN	Maître de Conférence, Université de Limoges	Examineur

À mon Turbo...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Centre Européen de la Céramique, au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH), rattaché à l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) grâce au soutien financier de la région Limousin.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame Jocelyne BRENDLÉ et à Monsieur Jérôme CHEVALIER pour avoir rapporté ce travail de thèse ainsi qu'à Monsieur Yves SCUDELLER pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et enfin, à Monsieur Fabrice ROSSIGNOL pour l'avoir présidé. Merci également pour les échanges et les riches discussions que nous avons eues. Je voudrais remercier plus particulièrement mes encadrants de thèse David S. SMITH et Nicolas TESSIER-DOYEN. Merci pour la confiance que vous m'avez portée, pour votre patience et votre amitié ainsi que pour tout le savoir et savoir-faire que vous avez su me transmettre. Merci pour le temps que vous m'avez accordé et votre disponibilité. Je n'oublierai pas l'esprit d'équipe que vous m'avez inculqué et la marque "écossaise" de votre façon de travailler. J'ajoute à ces lignes un petit mot pour Agnès SMITH pour avoir su graver dans ma mémoire un exemple de "comment parler moins vite" qui me fera toujours sourire.

J'associe ici à mes remerciements Claire PEYRATOUT, Benoît NAÏT-ALI, Gisèle LECOMTE, René GUINEBRETIERE, Emmanuel JOUSSEIN et Sylvie ROSSIGNOL, enseignants-chercheurs, pour tous les bons tuyaux qu'ils ont su me donner, pour leurs conseils, leur avis et leur aide bien précieuse. Merci, sans vous, je n'aurais pas utilisé de surfactant ni de hot disk, je n'aurais pas su voir la différence entre une illite et une muscovite, je n'aurais pas identifié leur anisotropie par diffraction des rayons X et je n'aurais pas vu les coulisses de la préparation d'un congrès...

Je remercie également Urs GONZENBACH et Pierre ELSER (EHT, Zurich) pour leur collaboration et les échantillons de mousses d'aluminates de calcium qu'ils m'ont fournis. Un grand merci aussi à Jérôme VICENTE (IUSTI Marseille) pour m'avoir permis de réaliser et d'interpréter des analyses par tomographie X sur de multiples échantillons ainsi qu'à Denis ROCHAIS (CEA, Le Ripault) pour les discussions et essais concernant les mesures de diffusivité thermique par photorélectance sur des pastilles de kaolin. Je termine enfin ce paragraphe en remerciant Jean-Pierre JOULIN pour les renseignements et les documents donnés concernant l'anisotropie de briques extrudées. Merci à tous pour

le temps que vous m'avez consacré et les échanges plus qu'enrichissants pour moi que nous avons eus.

Je souhaiterais remercier tous les membres du laboratoire, de l'ENSCI, du CEC, enseignants, chercheurs, techniciens et secrétaires qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Merci plus particulièrement à Super Pam' pour être toujours prête à se dévouer pour nous sortir de n'importe quelle situation, à Gérard et à Yann pour m'avoir appris à me servir du microscope électronique à balayage et à préparer mes échantillons. Merci aussi à Gilles, Nicolas et Stéphane pour avoir toujours trouvé des astuces pour me faciliter l'usinage de mes matériaux, pour la fabrication à la demande d'emporte-pièces ou de cales en tout genre. Merci également à Nicole, Sandra ainsi qu'à Mickaël pour leur disponibilité et leur sourire.

Je ne saurais oublier de remercier Cédric TRAVAILLEUR que j'ai eu le plaisir de co-encadrer dans le cadre de son projet de fin d'études. Merci à toi pour l'aide que tu m'as apportée dans ce travail.

Merci à tous mes collègues et amis thésards, ingénieurs, post-docts .. pour les bons moments passés ensemble. Merci à Élodie, Aurélien (Gertrude), Samir (qui m'a initié à Latex), Romuald, Marianne, Sarah, Renaud, Stéphanie, Cédric, Fabienne, Alexandra et Éloi pour les gâteaux au chocolat, les raclettes sans fromage, les footings et parties de grimpe, les discussions autour d'un thé et les nuits d'hôtel gratuites. Merci d'avoir été là. Merci à Joseph et Ismaël d'avoir partagé le bureau avec amitié et de m'avoir permis de m'étaler autant que je voulais...Merci à la relève, Nadia et Céline pour votre joie de vivre. Je vous confie Tigrou... Un grand merci à Déborah pour les heures passées ensemble à la bibliothèque et les carambars mangés. En y associant un petit carburant ensoleillé, merci pour le soutien dont tu as fait preuve durant cette fameuse période de rédaction.

Un grand merci spécialement creusois pour Yohann (et sa famille) pour l'ensemble des moments partagés. Merci de m'avoir aidée à voir l'orientation des feuillets d'argile (!) et bien plus encore... Merci de m'avoir accompagnée et soutenue durant ces années même dans les moments les plus durs. A ton tour maintenant de vivre l'aventure de thésard !

Enfin, je remercie mes proches, mes amis, ma famille pour leur présence, de près comme de loin. Un immense merci à mes parents et à ma sœur. Sans vous, je ne serais sûrement pas arrivée jusque là. Merci d'être des piliers si forts, de m'avoir encouragée et supportée dans tous les sens du terme, jusqu'au bout.

Introduction générale	11
Chapitre 1	
Considérations générales sur les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau céramique	13
I	15
I.1	15
I.2	17
I.3	20
II	21
II.1	21
II.2	22
II.3	25
III	28
III.1	28
III.2	31
III.3	32
III.4	34
IV	37
IV.1	37
IV.2	43
IV.3	45
Chapitre 2	
Caractérisation de la structure, des propriétés thermiques et mécaniques d'un mélange complexe anisotrope extrudé à base d'argiles et techniques expérimentales	49
I	50
II	50
II.1	50
II.2	51

II.3	Comportement en température	55
III	Mise en évidence de l'anisotropie	57
III.1	Hypothèses	57
III.2	Diffraction des rayons X	57
III.3	Observation des particules argileuses par Microscopie Électronique à Balayage	60
IV	Propriétés thermiques	61
IV.1	Mesure de diffusivité thermique avec la technique flash-laser	61
IV.2	Mesure de la capacité calorifique	63
IV.3	Mesure de la masse volumique apparente et du taux de porosité	64
IV.4	Homogénéité de l'orientation des particules d'argile	65
IV.5	Effet d'un traitement thermique	67
V	Propriétés mécaniques	71
V.1	Test de cisaillement avec la boîte de Casagrande	72
V.2	Propriétés d'élasticité	73
V.2.1	Échographie ultra-sonore en mode barre longue	73
V.2.2	Démarche expérimentale	75
V.3	Résultats	75
V.3.1	Évolution du module d'Young en fonction de la température	75
V.3.2	Anisotropie du module d'Young à 25 °C en fonction de la température de traitement thermique. Comparaison avec les propriétés thermiques	76
Chapitre 3 Effet du procédé de mise en forme sur l'anisotropie d'un mélange kaolinite/muscovite		79
I	Présentation des matières premières	80
I.1	Kaolin BIO	80
I.1.1	Origine	80
I.1.2	Composition chimique et minéralogique	80
I.1.3	Structure des particules	81
I.2	Kaolin de référence : KGa-1b	82
II	Mise en forme des échantillons par pressage	83
II.1	Pressage uniaxial	83
II.2	Pressage isostatique	83
II.3	Échantillonnage	83
III	Propriétés à température ambiante après séchage à 110 °C	84
III.1	Résultats	84
III.2	Influence de la présence de muscovite sur l'anisotropie de conductivité thermique	85
III.3	Impact sur l'anisotropie de la pression appliquée au cours du pressage uniaxial	87
III.4	Propriétés thermiques d'un échantillon de kaolin BiO isotrope	89
IV	Influence du traitement thermique sur la conductivité thermique	89
IV.1	Comportement en température des matières premières	89
IV.2	Masse volumique et taux de porosité	91
IV.3	Conductivité thermique	92

Chapitre 4	Élaboration d'une mousse à partir de matières premières argileuses	95
I	Présentation et caractérisation de l'agent moussant	97
I.1	Définition et propriétés d'un tensio-actif	97
I.2	Caractéristiques du méthocel A4C	98
I.3	Applications dans les procédés céramiques	99
I.4	Comportement en température	100
II	Méthodes d'élaboration des mousses : première étape du protocole de fabrication	100
II.1	Méthode d'élaboration n° 1 : obtention d'un taux de porosité maximal	100
II.2	Méthode d'élaboration n° 2 : préparation d'une mousse sans agglomérat de kaolin	105
II.3	Méthode d'élaboration n° 3 : homogénéisation de la mousse	107
III	Mise en forme : deuxième étape du protocole de fabrication	108
IV	Consolidation par séchage et traitement thermique : troisième étape du protocole de fabrication	108
V	Élaboration de microstructures différentes	109
Chapitre 5	Microstructure, conductivité thermique et propriétés mécaniques de mousses céramiques	111
I	Méthodes expérimentales	112
I.1	Tomographie X	112
I.2	Mesure de conductivité thermique par fluxmètre et hot disk	113
I.3	Essais de compression	116
II	Étude préliminaire : optimisation de la température de traitement thermique	116
III	Microstructure	120
III.1	Gamme de porosité et microstructure	120
III.2	Répartition de la porosité	122
III.3	Structure des particules	128
IV	Effet de la microstructure sur la conductivité thermique	129
IV.1	Effet des anisotropies structurales sur les propriétés thermiques	129
IV.2	Effet du taux de porosité sur la conductivité thermique effective	129
IV.3	Utilisation de modèles de prédictions analytiques et numériques	130
IV.4	Comparaison avec des mousses à base d'aluminates de calcium	133
V	Effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques	134
V.1	Loi de comportement à température ambiante	134
V.2	Évolution de la contrainte seuil en fonction du taux de porosité	135
V.3	Évolution du module d'Young en fonction du taux de porosité	136
	Conclusion générale	139
	Références bibliographiques	142
Annexe A	Préparation et mise en forme par extrusion de la pâte argileuse GT 100P	155
Annexe B	Méthode flash-laser	157
Annexe C	Mesure de conductivité thermique par hot disk	161

Introduction générale

La mise au point d'isolants thermiques performants élaborés à base de matériaux minéraux constitue à l'heure actuelle un enjeu majeur tant dans le domaine des procédés et équipements haute température que du bâtiment. Certains produits commerciaux actuels (notamment ceux à base de fibres et de fines particules) sont amenés à disparaître progressivement du fait des restrictions de plus en plus fortes imposées par la réglementation européenne en termes d'hygiène et sécurité. Ces restrictions incitent les industriels à développer des produits isolants alternatifs tout aussi performants mais à faible coût. Des matériaux massifs qualifiés d'alvéolaires, dont le taux de porosité est très élevé (parfois supérieur à 80 %), semblent pouvoir satisfaire à ces exigences. Dans la perspective de fabriquer et d'utiliser ces matériaux, l'identification et la compréhension du rôle de chacun des paramètres régissant leurs propriétés thermiques et mécaniques à l'échelle macroscopique tels que la conductivité thermique de la phase solide, le taux de porosité, la taille et la forme des pores et l'organisation de la microstructure sont alors primordiales.

Les argiles sont des matières premières naturelles abondantes, peu coûteuses en énergie qui peuvent être mises en forme aisément par de multiples procédés de par leur plasticité [1]. Leur faible conductivité thermique intrinsèque ($< 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [2][3] offre des possibilités intéressantes quant à la mise au point de matériaux cellulaires isolants thermiques. Cependant, leur consolidation nécessite la plupart du temps un traitement thermique à des températures supérieures à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Au cours de ce traitement thermique, les particules argileuses, sous forme de plaquettes, subissent des transformations minéralogiques responsables de la modification des propriétés structurales, thermiques et mécaniques des produits fabriqués. Ce travail vise donc (i) à élaborer des matériaux poreux à partir d'argiles et dont la conductivité thermique à l'échelle macroscopique reste inférieure à $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ tout en conservant des propriétés

mécaniques acceptables et (ii) à s'intéresser à l'influence de la microstructure sur ces propriétés. Garantir à la fois des performances thermiques et mécaniques résulte en effet d'un compromis qu'il est important de considérer.

C'est pourquoi les phénomènes physiques à l'origine des transferts thermiques, et plus particulièrement de la conduction, sont d'abord examinés dans le premier chapitre de ce document. Les propriétés mécaniques spécifiques aux matériaux céramiques (élasticité et rupture fragile essentiellement) sont ensuite présentées succinctement. L'influence de l'insertion de porosité à l'intérieur d'un solide sur ses propriétés thermiques et mécaniques est discutée notamment par l'intermédiaire de modèles analytiques de prédiction. La structure particulière inhérente aux argiles (typiquement sous la forme de feuillet) et leur comportement en fonction de la température sont finalement présentés à la fin de ce premier chapitre ainsi que quelques procédés d'élaboration susceptibles de modifier leur organisation.

Ensuite, les conséquences de l'anisotropie des particules d'argile corrélées aux transformations de phases qu'elles subissent sont mises en évidence avec l'étude détaillée de la microstructure, de la conductivité thermique et du module d'Young d'une pâte argileuse extrudée (chapitre 2). Puis une comparaison de cet effet avec celui observé sur des argiles plus pures, composées essentiellement de kaolinite et de muscovite telles que le kaolin BIO, a également été réalisée (chapitre 3). L'influence du procédé de mise en forme sur les propriétés de la phase solide a été plus particulièrement étudiée.

Dans l'objectif de mettre au point un isolant thermique performant, les avantages de la microstructure et de la nature des phases du kaolin BIO ont guidé le choix de cette matière première pour la fabrication de matériaux très fortement poreux. Le procédé d'élaboration décrit dans le chapitre 4 a été optimisé de façon à obtenir une large gamme de taux de porosité contrôlés. Dans le chapitre 5, les matériaux cellulaires ont finalement été caractérisés après traitement thermique du point de vue (i) de leur microstructure par tomographie X et microscopie électronique à balayage, (ii) thermique par l'intermédiaire de la technique du "Hot Disk" et (iii) mécanique au travers d'essais de compression uniaxiale. Les résultats de la conductivité thermique et du module d'Young ont été comparés aux valeurs issues des modèles analytiques de prédiction des propriétés thermiques et mécaniques.

CHAPITRE 1

Considérations générales sur les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau céramique

Ce travail porte sur la compréhension des relations entre la microstructure d'un matériau argileux et ses propriétés thermiques et mécaniques. L'objet de ce premier chapitre est donc d'expliquer les mécanismes physiques à l'origine de la conduction thermique, à savoir dans le cas particulier des matériaux céramiques, les vibrations des atomes. D'un point de vue mécanique, l'accent est porté sur les propriétés d'élasticité et la notion de rupture fragile. Quel que soit le type de propriétés considérées (thermiques ou mécaniques), l'importance de la nature des phases, de leur quantité ainsi que de leur distribution au sein de la microstructure a été argumentée de façon détaillée.

L'effet de la porosité a plus particulièrement été discuté à travers le rôle du nombre, de la taille et de la forme des pores. Les modèles analytiques de prédiction des propriétés effectives des matériaux céramiques les plus représentatifs, c'est à dire ceux permettant de prendre en considération les paramètres précédents de façon à décrire le mieux possible la réalité microstructurale, ont également été présentés.

Du fait de leur structure singulière (sous la forme de feuillets anisotropes) et compte tenu de leur grande diversité minéralogique, les argiles offrent la possibilité de faire varier considérablement les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux dans lesquelles elles sont introduites. Leur organisation microstructurale est en effet très largement influencée par le procédé d'élaboration utilisé. Étant donné qu'une étape de consolidation est souvent indispensable pour accroître leur tenue mécanique, les transformations minéralogiques des argiles intervenant au cours d'un traitement thermique sont enfin détaillées dans la dernière partie de ce chapitre. L'accent a plus particulièrement été mis

Chapitre 1 : considérations générales sur les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau céramique

sur la kaolinite et la muscovite, phyllosilicates majoritairement présents dans les matières premières utilisées dans ce travail.

I Transfert et conductivité thermiques

I.1 Définitions

Le terme **chaleur** (Q) correspond à un **transfert thermique** ou plus exactement, à un transfert d'énergie cinétique de particules en mouvement vers d'autres, moins agitées. L'énergie cinétique de ces particules se traduit à l'échelle macroscopique par une grandeur exprimant une énergie moyenne : la **température** (T). Un transfert d'énergie n'impliquant pas de transfert de chaleur est appelé **travail** (W).

Selon la première loi de la thermodynamique, la variation de l'énergie interne ΔU d'un système à l'état de repos correspond à la somme de la chaleur et du travail :

$$\Delta U = W + Q \quad (1.1)$$

La **capacité calorifique** C est l'énergie nécessaire à un corps de masse m pour augmenter sa température de 1 degré (exprimée en $J.K^{-1}$). C'est une grandeur qui permet de quantifier la faculté d'un corps à absorber ou à restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (1.2)$$

Rapportée à la masse m du corps considéré, elle est appelée "capacité calorifique massique" ou "chaleur spécifique" c ($J.kg^{-1}K^{-1}$).

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (1.3)$$

Elle est notée C_p ou C_V (c_p ou c_V), respectivement à pression constante ou à volume constant. D'un point de vue expérimental, il est difficile d'imposer un volume constant à un solide soumis à une variation de température. C_V reste donc généralement une valeur théorique tandis que C_p peut faire l'objet de mesures expérimentales. Pour les solides, $C_p \simeq C_V$ (excepté à très haute température).

Par ailleurs, si un corps subit un changement de température, le régime stationnaire n'est pas établi instantanément. Pour un milieu homogène, un bilan thermique local concernant les flux de chaleurs (Φ) selon la direction \vec{x} donne :

$$\Phi_x + P(\Delta x S) = \Phi_{x+dx} + \rho c \Delta x S \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.4)$$

où P est la puissance générée au sein du solide par unité de volume, S la surface traversée par le flux de chaleur et ρ la masse volumique.

D'une manière générale, les transferts thermiques peuvent avoir lieu selon trois modes : la **convection**, le **rayonnement** et la **conduction**. A température ambiante et dans le cas des solides, la conduction est prépondérante. Il s'agit d'un échange d'énergie résultant d'un gradient de température au sein d'un système. Dans un gaz ou un liquide, l'énergie se propage par contact direct entre les molécules au gré des chocs aléatoires à l'échelle microscopique. Dans un solide, cette propagation se fait de proche en proche par les vibrations atomiques et éventuellement par les électrons de conduction (notamment dans les métaux). Dans le cas d'un réseau cristallin, ces vibrations peuvent être décrites comme des ondes élastiques auxquelles sont associées des quasi-particules : les **phonons**.

La grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction est la **conductivité thermique** λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Elle représente la quantité de chaleur transférée par unité de temps et par unité de surface sous un gradient de température, exprimée pour le cas d'un matériau isotrope et homogène par la loi de Fourier :

$$\vec{\phi} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) \quad (1.5)$$

avec ϕ , densité de flux de chaleur. Dans ce cas et avec des expressions similaires en y et en z, l'équation 1.4 conduit à l'équation de diffusion, qui, sans source de chaleur s'écrit :

$$\nabla^2 T = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.6)$$

où α est la **diffusivité thermique** ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) décrivant l'aptitude d'un système à restaurer l'équilibre.

La conductivité thermique dépend principalement de la nature du matériau (phases solides et phase poreuse), de la température et éventuellement de la pression. En première approche, un **isolant thermique** peut être défini comme un produit présentant une faible conductivité thermique ($\lambda < 0,065 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les matériaux employés dans le bâtiment, selon la norme NF EN 13170, 2009). A titre indicatif, les valeurs de conductivité thermique à température ambiante de différents solides et matériaux sont présentées dans le tableau 1.1 en comparaison avec celle de l'air et de l'eau.

TABLEAU 1.1 – *Quelques valeurs de conductivité thermique à 25 °C*

Matériaux		Conductivité thermique λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
Milieux	Air	0,26
	Eau	0,60
Solides	Diamant	2000
	Fer	80
	Acier inoxydable	26
	Verre	1,2
	Bois de chêne	0,16
Isolants thermiques	Liège	0,04
	Laine de verre	0,04
	Polystyrène	0,036
	Mousses de polyuréthane	0,025
	Aérogel	0,012

I.2 Vibrations du réseau cristallin et conduction

Dans un solide, l'absorption de l'énergie requise pour augmenter la température d'un matériau est assurée par trois phénomènes bien distincts :

- les vibrations (mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre) ;
- l'élévation du niveau d'énergie des électrons libres ;
- le déplacement d'atomes (formation de défauts, désordre, orientation magnétique).

Parmi ces trois phénomènes, la densité d'électrons libres étant faible au sein d'un matériau céramique, l'augmentation de l'énergie interne est principalement due aux vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre. Afin de comprendre les différences de valeurs de conductivité thermique présentées dans le tableau 1.1, ce phénomène est détaillé dans le paragraphe suivant.

Onde élastique

Les atomes sont connectés à leurs voisins par des liaisons chimiques comme un système de ressorts. Il convient alors de considérer d'une part l'ensemble des atomes comme un milieu continu et d'autre part, le mouvement collectif des atomes comme une onde élastique. Si la direction de propagation de cette onde est parallèle (perpendiculaire) aux mouvements des atomes, l'onde est longitudinale (transverse).

Les grandeurs caractéristiques de cette onde sont : son vecteur d'onde $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda_o}$ où λ_o est la longueur d'onde, sa fréquence ν ou sa fréquence radiale $\omega = 2\pi\nu$. La vitesse de phase

$v_\phi = \frac{\omega}{k}$ correspond au déplacement du front d'onde. La vitesse de groupe $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ est quant-à elle associée au déplacement de l'enveloppe de l'onde, autrement dit, à l'énergie. Dans un milieu dit "non dispersif", ces deux vitesses sont égales : $v_g = \frac{\omega}{k}$ avec ω proportionnelle à k . Si le milieu est dispersif, ces deux vitesses se différencient pour des vibrations de plus hautes fréquences.

Dans le cas d'un cristal monoatomique et de symétrie cubique, la relation de dispersion est décrite par :

$$\omega = \left(\frac{4K}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \sin\left| \frac{1}{2}ka \right| \quad (1.7)$$

où K est une constante de force et a la distance entre deux atomes. L'ensemble des solutions est valable pour $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$, correspondant à la première zone de Brillouin, maille élémentaire dans le réseau réciproque exprimant la symétrie du cristal. En fait, pour des cristaux constitués d'atomes de natures diverses (donc de masses différentes), les constantes de force peuvent être différentes pour des modes de vibration transverse ou longitudinal. Le spectre vibrationnel est alors beaucoup plus complexe. Les relations de dispersion (ω - k) comprennent plusieurs branches du fait de la génération de modes optiques correspondant à des fréquences de vibrations plus élevées. Ainsi, si la maille contient P atomes, la courbe de dispersion comprend $3P$ modes dont $3P - 3$ modes optiques [4].

Quantification des vibrations du réseau cristallin

L'énergie d'un système oscillatoire est proportionnelle à son amplitude au carré. D'après les concepts de la mécanique quantique, pour une certaine fréquence ω , seules certaines valeurs d'énergie E sont autorisées :

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (1.8)$$

avec n , entier et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ où h est la constante de Planck. Le quantum d'énergie $\hbar\omega$ est appelé **phonon**. Pour un mode de vibrations, la distribution de Planck donne le nombre moyen de phonons $\langle n \rangle$ (avec k_B , constante de Boltzmann) :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1} \quad (1.9)$$

Différentes approximations sont utilisées pour décrire la relation entre l'énergie interne U d'un cristal, le nombre N d'atomes et le quantum d'énergie ou phonon. Celui de Debye repose sur les hypothèses suivantes :

- toutes les branches du spectre de vibration sont remplacées par trois branches ayant

la même relation de dispersion : $\omega \propto k$;

- les états occupés sont représentés en un espace de \vec{k} par une sphère de rayon k_D choisie de telle sorte qu'elle contienne N vecteurs d'onde où N est le nombre de degrés de liberté du système, équivalent au nombre d'atomes.

Debye aboutit à la relation 1.10 décrivant l'énergie interne :

$$U = \int_{Tous_modes} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega \quad (1.10)$$

Une pulsation limite, la fréquence de Debye ω_D est identifiée. Elle est telle qu'aucune vibration ne puisse avoir une fréquence supérieure. Son expression est fonction du nombre de modes de vibrations possibles :

$$\omega_D = \left(6\pi^2 v_g^3 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.11)$$

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

La capacité calorifique C_v est alors donnée par l'expression 1.12.

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.12)$$

où $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$, $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$.

Lorsque la température tend vers l'infini, la capacité calorifique prédite par l'équation 1.12 tend vers la limite classique de $3Nk_B$.

Conductivité thermique

Selon la théorie cinétique d'un gaz parfait, la conductivité thermique dépend non seulement de C mais aussi de la vitesse moyenne des particules (\bar{v}) et de leur libre parcours moyen (l).

$$\lambda = \frac{1}{3} C \bar{v} l \quad (1.13)$$

Par analogie, un gaz de phonons est considéré. La conductivité thermique due aux vibrations des atomes du réseau cristallin s'exprime par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{1}{3} \int C(\omega) v_g(\omega) l(\omega) d\omega \quad (1.14)$$

avec $C(\omega)$ la capacité calorifique d'un mode de vibration de fréquence ω donnée par l'équation 1.12, $v_g(\omega)$ la vitesse de groupe et $l(\omega)$ le libre parcours moyen des vibrations.

La présence de joints de grains, de défauts et l'interaction entre les phonons modifient la valeur de leur libre parcours moyen. A des températures supérieures à 40 K, le libre

parcours moyen diminue fortement à cause des collisions entre phonons. Deux processus de collisions peuvent être distingués :

- le processus N (normal) : il s'agit de la collision de phonons ayant des vecteurs d'onde de norme k faible ;
- le processus U (Umklapp signifiant "retournement" en allemand) : il correspond à la collision de phonons ayant des vecteurs d'onde de norme k plus large. Le vecteur d'onde résultant dépasse alors de la zone de Brillouin. Le ramener dans cette zone conduit à la formation d'un nouveau vecteur de sens opposé au vecteur initial. Ce retournement peut être assimilé à une résistance à la propagation de la chaleur.

La vitesse de propagation de l'onde est d'autant plus grande que (i) la masse des atomes est faible, (ii) que les liaisons chimiques sont fortes et (iii) que la structure cristalline est simple avec des atomes identiques (cubique faces centrées par exemple). Ainsi, la conductivité thermique du diamant est la plus grande connue (environ $2000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Dans les verres, il n'existe pas d'ordre à grande distance si bien que la propagation des vibrations est faible conduisant à une valeur de conductivité thermique basse ($\simeq 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

I.3 Autres types de transferts thermiques

Dans l'étude de matériaux isolants et très poreux, deux autres modes de transfert thermique peuvent être rencontrés : la convection et le rayonnement. Il convient de les décrire brièvement.

La convection

Elle correspond à un mouvement d'ensemble de molécules au sein d'un fluide (liquide ou gazeux) dû à des différences de température induisant des variations de masses volumiques. Il s'agit en fait d'une combinaison du phénomène de conduction avec celui de transfert de matière de telle sorte que le gradient thermique $\overrightarrow{\text{grad}}(T)$ au sein du fluide est amplifié par son mouvement (remplacement des masses chaudes par des masses plus froides) et se décrit par la loi de Newton :

$$\Phi = hS(T_p - T_\infty) \quad (1.15)$$

où Φ est le flux de chaleur, h , le coefficient d'échange convectif ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$), S la surface de contact et $T_p - T_\infty$ l'écart de température considéré. Ce mode d'échange de chaleur se produit généralement lorsqu'un fluide circule autour d'un solide, par exemple de l'air au sein d'un pore de grande dimension.

Le rayonnement

En fonction de sa température, un corps peut émettre et recevoir un rayonnement électromagnétique. La puissance rayonnée I est donnée par la loi de Stefan-Boltzmann modulée par l'émissivité ϵ de la surface :

$$I = \epsilon\sigma T^4 \quad (1.16)$$

avec σ , constante de Stefan-Boltzmann ($5,6703 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$) et T , température du corps.

A une température élevée, la contribution du rayonnement électromagnétique au sein d'un solide diélectrique et semi-transparent au transfert de chaleur n'est pas toujours négligeable. Les conductivités thermiques mesurées sont alors souvent sur-estimées. Par analogie avec la loi de Fourier reliant la conductivité thermique à la densité de flux, la contribution de la radiation dans la valeur de la conductivité thermique λ_{eq} s'écrit alors :

$$\lambda_{eq} = \frac{16}{3}\sigma n^2 T^3 l \quad (1.17)$$

avec n , indice de réfraction et l , la longueur de transmission.

Les transferts thermiques par radiation au sein d'un matériau céramique peuvent avoir lieu à travers des pores mais sont cependant atténués par la présence de joints de grains.

II Impact de la microstructure sur les propriétés thermiques

La conductivité thermique d'un matériau est fortement influencée par sa microstructure (porosité, joints de grains, défauts).

II.1 Joints de grains

Les joints de grains sont les interfaces séparant deux cristallites (grains) de même nature chimique mais d'orientations cristallographiques différentes. Selon Klemens [5], de la même manière que les défauts ponctuels, ces régions, de nature amorphe sur une épaisseur de quelques atomes, agissent comme des centres de diffusion des phonons et présentent une certaine résistance à leur passage. A l'échelle macroscopique, ils peuvent alors être conceptualisés comme des résistances thermiques agencées en série avec celle du grain [6] [7]. La conductivité thermique d'une céramique polycristalline peut alors être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{1}{\lambda_{Poly}} = \frac{1}{\lambda_{Mono}} + nR_{int}^* \quad (1.18)$$

où λ_{Mono} est la conductivité thermique du monocristal, λ_{Poly} celle du polycristal, R_{int}^* la résistance thermique du joint de grains et n le nombre d'interfaces par unité de longueur.

Des travaux concernant des matériaux tels que l'alumine, l'oxyde d'étain ou la zirconie ont montré que la valeur de la résistance thermique des joints de grains se situait entre 0,5 et $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ [6][8]. Lorsque la taille des grains est faible, le nombre de joints de grains par unité de longueur augmente, conduisant ainsi à la diminution de la conductivité thermique de la phase solide. Mais cet effet a moins d'importance pour des oxydes intrinsèquement très isolants tels que la zirconie [9] ou, probablement, pour des matériaux argileux, sujet de la présente étude.

II.2 Conductivité thermique d'un matériau multiphasé : présentation de quelques modèles analytiques

La plupart des matériaux sont composés de plusieurs phases, solides ou gazeuses, présentant des conductivités thermiques différentes. La conductivité globale du matériau dépend alors de la conductivité thermique de chacune d'elles, de leurs fractions volumiques respectives et de leur répartition les unes par rapport aux autres. Pour décrire l'évolution de la conductivité thermique effective en fonction de la variation du taux de porosité, de multiples modèles sont proposés dans la littérature. Dans le cadre de la présente étude, il est indispensable de présenter brièvement les plus usuels.

Modèles d'assemblages en parallèle et en série

Par analogie avec les résistances électriques, les conductivités thermiques de phases planaires respectivement parallèles et perpendiculaires au flux thermique peuvent être calculées simplement à l'aide des relations 1.19 et 1.20 (Figs. 1.1a et 1.1b).

$$\text{Modèle parallèle} \quad \lambda = \sum_n v_n \lambda_n \quad (1.19)$$

$$\text{Modèle série} \quad \frac{1}{\lambda} = \sum_n \frac{v_n}{\lambda_n} \quad (1.20)$$

Ces modèles donnent respectivement les bornes inférieure et supérieure de la conductivité thermique d'un matériau biphasé.

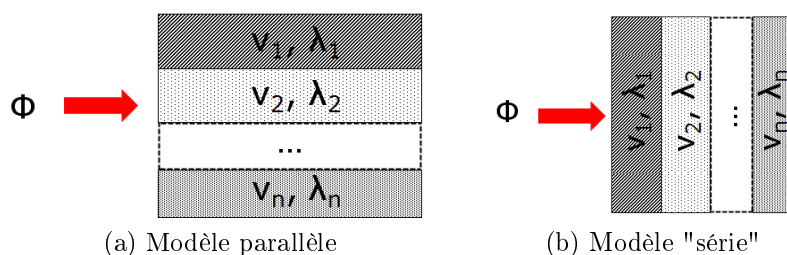


FIGURE 1.1 – Schématisation d'un matériau composé de n phases assemblées en parallèle et en série

Modèle de Russell

En considérant des pores de forme cubique séparés par des parois solides en parallèle et en série les uns par rapport aux autres (Fig. 1.2), la conductivité thermique effective d'un solide poreux peut s'exprimer sous la forme [10] :

$$\lambda = \frac{\lambda_m [\lambda_m + v_i^{\frac{2}{3}} (\lambda_i - \lambda_m)]}{\lambda_m + (\lambda_i - \lambda_m) (v_i^{\frac{2}{3}} - v_i)} \quad (1.21)$$

où λ_m (λ_i) et v_m (v_i) sont respectivement la conductivité thermique et la fraction volumique de la matrice (des inclusions).

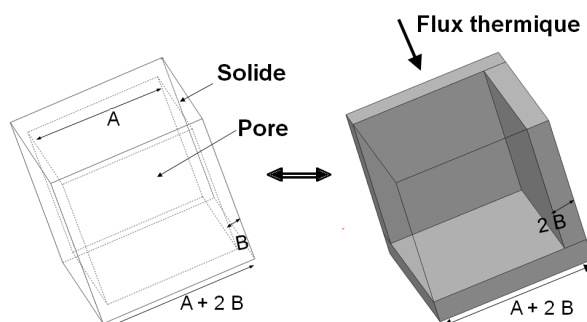


FIGURE 1.2 – Schématisation de la configuration de pores cubiques conduisant à l'équation 1.21

Modèles d'Hashin-Shtrikman et de Maxwell-Eucken

Hashin et Shtrikman ont proposé un encadrement plus restrictif que les modèles d'assemblages en parallèle et en série (relations 1.19 et 1.20) [11]. La méthode variationnelle utilisée est fondée sur la résolution d'un problème d'inclusions noyées dans une matrice homogène infinie. La configuration est donc celle d'un renfort particulière de la première phase. L'assemblage de sphères composites conçu par Hashin [11] considère des

sphères semblables constituées d'un noyau sphérique i de rayon a , entouré d'une coquille (m) de rayon extérieur b tel que la fraction volumique de renfort c soit égale à $(\frac{a}{b})^3$. De telles sphères peuvent remplir tout l'espace. Leur distribution spatiale est parfaitement aléatoire et leur diamètre peut atteindre des valeurs infinitésimales.

Dans le cas où $\lambda_i < \lambda_m$, la borne supérieure est donnée par l'expression suivante :

$$\lambda = \lambda_m + \frac{v_i}{\frac{1}{\lambda_i - \lambda_m} + \frac{v_m}{3\lambda_m}} \quad (1.22)$$

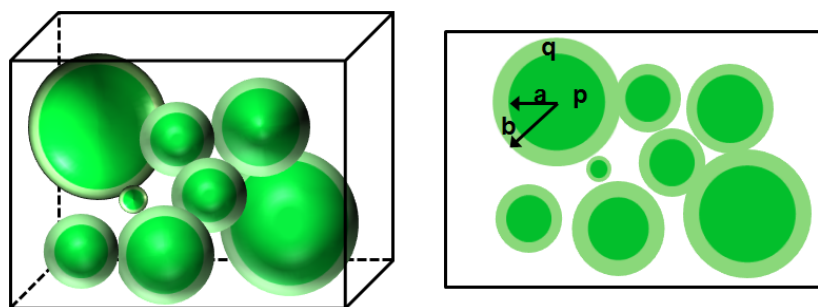


FIGURE 1.3 – Modélisation géométrique de l'assemblage des sphères composites proposé par Hashin

Cette relation peut être utilisée pour décrire la conductivité thermique globale d'un matériau présentant des pores sphériques isolés (i) répartis aléatoirement dans une matrice solide (m). La borne inférieure est obtenue en permutant les indices i et m dans la formule 1.22 mais dans le cas d'un matériau poreux, elle représente une situation sans réalité physique.

Le modèle de Maxwell-Eucken traite le cas d'inclusions sphériques dont la distribution est aléatoire et les diamètres différents [12] (Fig. 1.4). Ce modèle est valide tant que le champ thermique d'une particule ne perturbe pas celui de ses voisines. La distance interparticulaire doit alors être supérieure à leur rayon, ce qui impose des fractions d'inclusions faibles.

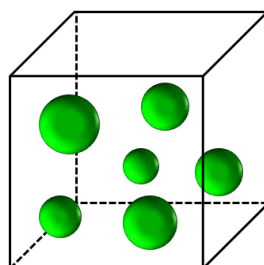


FIGURE 1.4 – Schématisation d'inclusions sphériques isolées (Modèle de Maxwell-Eucken)

La conductivité thermique est dans ce cas donnée par l'expression :

$$\lambda = \lambda_m \frac{\lambda_i + 2\lambda_m + 2v_i(\lambda_i - \lambda_m)}{\lambda_i + 2\lambda_m - v_i(\lambda_i - \lambda_m)} \quad (1.23)$$

Même si l'application du modèle de Maxwell-Eucken est restreinte à des fractions volumiques v_i inférieures à 15 % [13] afin de respecter les conditions limites dans sa dérivation, cette équation, correspondant en fait parfaitement à la borne supérieure du modèle de Hashin-Shtrikman, peut être utilisée dans le cas de fractions volumiques v_i plus élevées. Mais pour modéliser précisément une porosité entièrement interconnectée, le modèle de Landauer est généralement mieux adapté.

Modèle de Landauer

Fondé sur la théorie du milieu effectif, le modèle de Landauer considère deux phases mélangées aléatoirement (l'une (i) étant plus isolante que l'autre (m)) et réparties en domaines de tailles identiques. Au-delà d'une certaine fraction volumique de phase i , la phase m ne traverse plus le matériau de façon continue et, par conséquent, la phase i impose sa valeur de conductivité thermique (Fig. 1.5). Cette fraction volumique à partir de laquelle la phase m perd sa continuité est appelée "seuil de percolation", elle se situe autour de 65 %. L'équation 1.24 proposée par Landauer permet d'estimer la conductivité thermique effective d'un milieu poreux percolant [14] :

$$\lambda = \frac{1}{4}[\lambda_i(3v_i - 1) + \lambda_m(2 - 3v_i)] + \frac{1}{4} [[\lambda_i(3v_i - 1) + \lambda_m(2 - 3v_i)]^2 + 8\lambda_m\lambda_i]^{\frac{1}{2}} \quad (1.24)$$

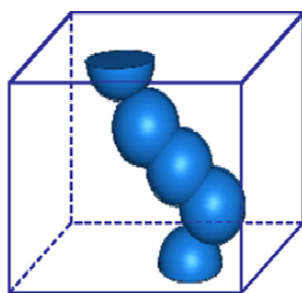


FIGURE 1.5 – Schématisation de la percolation de la phase solide par les pores (sphères)

II.3 Influence de la porosité sur la conductivité thermique

Prédictions

D'après toutes les relations évoquées dans la section II.2, l'ajout d'une phase poreuse (p) contenant de l'air ($\lambda_{air} = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$) dans un matériau permet de diminuer considérablement la conductivité thermique. La figure 1.6 montre la décroissance de la conductivité thermique effective issue de différents modèles analytiques (la conductivité thermique de la phase solide λ_s est fixée à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui conduit

à un contraste de propriété des phases de l'ordre de 40). Les modèles d'assemblage en parallèle et en série représentent les limites inférieures et supérieures les moins restrictives à l'intérieur desquels tous les matériaux poreux doivent se situer. Le modèle de Maxwell-Eucken conduit à des valeurs assez proches de celles calculées avec le modèle de Landauer pour des taux de porosité (v_p) inférieurs à 15 %. Lorsque le taux de porosité est supérieur à 65 %, il fournit des valeurs proches de celles déterminées avec le modèle de Russell : pour des matériaux très fortement poreux $v_p > 65 \%$, la morphologie des pores (cubique ou sphérique) semble avoir peu d'incidence sur la conductivité thermique effective.

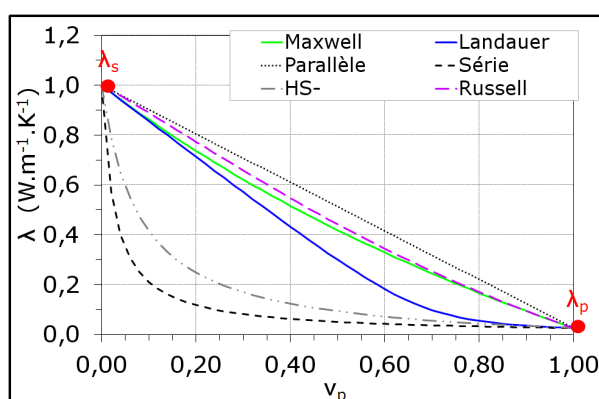


FIGURE 1.6 – Variation à température ambiante de la conductivité thermique effective λ avec l'augmentation du taux de porosité v_p calculée à partir de différents modèles analytiques

Effet "Knudsen"

En réalité, pour déterminer précisément la conductivité thermique d'un matériau poreux par conduction à l'aide de modèles analytiques, il est nécessaire de disposer d'une valeur fiable de la conductivité thermique intrinsèque du gaz confiné dans les pores. Cette valeur dépend de la nature du gaz considéré, de la température et de la taille des pores.

L'équation 1.13 donne l'expression de la conductivité thermique d'un gaz parfait obtenue à partir de la théorie cinétique des gaz et est fonction de $T^{\frac{1}{2}}$, c_v , \bar{v} et l variant avec la température T et la pression P . Lorsque les pores sont de petite taille, le libre parcours moyen dépend des chocs que subissent les molécules gazeuses contre les parois solides. Ce phénomène est appelé "**effet Knudsen**".

Dans le cas d'un pore sphérique, à la pression atmosphérique, la conductivité thermique réelle du gaz est liée (i) à sa conductivité thermique lorsque l'effet Knudsen est négligeable (λ_0) et (ii) au diamètre d_p des pores qui est lié au nombre de Knudsen K_n [15] :

$$\lambda_p = \frac{\lambda_0}{1 + 2\beta K_n} \quad (1.25)$$

$$K_n = \frac{l_g}{d_p} \quad (1.26)$$

où l_g est le libre parcours moyen des molécules de gaz à la température et à la pression considérées, β est une constante (égale à 1,5 pour l'air).

En agissant sur la nature du gaz, sa pression et le diamètre des pores, il est donc envisageable de modifier K_n , donc λ_p et par conséquent, d'obtenir $\lambda_p < \lambda_0$.

Si le diamètre des pores est grand devant le libre parcours moyen des particules, alors $K_n \ll 1$ (isolants poreux traditionnels). Pour abaisser davantage leur conductivité thermique, il suffit donc de diminuer celle de la phase gazeuse en remplaçant par exemple, l'air interstitiel par un autre gaz, de masse moléculaire plus élevée. C'est par exemple le cas des mousses de polyuréthane expansé avec des gaz plus lourds que l'air.

Si $K_n > 1$, il est possible de diminuer la conductivité thermique globale du matériau car dans ce cas, $\lambda_p < \lambda_0$. Pour obtenir cette situation, il est envisageable d'augmenter le libre parcours moyen des particules gazeuses en abaissant la pression : la transmission de l'énergie cinétique entre les molécules agitées est alors minimisée par les chocs multiples qu'elles subissent sur les parois des pores. C'est le cas des isolants à cellules ouvertes sous vide ou des fibres de verre. Dès lors que le matériau reste à pression atmosphérique, une deuxième solution consiste à diminuer le diamètre des pores pour qu'il se rapproche de l_g . Cette situation est recherchée lors de la conception de matériaux microporeux ou nanomatériaux comme les aérogels à base de silice. Des résultats prometteurs ont ainsi été obtenus en insérant des aérogels de silice de conductivité thermique très faible ($0,020 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) dans la porosité de matériaux à base de zircone yttrée [16]. Enfin, il est possible d'allier les deux approches précédentes (diminution simultanée de la taille des pores et de la pression). Le matériau représentatif de ce cas est l'isolant multicouche [17].

Importance de la convection dans la phase poreuse

Pour des pores de taille inférieure à $100 \mu\text{m}$, le transfert de chaleur par convection est généralement négligeable, excepté lorsque le nombre de Grashof, traduisant le rapport de la force dirigeant la convection sur la force de viscosité s'y opposant, est supérieur à 1000 [18]. Dans le cas où des pores de taille supérieure à 10 mm contiennent de l'air à la pression atmosphérique et dès lors qu'une différence de température d'au moins $10 \text{ }^\circ\text{C}$ est appliquée, la convection devient significative. Cette situation ne se présente pas pour les matériaux élaborés dans le cadre de cette étude.

Importance du rayonnement dans la phase poreuse

De la même manière que les matériaux semi-transparents, la contribution du rayonnement ($\lambda_{p,r}$) sur la conductivité thermique totale du solide peut intervenir pour des matériaux présentant des pores de taille supérieure à 100 microns [19]. Dans ce cas, il convient de prendre en compte les phénomènes radiatifs. D'après Loeb, cette contribution radiative est donnée par la relation simplifiée suivante [20] :

$$\lambda_{p,r} = 4\gamma d\epsilon\sigma T^3 \quad (1.27)$$

où ϵ est l'émissivité des surfaces et d la taille maximum des pores dans la direction du flux et γ un facteur de forme égal à 1 ($\frac{\pi}{4}$) si les pores sont cylindriques, l'axe étant parallèle (perpendiculaire) au flux et $\frac{2}{3}$ s'ils sont sphériques.

III Effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques

Quel que soit le domaine d'application et à plus forte raison dans le secteur bâtiment, les phénomènes de transferts thermiques permettent de comprendre que le rôle d'un matériau isolant consiste à limiter la convection naturelle et à diminuer la transmission du rayonnement thermique, outre le fait de présenter une faible conductivité thermique. Mais il est également nécessaire qu'il puisse satisfaire, du point de vue mécanique, aux conditions d'utilisation spécifiques en service. Dans le cas d'un matériau poreux, la continuité de sa phase solide doit par exemple être conservée afin de garantir une tenue mécanique suffisamment élevée pour permettre son usinage, sa manipulation, son stockage ainsi que sa durabilité. La caractérisation de son comportement mécanique sous l'action de sollicitations extérieures est donc essentielle. Avant de décrire les propriétés mécaniques examinées dans le cadre de ce travail, quelques définitions sont rappelées.

III.1 Généralités sur les propriétés mécaniques

Déformation

La déformation d'un élément solide de volume dV (Fig. 1.7) soumis à un effort résultant $d\vec{F}$ s'écrit sous la forme d'un tenseur symétrique d'ordre 2 :

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

Si $\vec{u} (u_1, u_2, u_3)$ est le vecteur $\overrightarrow{PP'}$ traduisant le déplacement de l'ensemble des points de dV ayant subi cette déformation, $\epsilon_{ll} = \frac{\partial u_l}{\partial x_l}$ (l variant de 1 à 3) représente une déformation longitudinale et $\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i})$ une distorsion angulaire.

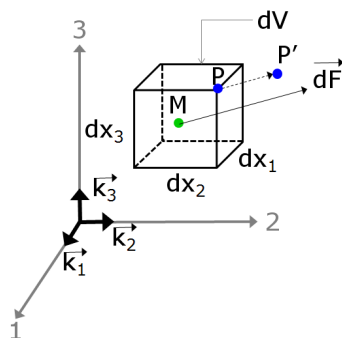


FIGURE 1.7 – Élément de volume dV sur lequel s'exerce un effort résultant $d\vec{F}$

Contrainte

Une **contrainte** est une force s'exprimant par une unité de surface. Pour toute surface élémentaire telle que $dS_l = d_i \cdot d_j$, une sollicitation extérieure se traduit à la fois par une contrainte de traction σ_l normale à la surface et par une contrainte de cisaillement τ_l localisée dans le plan de surface. Il existe alors trois composantes de contraintes : σ_{ll} , la composante de traction et σ_{li}, σ_{lj} qui représentent les contraintes de cisaillement. Ainsi :

$$\vec{\sigma}_l = \sigma_{ll} \cdot \vec{k}_l \quad (1.29)$$

et

$$\tau_l = \sigma_{li} \cdot \vec{k}_i + \sigma_{lj} \cdot \vec{k}_j \quad (1.30)$$

Pour chacune des faces de l'élément de volume dV , un système de contraintes est défini à partir des équations 1.29 et 1.30 et peut être exprimé sous la forme tensorielle simplifiée suivante :

$$\overline{\sigma}_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

Ce tenseur est également symétrique ($\sigma_{13} = \sigma_{31}$) au même titre que celui des déformations ($\epsilon_{13} = \epsilon_{31}$) .

Loi de comportement

Pour déterminer l'état d'un solide en un point lorsqu'il est soumis à une sollicitation donnée, une loi de comportement (f) établissant la relation entre les tenseurs des contraintes et des déformations est nécessaire.

$$\bar{\sigma} = f(\bar{\epsilon}) \quad (1.32)$$

De façon générale, les matériaux peuvent adopter trois types de comportements principaux¹. Le **comportement plastique** se manifeste par des déformations irréversibles qui apparaissent au delà d'une certaine charge appelée "seuil de plasticité". Il est par exemple observé pour des métaux et des matériaux céramiques à haute température. Lorsque la réponse contrainte-déformation est sensible à la vitesse de sollicitation, le **comportement** du matériau est **visqueux**. Une viscosité linéaire obéit à la loi de Newton, $[\eta_{ijkl}]$ étant le tenseur de viscosité :

$$\bar{\sigma}_{ij} = [\eta_{ijkl}] \frac{\partial \bar{\epsilon}_{kl}}{\partial t} \quad (1.33)$$

Les indices i, j, k et l peuvent prendre les valeurs 1, 2 et 3.

Enfin, si la suppression de la charge appliquée entraîne une annulation de la déformation, le **comportement** du matériau est **élastique**. Tout matériau continu et homogène présente un comportement élastique (la notion de continuité et d'homogénéité étant liée à l'échelle d'observation). Si l'élasticité est linéaire, la fonction f est linéaire. Ce comportement se traduit par la loi de Hooke généralisée :

$$\bar{\sigma}_{ij} = [C_{ijkl}] (\bar{\epsilon}_{kl}) \quad (1.34)$$

où $[C_{ijkl}]$ est le tenseur d'élasticité (ordre 4) comprenant 81 coefficients distincts. Compte-tenu de la symétrie de ce tenseur, il en a 36 indépendants. Ce nombre peut être réduit à 21 en tenant compte de certaines conditions sur l'énergie de déformation (relations de Cauchy). Il traduit alors le comportement élastique linéaire des matériaux monocristallins anisotropes à structure triclinique. L'augmentation de la symétrie cristalline entraîne la diminution du nombre de constantes d'élasticité indépendantes [21], [4]. Pour caractériser le comportement élastique de matériaux isotropes, seulement deux constantes suffisent. Dans ce cas particulier, la loi de Hooke traduit les relations déformations-contraintes simplifiées suivantes :

$$\epsilon_i = \frac{1}{E} [\sigma_i - \nu(\sigma_j + \sigma_k)] \quad (1.35)$$

1. Ces trois comportements peuvent être couplés

et

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{G} \tau_{ij} \quad (1.36)$$

où γ_{ij} est la distortion angulaire, E , le module d'Young (en unité de pression), G , le module de cisaillement (en unité de pression) et ν , le coefficient de Poisson (sans unité) décrit plus précisément dans la section III.2.

III.2 Interprétation physique des coefficients représentatifs de l'élasticité linéaire

Le **module d'Young** E est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau, si elle pouvait réellement être appliquée. En réalité, le matériau se déforme de façon permanente ou se rompt, bien avant que cette valeur soit atteinte. Un matériau dont le module de Young est très élevé est qualifié de rigide. L'acier ($E \simeq 210$ GPa) et le diamant ($E \simeq 1000$ GPa) en sont des exemples, contrairement aux matières plastiques et organiques (tableau 1.2).

TABLEAU 1.2 – Quelques ordres de grandeur du module d'Young

Matériaux	Module d'Young (GPa)
Diamant	1000
Al ₂ O ₃	390
Acier	210
Mullite	145
Chêne	12
Kaolinite	$\simeq 2-3$

Le **module de Cisaillement**, G est le rapport entre la contrainte et la déformation de cisaillement sous sollicitation élastique :

$$G = \frac{\tau}{\tan \delta} \quad (1.37)$$

où τ est la contrainte de cisaillement (unité de pression) et $\tan \delta$ le déplacement latéral relatif.

Ces deux grandeurs sont reliées par le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

$$\nu = \frac{\text{contraction transversale unitaire}}{\text{allongement axial unitaire}} = \frac{E}{2G} - 1 \quad (1.38)$$

Enfin, le **module de compressibilité** K est la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau isotrope soumis à une compression isostatique.

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (1.39)$$

III.3 Élasticité et hétérogénéités

Matériaux biphasés, cas particulier de la porosité

L'effet de l'ajout d'une deuxième phase dans un matériau sur son module d'Young a très largement été étudié et discuté dans la littérature. Des modèles analytiques similaires à ceux utilisés pour prédire la conductivité thermique effective peuvent être appliqués. Les modèles simples considérant un assemblage de plaques en "parallèle" (Voigt-déformations planes) et en "série" (Reuss-contraintes planes) généralisés à n phases par Hill [22] sont généralement peu représentatifs de la microstructure d'un matériau composite contenant des inclusions d'une deuxième phase.

Dans ce cas, l'approche d'Hashin-Shtrikman qui considère un arrangement de sphères constituées d'inclusions recouvertes par une coque de même nature que la matrice solide [11], [23] (Fig.1.3) est souvent mieux adaptée. L'interaction entre les particules est négligée et les expressions des bornes inférieure et supérieure du modèle ne nécessitent que la connaissance des propriétés individuelles (module d'Young, coefficient de Poisson) propres à chaque constituant ainsi que leurs fractions volumiques. Un accord fiable de la borne inférieure d'Hashin-Shtrikman avec les valeurs expérimentales du module d'Young d'un matériau composite à particules sphériques d'alumine incluses dans une matrice de verre a été montré, même pour des fractions volumiques de la phase dispersée de l'ordre de 58 % [24] [25]. Comme la borne inférieure représente le cas d'une seconde phase plus rigide que la matrice (et vice-versa pour la borne supérieure), elle ne peut s'appliquer à des matériaux poreux. Toutefois, les prédictions fournies par la borne supérieure peuvent décrire convenablement la diminution des propriétés d'élasticité avec l'augmentation du taux de porosité v_p (en attribuant à E et ν de l'air des valeurs qui tendent vers zéro). Pour les faibles taux de porosité ($0 < v_p < 0,15$), les valeurs prédites sont généralement en assez bon accord avec celles mesurées pour de nombreux matériaux céramiques poreux [26]. Cette gamme de porosité est assez faible pour qu'aucune interconnection de la deuxième phase s'établisse dans le matériau. L'expression simplifiée du module d'Young effectif d'un matériau poreux correspondant à la borne supérieure du modèle d'Hashin-Shtrikman (HS⁺) est la suivante :

$$E^+ \approx E_s \left(\frac{1 - v_p}{1 + v_p} \right) \quad (1.40)$$

où E_s est le module d'Young de la phase solide. Cette approximation proposée par Pabst présente l'avantage de ne tenir compte que du module d'Young de la phase solide et du taux de porosité.

Lorsque la porosité devient connectée, typiquement dans la gamme 15 à 65 %, les valeurs du module d'Young calculées avec la borne supérieure du modèle d'Hashin-Shtrikman sont généralement sur-estimées. Pour décrire une telle situation, Pabst et al. [27] ont proposé une expression exponentielle qui prend en compte un paramètre d'ajustement empirique (Eq. 1.41). Dans ce cas, lorsque ce paramètre est voisin de 2, il a été constaté que les valeurs prédites sont proches des données expérimentales obtenues pour plusieurs matériaux céramiques (alumine, zircone, carbure de silicium et de nitrure de silicium) présentant un taux de porosité maximal d'environ 70 % [28].

$$E = E_s e^{\frac{-2,2v_p}{1-v_p}} \quad (1.41)$$

Pour des matériaux encore plus poreux ($v_p > 0,7$), Gibson et Ashby ont développé une approche analytique pour les matériaux cellulaires qui prend en compte les proportions de cellules ouvertes ou fermées [29] [30] :

$$E = E_s [\phi(1 - v_p)^2 + (1 - \phi)(1 - v_p)] \quad (1.42)$$

ϕ représentant la fraction volumique de solide continu dans les parois des cellules.

Dans le cas de matériaux dont l'intégralité des pores est interconnectée, cette expression correspond à la relation de Coble-Kingery :

$$E = E_s(1 - v_p)^2 \quad (1.43)$$

A titre indicatif, la figure 1.8 présente l'évolution du module d'Young effectif en fonction du taux de porosité suivant les différents modèles présentés.

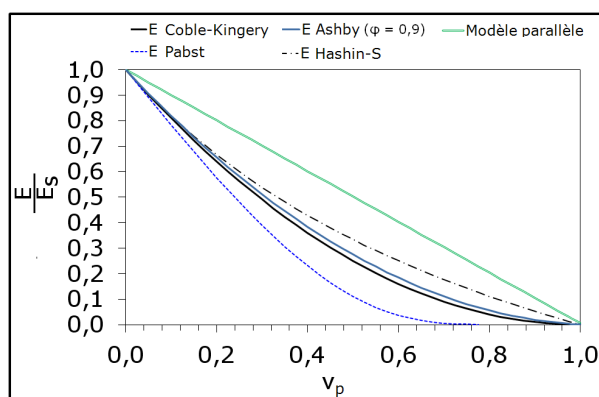


FIGURE 1.8 – Présentation de quelques modèles analytiques décrivant la diminution du module d'Young effectif avec l'augmentation du taux de porosité v_p

III.4 Rupture des matériaux fragiles et cellulaires

Généralités

A température ambiante, un matériau céramique considéré comme continu, homogène et isotrope présente un comportement fragile. Il est inapte à la déformation plastique et sa rupture catastrophique intervient brutalement (Fig. 1.9).

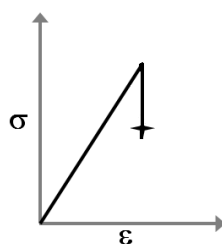


FIGURE 1.9 – Relation contrainte-déformation (σ - ϵ) d'un matériau purement fragile

Cette rupture s'initie par la détérioration des liaisons inter-atomiques en tête de fissure, selon des plans cristallographiques perpendiculaires au plan de fracture et ce, à cause d'un excès de contraintes normales. Orowan [31] et Gilman [32] ont proposé une expression de la contrainte à la rupture théorique σ_{th} en évaluant la force nécessaire pour rompre un cristal en cassant des liaisons atomiques (Eq. 1.44)

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma_s}{r_0}} \simeq \frac{E}{10} \quad (1.44)$$

où γ_s est l'énergie de surface.

Le potentiel inter-atomique, correspondant à la primitive de cette force, est minimal pour la distance d'équilibre r_0 (Fig.1.10).

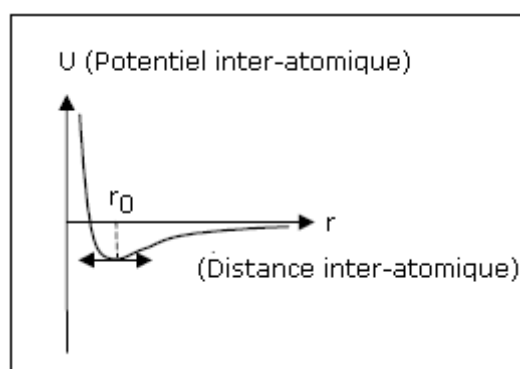


FIGURE 1.10 – Évolution du potentiel inter-atomique U en fonction de la distance entre deux atomes r

Du fait de la présence d'imperfections (défauts, joints de grains...) inhérentes à la microstructure des matériaux céramiques, la contrainte à rupture réelle σ_r diffère de façon

significative de la contrainte à rupture théorique σ_{th} ainsi exprimée ($\sigma_r \simeq \frac{\sigma_{th}}{1000}$).

D'un point de vue expérimental, la valeur de contrainte à la rupture dépend (i) de la température, (ii) du volume sous contrainte, (iii) du type de sollicitation, (iv) de la vitesse de sollicitation, (v) de la nature du matériau et (vi) de la population de défauts. Contrairement aux modules d'élasticité, il s'agit donc d'une grandeur extrinsèque. La notion de distribution statistique est donc souvent introduite par l'intermédiaire du modèle de Weibull qui considère que c'est le défaut le plus critique qui est responsable de la rupture catastrophique de l'ensemble du matériau [33].

Concernant le type de sollicitation, les valeurs de contrainte à rupture sont généralement cinq à dix fois supérieures en compression qu'en traction pour les matériaux céramiques. Cela réside dans le fait que l'essai de compression a tendance à refermer certains défauts critiques déjà présents dans l'éprouvette sollicitée.

Rôle de la porosité sur la contrainte à la rupture

De façon générale, une microstructure présentant des gros grains ou gros pores est néfaste pour les valeurs de contrainte à la rupture puisqu'elle entraîne statistiquement une augmentation de la taille des défauts critiques. Plus particulièrement, l'ajout de porosité l'affecte significativement en créant des concentrations de contraintes localisées. La figure 1.11 illustre par exemple cet effet dans le cas d'un verre présentant des pores sphériques isolés [26].

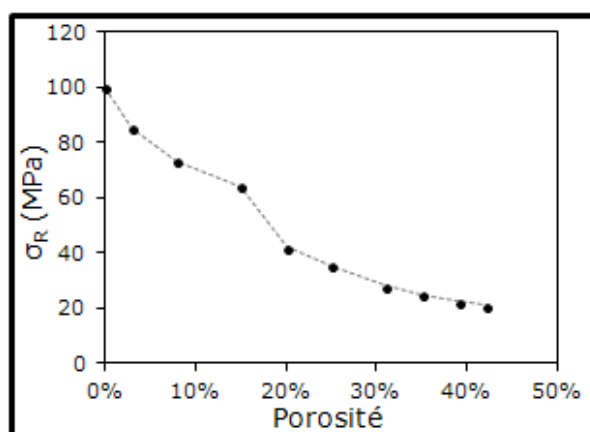


FIGURE 1.11 – Exemple de variation de la contrainte à la rupture vis à vis du taux de porosité (cas d'un verre à porosité sphérique isolée)[26]

Pour décrire la dépendance de la contrainte à la rupture à l'égard de l'augmentation du taux de porosité, des modèles exponentiels de description purement empiriques ont été proposés :

$$\sigma_f = \sigma_0 e^{-n v_p} \quad (1.45)$$

où σ_f est la contrainte à la rupture du matériau poreux, σ_0 , celle du matériau dense, et où n est un entier non nul.

Lorsque le taux de porosité est supérieur à 65 %, le comportement des matériaux céramiques n'est généralement plus purement fragile. En étudiant le comportement mécanique de matériaux céramiques poreux (alumine) en compression, ayant des taux de porosité compris entre 30 et 75 %, Meille a par exemple remarqué une transition entre un comportement exclusivement fragile pour des taux de porosité inférieurs à 60 %_{vol} et un comportement similaire à celui caractéristique des matériaux cellulaires pour des taux de porosité plus élevés [34]. Ainsi, pour les matériaux les moins poreux, la courbe contrainte-déplacement est caractérisée par un comportement élastique et une rupture soudaine, typique des matériaux céramiques denses. En revanche, les matériaux très fortement poreux présentent une loi de comportement caractérisée par trois régimes distincts (Fig. 1.12) mis en évidence par Gibson et Ashby pour divers matériaux tels que des mousses de polyuréthane ou des mousses de mullite [29] :

1. un régime linéaire élastique correspondant au fléchissement des parois intercellulaires. De faibles ruptures en cascades peuvent avoir lieu ;
2. un plateau, relatif à l'écrasement des cellules, de comportement intrinsèquement fragile ou plastique selon la nature du squelette solide ;
3. une densification, correspondant à l'effondrement des cellules. (Fig. 1.12)

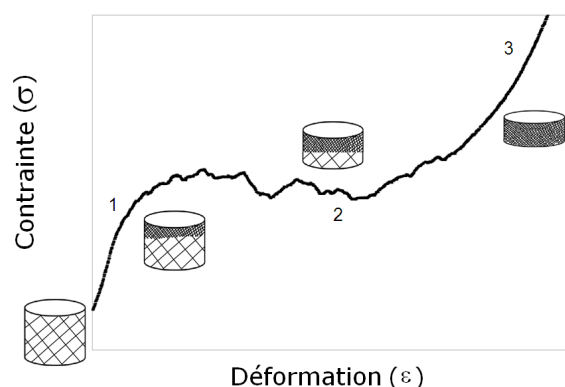


FIGURE 1.12 – Loi de comportement en compression typique de matériaux cellulaires

IV Caractéristiques de quelques argiles

Le choix de matériaux en tant qu'isolants thermiques s'est porté sur les **argiles**. Ce sont des particules minérales provenant de la désagrégation de roches silicatées, définies comme des phyllosilicates hydratés de petite taille ($< 2\mu\text{m}$). De multiples travaux ont montré qu'elles présentent une faible conductivité thermique, souvent inférieure à $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [2] [3]. De plus, leur consolidation par traitement thermique permet d'obtenir des matériaux ayant une tenue mécanique significative comme l'atteste les produits de terre cuite [35] [36]. Les argiles, matières premières minérales naturelles abondantes et peu coûteuses, sont donc des candidats intéressants pour concevoir un matériau alliant faible conductivité thermique et tenue mécanique suffisante. Les aspects essentiels de leurs structures (en particulier celles des argiles utilisées dans ce travail) ainsi que leur comportement en température sont ainsi ici présentés.

IV.1 Généralités

Les phyllosilicates sont des matériaux minéraux constitués de **couches** de tétraèdres (T) et d'octaèdres (O).

La couche tétraédrique des phyllosilicates est constituée de tétraèdres comportant quatre atomes d'oxygène à leurs sommets et un cation central (Fig. 1.13a). Ce cation est principalement Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ou plus rarement Be^{2+} ou B^{3+} . Les tétraèdres sont liés les uns aux autres par trois de leurs sommets dans un même plan, le plan basal noté (001) qui forme un réseau à deux dimensions présentant une symétrie et des cavités hexagonales. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 0,212 nm.

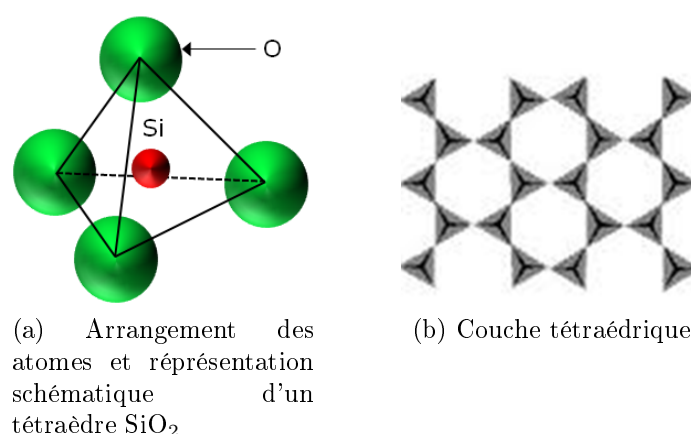


FIGURE 1.13 – *Couche tétraédrique* [37]

La couche octaédrique est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets peuvent être (i) des atomes d'oxygène, (ii) des hydroxyles, ou (iii), plus rarement, F^- ou Cl^- .

Les deux plans anioniques délimitent trois types de sites octaédriques qui sont disposés suivant une géométrie hexagonale. L'un des sites reste vacant afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet. Les cations octaédriques sont généralement Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} et parfois Li^+ , Ti^{2+} , Mn^{2+} ... Suivant le nombre et la nature des cations occupant les sites octaédriques, deux types de phyllosilicates sont distingués : les phyllosilicates trioctaédriques où les cations possèdent deux charges positives et occupent trois sites sur trois (Fig. 1.14b) et les phyllosilicates dioctaédriques (les cations présentent trois charges positives et occupent deux sites seulement) (Fig. 1.14a) [38].

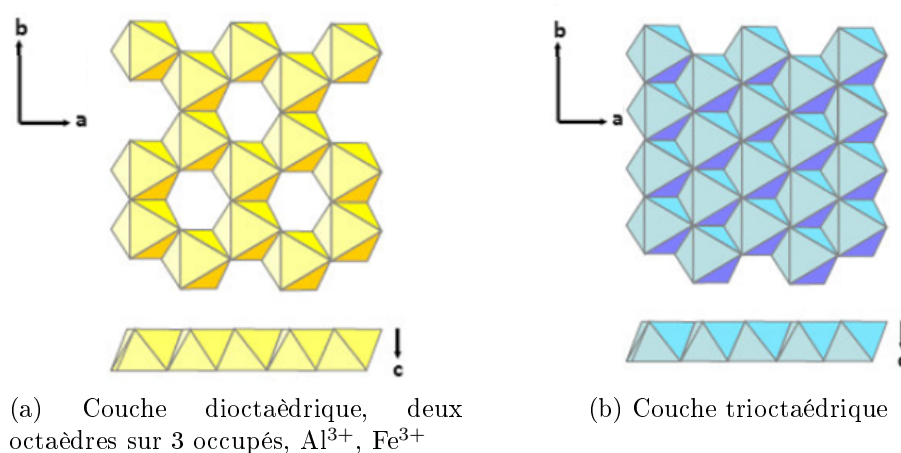


FIGURE 1.14 – *Couche octaédrique* [37]

L'empilement des couches octaédriques et tétraédriques forme des **feuillet**s. Il se fait par le partage des oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent autant de groupements hydroxyles formant les sommets des octaèdres. Les dimensions des couches tétraédriques et octaédriques ne sont pas tout à fait identiques ce qui induit des déformations des deux couches lors de leur liaison. En fonction du mode de succession des plans octaédriques et dioctaédriques, trois types de feuillets élémentaires sont distingués : T-O, T-O-T et T-O-T-O.

Tétraèdre-octaèdre : T-O (1 : 1)

Cette structure est constituée d'une couche tétraédrique associée à une couche octaédrique. Sa hauteur est typiquement de 7 Å (T-O+interfoliaire).

La kaolinite, de formule structurale $2(Si_2O_5Al_2(OH)_4)$, en est un exemple. Elle est composée d'un empilement régulier de feuillets constitués d'une couche tétraédrique siliceuse en alternance avec une couche octaédrique alumineuse (Fig. 1.15). La distance basale du feuillet varie entre 7,1 et 7,4 Å. Au microscope électronique à balayage, elle se présente sous la forme de plaquettes hexagonales de dimensions variables (entre 0,3 et 10 μm de longueur et 0,05 à 2 μm d'épaisseur). A l'état naturel, la kaolinite se

trouve associée à d'autres minéraux tels que du quartz, des feldspaths, des oxydes et/ou hydroxydes de fer, des matières organiques...

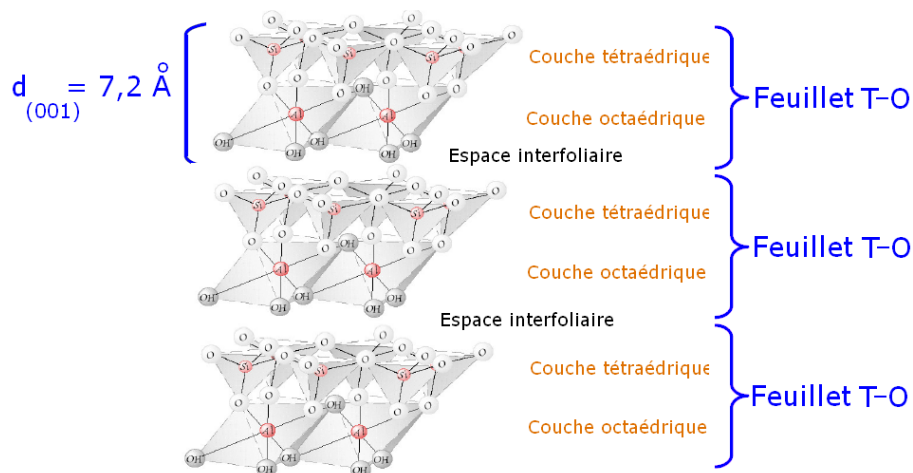


FIGURE 1.15 – *Présentation tridimensionnelle d'un feuillet T-O de la kaolinite*

Tétraèdre-octaèdre-tétraèdre : T-O-T (2 : 1)

Ce type de feuillet est composé de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Il peut présenter une taille s'échelonnant de 10 Å à 18 Å (T-O-T + espace interfoliaire). Il est susceptible d'avoir une charge structurale négative due (i) à la substitution d'atomes Si par des cations R^{3+} ou R^{2+} , (ii) au remplacement des cations R^{2+} et R^{3+} par R^+ et R^{2+} au sein des sites octaédriques ou encore, (iii) à des vacances au sein des plans octaédriques. Ces excès de charges négatives sont compensés par la présence de cations présents dans l'espace interfoliaire [38].

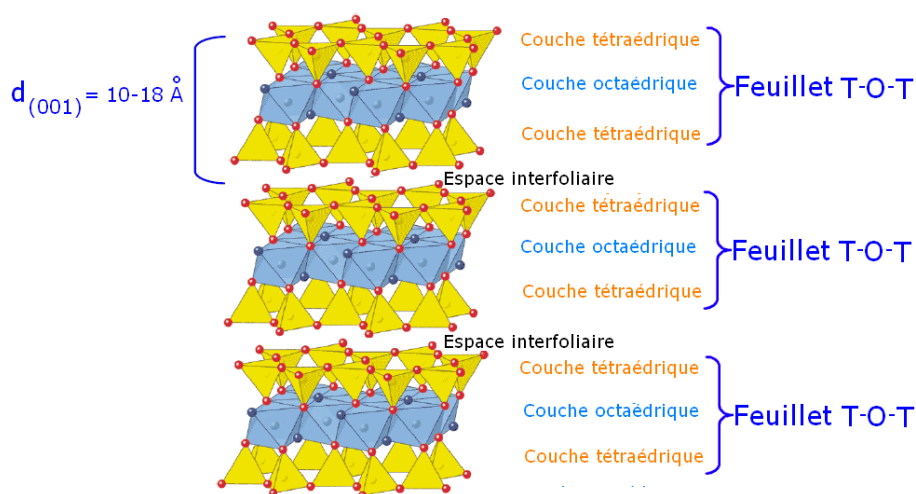


FIGURE 1.16 – *Représentation tridimensionnelle d'un feuillet T-O-T*

La muscovite de formule structurale $KA_2[Si_3AlO_{10}(OH)_2]$ comporte par exemple une

couche dioctaédrique entre deux couches de tétraèdres où la substitution partielle des ions silicium en site tétraédrique par les ions aluminium entraîne un déficit de charge du feuillet qui est compensé par la présence d'ions alcalins K^+ dans l'espace interfoliaire. Cette situation conduit à une distance basale du feuillet élémentaire comprise entre 9,9 et 10,1 Å.

Tétraèdre-octaèdre-tétraèdre (+ octaèdre) : T-O-T-O (2 : 1 :1)

Les feuillets T-O-T-O sont constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. L'espace interfoliaire qualifié de "feuillet brucitique" est rempli par un feuillet octaédrique qui possède la même structure que la brucite comme son nom l'indique (Fig. 1.17). Les argiles 2 :1 :1 présentent typiquement une taille de 14 Å (T-O-T+O). Cette famille appartient au grand groupe des chlorites. L'excès de charge négative dans la couche tétraédrique peut ici être compensé par des cations interfoliaires ou par la substitution de cations R^{2+} par R^{3+} dans le feuillet octaédrique.

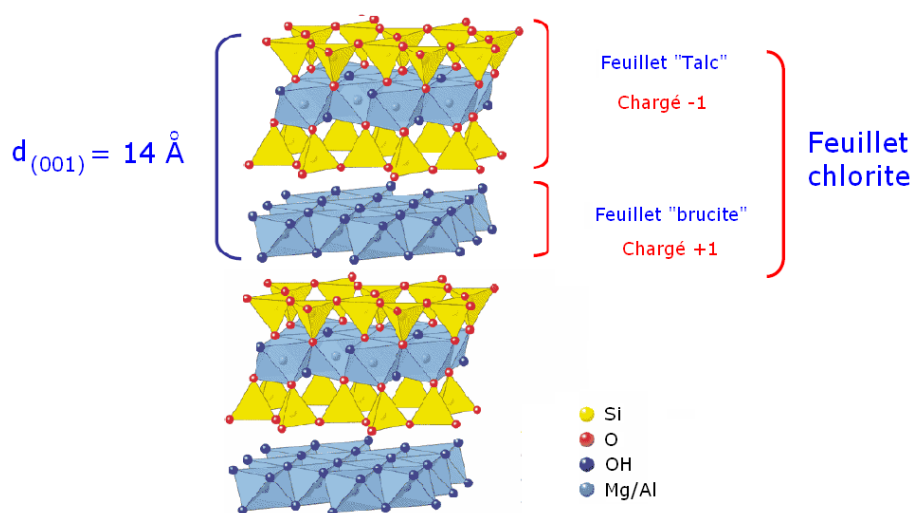


FIGURE 1.17 – Représentation tridimensionnelle d'un feuillet T-O-T-O

L'empilement successif de ces feuillets forme des **plaquettes**. Le tableau 1.3 présente une classification des phyllosilicates proposée par Bailey en 1988 [39].

TABLEAU 1.3 – Classification des phyllosilicates proposée par Bailey [39]. x est la charge du feuillet, (1) localisation du défaut de charge : IV=tétraédrique, VI=octaédrique, (2) charge en excès dans le feuillet hydroxyle

Type de feuillet	Nature de l'espace interfoliaire	Groupe et charge (x)	Sous-groupe	Localisation de la charge ¹	Exemples
1 : 1	Vide ou H ₂ O	Antigorites-kaolins, $x \simeq 0$	Serpentines (trioctaédriques) Kandites (dioctaédrique)		Chrysotile, lizzardite kaolinite, dickite
	Vide	Talc-pyrophyllites $x \simeq 0$	Talc (trioctaédriques) Pyrophyllites (dioctaédrique)		Talc, willemseite Pyrophyllite
	Cations échangeables hydratés	Smectites $x \simeq 0,2-0,6$	Trioctaédriques Dioctaédriques	IV ou VI IV ou VI	Saponite, stevensite Beideillite, montmorillonite
2 : 1	Cations échangeables hydratés	Vermiculites	Vermiculites di et trioctaédriques	IV et VI	Vermiculites di et trioctaédriques
	Cations anhydres	Micas $x \simeq 0,5-1$	Micas trioctaédriques Micas dioctaédriques	IV IV	Phlogopite, biotite Muscovite, illite
	Cations anhydres	Micas durs $x \simeq 2$	Micas trioctaédriques Micas dioctaédriques	IV IV	Clinoptile Margarite
2 : 1 : 1	Feuillet hydroxyde	Chlorites x variable	Chlorites dioctaédriques Chlorites di-trioctaédriques	IV et feuillet hyd ⁽²⁾	Clinochlore, chamoisite Cookite, sudoite

Les diverses entités décrites précédemment ont des dimensions différentes suivant l'axe \vec{c} mais voisines dans le plan $(\vec{a}; \vec{b})$ autorisant l'empilement de ces feuillets de natures différentes dans un assemblage dit "interstratifié". Les interstratifiés les plus communs sont : illite/smectite, kaolinite/smectite ou encore mica/vermiculite.

Certaines caractéristiques typiques des argiles, telles qu'une grande surface spécifique, la structure anisotrope en plaquettes et les propriétés physico-chimiques de leur surface leur permettent de former avec l'eau des suspensions colloïdales et des pâtes plastiques. Ce comportement plastique est dû au fait que de l'eau peut s'intercaler entre les feuillets, facilitant les glissements des uns sur les autres. En effet, en surface, les plaquettes d'argile sont constituées d'ions chargés négativement. Les molécules d'eau à proximité s'orientent et s'y adsorbent en formant des couches successives. Leur énergie de liaison est d'autant plus élevée qu'elles sont proches de la surface des plaquettes. Les premières couches sont alors presque fixées sur les argiles. Les suivantes sont plus faiblement liées mais présentent un comportement visqueux différent de celui de l'eau libre [1]. L'épaisseur de cette double couche électrostatique peut varier entre 0,01 à 0,4 mm. Elle est donc beaucoup plus grande que celle du feuillet lui-même [40].

Grâce à l'ensemble de ces caractéristiques, les argiles sont très largement utilisées au cours de la fabrication des céramiques silicatées en voie liquide aqueuse. Des suspensions homogènes et stables, aptes au coulage, des pâtes faciles à mettre en forme par pressage ou extrusion peuvent en effet être aisément préparées. Quelques méthodes de mises en forme sont succinctement présentées ci-dessous.

Le coulage

Deux principaux types de coulage peuvent être distingués : le coulage en moule poreux et le coulage en bande. Le coulage en moule poreux consiste à couler une suspension stable de poudre céramique mélangée à un solvant contenant des additifs organiques ou inorganiques (dispersant, liant et plastifiant) dans un moule poreux (généralement en plâtre). Par migration capillaire du liquide dans la porosité du moule, une couche solide est formée en surface. Des pièces de forme complexes peuvent ainsi être réalisées à faible coût. Le coulage en bande consiste quant à lui à étendre une suspension de céramique sur un support à l'aide d'un couteau (doctor blade process). Après évaporation du solvant, la résistance mécanique de la bande en cru doit être suffisante pour qu'elle puisse être manipulée et découpée facilement. Après traitement thermique, ces bandes ou empilements de bandes sont par exemple utilisées dans le domaine de l'électronique (substrats [41], condensateurs multicouches [42]...).

Le pressage

Le pressage consiste à compacter une poudre ou des granules dans une matrice rigide (cas du pressage uniaxial) ou flexible (pressage isostatique). Il requiert un bon écoulement de la poudre et un remplissage homogène de la matrice ou du moule afin d'obtenir des densités les plus uniformes possibles dans l'ensemble du volume de la pièce fabriquée [43]. Des échantillons ont été élaborés par pressage dans le cadre de ce travail (chapitre 3).

L'extrusion

L'extrusion est un procédé de fabrication mécanique par lequel un matériau compressé est contraint de traverser une filière présentant la section de la pièce à obtenir. Les pièces sont coupées à la longueur désirée à la sortie de l'extrudeuse. Elle est utilisée pour l'élaboration de produits de terre cuite, de matériaux réfractaires (parois de four tubulaires...), de composants électroniques (isolateurs, résistances...), d'échangeurs thermiques...[36]. Une pâte argileuse mise en forme par ce procédé a été étudiée dans le chapitre 2.

IV.2 Transformations minéralogiques

Pour consolider les pièces ainsi formées, un traitement thermique au cours duquel les argiles vont subir différentes transformations est nécessaire. Comme la kaolinite et la muscovite sont les principaux phyllosilicates présents au sein des matières premières utilisées pour ce travail, leurs transformations sont présentées à titre d'exemple. Elles s'effectuent au cours de trois étapes principales : la déshydratation, la déshydroxylation et la recristallisation.

La **déshydratation** est la perte de l'eau physiquement adsorbée à la surface des particules pour une température T inférieure à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ suivie de la perte de l'eau liée pour $100\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ et de l'eau interfoliaire des argiles gonflantes.

La **déshydroxylation** est l'élimination des groupements hydroxyles avec pour conséquence, la formation de phases quasi-stables qui se réorganisent à plus haute température où lors d'un changement de milieu. Elle s'effectue suivant la réaction suivante [44] :



Les mécanismes de cette réaction ont largement été discutés dans la littérature [44] [45] [28] [46]. Taylor en définit deux types pouvant être considérés comme des cas extrêmes. Il utilise le terme de "mécanisme homogène" pour désigner les processus dans lesquels des groupements hydroxyles adjacents sont éliminés plus ou moins uniformément dans le

cristal. La phase résultante est alors faiblement ordonnée. Les atomes d'oxygène résiduels migrent vers des sites ayant la même côte que les cations initialement de coordinence VI (tel qu'Al) [44]. La notion de "mécanisme hétérogène" concerne quant à elle des transformations topotactiques : la structure cristalline de la phase résultante est similaire à celle de la phase dont elle est issue. La trame oxygène est conservée, grâce à la migration de cations et à la formation de zones donneuses et accepteuses. La particule conserve un haut degré de cristallinité. Les atomes d'oxygène provenant des zones donneuses peuvent laisser place à des pores. Une porosité microstructurale est ainsi développée [46].

Un stade de prédéshydroxylation peut précéder la déshydroxylation proprement dite du fait de la délocalisation progressive des protons. Ce phénomène a été observé par Fripiat et Toussaint sur différentes kaolinites à des températures de l'ordre de 300 °C inférieures à la température typique de déshydroxylation (420 °C) [47]. Ce mouvement à l'intérieur des couches octaédriques n'entraîne pas de perte de masse.

La kaolinite

L'analyse thermodifférentielle (ATD) d'une kaolinite est présentée en figure 1.18.

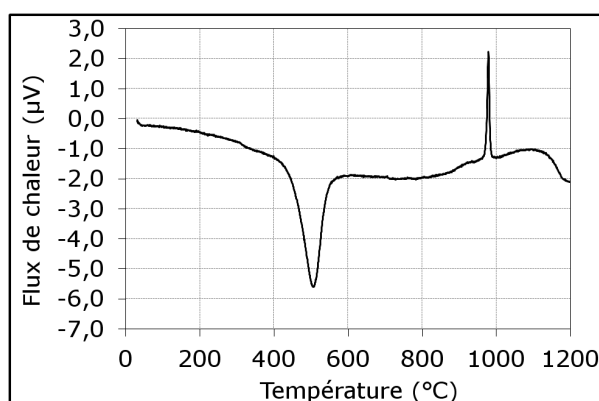


FIGURE 1.18 – ATD du kaolin Kga-1b (95 % de kaolinite) traité à $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air en fonction de la température de traitement thermique

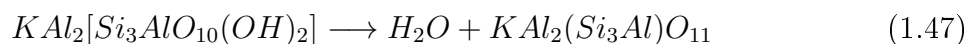
Le départ des groupements hydroxyles OH, qui intervient à partir de 450 °C est un phénomène fortement endothermique. Le métakaolin $\{\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2\}$ alors formé présente une organisation structurale directement dérivée de celle de la kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [48][49]. Les paramètres cristallins a et b ne sont pas affectés par la transformation. Seule la périodicité selon \vec{c} disparaît.

Entre 960 et 990 °C, un phénomène exothermique est observé. Il est généralement attribué à la transformation de métakaolin en silice amorphe ou en phases spinelles de type $\text{Si}_8(\text{Al}_{10,67} \square_{5,33})$ ou $\text{Al}_8(\text{Al}_{13,33} \square_{2,67})\text{O}_{32}$ (variété γ de l'alumine Al_2O_3), où \square représente une lacune cationique. Entre 1000 et 1100 °C, à partir de ces phases, de la mullite est formée, de stoechiométrie comprise entre $\{3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2\}$ et $\{2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2\}$.

Cette réaction peut consommer ou libérer de la silice amorphe. Au-dessus de 1200 °C, la silice amorphe excédentaire commence à cristalliser sous forme de cristobalite. Enfin, il convient de souligner que chacune des transformations évoquées est influencée par (i) la présence d'impuretés, (ii) le degré de cristallinité et (iii) le cycle de température utilisé lors du traitement thermique [43] [50].

La muscovite

Les plaquettes de muscovite se déshydroxyent selon un processus non homogène, à une température assez élevée (entre 450 et 950 °C) suivant la réaction 1.47, pour aboutir vers 1100 °C à la forme haute température de la muscovite :



Pendant la déshydroxylation, les dimensions des paramètres de maille augmentent et plus particulièrement suivant l'axe \vec{c} [45].

Il convient de noter que la particularité de la muscovite est de conserver une organisation globale des couches tétraédriques et octaédriques à très haute température avant décomposition. La forme hexagonale quasi-parfaite des assemblages de tétraèdres dans le plan des feuilletts est maintenue jusqu'à 980 °C. A titre indicatif, les quelques changements structuraux comme la modification et la rotation des tétraèdres de silicium ont été détaillés par Gridi-Bennadji. Ils montrent un affaiblissement de l'organisation structurale à longue distance au-dessus de 5 Å. En dessous de cette distance, un ordre local est maintenu avec l'alignement préférentiel des unités d'aluminium et de silicium. Cette structure résiduelle ordonnée de la forme haute température de la muscovite favorise la croissance épitaxiée des cristaux de mullite [45].

Pour une température supérieure à 1140 °C, la structure se désordonne complètement et se décompose lors de la recristallisation où de nouvelles phases comme de la mullite et/ou de la leucite... sont formées [51].

IV.3 Impact de l'anisotropie des argiles sur les propriétés d'usage

De par la structure en plaquettes des phyllosilicates, les matériaux argileux présentent des propriétés thermiques et mécaniques anisotropes à l'échelle macroscopique. Cette anisotropie a par exemple été constatée en mesurant la conductivité thermique de sédiments marins. La valeur de la conductivité thermique mesurée parallèlement au sol peut en effet être jusqu'à 25% plus élevée que celle mesurée perpendiculairement [52]. Certains minéraux tels que les micas contribuent plus particulièrement à cette anisotropie. Des mesures effectuées par Gray et Uher ont montré que la conductivité thermique de

la muscovite suivant l'axe \vec{c} était jusqu'à dix fois plus élevée que celle mesurée dans le plan $(\vec{a}; \vec{b})$ [53]. D'un point de vue mécanique, des tests de compression réalisés sur des sols (composés de 52 % d'argiles) ont révélé que le rapport des valeurs de contrainte à la rupture mesurées selon des directions perpendiculaires entre elles était égal à 1,23 [54]. L'exemple des micas est également ici représentatif. Landolt et Börnstein ont ainsi déterminé une valeur de module d'Young perpendiculairement à l'axe \vec{c} (167 GPa) trois fois et demi supérieure à celle obtenue parallèlement (48 GPa) [55] [56].

Une fois consolidés, ces matériaux argileux peuvent encore présenter des propriétés anisotropes malgré les transformations minéralogiques qu'ils ont subies. Cette caractéristique a largement été remarquée sur des briques isolantes élaborées par différents procédés de fabrication (coulage, extrusion, pressage uniaxial...). Joulin a ainsi observé des différences significatives de conductivité thermique et de résistance à la compression effectuées perpendiculairement (i) à la face de la brique, (ii) à sa panneresse (longueur) et enfin (iii) à la boutisse (épaisseur) (Fig. 1.19) [57].

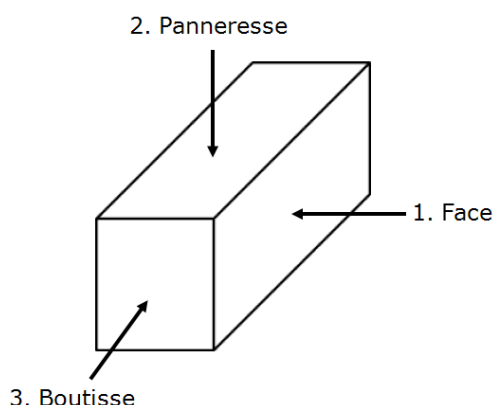


FIGURE 1.19 – *Dénomination technologique des faces d'une brique réfractaire isolante*

D'après le tableau 1.4 l'anisotropie est faible sur les briques coulées, les valeurs de conductivité thermique et de résistance à la compression sont similaires quelle que soit la coupe considérée. En revanche, dans le cas des briques extrudées ou pressées, l'anisotropie est nettement plus marquée : l'écart de conductivité thermique est d'environ 20 %, anisotropie qui est également significative sur la contrainte à la rupture en compression des produits.

TABLEAU 1.4 - *Effet du procédé de fabrication des réfractaires isolants sur les caractéristiques mécaniques et thermiques [57]*

Procédé	Extrusion		Coulage		Pressage sur panneresse		Pressage sur face	
	Densité (kg.dm ³)	0,51		0,50		0,65		0,66
Porosité (%)	80		78		71		70	
Coupe	1	2 et 3	1	2	1	2	1	2
λ (à 600 °C) W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0,16	0,13	0,15	0,14	0,23	0,19	0,20	0,24
Résistance à la compression, à froid (N.mm ²)	1,4	1	1	1,1	2,2	1,1	1,1	1,7

A température ambiante, la conductivité thermique d'un produit dépend de la nature même de la phase solide et de sa microstructure. L'air ayant une conductivité thermique très faible, l'introduction de porosité permet d'améliorer les propriétés isolantes d'un produit, la taille, le nombre et la morphologie des pores étant des paramètres microstructuraux qu'il est très important de contrôler. Mais l'ajout de cette phase gazeuse tend à l'affaiblir mécaniquement (diminution de la valeur du module d'Young et de la contrainte à la rupture). De multiples modèles analytiques ont été développés pour permettre de prédire la diminution de ces propriétés avec l'augmentation du taux de porosité. Les plus pertinents du point de vue de la représentativité de la réalité de la microstructure peuvent également être employés pour sélectionner des matières premières candidates à la fabrication d'un matériau isolant, telles que celles à base de phyllosilicates. Les phyllosilicates peuvent être mis en forme par des procédés d'élaboration divers et simples. Ils présentent une structure en plaquettes qui peut conférer à un produit des propriétés thermiques et mécaniques macroscopiquement anisotropes. Afin d'examiner plus en détail et de comprendre cet aspect, le chapitre 2 suivant est consacré à l'étude d'un matériau extrudé à base de kaolinite et de muscovite ayant fait l'objet de caractérisations structurales, thermiques et mécaniques après différents traitements thermiques.

CHAPITRE 2

Caractérisation de la structure, des propriétés thermiques et mécaniques d'un mélange complexe anisotrope extrudé à base d'argiles et techniques expérimentales

*L'*anisotropie microstructurale à l'échelle des grains ou des plaquettes est susceptible d'influer fortement le comportement macroscopique du matériau qu'ils constituent. A titre d'exemple pertinent, il a été évoqué, dans le chapitre précédent, que des briques réfractaires industrielles pressées présentaient des propriétés thermiques et mécaniques significativement anisotropes malgré les transformations minéralogiques des argiles contenues dans les matières premières utilisées. Afin de mieux appréhender ce phénomène, le deuxième chapitre fait l'objet de l'étude d'une pâte argileuse extrudée. Après avoir vérifié que la surface basale des plaquettes d'argile était bien parallèle à la direction d'extrusion, la conductivité thermique et le module d'Young de cette pâte sont déterminés dans deux directions perpendiculaires, en cru et après différents traitements thermiques. Enfin, à travers ce chapitre, plusieurs des techniques expérimentales employées pour l'ensemble de ce travail sont introduites.

I Présentation de la pâte argileuse GT 100P

La pâte GT 100P est un produit à base d'argiles exclusivement composé de matières premières naturelles, commercialisé par la société Ceradel Socor[®]. De granulométrie naturellement fine et pauvre en impuretés ferriques, elle est utilisée par les potiers depuis le XIV^e siècle. En effet, son excellente plasticité convient tout particulièrement à la fabrication par tournage de pièces volumineuses utilitaires ou artistiques. Elle est préparée à Saint-Amand en Puisaye (Bourgogne) à partir du mélange d'une argile extraite sur site et d'une argile allemande de composition voisine. Sa fabrication se fait par extrusion. L'argile est mélangée avec de l'eau pour réaliser une barbotine épaisse qui est alors filtrée-pressée. Les galettes de pâte obtenues sont stockées à l'air libre puis introduites dans la trémie de l'extrudeuse afin d'obtenir une pâte homogénéisée et désaérée grâce à une aspiration d'air. Les pains d'argile ainsi conçus ($18 \times 18 \times 60 \text{ cm}^3$) sont enfin conditionnés dans deux emballages plastifiés pour garantir une humidité constante (Annexe A). En raison de la variabilité de composition inhérente aux gisements, les compositions chimiques et minéralogiques de la pâte GT 100P ont été préalablement déterminées avant toute autre caractérisation.

II Caractérisation chimique et minéralogique

II.1 Composition chimique

La spectrométrie par torche plasma est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser simultanément la quasi-totalité des éléments d'un matériau. La technique consiste à ioniser les atomes contenus dans l'échantillon en l'injectant dans un plasma. L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous forme finement divisée car les puissances utilisées ($< 2000 \text{ W}$) ne permettent pas de traiter les particules de taille supérieure au micromètre durant leur temps de résidence au sein du plasma. Pour analyser un échantillon de pâte argileuse GT 100P, il faut alors la transformer en une suspension de fines particules. Pour cela, elle est préalablement séchée puis broyée dans un mortier en agate. Trente grammes de poudre sont mélangés dans un réacteur (tube) en téflon avec différents acides (4 ml acide fluorhydrique, 1 ml acide nitrique, 2 ml acide chlorhydrique). Une solution sans argile est également préparée avec le même protocole dans le but de l'utiliser en tant que référence. Après leur fermeture, ces réacteurs sont placés dans un four micro-onde (MARS 5, $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 min). Le chauffage sous pression des tubes réduit le temps de dissolution. Les ions générés par le plasma sont injectés dans l'analyseur d'un spectromètre d'émission optique (ICP-AES : Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry). Lorsque les électrons des atomes excités retournent à l'état

fondamental, un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément est émis. L'intensité de la lumière émise est comparée à celle produite par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue, analysé dans les mêmes conditions [58].

La composition chimique massique des éléments constituant la pâte argileuse GT 100P ainsi obtenue est reportée dans le tableau 2.1a. La composition chimique en oxydes en est déduite. Elle est proche de celle communiquée par le fournisseur (Tableau. 2.1b).

TABLEAU 2.1 – *Composition chimique de la pâte argileuse GT 100P*

(a) Proportions massiques des éléments chimiques présents dans la pâte GT 100P obtenues par ICP

Élément	ICP (% _m)
Al	22,1
Ca	0,544
Fe	1,73
K	3,86
Mg	0,665
Na	0,606
Si	68,7
Ti	1,79
Total	100

(b) Composition chimique en oxydes de la pâte GT 100P, expérimentale et indiquée par le fournisseur (%massique)

Oxyde	Données fournisseur % _m	ICP % _m
SiO ₂	70,6	73,0
Al ₂ O ₃	23,5	20,7
K ₂ O	1,75	2,30
Fe ₂ O ₃	1,64	1,20
TiO ₂	1,62	1,50
MgO	0,430	0,50
CaO	0,190	0,40
Na ₂ O	0,180	0,40
Divers	0,050	-
Total	100	100
Pertes au feu	7,83	5,40

II.2 Composition minéralogique

Pour déterminer la composition minéralogique de la pâte GT 100P, les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) sont réalisés à l'aide d'un montage Bragg-Brentano θ - 2θ (Fig. 2.1) positionné dans un diffractomètre Brücker D5000 à monochromateur arrière en graphite, fonctionnant avec la raie K_{α} du cuivre. Dans ce montage, la source de rayons X est fixe, l'échantillon tourne sur lui-même avec une vitesse ω tandis que le détecteur se déplace à la vitesse 2ω sur un cercle centré sur l'échantillon. Le détecteur, placé en 2θ , enregistre à tout instant les raies de diffraction correspondant à l'angle 2θ [59].

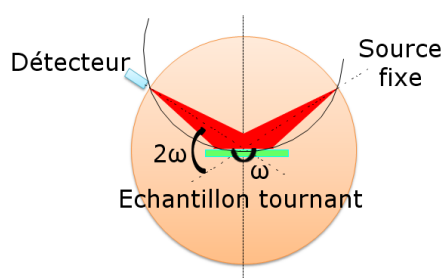


FIGURE 2.1 – *Diffractomètre de type Bragg-Brentano, θ - 2θ [59]*

Le diffractomètre est piloté par un ordinateur qui permet l'exploitation des résultats. Le logiciel employé pour l'identification des phases cristallines est le programme EVA. La teneur minimale permettant d'identifier une phase minérale est environ de 2 - 3 % en volume (seuil de détection). Pour l'analyse diffractométrique, un échantillon de pâte argileuse est séché et broyé afin de le réduire sous forme de poudre. Les raies principales des argiles se situant aux petits angles, ces analyses sont faites sur une plage angulaire variant de 3 ° à 60 ° (2θ). Le diffractogramme ainsi obtenu est présenté en figure 2.2.

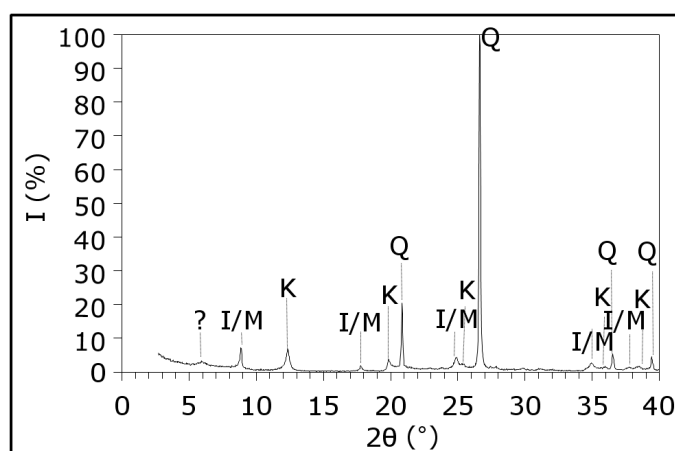


FIGURE 2.2 – *Diagramme de DRX réalisé sur la pâte GT 100P séchée à 70 ° C. K : Kaolinite, I/M : phase micacée, Q : Quartz*

La comparaison des positions des pics en 2θ et de leur intensité I à l'aide des fiches de la base de données Powder diffraction file (PDF) de l'ICDD (ex-JCPDS : Joint committee on powder diffraction standards, ex-comité E4 de l'ASTM) permet d'identifier les phases minéralogiques présentes dans le mélange argileux.

Les trois phases principales sont le quartz, la kaolinite et une phase micacée (illite/muscovite) auxquelles s'ajoutent en petite quantité des feldspaths (albite, anorthite) et de l'anatase. La présence d'hématite peut être également suggérée, bien que

difficilement décelable par diffraction des rayons X. L'absence de dôme montre qu'il n'y a pas de phase amorphe (quantité $< 3 \%$ $\%_{vol}$). De plus, une raie à $2\theta = 5,91^\circ$, correspondant à une distance interréticulaire de $14,94 \text{ \AA}$ suggère également la présence de smectite ou de chlorite. Une analyse DRX d'un échantillon chauffé à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a permis de mettre en évidence le déplacement de ce pic ($14,94^\circ$) vers des angles plus petits ($9,9^\circ$) ce qui confirme que le minéral en présence est de la smectite [60] (l'élimination de l'eau interstitielle diminuant la distance basale c [61]). En ce qui concerne la phase micacée, il est plus difficile de l'identifier à partir de ces données. En effet, l'illite et la muscovite ont des raies caractéristiques similaires à celles observées sur le diagramme de la pâte GT 100 P (Tableau 2.2).

TABLEAU 2.2 – *Caractéristiques des raies les plus intenses de la muscovite et de l'illite. Comparaison avec les raies observées sur le diagramme de diffraction de la pâte GT 100P.*

Fiches JCPDS						Diagramme	
Muscovite			Illite				
n° 04-013-2973		n° 00-007-0025		n° 00-002-0050			
2θ	$d \text{ (\AA)}$	2θ	$d \text{ (\AA)}$	2θ	$d \text{ (\AA)}$	2θ	$d \text{ (\AA)}$
8,84	9,99	8,74	10,1	8,84	10,0	8,85	9,98
19,93	4,45	19,75	4,49	19,89	4,46	19,86	4,47

En appui de l'analyse de la minéralogie par DRX, une lame mince (après induration du matériau avec une résine et polissage afin d'obtenir une lame de $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur) a été préparée afin d'observer l'échantillon au microscope optique. Sur la photographie présentée en figure 2.3 réalisée en lumière polarisée-analysée, les particules de muscovite sont aisément reconnaissables de par (i) leur forme allongée, (ii) la présence d'un clivage dans le sens de la longueur (fines fissures parallèles) et (iii) des couleurs très vives du troisième ordre (bleu, vert, jaune, rose...). La présence de quartz et de feldspath est également bien visible dans une matrice sombre typique d'une matrice argileuse (ici riche en kaolinite). Du point de vue de la texture de l'échantillon, deux coupes bien distinctes en termes d'orientation (parallèle et perpendiculaire à la direction d'extrusion) ont été réalisées. Les résultats tendent à mettre en évidence une orientation des particules de muscovite parallèles à la direction d'extrusion mais restent à être confirmés par des investigations plus précises.

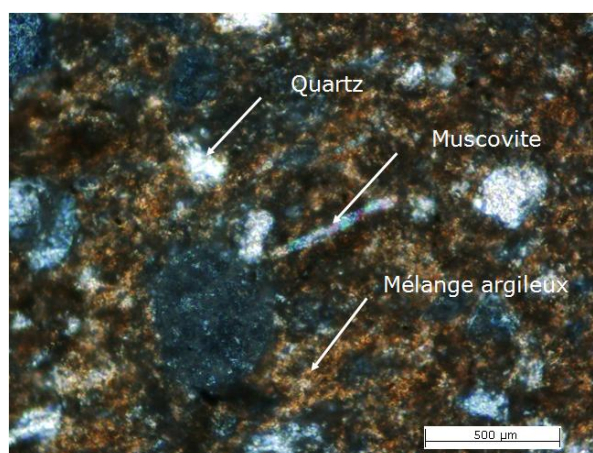


FIGURE 2.3 – Photographie réalisée au microscope optique des minéraux présents dans une coupe de la pâte GT 100P, perpendiculaire à la direction d'extrusion

A partir de l'ensemble des données de caractérisation minéralogique (y compris des données complémentaires obtenues par spectroscopie infrarouge et par l'observation de lames orientées par microscopie optique (Fig. 2.3)), la phase micacée est considérée comme étant de la muscovite. La présence d'illite en très faible quantité n'est pas exclue mais même si elle est présente, elle ne jouera pas de rôle significatif pour la suite.

A partir de la composition chimique et de l'identification de la nature de ses phases, la composition minéralogique quantitative de la pâte GT 100 P a été estimée par calcul en adoptant une démarche basée sur les considérations successives suivantes :

1. Tout le potassium est attribué à la muscovite $\text{KMg}_{0,18}\text{Fe}_{0,16}\text{Al}_{2,35}\text{Si}_{3,3}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$;
2. Le magnésium restant est dans la smectite $\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{Al}_{1,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$;
3. L'albite $\text{Si}_6\text{Al}_2\text{Na}_2\text{O}_{16}$ contient le surplus de sodium ;
4. Le calcium restant est uniquement dans l'anorthite $\text{Si}_2\text{O}_2\text{Al}_2\text{CaO}_6$;
5. Le surplus d'aluminium est attribué à la kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$;
6. Le silicium restant est dans le quartz SiO_2 ;
7. Le fer est contenu dans l'oxyde II Fe_2O_3 ;
8. Le titane se situe dans l'oxyde de titane TiO_2 (anatase)

Les résultats ont été collectés dans le tableau 2.3. Les proportions massiques des trois phases principales de la pâte GT 100 P entre elles, sont respectivement 20 % (muscovite), 35 % (kaolinite) et 45 % (quartz). A partir de ces valeurs, la masse d'eau correspondant à la perte des groupements hydroxyles en est déduite. Sa valeur a été estimée à 5,4 %_m en accord avec la masse résiduelle non dosée par ICP.

TABLEAU 2.3 – *Composition minéralogique de la pâte GT 100P estimée par calcul à partir de sa composition chimique et de l'identification des phases minéralogiques*

Phases	% _m
Muscovite	18,1
Kaolinite	31,7
Quartz	40,7
Smectite	3,54
Albite	2,75
Anorthite	1,31
Fe ₂ O ₃	0,54
TiO ₂	1,36
Total	100

II.3 Comportement en température

Au cours d'un traitement thermique comme souvent employé pour l'élaboration de produits industriels de grande diffusion, un matériau argileux subit différentes transformations minéralogiques. Pour identifier celles qui se produisent dans la pâte GT 100P, des analyses thermo-différentielles et thermo-gravimétriques ont été réalisées sur un échantillon sous forme de poudre obtenu après broyage et séchage à 110 °C.

Le cycle de traitement thermique imposé est le suivant : montée en température à 5 °C.min⁻¹ jusqu'à 1400 °C, palier à 1400 °C durant une heure puis descente en température à 5 °C.min⁻¹ jusqu'à 20°C. L'évolution du flux thermique en fonction de la température est représenté sur la Figure. 2.4. Différents évènements thermiques bien répertoriés dans la littérature pour des mélanges kaolinite-muscovite sont détectés sur la courbe ATD.

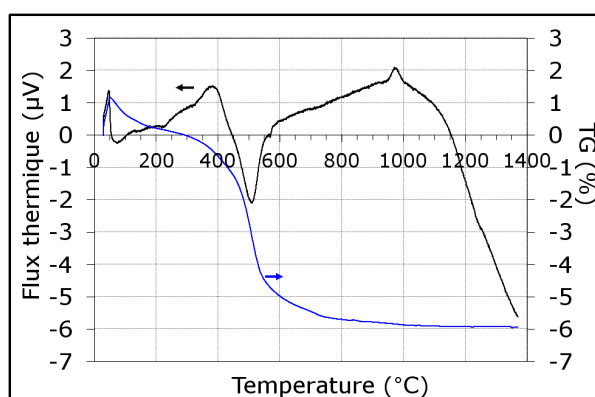


FIGURE 2.4 – *Analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique du grès GT 100P*

Avant 450 °C, la perte de masse peut être attribuée au départ d'eau libre restant dans

le mélange malgré le séchage à 110 °C. Un pic endothermique dont le sommet est situé à 503 °C est ensuite remarqué, suivi par un pic exothermique à 573,75 °C, clairement identifié dans la littérature comme correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz. Ensuite, un léger épaulement endothermique est observable vers 735 °C, visible également sur la courbe de la perte de masse. Enfin, un phénomène exothermique apparaît nettement lorsque la température est environ égale à 970 °C. Afin d'identifier les phases formées, des analyses complémentaires par diffraction des rayons X ont été menées, après traitements thermiques aux températures correspondant au début ou à la fin des principales transformations (70 °C, 450 °C, 700 °C, 1050 °C et 1300 °C), en adoptant exactement le même cycle que celui utilisé pour réaliser l'analyse thermo-gravimétrique.

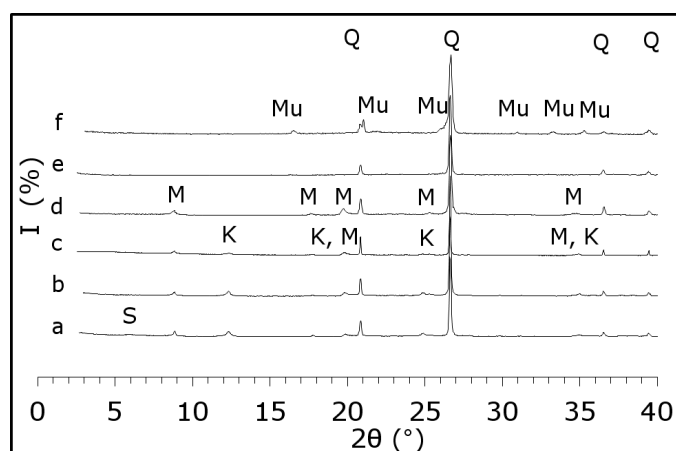


FIGURE 2.5 – DRX réalisées sur la pâte GT 100P traitée à 70 °C (a), 450 °C (b), 550 °C (c), 700 °C (d), 1050 °C (e) et 1300 °C (f)

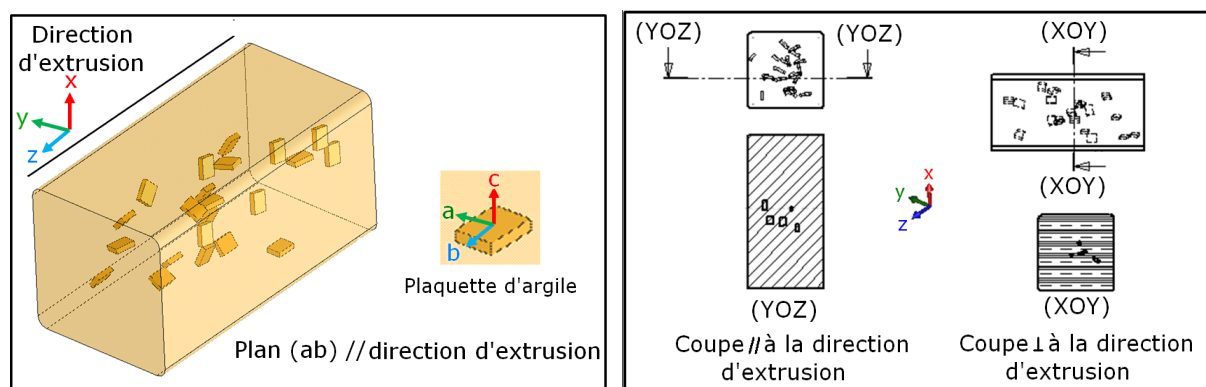
S : smectite, K : kaolinite , M : muscovite, Q : quartz, Mu : mullite

Après un traitement thermique à 700 °C, les pics caractéristiques de la kaolinite ne sont plus visibles sur le diffractogramme et aucun nouveau pic n'apparaît (Figure 2.5, diffractogramme d). Le premier phénomène endothermique observé est donc lié à la déshydroxylation de la kaolinite au cours de laquelle une phase amorphe est formée : le métakaolin. Les raies de la muscovite sont cependant encore présentes, ce qui n'est pas le cas lorsque le matériau est analysé après un traitement à 1050°C. L'épaulement endothermique observé peut être lié à la déshydroxylation de la muscovite [51]. D'ailleurs, compte-tenu de la quantité d'eau chimiquement liée de la kaolinite (13,95 %_m) et de la muscovite (4,47 %_m) et de leurs proportions massiques dans le mélange (35 % et 20 %), la perte de masse théorique du mélange argileux lors de la déshydroxylation serait de 5,4 %. Cette valeur est en accord avec celle déterminée par analyse thermo-gravimétrique (6 %_m) bien que légèrement supérieure puisqu'elle tient également compte de la perte des matières organiques. Après traitement thermique à 1050 °C, les pics relatifs à la muscovite laissent place à ceux caractéristiques de la mullite primaire (Figure 2.5, diffractogrammes d et e) révélant un phénomène de recristallisation [62] [51].

III Mise en évidence de l'anisotropie

III.1 Hypothèses

Comme la pâte GT 100 P est fabriquée par extrusion et compte-tenu de l'anisotropie des particules d'argiles liée à leur structure en feuillets, l'hypothèse suivant laquelle la surface basale des feuillets d'argile (plan (aOb), Fig. 2.6a) s'oriente parallèlement à la direction d'extrusion (Oz) (Fig. 2.6a) est émise. En première approche, les contraintes exercées par les parois de l'extrudeuse sont supposées être uniformément réparties dans la section du bloc extrudé ce qui n'est souvent pas le cas en réalité [63]. Deux prélèvements dans le bloc extrudé (appelés coupes) sont alors considérés, l'un parallèle (||) et l'autre perpendiculaire (\perp) (Fig. 2.6b)



(a) Schématisation générale du bloc initial de la pâte GT 100P (b) Paramétrage des coupes parallèle et perpendiculaire

FIGURE 2.6 – Orientation des feuillets d'argile au sein de la pâte extrudée GT 100P. Paramétrage et dénomination des coupes

Afin de déterminer si, dans le cas de la pâte GT 100P, cette mise en forme traditionnelle oriente réellement les plaquettes d'argile, la microstructure ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques de ce matériau ont été caractérisées, selon des coupes perpendiculaires et parallèles à la direction d'extrusion.

III.2 Diffraction des rayons X

Dans le but de mettre en évidence l'orientation des particules par diffraction des rayons X, des échantillons parallélépipédiques sont prélevés dans des coupes perpendiculaires et parallèles à la direction d'extrusion, de telle sorte que leur surface basale soit parallèle à ces coupes. Un diffractomètre de type Debye-Sherrer est ici utilisé, opérant avec la radiation K_{α} du cuivre [64]. L'avantage de ce type de montage est que l'ensemble des

faisceaux diffractés est collecté simultanément [59]. Les diagrammes de diffraction sont acquis après une durée de 20 minutes sur une plage angulaire de 120° en 2θ .

L'échantillon prélevé dans une coupe parallèle est d'abord étudié. Sur le diagramme de diffraction correspondant (Fig. 2.7), la raie (002)K, notée (002)K, est présente quel que soit l'angle d'incidence ω et son intensité ne semble pas en dépendre.

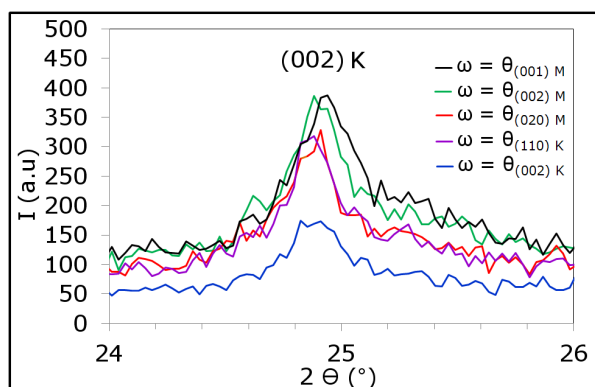


FIGURE 2.7 – Raie (002)K de la kaolinite en fonction de l'angle d'incidence ω pour un échantillon correspondant à une coupe parallèle

La raie (110)K, quant à elle, est peu visible, même lorsque l'angle d'incidence est égal à l'angle de Bragg de cette famille de plans (Fig. 2.8a). Dans le cas de l'analyse d'un échantillon pulvérulent provenant du broyage d'une coupe du matériau, ces deux raies sont observables (Fig. 2.8b).

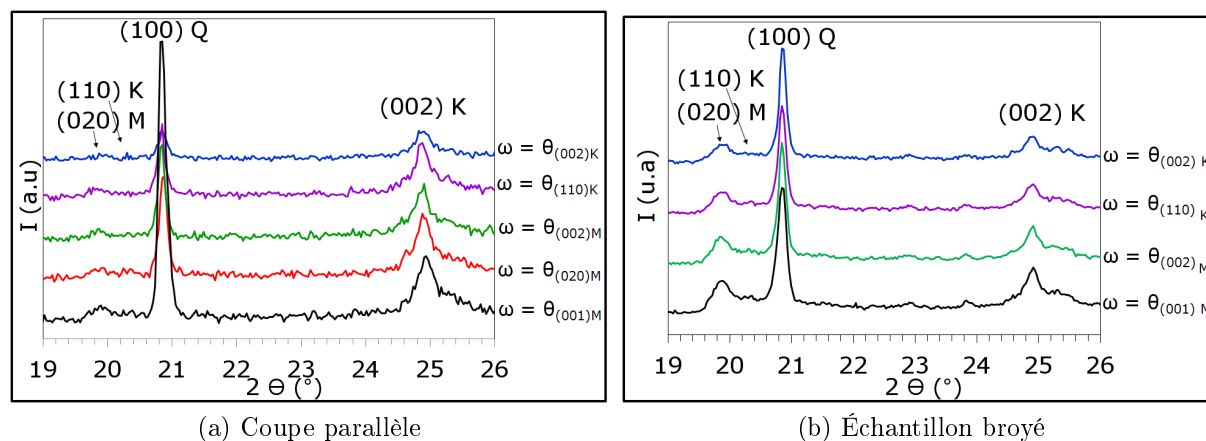


FIGURE 2.8 – Diagrammes de DRX d'échantillons de grès GT 100P réalisés sous différents angles d'incidence

Afin de poursuivre l'étude, un échantillon dont la surface basale correspond à une coupe perpendiculaire à la direction d'extrusion du matériau GT 100 P est analysé (Fig. 2.9).

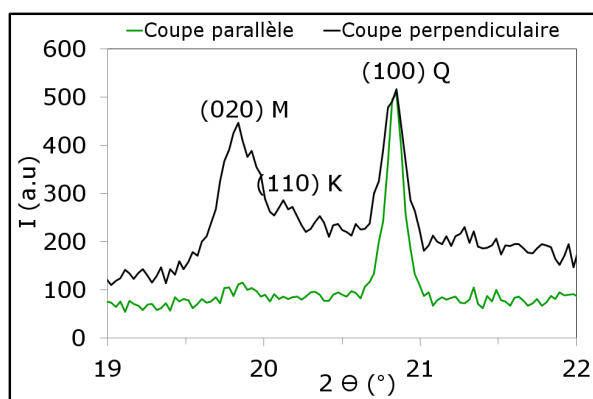


FIGURE 2.9 – Raie (110)K de la kaolinite pour des coupes perpendiculaire et parallèle à l'axe d'extrusion de la pâte GT 100 P (angle d'incidence $\omega = \theta_{(110)K} \simeq \theta_{(020)M}$)

La raie (110)K apparaît clairement sur le diffractogramme lorsque l'angle d'incidence est égal à l'angle de Bragg de cette famille de plan : cette dernière est alors parallèle à la surface de l'échantillon et par conséquent, perpendiculaire à la direction d'extrusion. La famille de plan (002)K qui lui est orthogonale contient donc cette direction. Comme attendu, les échantillons du matériau GT 100P contiennent des cristaux de kaolinite orientés de telle sorte que les plans (002), correspondant aux surfaces basales des feuillets d'argile, soient parallèles à l'axe d'extrusion du matériau argileux et disposées aléatoirement autour de lui. Concernant la muscovite (dénotée M), l'angle entre les familles de plans (002)M et (020)M est égal à 101° . Pour un échantillon dont la surface basale contient l'axe d'extrusion (coupe parallèle), la raie (002)M semble varier lorsque l'angle d'incidence est modifié. Cependant, l'intensité de cette raie semble maximale lorsque l'angle d'incidence ω est égal à l'angle de Bragg θ_{002} de cette famille de plans (Fig. 2.10).

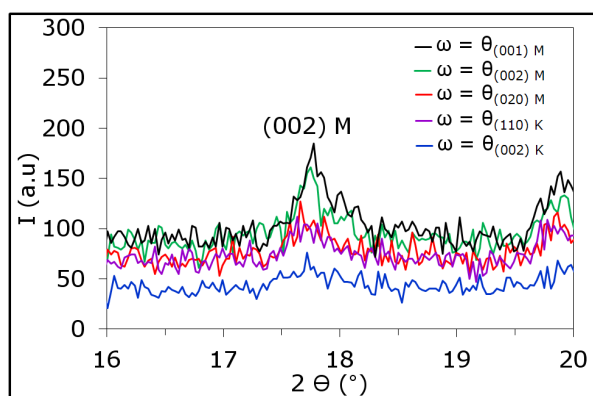


FIGURE 2.10 – Raie (020)M de la muscovite pour une coupe parallèle à l'axe d'extrusion du matériau GT 100 P (différents angles d'incidence)

Sur le diffractogramme réalisé à partir d'un échantillon provenant d'une coupe perpendiculaire et lorsque $\omega = \theta_{020}$, la raie (020) M de la muscovite est beaucoup plus intense que sur le diffractogramme correspondant à un échantillon d'une coupe parallèle

(Fig. 2.9). Ainsi, il est clair que les plans (002) de la muscovite sont parallèles à l'axe d'extrusion de la pâte, au même titre que les plans (002) de la kaolinite. En revanche, concernant la muscovite, une orientation préférentielle autour de cet axe ne peut être exclue.

III.3 Observation des particules argileuses par Microscopie Électronique à Balayage

Pour compléter cette étude, l'agencement des plaquettes d'argile est observé par Microscopie Électronique à Balayage. Des grains présentant une surface basale de forme hexagonale, caractéristique de la kaolinite peuvent être identifiés sur la photographie d'une coupe parallèle (Fig.2.11b). En comparaison, le cliché de la coupe perpendiculaire révèle les surfaces latérales (plans (aOb)) de ces particules. Des microstructures organisées de façon similaire ont été observées par Sivakumar [65] et Delage [66].

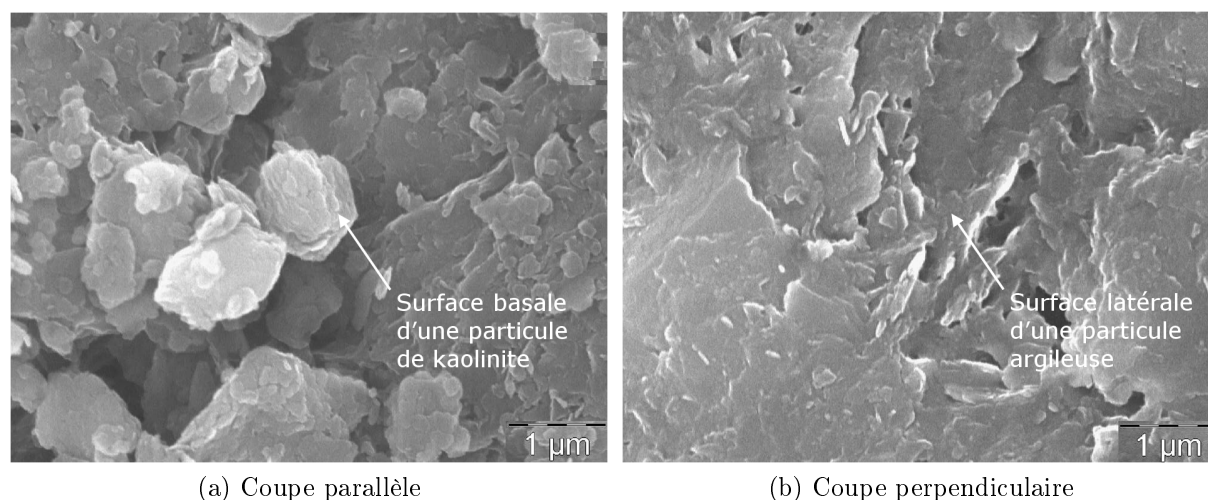


FIGURE 2.11 – Micrographies réalisées par Microscopie Électronique à Balayage sur des coupes perpendiculaires et parallèles à la direction d'extrusion du matériau GT 100P

L'anisotropie du matériau argileux GT 100P a été mise en évidence par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X. L'hypothèse selon laquelle la surface basale des plaquettes d'argile (kaolinite, muscovite) est majoritairement parallèle à sa direction d'extrusion a été validée.

IV Propriétés thermiques

De par le procédé de fabrication de la pâte argileuse, l'orientation préférentielle des feuillets d'argile mise en évidence précédemment n'est pas forcément homogène dans toute sa section. Afin d'étudier l'effet de cette anisotropie sur les propriétés à l'échelle du matériau, il est nécessaire de prélever des échantillons dans la zone où l'anisotropie est la plus marquée. Pour la détecter, il est indispensable d'utiliser une méthode expérimentale sensible à l'orientation des particules et adaptée à des dimensions d'échantillons plus faibles (1 cm de diamètre) que celles des coupes parallèles et perpendiculaires brutes ($18 \times 18 \times 1$ cm³). C'est la méthode de mesure de conductivité thermique par flash-laser qui a alors été utilisée.

IV.1 Mesure de diffusivité thermique avec la technique flash-laser

La méthode flash-laser proposée par W.J. Parker et al. [67] permet de déterminer la diffusivité thermique α d'un matériau. En considérant l'échantillon comme un milieu homogène, la conductivité thermique effective est alors calculée à partir de la relation :

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (2.1)$$

où ρ_{app} est la masse volumique apparente (masse par unité de volume) et c_p la chaleur spécifique du matériau. Il est à noter que ces grandeurs dépendent de la température.

Dispositif expérimental et méthode d'analyse d'un thermogramme

Le principe consiste à envoyer une brève impulsion de faisceau laser sur la face avant d'un échantillon cylindrique de faible épaisseur. Les variations de la température de la face arrière sont enregistrées en fonction du temps (thermogramme). L'analyse théorique de ce thermogramme permet d'en déduire la valeur expérimentale de la diffusivité thermique. En plus d'être considéré comme homogène, le matériau étudié est supposé isotrope et opaque, avec des caractéristiques thermophysiques constantes avec la température dans les conditions de l'expérience. Les mesures sont ici effectuées à température ambiante.

Le montage expérimental utilisé a été développé au laboratoire GEMH [68]. Les principaux éléments le constituant sont un laser de type verre dopé au néodyme, un porte échantillon et un détecteur infra-rouge refroidi à l'azote liquide (Fig. 2.12).

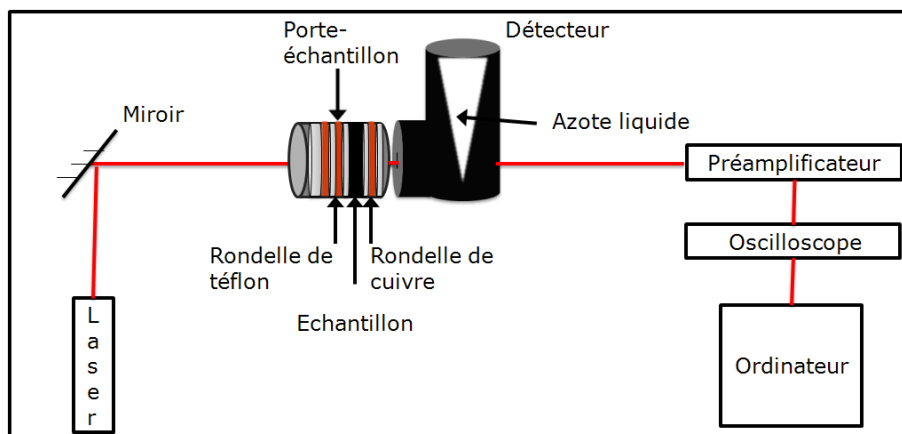
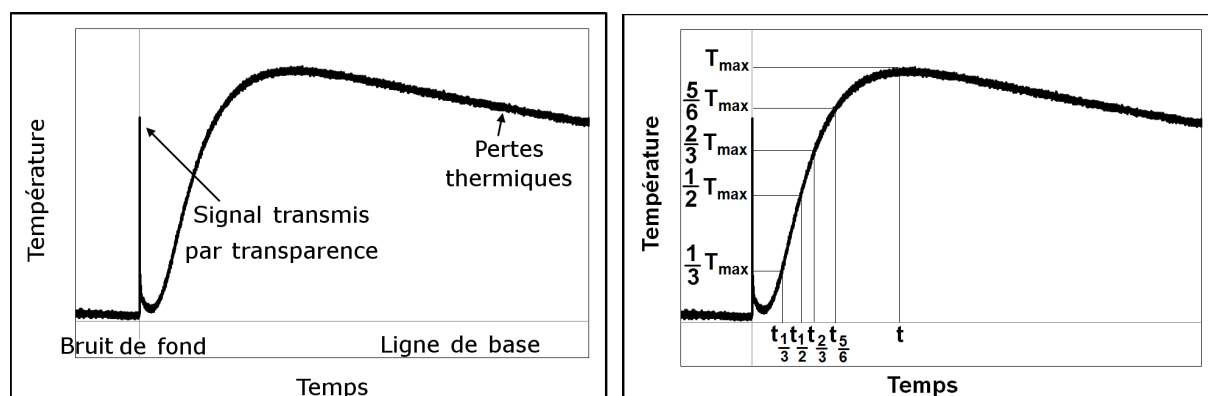


FIGURE 2.12 – Schématisation du dispositif expérimental de mesure de conductivité thermique par méthode flash-laser

Un thermogramme typique est représenté sur la figure 2.13. La résolution de l'équation de la chaleur donne la variation de température de la face arrière du matériau en fonction du temps. Avec l'expression 2.2 où e est l'épaisseur de l'échantillon, Parker a proposé de déterminer la diffusivité thermique à partir du temps nécessaire $t_{\frac{1}{2}}$ pour que la température atteigne la moitié de la température maximale.

$$\alpha = 0,139 \frac{e^2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (2.2)$$



(a) Description générale d'un thermogramme

(b) Temps caractéristiques du thermogramme

FIGURE 2.13 – Allure générale de thermogrammes obtenus par technique flash-laser

Cette approche fait abstraction des pertes de chaleur, essentiellement par convection. Degiovanni en a développé une plus complète qui prend en compte ces pertes sur toutes les faces d'un échantillon cylindrique [69]. Dans la résolution de l'équation de la chaleur présentée en Annexe B, les conditions aux limites ne sont plus adiabatiques. Elles font intervenir des coefficients d'échange de chaleur qui peuvent être différents sur les surfaces

supérieures, inférieures et latérales. La diffusivité est déterminée selon l'équation 2.3, qui fait appel à des points particuliers du thermogramme, notamment les temps $t_{1/3}$, $t_{1/2}$, $t_{2/3}$ et $t_{5/6}$, nécessaires pour que la température de la face arrière atteigne les fractions correspondantes de sa température maximale (Fig. 2.13b). Cette relation est préférée aux deux autres relations (Cf. Annexe B) qui font intervenir des zones du signal plus bruitées.

$$\alpha_{\frac{1}{2}} = \frac{e^2}{t_{\frac{5}{6}}} \left[0,968 - 1,6382 \frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{5}{6}}} + 0,6148 \left(\frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{5}{6}}} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

Préparation des échantillons

Lors de la préparation des échantillons, deux aspects importants doivent être pris en compte : le choix de l'épaisseur et une éventuelle opacification des surfaces.

L'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à une valeur critique e_c au-delà de laquelle la diffusivité mesurée n'est pas perturbée [70] :

$$e_c = \sqrt{230 \cdot \tau \cdot \alpha} \quad (2.4)$$

où τ est ici le temps d'impulsion du laser.

Par ailleurs, l'épaisseur de l'échantillon ne doit pas être trop importante, sous peine que le signal soit difficilement analysable car le rapport $\frac{Signal}{bruit}$ est diminué par l'effet de masse. Plus l'échantillon est mince, plus le signal reçu par le détecteur est intense (et le temps de réponse de la face arrière bref). Dans cette étude, cette épaisseur est comprise entre 2 et 3 mm. Les faces supérieures et inférieures doivent également être parallèles et le volume analysé, représentatif du matériau. Pour améliorer l'émissivité des surfaces et ainsi augmenter, d'une part, la quantité d'énergie absorbée par la face avant lors de l'impulsion et d'autre part, la radiation émise par la face arrière, il est possible de recouvrir les surfaces de l'échantillon par une fine couche de graphite à l'aide d'un aérosol. La qualité du signal, et par conséquent de la mesure, est alors améliorée sans modifier la valeur de diffusivité thermique obtenue [71] [72] [73]. Dans le cas où l'échantillon est transparent, le dépôt de cette couche permet également de limiter la transmission d'une partie du faisceau à travers l'échantillon, provoquant une perturbation du thermogramme au voisinage de $t = 0$ s (Fig. 2.13b). Sur chaque échantillon, trois mesures de diffusivité thermique sont effectuées.

IV.2 Mesure de la capacité calorifique

La capacité calorifique c_p ($J.K^{-1}.kg^{-1}$) est déterminée avec un calorimètre (C80, Setaram), de type différentiel. Le principe de la mesure repose sur la comparaison des

phénomènes thermiques entre deux cellules : une cellule contenant l'échantillon et une cellule de référence, vide (Fig. 2.14). Ici, la pâte argileuse a été préalablement séchée et introduite sous forme de poudre.

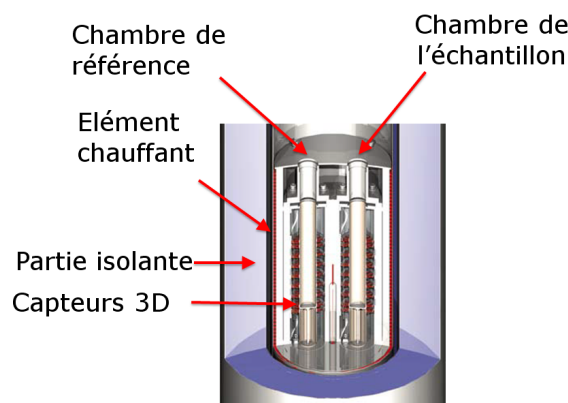


FIGURE 2.14 – Schéma de principe du calorimètre C80

La capacité calorifique est obtenue à partir des amplitudes A_e et A_b des signaux mesurés (mW) correspondant respectivement à l'échantillon et à la référence.

$$c_p = \frac{A_e - A_b}{mv} \quad (2.5)$$

où m est la masse de l'échantillon et v la vitesse de montée en température.

Pour conforter ces mesures, un calcul est effectué à partir de la loi des mélanges (Éq 2.6) sur la base de la composition chimique déterminée en section II.1 (tableau 2.1b). Pour un mélange de n oxydes, la capacité calorifique globale est la somme des capacités calorifiques de chaque constituant i , pondérées par leur fraction massique m_i .

$$c_p = \sum_{i=1}^n c_{p,i} m_i \quad (2.6)$$

IV.3 Mesure de la masse volumique apparente et du taux de porosité

La masse volumique apparente ρ_{app} (g.cm^{-3}) d'un échantillon correspond à sa masse rapportée au volume mesuré géométriquement. Le taux de porosité v_p est alors calculé en utilisant la relation :

$$v_p = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{abs}} \quad (2.7)$$

où ρ_{abs} est la masse volumique absolue de l'échantillon, c'est à dire la masse volumique d'un échantillon équivalent complètement dense. Elle est déterminée avec un pycnomètre

à hélium, à partir d'un échantillon préalablement broyé au mortier, tamisé à $50 \mu\text{m}$ et séché à 70°C . Par cette méthode, la poudre obtenue ne contient pas de porosité résiduelle même si la présence d'une porosité fermée résiduelle de taille inférieure à $50 \mu\text{m}$ ne peut être complètement exclue.

IV.4 Homogénéité de l'orientation des particules d'argile

Échantillonnage

Afin de déterminer les zones du pain d'argile pour lesquelles l'anisotropie est la plus marquée, des mesures de conductivité thermique sont alors réalisées à température ambiante en cinq endroits de chaque coupe (Fig. 2.15) sur des échantillons préalablement séchés à 70°C . Les échantillons n° 1 et n° 2 se situent en périphérie des coupes tandis que les échantillons n° 3, n° 4 et n° 5 sont prélevés à proximité du centre (Fig. 2.15).

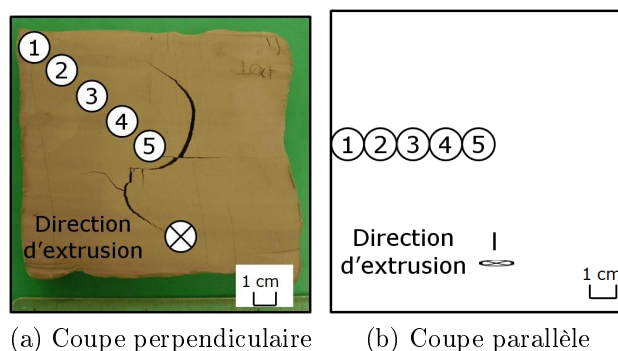


FIGURE 2.15 – Positionnement des échantillons prélevés dans des coupes de la pâte GT 100P perpendiculaires et parallèles à la direction d'extrusion

Résultats

Les échantillons prélevés au sein de la pâte GT 100P ont une masse volumique apparente d'environ $1,74 \text{ g.cm}^{-3} \pm 0,06$ et un taux de porosité compris entre 29 et 35 % (Tableau 2.4). La valeur non négligeable de l'écart-type observé pour ces valeurs souligne l'inhomogénéité de la pâte à l'échelle macroscopique.

TABLEAU 2.4 – Masse volumique apparente et taux de porosité d'échantillons de pâte GT 100P séchés à 70 °C en fonction de leur position de prélèvement dans le pain d'argile

Position de l'échantillon	Coupe parallèle		Coupe perpendiculaire	
	ρ_{app} (g.cm ⁻³)	v_p (%)	ρ_{app} (g.cm ⁻³)	v_p (%)
1	1,73	35	1,88	29
2	1,71	36	1,67	37
3	1,73	35	1,72	35
4	1,69	36	1,67	37
5	1,77	33	1,79	33

Afin de s'affranchir de l'effet du taux de porosité sur les valeurs de conductivité thermique effective, la conductivité thermique de la partie solide (λ_s) est déterminée à partir du modèle de Landauer. La figure 2.16 présente les valeurs de conductivité thermique de ces échantillons en fonction de leur position de prélèvement dans les coupes perpendiculaires ($\lambda_{s\perp}$) et parallèles ($\lambda_{s\parallel}$) ainsi que leur rapport $\frac{\lambda_{s\perp}}{\lambda_{s\parallel}}$.

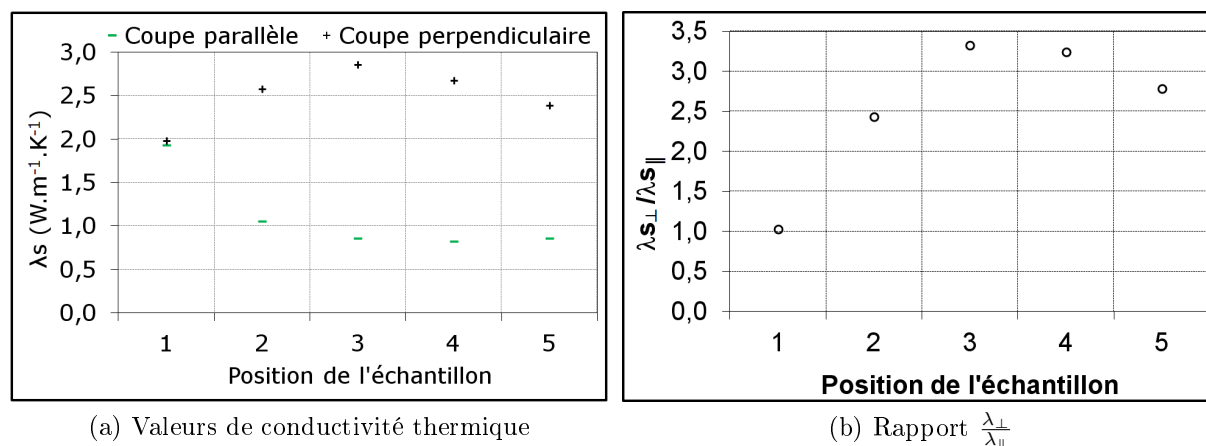


FIGURE 2.16 – Conductivités thermiques de la partie solide d'échantillons prélevés ponctuellement au sein de coupes perpendiculaires et parallèles à la direction d'extrusion du matériau GT 100P

Quelle que soit la position de prélèvement, la conductivité thermique d'un échantillon d'une coupe perpendiculaire est supérieure à celle d'une coupe parallèle. Ce résultat est en accord avec l'orientation des feuillets d'argile : dans le cas d'une coupe perpendiculaire, le flux thermique est parallèle aux surfaces basales des particules (comme le décrit analytiquement le modèle parallèle). Enfin, la valeur de ce rapport atteint une valeur maximale de 3,3 lorsque l'échantillon est prélevé dans des zones où l'orientation des particules au sein du grès est la plus importante et la mieux préservée. De façon

surprenante, l'anisotropie est moins élevée sur les bords (position 1) alors que c'est systématiquement le contact direct des particules d'argile avec la filière qui a pour effet de les orienter dans la direction d'extrusion. Ce résultat s'explique par le fait que le bloc initial en sortie d'extrudeuse a subi de multiples manipulations en partant de son conditionnement jusqu'à son utilisation finale en passant par le transport et le stockage, ce qui a eu pour effet d'éliminer l'alignement des particules juste après l'extrusion. Bien que conduisant à une anisotropie significative, les échantillons prélevés au centre (position 5) sont susceptibles d'être fortement hétérogènes et de comporter des défauts : en effet, le mouvement de rotation de l'hélice de l'extrudeuse montée sur la vis sans fin induisant des gradients de contraintes importants dans la pâte plastique a été révélé au cours du séchage au travers de macro-fissures nettement visibles (Fig. 2.15b) [74]. Par la suite, tous les échantillons analysés seront prélevés en position 3 en s'assurant qu'ils soient parfaitement exempts de tout endommagement.

IV.5 Effet d'un traitement thermique

Les transformations minéralogiques se produisant sous l'effet de l'augmentation de la température impliquent une modification de la structure des argiles (Chapitre 1) et par voie de conséquence, des propriétés thermiques de la pâte GT 100P. Afin de pouvoir quantifier ces variations, la conductivité thermique de trois échantillons prélevés en position n°3 dans des coupes perpendiculaires et parallèles à la direction d'extrusion a été mesurée à température ambiante par la technique flash-laser après des traitements thermiques à 450, 700, 1050 et 1300 °C.

Masses volumiques et taux de porosité

Quel que soit le traitement thermique employé, la masse volumique de la partie solide dense ρ_{abs} varie peu ($\simeq 2,6 \text{ g.cm}^{-3}$). La masse volumique apparente, n'est pas affectée par un traitement thermique à 450 °C ($\rho_{app} \simeq 1,7 \text{ g.cm}^{-3}$) mais diminue après la déshydroxylation de la kaolinite plus avancée à 700 °C qui conduit à une légère augmentation du taux de porosité ($\rho_{app} \simeq 1,6 \text{ g.cm}^{-3}$). Après traitement à 1050 °C, la faible augmentation de ρ_{app} conjuguée à un taux de porosité v_p constant s'associe à l'apparition de la mullite ($\rho_{abs\ mullite} = 3,22 \text{ g.cm}^{-3}$). Lorsque le matériau est traité à 1300 °C, sa densification entraîne une diminution du taux de porosité (jusqu'à $v_p = 15 \%$).

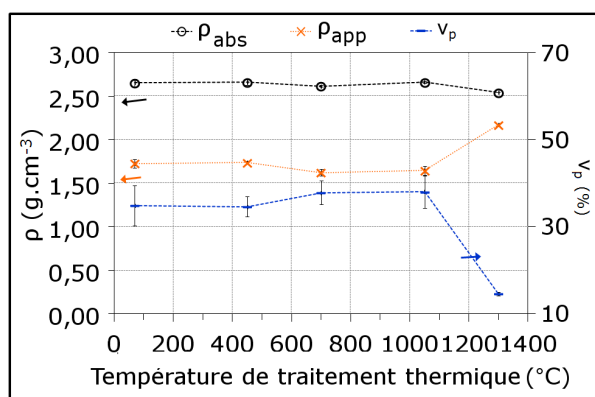


FIGURE 2.17 – Masses volumiques apparente ρ_{app} et absolue ρ_{abs} , taux de porosité v_p de la pâte argileuse GT 100P en fonction de la température de traitement thermique (moyennes réalisées à partir de trois échantillons)

Conductivité thermique effective λ

Quelle que soit la coupe dont provient l'échantillon, parallèle ou perpendiculaire à la direction d'extrusion, la conductivité thermique diminue avec la température de traitement thermique sur l'intervalle $70 < T < 700$ °C puis augmente (Fig. 2.18a). Le rapport $\frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_{\parallel}}$ diminue également avec la température de traitement thermique pour tendre vers 1 lorsque les échantillons sont frittés à 1300 °C (Fig. 2.18b).

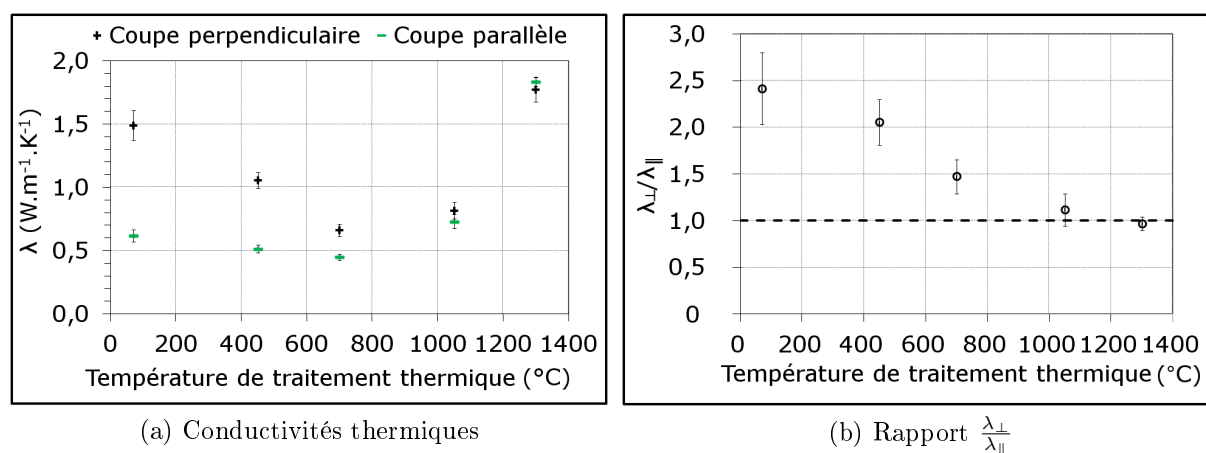


FIGURE 2.18 – Impact de la température de traitement thermique sur la conductivité thermique de coupes perpendiculaires et parallèles à l'axe d'extrusion de la pâte argileuse GT 100P (moyennes réalisées à partir de trois échantillons)

Élimination des contributions intrinsèques de la porosité et du quartz

Afin d'appréhender les variations uniquement attribuées à la partie solide des échantillons, les valeurs de conductivité thermique de la phase dense λ_s sont dans un premier temps calculées à l'aide du modèle de Landauer. Dans un second temps, en

considérant la partie solide comme un système à deux phases où la première, le quartz, serait inclus dans la seconde composée des phyllosilicates, la conductivité thermique intrinsèque imputable uniquement à la partie phyllosilicatée λ_{ph} a été déterminée (Fig 2.19) avec la borne supérieure du modèle d'Hashin-Shtrikman. Pour cela, la valeur attribuée à la conductivité thermique du quartz est égale à $7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Elle résulte d'une moyenne effectuée à partir de résultats analytiques et expérimentaux rapportés par différents auteurs [75],[76] et de résultats obtenus au sein du GEMH. L'incertitude sur λ_{ph} tient compte de celle sur λ et sur v_p .

La présence de 45 \%_m de quartz augmente de façon significative la conductivité thermique effective du produit ($\simeq 40 \text{ \%}$ pour le traitement à $70 \text{ }^\circ\text{C}$). Sa conductivité thermique à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ étant constante quelle que soit la température de traitement thermique, il peut être considéré comme spectateur. L'examen des valeurs de conductivité thermique calculée pour la phase argileuse λ_{ph} permet donc d'apprécier uniquement l'anisotropie des particules de kaolinite et de muscovite **seules**. Le rapport $\frac{\lambda_{\perp ph}}{\lambda_{\parallel ph}}$ atteint la valeur de 3,5 après séchage du matériau à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 2.19b). Ce résultat montre que lorsque le flux de chaleur est parallèle à la surface basale d'un échantillon provenant d'une coupe perpendiculaire, c'est à dire, parallèle à la surface basale des particules argileuses, la conductivité thermique est au moins environ trois fois plus grande que lorsqu'il lui est perpendiculaire.

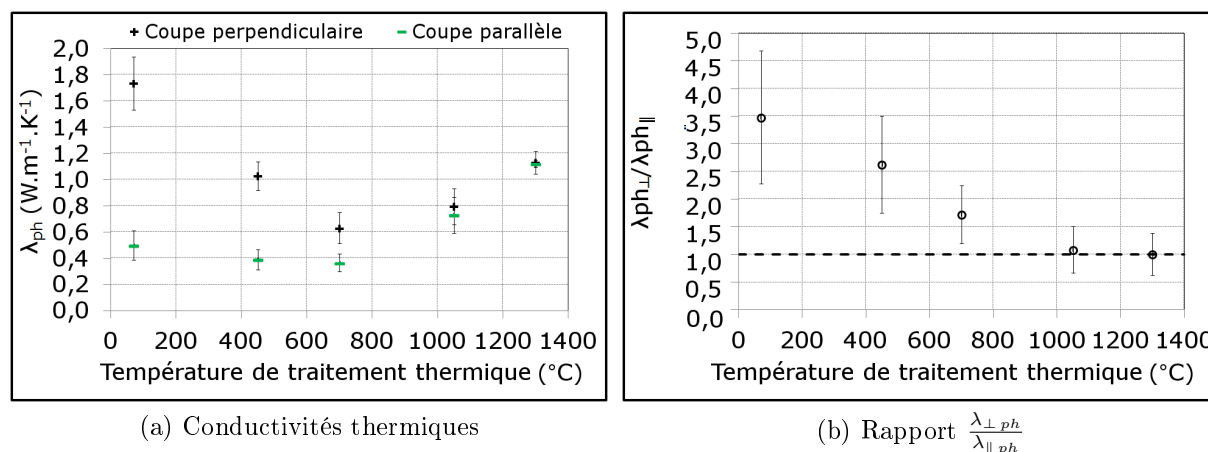


FIGURE 2.19 – Impact de la température de traitement thermique sur la conductivité thermique des parties solides argileuses (sans quartz) de coupes perpendiculaires et parallèles à l'axe d'extrusion du matériau GT 100P, calculée avec le modèle de Maxwell-Eucken à partir de λ_s (moyennes réalisées à partir de trois échantillons).

Enfin, l'évolution de la conductivité thermique λ_{ph} en fonction de la température de traitement thermique est semblable à celle de la conductivité thermique du matériau dans son intégralité et peut être reliée aux transformations minéralogiques des phases solides. Pour chaque coupe, la conductivité thermique diminue avec l'augmentation de

la température de traitement thermique T dans l'intervalle $70 < 700$ °C, c'est à dire avec la déshydroxylation de la kaolinite qui semble déjà enclenchée par le traitement thermique à 450 °C. Il convient de noter que cette diminution est plus marquée pour la coupe perpendiculaire (80 %) que pour la coupe parallèle (60 %). Le rapport $\frac{\lambda_{\perp ph}}{\lambda_{\parallel ph}}$ chute également (51 %). La perte des groupements hydroxyles de la kaolinite implique la formation d'une phase amorphe (métakaolin) de conductivité thermique plus faible. La structure en feuillets de cette argile est rompue. Malgré cela, le matériau conserve tout de même une certaine anisotropie de par la subsistance de la forme bidimensionnelle des particules d'argile et la présence de muscovite. Les valeurs de conductivité thermique de la phase argileuse sont alors égales à 0,8 et 0,7 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ respectivement pour les coupes perpendiculaire et parallèle après traitement à 1050 °C.

Afin de conforter ces résultats, des observations par microscopie électronique à balayage sont réalisées sur les échantillons après chacun des traitements thermiques à 1050 °C et 1300 °C. Les échantillons ont été préalablement attaqués chimiquement avec une solution d'acide fluorhydrique (10 %_{vol}) durant 40 s afin de dissoudre légèrement la phase vitreuse superficielle.

Après un traitement thermique à 1050 °C, la cohésion des particules constituant le grès GT 100P semble faible. De plus, ces particules conservent une structure bidimensionnelle (Figs. 2.20a, 2.20b) et leurs arêtes sont arrondies, témoignant de l'apparition d'une faible quantité de flux visqueux à partir de cette température.

Pour le traitement à 1300 °C (Figs. 2.20c, 2.20b), la quantité de mullite est plus élevée et la structure bidimensionnelle des particules n'existe plus d'où la perte complète des propriétés anisotropes en terme de conductivité thermique ($\frac{\lambda_{\perp ph}}{\lambda_{\parallel ph}} = 1$).

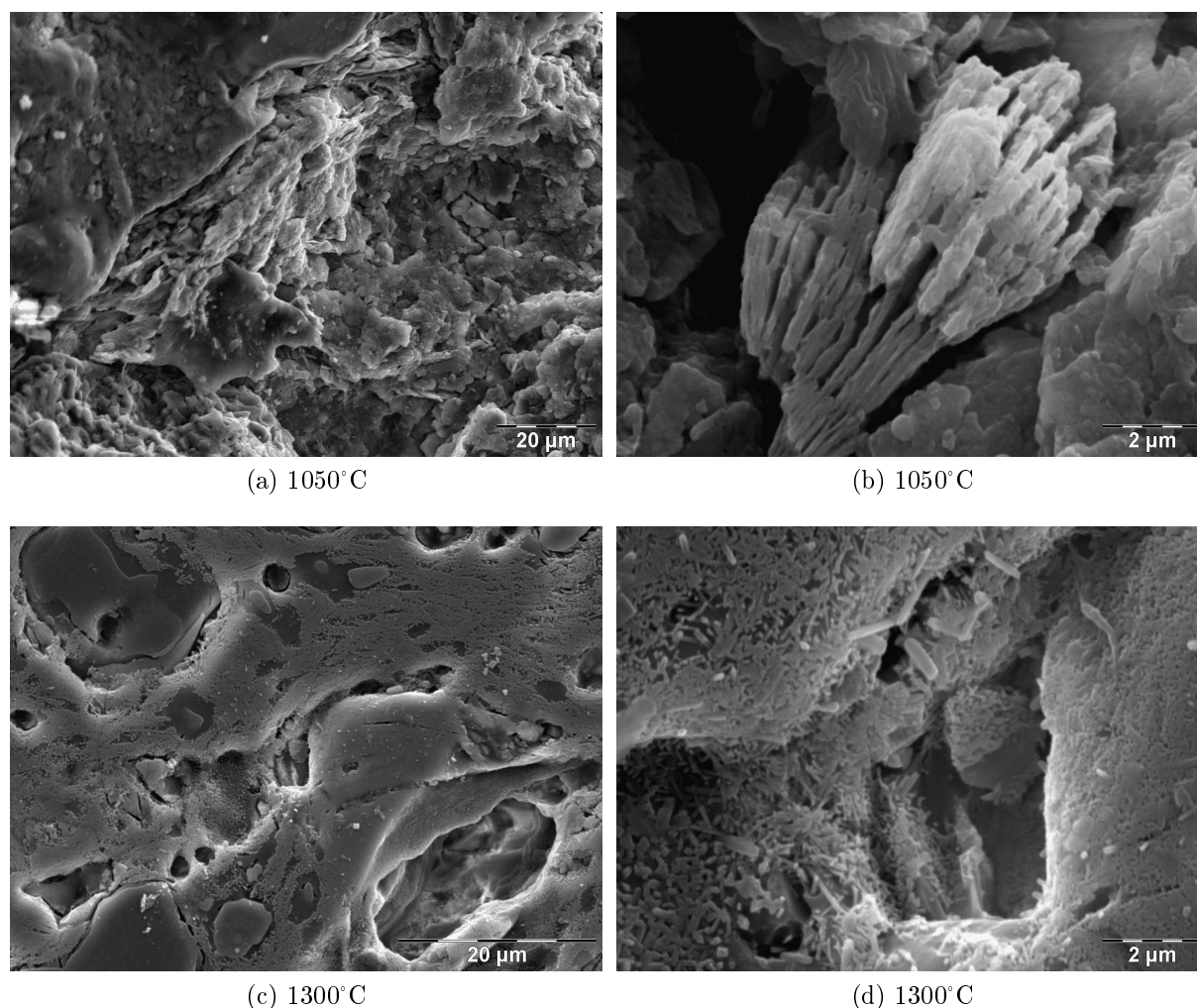


FIGURE 2.20 – Observation du matériau GT 100P après traitement thermique à 1050 et 1300 °C par microscopie électronique à balayage

V Propriétés mécaniques

L'orientation des plaquettes d'argile confère à la pâte argileuse un comportement anisotrope d'un point de vue thermique. La conduction thermique s'établissant à travers la vibration des atomes, il apparaît normal qu'elle soit sensible aux transformations minéralogiques du matériau. Qu'en est-il des propriétés mécaniques? Pour amener des éléments de réponse à cette interrogation, des tests de cisaillement sont d'abord effectués afin de déterminer si le matériau a un comportement anisotrope notable d'un point de vue mécanique. En complément, le module d'Young de chacune de ces coupes est déterminé par échographie ultra-sonore après des traitements thermiques identiques à ceux déjà employés précédemment (70, 450, 700, 1050 et 1300 °C).

V.1 Test de cisaillement avec la boîte de Casagrande

Cet essai est fréquemment employé en génie civil pour étudier les propriétés mécaniques d'un sol. Le matériau à caractériser est placé dans une boîte parallélépipédique coupée en deux par un plan horizontal (**boîte de Casagrande** NF P 94-071-1). Une charge permet d'appliquer une contrainte de compression verticale σ ($\simeq 0,06$ MPa) sur le matériau tandis qu'un déplacement horizontal ΔX (direction X) est imposé à une vitesse constante ($0,06$ mm.min⁻¹) à l'aide d'un moteur sur la moitié inférieure de la boîte. Au cours de l'essai, la contrainte de cisaillement (τ) de l'échantillon entre les deux plans est déterminée à l'aide d'un anneau dynamométrique.

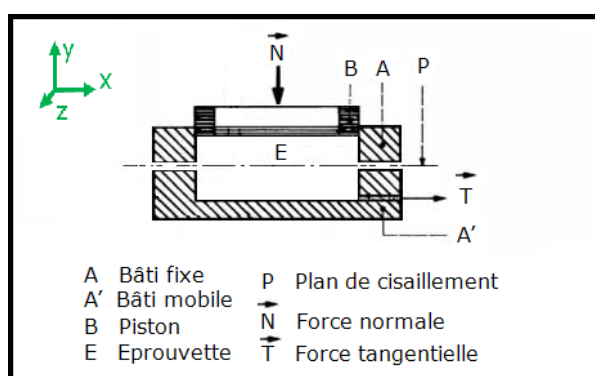


FIGURE 2.21 – Schéma de la boîte de Casagrande [77]

Les contraintes de cisaillement mesurées sur des échantillons humides et secs, selon des coupes perpendiculaires et parallèles sont représentées figures 2.22a et 2.22b, en fonction du déplacement horizontal ΔX .

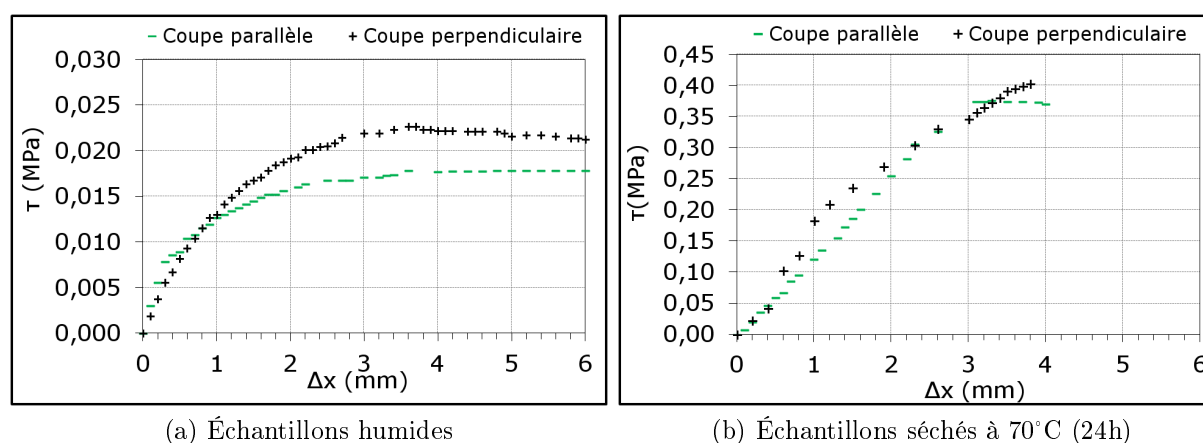


FIGURE 2.22 – Évolution de la contrainte de cisaillement de la pâte GT 100P, humide ou sèche, en fonction du déplacement horizontal

Pour l'ensemble des courbes obtenues, la contrainte de cisaillement augmente avec le déplacement ΔX du plan inférieur jusqu'à atteindre une valeur seuil. Indépendamment

du traitement thermique appliqué ((i) sans traitement, (ii) séché à 70°C durant 24 h), la contrainte seuil d'une coupe perpendiculaire (τ_{\perp}) est systématiquement supérieure à celle d'une coupe parallèle (τ_{\parallel}) ($\frac{\tau_{\perp}}{\tau_{\parallel}}=1,7$ pour les échantillons humides). L'élimination de l'eau libre semble minimiser ce ratio.

Un examen plus précis des échantillons fracturés après essais (Fig. 2.23) montre que le mode de propagation des fissures est différent selon la coupe considérée.

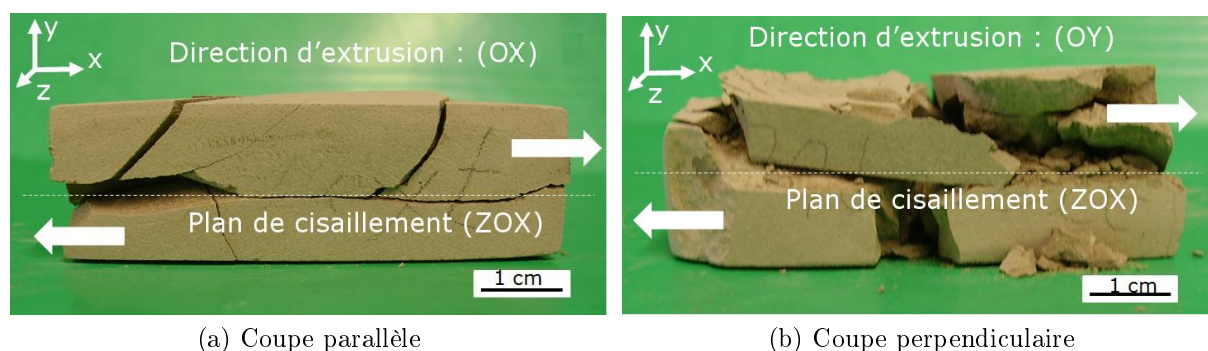


FIGURE 2.23 – Profil des échantillons séchés à 70°C après essai de cisaillement (boîte de Casagrande)

Dans le cas de la coupe parallèle, le plan de propagation des fissures est parallèle au plan de cisaillement (XOZ) comme l'illustre la délamination du matériau (Fig. 2.23a). Par conséquent, il semblerait que le type d'arrangement des plaquettes d'argile puisse leur permettre de glisser les unes sur les autres. Leur surface basale serait ainsi parallèle à la direction de cisaillement. En revanche, pour l'autre coupe, une direction de fissuration perpendiculaire au plan de cisaillement apparaît, justifiant l'opposition plus importante de l'échantillon (τ_{\perp} plus élevé) à l'effort imposé ce qui met en exergue une orientation plus aléatoire des particules. Il convient ici de noter que cet équipement n'a pas permis de caractériser des échantillons traités à plus haute température du fait de leur résistance au cisaillement trop élevée.

Afin de vérifier si cette anisotropie de propriété mécanique est conservée à plus haute température, des mesures du module d'Young par échographie ultra-sonore ont été effectuées.

V.2 Propriétés d'élasticité

V.2.1 Échographie ultra-sonore en mode barre longue

L'échographie ultra-sonore en mode barre longue est une méthode de caractérisation non destructive qui permet d'évaluer *in situ* l'évolution du module d'Young d'un matériau céramique au cours d'un frittage [78]. Cette technique consiste à générer une onde ultra-sonore par l'intermédiaire d'un transducteur puis à mesurer sa vitesse de propagation dans

l'échantillon. Par rapport à la conductivité thermique, cette onde acoustique présente une fréquence bien inférieure à celles des vibrations responsables de la propagation de la chaleur.

Si les conditions mode "barre longue" sont respectées (les dimensions latérales d du milieu de propagation doivent être faibles devant la longueur d'onde ultra-sonore λ_{US} utilisée, de telle sorte que $\frac{d}{\lambda_{US}} \leq 0,2$), le module d'Young E peut être calculé de la façon suivante :

$$E_{(T)} = \rho_{app}(T) \cdot v_{(T)}^2 = \rho_{app}(T) \cdot \left(\frac{2L(T)}{\tau(T)} \right)^2 \quad (2.8)$$

où la masse volumique apparente ρ_{app} , la longueur L de l'échantillon et le temps τ de propagation de l'onde dans l'échantillon (aller-retour) dépendent de la température T .

Le dispositif expérimental utilisé est présenté en figure 2.24. Le transducteur qui génère l'onde est composé d'un barreau magnétostrictif inséré dans un solénoïde résonnant à la fréquence de fonctionnement. Sous l'effet d'une impulsion électrique, un champ magnétique se crée dans le solénoïde entraînant une déformation du barreau et par conséquent, une vibration ultra-sonore. Un guide d'onde en alumine assure la propagation de l'onde jusqu'à l'échantillon placé dans un four tubulaire. A chaque interface rencontrée par l'onde, l'impédance acoustique change et conduit à une réflexion et à une transmission. Une série d'échos i d'amplitude A_i est enregistrée à intervalles de temps réguliers. Un traitement numérique basé sur les transformées de Fourier permet de déterminer le temps τ qui sépare l'interface guide/échantillon du premier écho de fond. Pour acquérir et traiter les signaux, le logiciel Usanalysis développé au laboratoire a été utilisé.

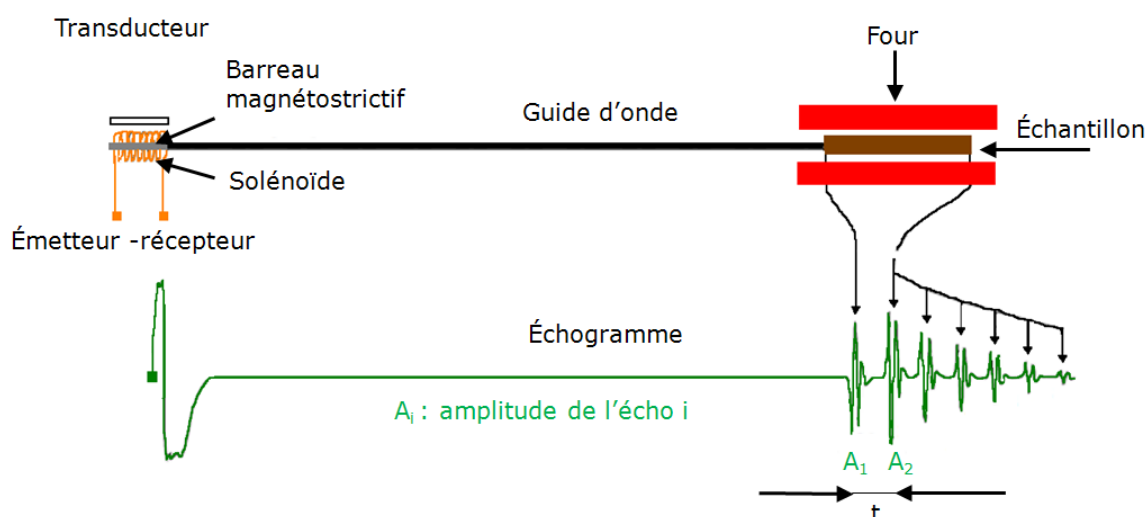


FIGURE 2.24 – Schéma de la ligne ultra-sonore utilisée pour l'analyse in situ en mode barre-longue

V.2.2 Démarche expérimentale

Les phénomènes physico-chimiques intervenant au cours de la densification d'une argile ont déjà été étudiés par échographie ultra-sonore [79]. La technique permet ici : (i) de mesurer le module d'Young à température ambiante après différents traitements thermiques (70, 450, 700, 1050 et 1300 °C) afin de comparer les variations avec celles observées pour la conductivité thermique, (ii) de mesurer in situ la variation de E au cours d'un cycle thermique complet, en relation avec les transformations minéralogiques déjà observées en ATD et dilatométrie. Ainsi, les mesures de module d'Young à température ambiante peuvent être réalisées sur le même échantillon après différents cycles thermiques. Des imprécisions sur l'évolution de la masse volumique et du retrait seront ainsi minimisées.

La schématisation des coupes considérées par rapport à la propagation de l'onde ultra-sonore est indiquée en figure 2.25.

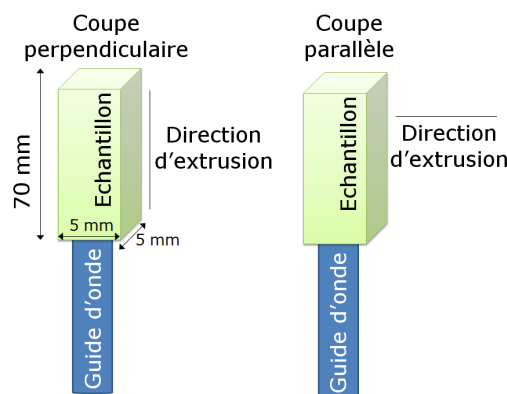


FIGURE 2.25 – Représentation schématique du positionnement des échantillons sur le guide d'onde

La configuration adoptée pour ces essais utilise une fréquence de propagation des ondes faible (60 KHz) afin de minimiser la forte atténuation des ondes acoustiques due à la présence de multiples interfaces et hétérogénéités au sein des matériaux. Afin d'obtenir des échos bien distincts, des échantillons de $5 \times 5 \times 70 \text{ mm}^3$ ont été réalisés.

Les variations de masse volumique et de longueur de l'échantillon au cours du traitement thermique sont prises en compte pour déterminer le module d'Young, suivant l'équation 2.8.

V.3 Résultats

V.3.1 Évolution du module d'Young en fonction de la température

A titre indicatif, la figure 2.26 présente l'évolution du module d'Young en fonction de la température, au cours de cycles thermiques successifs à 450 et 700 °C sans correction de

la masse volumique et de la dilatation. Elles sont ici présentées puisque leurs évolutions sont similaires aux courbes corrigées par des approximations affines de la masse volumique apparente et du retrait de l'échantillon sur des intervalles de température restreints.

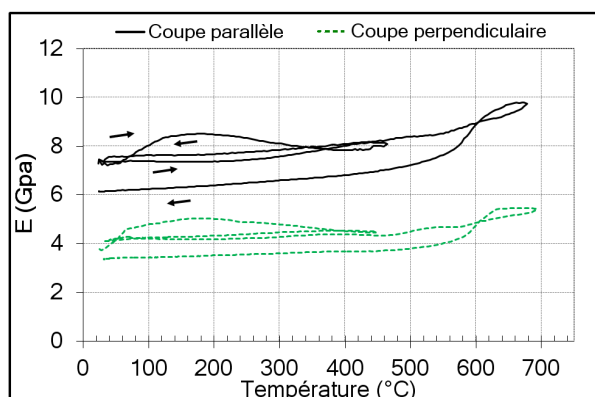


FIGURE 2.26 – Évolution du module d'Young en température des coupes perpendiculaires et parallèles à la direction d'extrusion (entre 20 et 700 °C)

De manière qualitative, quelle que soit la coupe considérée, le module d'Young évolue peu lors d'un traitement thermique à 450 °C. Entre 500 et 600 °C, un épaulement est nettement visible. Il peut être relié à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz. Pour des températures plus élevées, le module d'Young augmente avec la température.

V.3.2 Anisotropie du module d'Young à 25 °C en fonction de la température de traitement thermique. Comparaison avec les propriétés thermiques

Les valeurs du module d'Young à température ambiante ont été présentées sur la figure 2.27a en fonction de la température de traitement thermique pour les coupes parallèles et perpendiculaires.

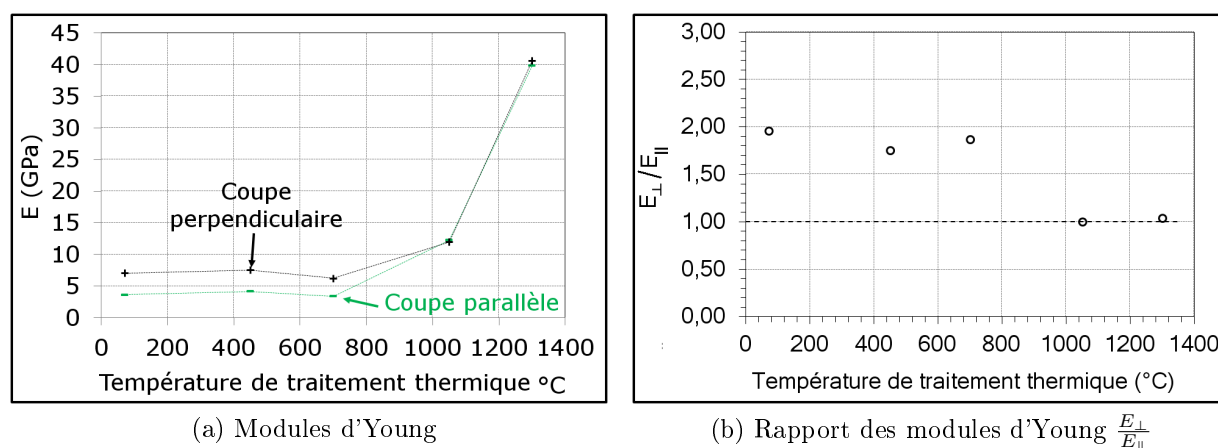


FIGURE 2.27 – Module d'Young et rapport $\frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}}$ à température ambiante en fonction de la température de traitement thermique et de l'orientation de l'échantillon par rapport à l'axe d'extrusion

Pour chaque coupe (perpendiculaire ou parallèle), le module d'Young du matériau, mesuré à température ambiante varie peu lorsque le matériau est traité à 450 °C (Fig. 2.27a). Il diminue faiblement ($\simeq 8\%$ pour la coupe parallèle et 12 % pour la coupe perpendiculaire) après un traitement à 700 °C. Cette évolution peut être corrélée avec la création de porosité ainsi qu'à la formation d'une phase amorphe dues à la déshydroxylation de la kaolinite. Pour des températures de traitement thermique supérieures, le module d'Young augmente significativement. Ce fort accroissement peut être attribué à la densification du matériau et à la formation de mullite, de module d'Young intrinsèquement élevé (220 GPa).

Le module d'Young de l'échantillon correspondant à la coupe perpendiculaire E_{\perp} (Fig. 2.27b) est initialement supérieur à celui relatif à une coupe parallèle E_{\parallel} . Cette hiérarchie peut, tout comme la conductivité thermique, être mise en relation avec l'orientation des particules d'argile sous forme de plaquettes. Dans le cas d'une coupe perpendiculaire, l'onde se propage dans la direction de leurs surfaces basales. Elle rencontre moins d'interfaces que dans le cas d'une coupe parallèle où elle serait principalement orientée selon l'axe \vec{c} de ces particules. Par conséquent, sa vitesse de propagation V_{\perp} est plus rapide ($\frac{V_{\perp}}{V_{\parallel}} = 1,42$).

Le rapport $\frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}}$ varie peu pour des températures de traitement thermique allant jusqu'à 700 °C (diminution de 5 %). L'anisotropie de la pâte GT 100P en termes de conductivité thermique était plus sensible au phénomène de déshydroxylation ($\frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_{\parallel}}$ diminue de 39 %). Cette différence peut s'expliquer par le fait que la longueur de l'onde ultra-sonore est de l'ordre du millimètre alors que la modification de la structure des plaquettes d'argile lors de la déshydroxylation se fait à une échelle plus faible. La conductivité thermique, contrôlée par le libre parcours moyen des vibrations des atomes percevrait donc davantage les effets de ce phénomène que les valeurs de module d'Young mesurées par échographie ultra-sonore.

Enfin, le rapport $\frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}}$ (1,98 pour des échantillons séchés) décroît fortement lorsque la température de traitement thermique est égale ou supérieure à 1050 °C (0,98). L'anisotropie du matériau en terme de tenue mécanique tend à disparaître lorsque le matériau est traité à 1050 °C.

L'orientation des plaquettes d'argile parallèlement à la direction d'extrusion au sein de la pâte argileuse GT 100P composée principalement de quartz, de kaolinite et de muscovite a été mise en évidence par diffraction des rayons X. Cette orientation confère au matériau un comportement anisotrope significatif d'un point de vue thermique ($\frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_{\parallel}} = 2,9$) et mécanique ($\frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}} = 1,98$) qui perdure même après la déshydroxylation du matériau mais

Chapitre 2 : caractérisation de la structure, des propriétés thermiques et mécaniques
d'un mélange complexe anisotrope extrudé à base d'argiles et techniques expérimentales

qui tend à disparaître avec l'étape de recristallisation. La conductivité thermique est plus sensible aux transformations qui ont lieu entre 25 et 700 °C que le module d'Young mesuré par échographie ultra-sonore.

CHAPITRE 3

Effet du procédé de mise en forme sur l'anisotropie d'un mélange kaolinite/muscovite

*L*a pâte argileuse commerciale GT 100P a été étudiée dans le chapitre précédent puisque les particules de kaolinite et de muscovite qu'elle contient ont une orientation particulière de par la mise en forme par extrusion. L'effet de cette orientation sur l'anisotropie des propriétés thermiques et mécaniques a été mis en évidence. Ce matériau possède néanmoins une quantité importante de quartz qui lui confère une conductivité thermique trop élevée pour être utilisé directement comme matière première d'un isolant thermique. Une argile commerciale (kaolin BIO) contenant plus de 95 % de phyllosilicates (kaolinite et muscovite) semble quant à elle plus appropriée.

Avant d'étudier l'effet de l'introduction d'un taux de porosité important sur les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau à base de kaolin BIO, il est souhaitable de caractériser et de comprendre le comportement et les propriétés du squelette solide et en particulier, son anisotropie à différents niveaux d'échelle. Dans un premier temps, des échantillons de kaolin sont mis en forme par pressage uniaxial ou isostatique afin de contrôler l'orientation des particules dans deux directions de l'espace. L'influence de la pression appliquée sur les propriétés thermiques du squelette solide est examinée. Ensuite, pour analyser le rôle de la muscovite, une comparaison avec une matière première plus riche en kaolinite (le kaolin KGa-1b contenant 97 % de kaolinite) est effectuée. Enfin, après avoir identifié les principales transformations minéralogiques de ces kaolins, l'évolution de l'anisotropie de conductivité en fonction de la température de traitement thermique est étudiée.

I Présentation des matières premières

I.1 Kaolin BIO

I.1.1 Origine

Le kaolin BIO est un matériau argileux provenant de la région d'Échassière (Allier). Commercialisé par la société *Les kaolins de Beauvoir* (groupe Imérys), il est principalement destiné aux industries céramiques puisqu'il rentre dans la composition de nombreux produits comme la vaisselle, le carrelage ou le sanitaire. Bien que cette matière première ait été étudiée dans des travaux antérieurs [80] [50], il est nécessaire de la caractériser en détails puisqu'elle va être utilisée pour l'élaboration de mousses présentées dans les chapitres suivants.

De couleur rosée, ce kaolin se présente sous forme pulvérulente contenant quelques agglomérats de taille parfois supérieure à 10 μm . Afin de garantir un taux d'humidité constant et maîtrisé avant chaque utilisation, il est homogénéisé par tamisage à 100 μm puis séché à 110 °C.

I.1.2 Composition chimique et minéralogique

La composition chimique du kaolin BIO, déterminée par ICP, est indiquée dans le tableau 3.1. Le pourcentage massique en oxydes correspondant est très proche de celui indiqué par le fournisseur (Tableau 3.2), ce qui montre que la variabilité des lots est faible.

TABLEAU 3.1 – Proportions massiques des éléments chimiques présents dans le kaolin BIO obtenues par ICP

Élément	ICP (%m)
Al	44,4
Ca	0,96
Fe	3,35
K	0,02
Mg	0,02
Na	0,01
Si	51,1
Ti	0,08
Total	100

TABLEAU 3.2 – Composition chimique en oxydes du kaolin BIO, expérimentale et indiquée par le fournisseur (% massique)

Oxyde	ICP(%m)	Fournisseur(%m)
Al ₂ O ₃	36,7	35,9
CaO	0,11	0,10
Fe ₂ O ₃	1,16	1,21
K ₂ O	2,17	2,50
MgO	0,21	0,39
Na ₂ O	0,11	0,00
SiO ₂	47,1	48,6
TiO ₂	0,07	0,10
Divers	0,67	-
Pertes au feu	11,8	11,2
Total	100	100

Trois phases principales ont été identifiées par diffraction des rayons X (Fig.3.7) : la kaolinite, une phase micacée et du quartz. Bien que délicate à déterminer dans la plupart

des matières premières argileuses comme l'ont démontré les multiples caractérisations développées dans le chapitre 2, c'est la muscovite qui a été identifiée comme étant la phase majoritaire au détriment de l'illite [80].

Quelques traces de phases minoritaires telles que des feldspaths et de la crandallite seraient également susceptibles d'être présentes. La composition minéralogique du kaolin BIO a été calculée en adoptant une démarche identique à celle employée pour la pâte GT 100P (Tableau.3.3). En tenant compte uniquement des phases principales, cette argile est majoritairement composée de **75% de kaolinite**, **21,5% de muscovite** et de **3,5% de quartz**. Une étude antérieure s'appuyant sur la même démarche a conclu à des proportions respectives de 79%, 17% et 4% [80]. Ces variations suggèrent de légères fluctuations de composition minéralogique imputables à la variabilité du gisement de cette matière première et aux formules structurales des phases utilisées pour le calcul de ces proportions.

TABLEAU 3.3 – *Composition minéralogique du kaolin BIO exprimée en pourcentages massiques*

Phase	Muscovite	Kaolinite	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	Quartz
% _m	21,4	74,7	0,53	0,00	0,03	0,04	3,32

I.1.3 Structure des particules

Afin de connaître la distribution en taille des particules de kaolin BIO, une analyse granulométrique est réalisée à l'aide d'un appareil Mastersize 2000 en voie aqueuse. Les fractions granulométriques (Fig. 3.1) sont comprises entre 0,4 et 160 μm (quelques particules pouvant passer à travers le tamis ou bien s'agglomérer en solution). 10%, 50% et 90% des particules ont respectivement un diamètre inférieur à 2,4, 9,7 et 38,4 μm . Il convient de noter que cette technique assimile chaque particule à une sphère et qu'elle ne tient donc pas compte de leur morphologie.

Cette dernière est par ailleurs nettement visible sur des photographies réalisées par Microscopie Électronique à Balayage (Fig. 3.2). Les particules argileuses apparaissent sous la forme de plaquettes regroupées en amas. La forme hexagonale de certaines d'entre elles est ici propre à la kaolinite.

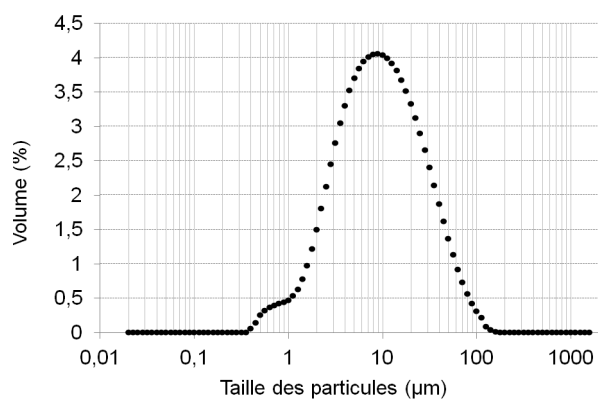


FIGURE 3.1 – Répartition granulométrique des particules de kaolin BIO en milieu aqueux

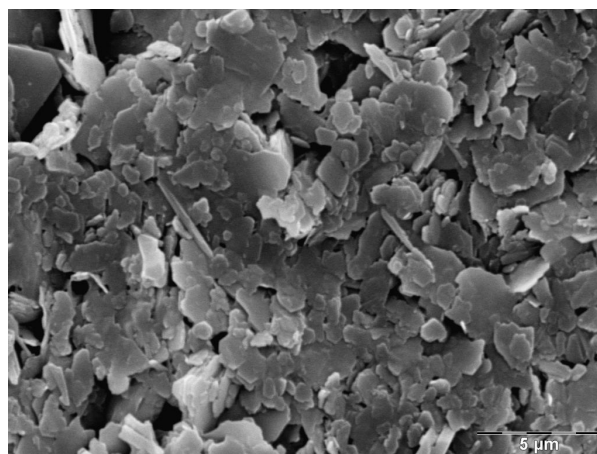


FIGURE 3.2 – Micrographie du kaolin BIO cru

I.2 Kaolin de référence : KGa-1b

La KGa-1b est un kaolin exploité dans l'État de Géorgie aux États-Unis d'Amérique. Sa composition chimique et minéralogique, déterminée par Michot dans des travaux antérieurs, est précisée dans le tableau 3.4b [81]. Il est composé de 96 % de kaolinite, sous forme de plaquettes hexagonales, essentiellement de l'ordre du micron.

TABLEAU 3.4 – Compositions chimique et minéralogique du KGa-1b

(a) Composition chimique		(b) Composition minéralogique	
Oxyde	ICP(%m)	Phase	%m
SiO ₂	45,1	Kaolinite	96
Al ₂ O ₃	39,2	Quartz	< 1
TiO ₂	1,66	Anatase	< 1
Fe ₂ O ₃	0,21	Gibbsite	> 2
K ₂ O	0,02		
MgO	0,06		
CaO	0,03		
Na ₂ O	0,03		
Pb ₂ O ₅	-		
Pertes au feu à 1000 °C	13,78		
Total	100		

II Mise en forme des échantillons par pressage

II.1 Pressage uniaxial

Avant pressage uniaxial (72 MPa), l'ajout au kaolin séché et tamisé d'une proportion massique contrôlée d'eau (4 %_m) est nécessaire pour conférer au mélange des propriétés rhéologiques adaptées. Les échantillons ainsi mis en forme sont des cylindres d'environ 13 mm de diamètre et de hauteur.

II.2 Pressage isostatique

Par rapport au pressage uniaxial, ce procédé de mise en forme présente l'avantage d'imposer à la poudre une pression uniforme dans les trois directions de l'espace. Dans le cas d'un matériau argileux, les orientations préférentielles des plaquettes peuvent alors être évitées. L'obtention d'une telle microstructure est particulièrement importante dans l'objectif d'accéder de façon précise à des informations relatives au matériau constitué de particules réparties aléatoirement. Des échantillons de kaolin BIO ont donc été mis en forme par pressage isostatique (0,2 MPa.s⁻¹, palier de deux minutes à 200 MPa). Des carottes de 3 cm de diamètre et de 20 cm de hauteur sont obtenues à partir d'un mélange kaolin BIO-eau (4 %_m).

II.3 Échantillonnage

À partir des pastilles fabriquées, des coupes de géométries simples dans des directions perpendiculaires (coupes \perp) et parallèles (coupes \parallel) à l'axe des cylindres (axe de pressage pour les échantillons pressés uniaxialement) ont été réalisées (Fig. 3.3). Après découpe, les échantillons taillés sont ensuite séchés à 110 °C pour éliminer l'eau libre ajoutée. Pour assurer la reproductibilité des mesures effectuées, l'étude est menée sur trois échantillons, pour chaque mode de mise en forme donné.

Dans le cas du pressage isostatique, des échantillons de dimensions plus faibles ont été découpés en prenant soin d'éviter les zones présentant des fissures (feuilletage). Ces défauts sont principalement dus à une pression de compaction élevée et un taux d'humidité insuffisant. Un examen de la surface a également montré l'absence de fissures superficielles sur les échantillons prêts à être caractérisés.

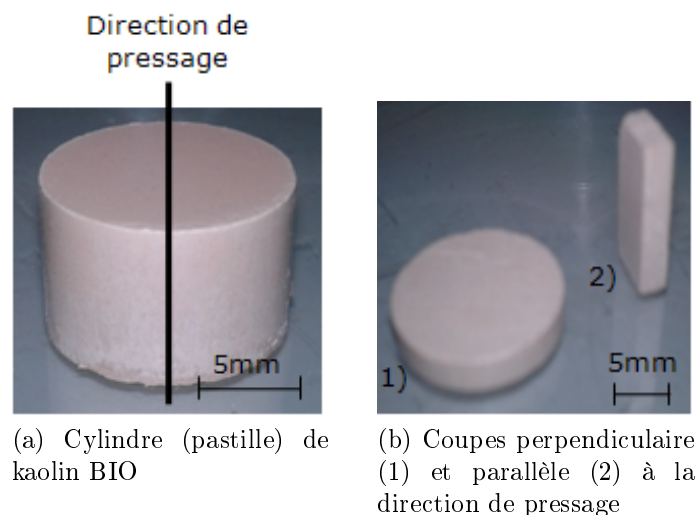


FIGURE 3.3 – Échantillons crus de kaolin BIO obtenus après pressage uniaxial

III Propriétés à température ambiante après séchage à 110 °C

III.1 Résultats

Les dimensions des échantillons étant faibles, la diffusivité thermique α est mesurée par technique flash-laser. Afin de déterminer le facteur d'anisotropie du squelette solide uniquement, c'est à dire sans l'influence des pores, les valeurs de λ_s de la partie solide sont calculées à l'aide du modèle de Landauer (Tableau 3.5). Cette approche est fondée sur l'hypothèse d'un réseau poreux ouvert sans orientation ni forme particulière. Quelle que soit la coupe effectuée, les échantillons réalisés présentent les caractéristiques suivantes à température ambiante :

TABLEAU 3.5 – Caractéristiques des échantillons de kaolin BIO et de KGa 1-b

	Kaolin BIO Pressage uniaxial		Kaolin BIO Pressage isostatique		KGa-1b Pressage uniaxial	
	Coupe \perp	Coupe \parallel	Coupe \perp	Coupe \parallel	Coupe \perp	Coupe \parallel
Taux de porosité (%)	25 ± 1	26 ± 1	26 ± 2	26 ± 2	29 ± 1	33 ± 3
c_p (J.K ⁻¹ . Kg ⁻¹)	946		946		974	
λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,60 \pm 0,01	1,48 \pm 0,04	1,01 \pm 0,07	1,11 \pm 0,02	0,75 \pm 0,03	0,92 \pm 0,08
λ_s (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,92 \pm 0,02	2,40 \pm 0,09	1,62 \pm 0,17	1,79 \pm 0,04	1,28 \pm 0,02	1,75 \pm 0,02
$\frac{\lambda_{\parallel}}{\lambda_{\perp}}$	$2,49 \pm 0,06$		$1,11 \pm 0,10$		$1,22 \pm 0,14$	
$\frac{\lambda_{s,\parallel}}{\lambda_{s,\perp}}$	$2,61 \pm 0,15$		$1,11 \pm 0,10$		$1,37 \pm 0,79$	

III.2 Influence de la présence de muscovite sur l'anisotropie de conductivité thermique

La muscovite présente une valeur de conductivité thermique intrinsèque égale à 4,00 W.m⁻¹.K⁻¹ dans le plan des feuillets et égale à 0,46 W.m⁻¹.K⁻¹ dans le plan perpendiculaire aux feuillets [53]. Afin d'évaluer l'influence de la muscovite sur l'anisotropie macroscopique du matériau argileux, il convient de comparer, avec le kaolin BIO, un kaolin aussi proche que possible d'une composition ne contenant quasiment que de la kaolinite pure. C'est pourquoi des échantillons à base de KGa 1-b composé de 96 %_m de kaolinite ont également été élaborés.

Le kaolin BIO présente à température ambiante un fort degré d'anisotropie ($\frac{\lambda_{s,\parallel}}{\lambda_{s,\perp}} = 2,61$) par rapport au KGa-1b ($\frac{\lambda_{s,\parallel}}{\lambda_{s,\perp}} = 1,37$) ce qui montre bien l'influence de la présence de muscovite dans un matériau argileux. En effet, les coupes parallèle et perpendiculaire à l'axe de pressage des échantillons de KGa 1-b (ne contenant pas de muscovite) présentent des valeurs de conductivités thermiques voisines. La muscovite confère donc une anisotropie significativement importante au matériau malgré sa faible proportion massique (21,4 %_m).

Pour comprendre ce résultat, une estimation de la conductivité thermique de la partie solide des échantillons de kaolin BIO pressés uniaxialement a été effectuée par calcul analytique en utilisant les modèles d'assemblages en parallèle (Fig.3.4a) et en série (Fig.3.4b) correspondant réciproquement à l'orientation des particules dans des coupes parallèles et perpendiculaires à l'axe des pastilles utilisées pour faire les mesures au flash-laser.

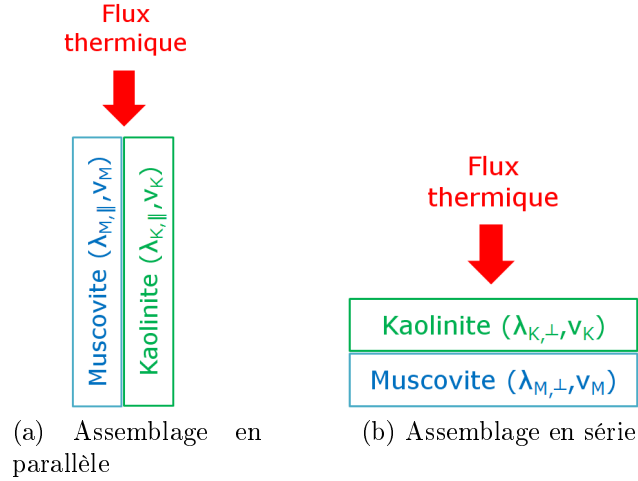


FIGURE 3.4 – Représentation d'un modèle parallèle/série d'un système bicouche kaolinite-muscovite

Dans le cas d'une coupe parallèle (perpendiculaire) à la direction de pressage, la conductivité thermique de la phase solide d'échantillons de Kaolin BIO $\lambda_{s,||,c}$ ($\lambda_{s,\perp,c}$) modélisée comme un système composé de particules de muscovite (M) et de kaolinite (K) s'écrit :

$$\lambda_{s,||,c} = v_K \lambda_{K,||} + v_M \lambda_{M,||} \quad (3.1)$$

$$\lambda_{s,\perp,c} = \frac{1}{\frac{v_K}{\lambda_{K,\perp}} + \frac{v_M}{\lambda_{M,\perp}}} \quad (3.2)$$

où $v_{K,M}$ ($\lambda_{K,M}$) est la fraction volumique (conductivité thermique) de la kaolinite ou de la muscovite dans le kaolin BIO, la présence de quartz n'ayant pas été prise en compte (Tableau 3.6).

 TABLEAU 3.6 – Valeurs utilisées pour l'application des modèles parallèle/série d'un système bi-couche kaolinite-muscovite, avec m_i et v_i , réciproquement les fractions massiques et volumiques des phases et $\lambda_{i,||}$, $\lambda_{i,\perp}$ leur conductivité thermique selon la direction du flux thermique par rapport à la surface basale des feuillets d'argile (parallèle ou perpendiculaire, Fig. 3.4)

	Kaolinite (K)	Muscovite (M)
ρ_{abs} (g.cm ⁻³)	2,6	2,8
m_i (% _m)	77,7	22,3
v_i (% _{vol})	79	21
$\lambda_{i, }$ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1,75	4
$\lambda_{i,\perp}$ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1,28	0,46

En attribuant à la kaolinite les valeurs de conductivité thermique de la phase solide du KGa-1b présentées dans le tableau 3.5, les valeurs de $\lambda_{s,\parallel,c}$ et de $\lambda_{s,\perp,c}$ du kaolin BIO calculées sont respectivement égales à 2,22 et 0,93 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ces estimations sont très proches des valeurs expérimentales $\lambda_{s,\parallel}$ et $\lambda_{s,\perp}$ du kaolin BIO pressé uniaxialement, respectivement égales à 2,40 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et 0,92 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ indiquées dans le tableau 3.5. Cette concordance conforte le choix des valeurs de conductivité thermique attribuées précédemment aux particules de kaolinite, dans le plan de leur surface basale (2,40 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et perpendiculairement (0,92 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ces résultats mettent également en exergue l'impact de la disposition en couches des particules argileuses sur l'anisotropie des échantillons et l'effet important de la muscovite sur la conductivité thermique effective d'un matériau argileux.

III.3 Impact sur l'anisotropie de la pression appliquée au cours du pressage uniaxial

Exceptée la présence de muscovite, le procédé de mise en forme des échantillons joue aussi un rôle important sur les valeurs de conductivité thermique, comme l'a mis en évidence l'étude de Joulin [57] sur les briques réfractaires isolantes. En 1997, Djéran-Maigre et al. ont étudié l'évolution de la conductivité thermique de matériaux à base de kaolinite fabriqués par pressage uniaxial pour des pressions variant entre 1 et 10 MPa [82]. L'augmentation de la conductivité thermique et de l'anisotropie avec la pression appliquée a été observée. Pour examiner plus en détail cet effet, la conductivité thermique de la partie solide des échantillons a été déterminée à température ambiante pour deux valeurs de pression plus élevées (18, 36 et 72 MPa).

La conductivité thermique de la partie solide des échantillons crus déterminée à partir du modèle de Landauer est représentée en fonction de la pression imposée au cours de la mise en forme (Fig. 3.5).

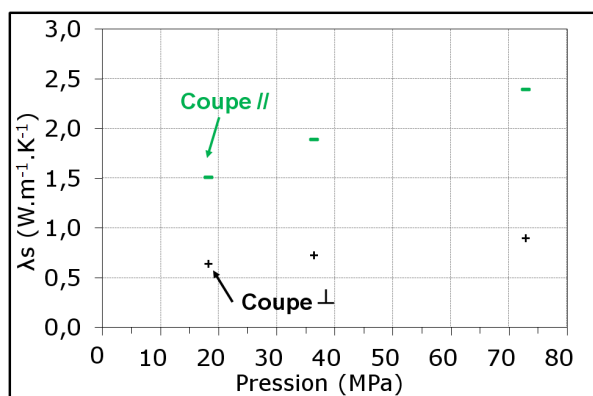


FIGURE 3.5 – Conductivité thermique du squelette solide d'échantillons de kaolin BIO crus pressés uniaxialement en fonction de la pression appliquée

Le pressage uniaxial conduit à un matériau fortement anisotrope même à pression de compaction modérée (18 MPa). La conductivité thermique d'une coupe parallèle à la direction de pressage est jusqu'à 2,7 fois plus élevée que celle d'une coupe perpendiculaire. Ce résultat atteste de l'orientation des particules d'argile, leur surface basale étant perpendiculaire à l'axe de pressage et également au flux de chaleur lors de la mesure de diffusivité thermique.

Par ailleurs, ces résultats montrent que la conductivité thermique de la partie solide augmente avec la pression appliquée P ($1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour 18 MPa et $2,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour 72 MPa). Ce résultat est surprenant pour deux raisons principales.

(i) Si seules les conductivités thermiques effectives étaient comparées, leur augmentation avec la pression aurait été expliquée par la diminution du taux de porosité. Différentes hypothèses peuvent alors être émises. La masse volumique absolue du matériau est effectuée sur des échantillons broyés et tamisés uniquement à $50 \mu\text{m}$. La pression appliquée pourrait entraîner une diminution du taux de porosité à une échelle largement inférieure qui ne serait alors pas prise en compte dans le calcul de la conductivité thermique de la phase solide. Cependant, si cet effet avait un réel impact, des valeurs différentes de masses volumiques absolues aurait été mesurées sur de la poudre provenant du broyage d'échantillons mis en forme sous différentes pressions, ce qui n'est pas le cas (les masses volumiques absolues sont en effet égales, à l'incertitude de mesure du pycnomètre à hélium utilisé près).

(ii) Avec l'augmentation de la pression appliquée, l'orientation des particules est favorisée ($\frac{\lambda_{s,\parallel}}{\lambda_{s,\perp}} = 2,44$ pour $P = 18 \text{ MPa}$, $2,60$ pour $P = 36 \text{ MPa}$ et $2,67$ pour $P = 72 \text{ MPa}$). Dans ce cas, la conductivité thermique de la phase solide des coupes parallèles devrait augmenter et celle des coupes perpendiculaires diminuer. Au contraire, la conductivité thermique de la phase solide augmente avec la pression non seulement dans le cas d'une coupe parallèle, c'est à dire lorsque l'orientation de la surface basale des particules d'argile tend à être parallèle au flux thermique mais aussi dans le cas d'une coupe perpendiculaire.

Pour un matériau cru, il peut sembler difficile de parler de joints de grain et par conséquent, de résistance aux joints de grain mais ce résultat laisse pourtant penser à la notion de défauts. Il est alors imaginable que lorsque la pression appliquée est forte, les défauts d'empilement au sein des particules argileuses sont susceptibles de se résorber, diminuant ainsi la résistance thermique globale de la phase solide de l'échantillon. Au contraire, si les défauts sont nombreux, la résistance thermique de ce dernier peut alors sembler plus grande. La mise en forme aurait donc un impact à une échelle plus petite que celle d'un ensemble de particules argileuses.

Compte-tenu des résultats présentés en figure 3.5, les deux paramètres que sont, d'une part, la pression de compaction et d'autre part, la proportion de muscovite présente dans le matériau argileux, entraînent une anisotropie des propriétés thermiques à

l'échelle macroscopique des échantillons crus. Afin de quantifier les valeurs de conductivité thermique d'échantillons à l'intérieur desquels les plaquettes ont une orientation préférentielle ou plus aléatoire, des mesures ont été réalisées sur des échantillons de kaolin BIO de même composition, mais pressés dans ce cas de manière isostatique.

III.4 Propriétés thermiques d'un échantillon de kaolin BiO isotrope

Dans le cas du pressage isostatique, les valeurs de conductivité thermique des coupes parallèles et perpendiculaires sont proches (Tableau. 3.5). La faible anisotropie relevée ($\frac{\lambda_{s,\parallel}}{\lambda_{s,\perp}}=1,10$) s'explique par la tendance naturelle des particules d'argiles à s'orienter, légèrement amplifiée par le tassement de la poudre de kaolin BIO lors de son insertion dans le moule avant et au cours du pressage. Ces valeurs de conductivité thermique correspondent environ à la valeur moyenne ($1,04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) des conductivités thermiques des échantillons pressés uniaxialement à 72 MPa (cas où l'anisotropie est la plus marquée). De façon plus détaillée, leur moyenne est un peu plus élevée ($1,06 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les deux procédés de fabrication étant différents, il est difficile de comparer réellement l'état de cohésion des particules. La compacité des échantillons pressés isostatiquement est plus forte que celle des échantillons pressés uniaxialement puisque que la pression appliquée est 3 à 10 fois plus élevée. La cohésion des particules y semble alors plus importante ce qui explique une valeur moyenne de conductivité thermique des deux coupes plus grande dans le cas d'échantillons pressés isostatiquement.

L'ensemble des expériences présentées dans cette section a montré l'importance de la technique de mise en forme sur la conductivité thermique d'un matériau cru argileux et notamment sur celle de la phase solide.

IV Influence du traitement thermique sur la conductivité thermique

IV.1 Comportement en température des matières premières

Le kaolin BIO a été choisi comme matière première pour fabriquer des mousses de faible conductivité thermique. Pour éviter la formation d'une quantité excessive de mullite ($\lambda_{Mullite}$ élevée), phase qu'il est néanmoins nécessaire d'avoir pour renforcer mécaniquement la structure de la mousse, le matériau élaboré sera consolidé à 1100 °C, avec une vitesse de montée et de descente en température de 2 °C.min⁻¹ (Cf. Chapitre 5). Les analyses différentielles thermo-gravimétriques de deux kaolins sont donc réalisées

sous air en adoptant le même cycle thermique. Couplées à des études par diffraction des rayons X (Fig. 3.7), elles mettent en évidence l'étape de déshydroxylation de la kaolinite (présence d'un pic endothermique entre 400 et 600 °C) qui conduit à la formation de la métakaolinite, phase amorphe correspondant à l'observation d'un dôme sur le diagramme de DRX. L'épaule détecté pour une température comprise entre 700 et 900 °C sur la courbe du kaolin BIO mais absent sur celle du KGga-1b est dû à la déshydroxylation de la muscovite. La recristallisation d'une partie de la métakaolinite se manifeste par un phénomène exothermique à une température de 975 °C. L'ensemble de ces transformations apparaît à des températures plus basses que celles qui ont lieu dans la pâte argileuse GT 100P étudiée dans le chapitre 2. Cette translation peut être attribuée à l'utilisation d'une vitesse de montée en température plus lente dans le cas présent. La perte de masse de chacun de ces kaolins est d'environ 12 %, correspondant à la formation de molécules d'eau à partir des groupements hydroxyles.

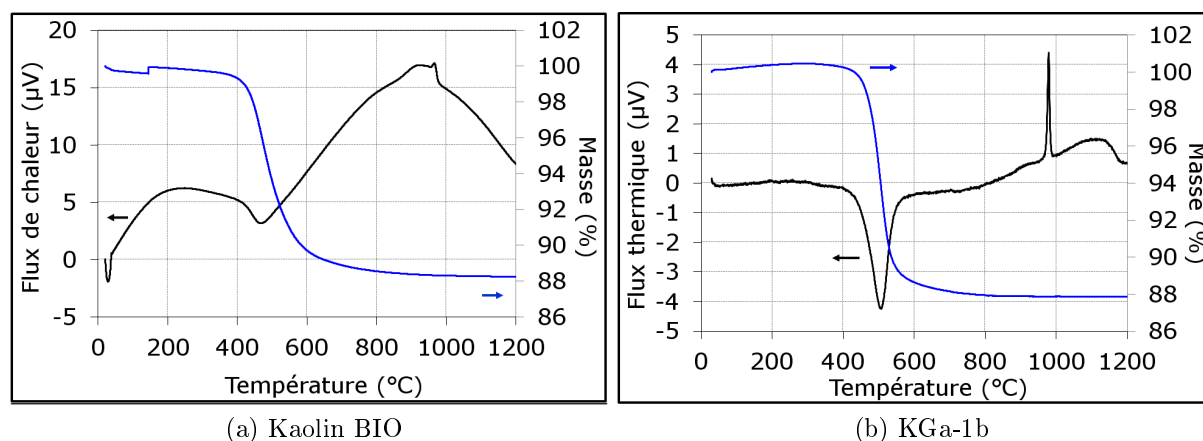


FIGURE 3.6 – ATD et perte de masse du kaolin BIO et du kaolin KGa-1b traités à $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air en fonction de la température de traitement thermique

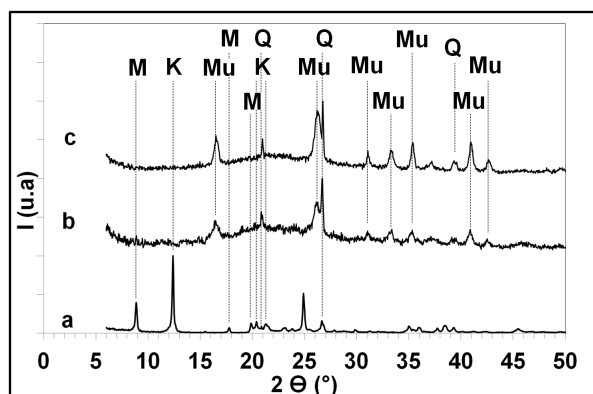


FIGURE 3.7 – Diagramme de diffraction des rayons X du kaolin BIO, a). en cru, b). après traitement thermique à 1050 °C, c). après traitement thermique à 1100 °C

Ainsi, afin de déterminer l'influence de ces transformations minéralogiques sur l'anisotropie, des mesures de conductivité thermique sont réalisées après les traitements thermiques suivants : 350 °C, 700 °C, 1050 °C, 1100 °C.

IV.2 Masse volumique et taux de porosité

Les valeurs de masses volumiques absolues du kaolin BIO et du KGa-1b n'évoluent que très légèrement avec la température de traitement thermique (Fig. 3.8). Dans chaque cas, elles se situent autour de 2,75 g.cm⁻³. Après un traitement à 700 °C, la masse volumique apparente diminue, liée à l'augmentation du taux de porosité engendré par la déshydroxylation de la kaolinite. En passant d'un traitement de 1050 °C à 1100 °C, la densification est plus importante et nettement plus marquée pour le kaolin BIO que pour le KGa-1b. Des travaux antérieurs ont montré que la présence de muscovite ajoutée à la kaolinite favorisait l'apparition de mullite à des températures plus basses (1000 °C) comparé à échantillons composés de KGa-1b uniquement (1150 °C) [51] [49].

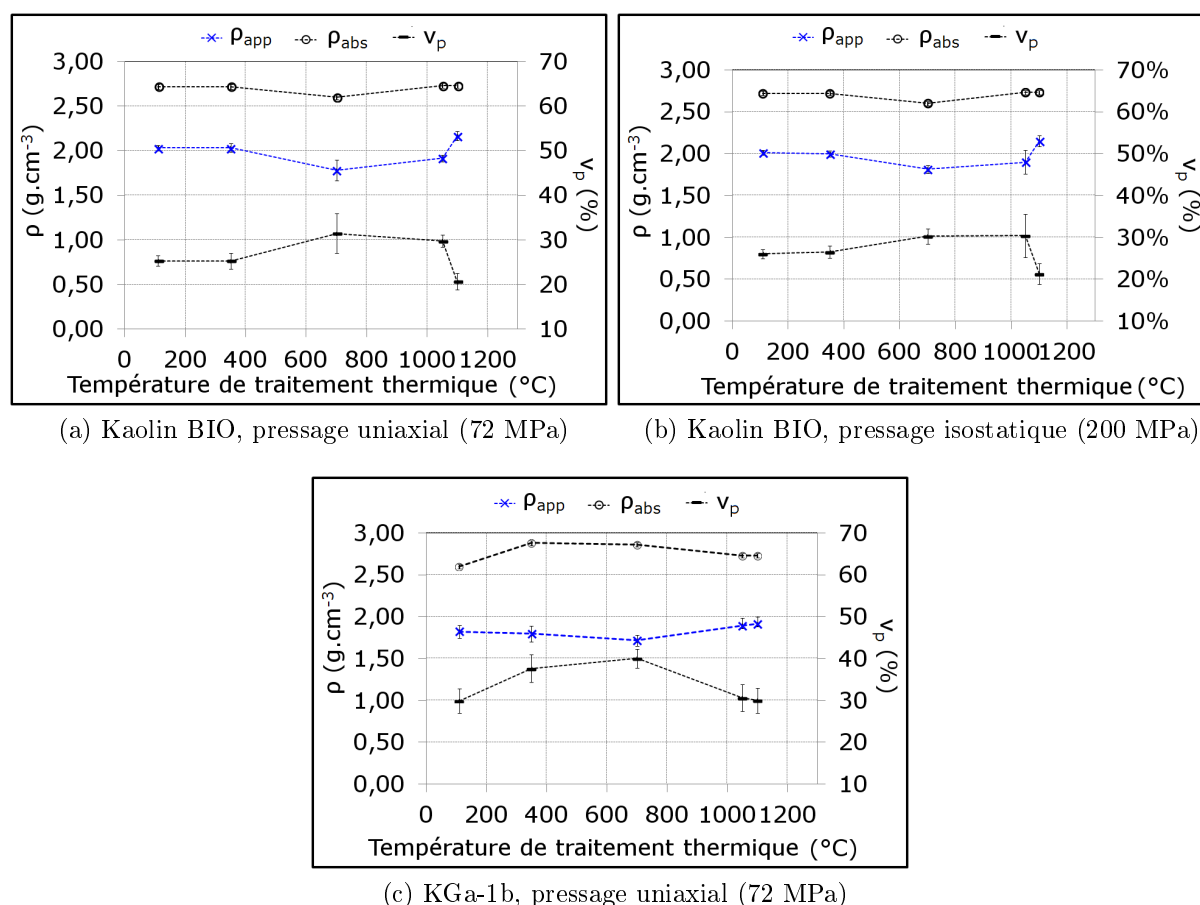


FIGURE 3.8 – Masses volumiques absolue et apparente et taux de porosité des échantillons de kaolins fabriqués par pressage

IV.3 Conductivité thermique

La figure 3.9 montre l'évolution de la conductivité thermique de la phase solide mesurée à température ambiante, après différents traitements thermiques.

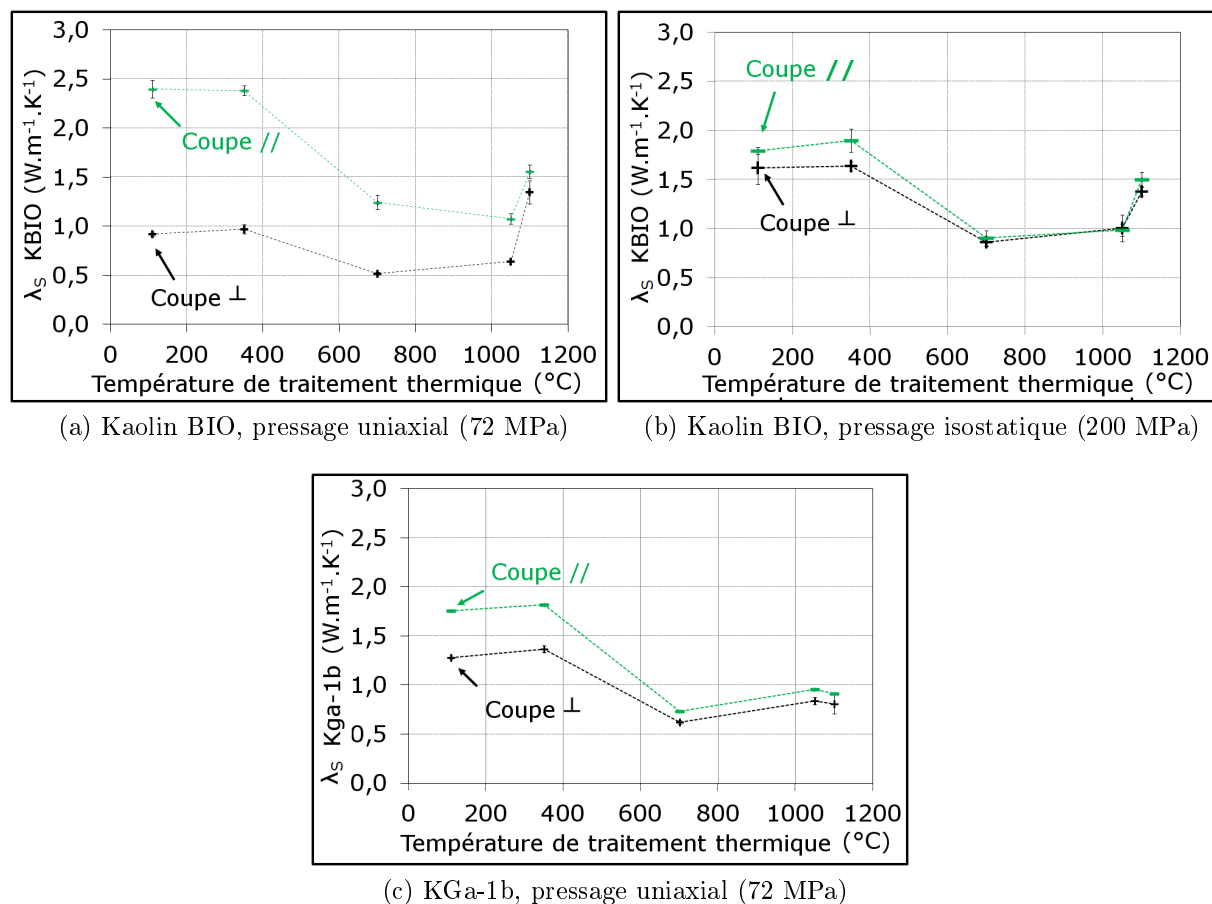


FIGURE 3.9 – Conductivité thermique à température ambiante de la partie solide des échantillons de kaolin fabriqués par pressage en fonction de la température de traitement thermique

Quelle que soit la coupe considérée et le procédé de mise en forme choisi, la conductivité thermique varie peu après un traitement à 350 °C (elle augmente même légèrement). Ce phénomène peut être corrélé au départ d'eau libre, de faible conductivité thermique ($0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et au fait que la déshydroxylation n'ait sûrement pas commencé à cette température. D'ailleurs, la conductivité thermique diminue suite à un traitement à 700 °C pour atteindre des valeurs comprises entre et $0,52$ et $1,25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cependant, aux alentours de 1000 °C, la valeur de conductivité thermique augmente au fur et à mesure que se forme la mullite (de conductivité thermique intrinsèque élevée) et que le matériau se densifie.

L'anisotropie diminue peu à peu avec l'augmentation de la température de traitement thermique mais sans toutefois disparaître complètement après un traitement à 1100 °C

(Fig. 3.10). Ceci pourrait s'expliquer par la conservation de la forme anisotrope des particules (initialement phyllosilicatées) d'une part, et d'autre part, à la formation de germes de mullite aciculaires parallèlement à la surface de ces particules.

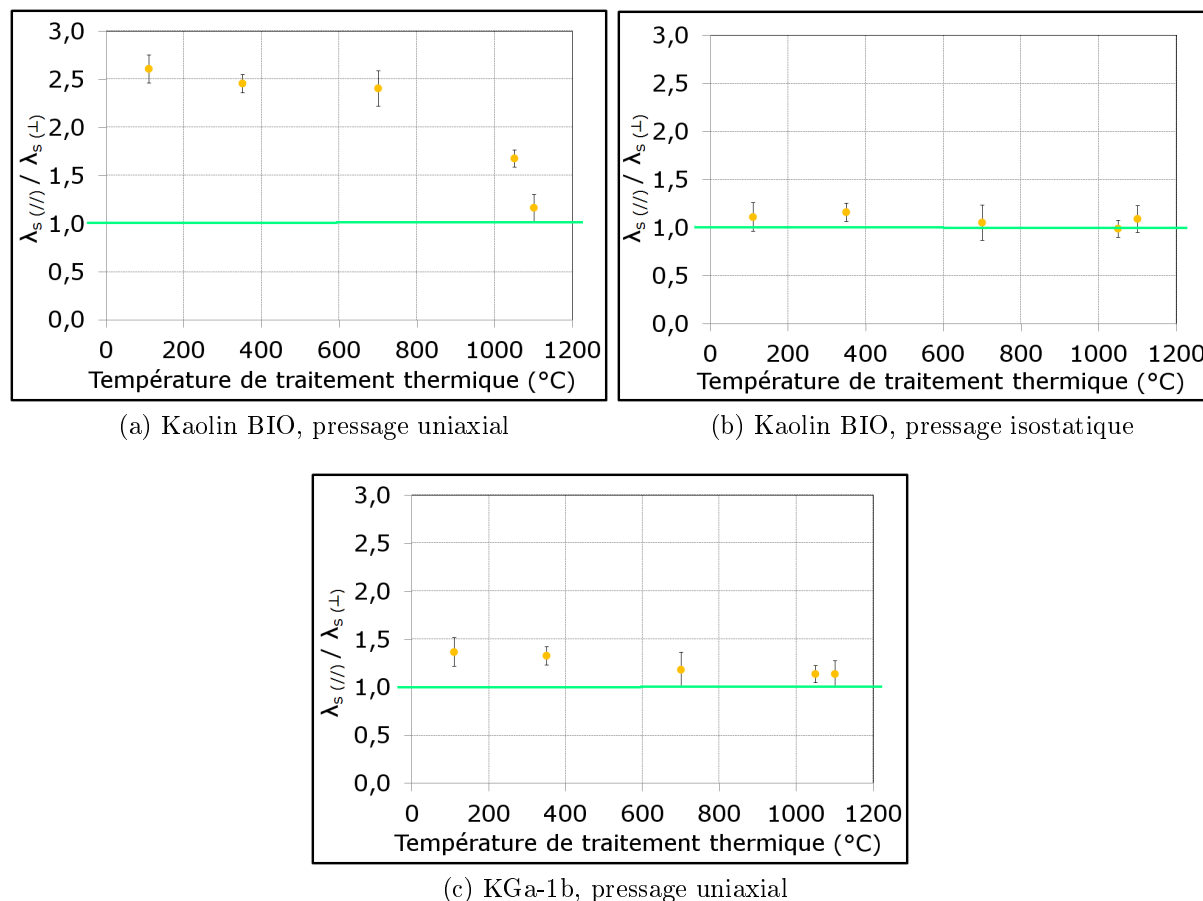


FIGURE 3.10 – Rapports $\frac{\lambda_{s,||}}{\lambda_{s,\perp}}$ des échantillons de kaolins pressés

Différentes remarques établies au cours des études menées sur la pâte argileuse GT 100P et sur les échantillons de kaolins peuvent être discutées. La caractérisation de la pâte argileuse Ceradel GT 100P a permis de mettre en exergue l'impact de l'anisotropie des particules d'argile sur ses propriétés thermiques et mécaniques. L'étude plus détaillée d'échantillons élaborés avec du kaolin BIO (75 % kaolinite, 21,5 % muscovite) ou du kaolin KGa-1b souligne non seulement l'importance de la muscovite dans les effets d'anisotropie en termes de conductivité thermique mais aussi et surtout, l'effet du procédé de mise en forme sur la conductivité thermique du squelette solide en lui-même. Ce dernier a effectivement un rôle sur la cohésion des particules entre elles. L'anisotropie est ensuite plus marquée dans les matériaux fabriqués avec les kaolins que dans la pâte extrudée, de

par leur plus grande proportion de phases argileuses et la pression de mise en forme plus importante.

Après un traitement thermique à 700 °C, dans chaque cas, la déshydroxylation entraîne la formation de phases moins structurées : le matériau devient plus isolant du fait de cette désorganisation partielle mais sa tenue mécanique est affaiblie. La conductivité thermique de la phase solide diminue pour atteindre des valeurs environ égales à $0,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, valeurs similaires à celles obtenues pour d'autres types de kaolin après déshydroxylation par Michot [3]. Le rapport $\frac{\lambda_{350,450}}{\lambda_{700}}$ est par contre plus grand dans le cas où les surfaces basales des particules sont parallèles au flux thermique que lorsqu'elles y sont perpendiculaires alors que lors de la déshydroxylation, la plus grande variation dimensionnelle a été observée suivant l'axe \vec{c} (λ_{700} étant par exemple la conductivité thermique d'un échantillon traité à 700 °C). Des liens microstructure-conductivité thermique restent alors à être expliqués.

CHAPITRE 4

Élaboration d'une mousse à partir de matières premières argileuses

Après avoir caractérisé des échantillons à base de kaolin BIO élaborés par pressage, des matériaux constitués de la même matière première initiale mais présentant des taux de porosité beaucoup plus élevés ont été fabriqués.

Pour cela, différents procédés de mise en forme peuvent être employés : (i) l'imprégnation de matrices polymériques [83] [84] [85], (ii) l'incorporation d'agents porogènes (amidon [86], farine [87], PMMA [88]...) ou (iii) les techniques basées sur la préparation de mousses [89][90]. L'imprégnation de matrices polymériques permet d'obtenir une large gamme de taux de porosité (40 - 95 %) avec des pores interconnectés dont la taille se situe entre 200 μm et 3 mm. Son inconvénient majeur réside dans le fait que la matrice est susceptible d'induire des contraintes durant sa pyrolyse, affectant les propriétés mécaniques des matériaux poreux. Par ailleurs, le coût de fabrication de la préforme (souvent en polyuréthane), de géométrie calibrée, est souvent élevé. L'utilisation d'agents porogènes est de ce fait, plus avantageuse. La taille, la forme et la quantité de pores sont bien maîtrisées ainsi que leur distribution (bimodale voire trimodale). L'étape d'élimination de l'agent porogène par pyrolyse, évaporation ou sublimation est en revanche une étape cruciale qui peut entraîner un relargage important de gaz (CO_2) et doit s'effectuer à des vitesses de montée en température faibles afin d'éviter la fissuration de la structure solide. L'élimination lente de la phase sacrificielle peut donc augmenter considérablement la durée de traitement thermique. Enfin, la préparation de mousses est une méthode plus écologique, peu coûteuse et facile à mettre en œuvre. Elle permet d'obtenir rapidement des taux de porosité compris entre 40 et 97 % avec des pores

ouverts et fermés. Compte-tenu de la faible proportion de précurseurs organiques employée, elle présente également l'avantage de ne pas nécessiter d'étape de pyrolyse avant la consolidation du matériau par frittage. Par ailleurs, les matériaux poreux fabriqués par cette technique ont généralement une résistance mécanique plus élevée que ceux élaborés à partir des deux méthodes précédentes en raison de l'absence de défauts [91]. Compte-tenu de ces avantages, c'est cette méthode qui a été choisie.

La première étape des protocoles de fabrication consiste à former une mousse (mélange eau/tensio-actif/kaolin). La deuxième concerne sa mise en forme et la troisième, sa consolidation par un séchage (stabilisation de sa structure) suivi d'un traitement thermique additionnel.

Dans ce chapitre, les caractéristiques du tensio-actif employé (le méthocel A4C) sont d'abord présentées. Puis trois protocoles expérimentaux relativement simples à mettre en œuvre (dont l'un s'appuie sur une démarche d'optimisation) ont été proposés en discutant de leurs principaux avantages et inconvénients. Les paramètres intervenant tout au long du procédé et leur influence sur la microstructure finale des matériaux (taux de porosité, dimensions et morphologie des pores, architecture du squelette solide...) ont notamment été étudiés.

I Présentation et caractérisation de l'agent moussant

I.1 Définition et propriétés d'un tensio-actif

Treiner décrit de façon détaillée le rôle et les propriétés d'un tensio-actif dont les points principaux sont présentés dans le paragraphe ci-après [92].

Agiter de l'eau à forte vitesse en présence d'air suffit à former une mousse liquide. Mais si l'eau est pure, cette mousse disparaît presque instantanément après sa genèse. La formation de la mousse et sa stabilité (durée de vie) reposent ainsi entièrement sur la présence (en très faible quantité) de certains composés dont les principaux sont qualifiés de "tensio-actifs".

Une mousse est constituée de bulles de gaz séparées par un solide ou un liquide. De par la présence des bulles, la surface de liquide en contact avec l'air (ie l'interface liquide/air) est augmentée. Mais, de la même façon qu'un ressort, elle ne peut pas s'étendre indéfiniment à cause de l'existence des forces électrostatiques (loi de Coulomb) qui s'exercent entre les molécules du liquide, lui conférant une certaine tension superficielle (ou tension de surface). Plus elle est élevée, plus il est difficile d'étendre la surface du liquide. Si un composé susceptible de diminuer la tension superficielle est ajouté, une mousse pourra se former puisque la surface de l'eau peut être plus "extensible" et ainsi "entourer" des bulles.

Un agent tensio-actif présente une partie hydrophobe et une partie hydrophile. Contrairement à la partie hydrophile, la partie hydrophobe interagit faiblement avec les molécules polaires. Placées en présence d'eau (un solvant polaire), ces molécules s'orientent spontanément à l'interface air-eau, la partie polaire orientée vers le solvant. Si la quantité de tensio-actif est très importante, les molécules peuvent saturer l'interface air-eau en formant une mono-couche de quelques nanomètres d'épaisseur. A l'interface, des molécules tensio-actives remplacent des molécules d'eau. Les interactions électrostatiques responsables de la tension superficielle sont donc modifiées : la tension superficielle chute et le pouvoir moussant est optimisé.

Les molécules d'eau interagissent avec les groupements polaires par des liaisons "hydrogènes". Il ne faut pas confondre "facilité de fabrication de la mousse" et "stabilité". En diminuant la tension superficielle, le tensio-actif favorise la formation de bulles dans le liquide. Mais il préside aussi à l'accumulation des bulles. A peine formées, la masse volumique des bulles étant bien plus faible que celle du milieu aqueux, ces dernières ont tendance à remonter à la surface du liquide et à s'accumuler les unes sur les autres. Au cours de ce processus, les films liquides entre les bulles sont sujets à de forts étirements.

I.2 Caractéristiques du méthocel A4C

Dans le cadre de l'élaboration de mousses de kaolin, le tensio-actif choisi est la méthylcellulose, commercialisée par Dow Chemical sous le nom de *méthocel A4C*. La nomenclature utilisée par le fournisseur est détaillée ci-après :

- A : méthylcellulose
- 4 : facteur multiplicatif de la viscosité en mPa.s pour 2%_m de concentration dans l'eau à 20°C
- C : 100 (4C = 400 mPa.s)

Structure moléculaire

La **méthylcellulose** est un éther cellulosique, carbohydrate naturel composé de maillons d'unités de cellobioses, constituées elles-même de deux unités d'anhydroglucose présentant des groupements hydroxyles (Fig. 4.1). Elle est obtenue en faisant réagir des fibres de cellulose préalablement traitées dans une solution caustique alcaline avec du chlorométhane, un halogénoalcane [93]. Au cours de la réaction, les groupements méthyl (-CH₃) du chlorométhane se substituent partiellement à des groupements hydroxyles (-OH) portés par la cellulose (Fig.4.2).

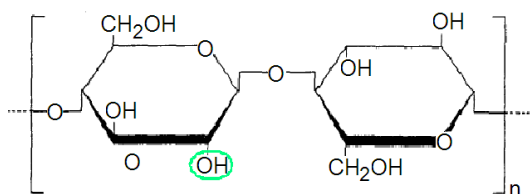


FIGURE 4.1 – Structure de la cellulose

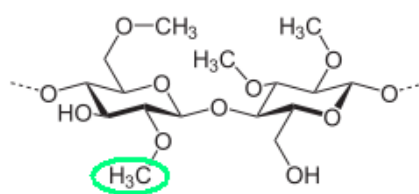


FIGURE 4.2 – Méthylcellulose

La méthylcellulose ainsi formée est constituée de groupements hydrophiles et hydrophobes qui en font un tensio-actif dans l'eau. Ses fonctions alcool (-OH) ne sont pas ionisables dans l'eau ($pK_a > 14$) mais sont polarisables. Les électrons sur les atomes d'oxygène sont disponibles pour former des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires, responsables de sa viscosité et de sa solubilité dans l'eau. Ces liaisons hydrogène se forment dans les solvants polaires, entre les unités monomériques du polymère et également avec l'eau. La méthylcellulose présente également des chaînes aliphatiques, certes courtes, mais qui suffisent à conférer un caractère hydrophobe de par la présence de groupements méthyl - CH₃. Avec ses parties hydrophobes et hydrophiles, la macromolécule va s'organiser autour des bulles d'air introduites dans l'eau de façon à minimiser les interactions entre ces chaînes aliphatiques et l'eau, qui les repousse. La tension de surface est le paramètre physico-chimique caractéristique de cette propriété. Celle de la

méthylcellulose est de 64 mN.m^{-1} (Eau : 72 mN.m^{-1}) alors que celle d'un surfactant typique est de 30 mN.m^{-1} .

La méthylcellulose stabilise les mousses en réduisant les tensions de surface et interfaciales et en épaississant ainsi la phase aqueuse.

Processus de gélification

Dans une solution à basse température, les molécules de méthylcellulose sont hydratées et il existe peu d'interactions polymère-polymère autres que l'enchevêtrement de la chaîne polymérique [93]. A une température plus élevée ($\approx 50 \text{ }^\circ\text{C}$), les molécules perdent leur eau d'hydratation. Quand une déshydratation suffisante mais non complète se produit, une association polymère-polymère a lieu et le système se rapproche d'une structure interconnectée en réseau. Ce phénomène se traduit par une forte augmentation de la viscosité du mélange adoptant la structure obtenue d'un gel [94]. Ce dernier est réversible puisque la structure peut revenir à son état d'origine lors du refroidissement.

I.3 Applications dans les procédés céramiques

Le méthocel est utilisé comme tensioactif en solution aqueuse pour de multiples applications [95] [96] : cosmétique, produits pharmaceutiques, peintures à base de latex, produits de constructions... Il est plus couramment employé dans l'industrie alimentaire. Il permet en effet d'épaissir et de gélifier des préparations (additif alimentaire de nomenclature E461), de réduire l'imprégnation de matières grasses lors de fritures ou de se substituer au gluten. Employé comme agent de mise en forme des matériaux céramiques, sa gélification empêche sa migration, réduisant ainsi les défauts de surface. Le méthocel confère également de la plasticité aux produits céramiques crus ce qui facilite leur mise en forme, notamment par extrusion [97] ou injection par exemple. Si la température d'extrusion est maintenue à la température de gélification ou juste en dessous, le méthocel apporte les avantages suivants :

- La surface de l'extrudat est lisse grâce à un nombre de défauts superficiels minimisé ;
- La tenue mécanique en cru est améliorée ;
- Le liant ne va pas migrer à la surface en même temps que l'eau durant le séchage ;
- De fines parois solides peuvent être produites sans modification dimensionnelle.

Par ailleurs, le méthocel présente l'avantage de très bien s'éliminer sous l'effet de la température. Les polymères n'étant en effet pas thermo-plastiques, le méthocel ne s'écoule pas et ses caractéristiques physiques restent inchangées avant que la température atteigne la température de vaporisation.

I.4 Comportement en température

L'analyse thermo-gravimétrique de la méthylcellulose a été réalisée sous air avec un échantillon préalablement séché afin de déterminer la température au dessus de laquelle la décomposition a lieu. Les courbes d'analyses thermiques obtenues sont présentées en figure 4.3. En ATD, deux pics exothermiques se distinguent, respectivement à 298 °C et 399 °C.

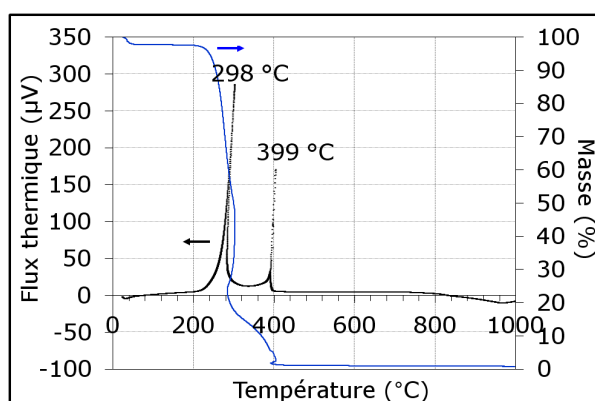


FIGURE 4.3 – Courbes ATD-ATG du méthocel traité à $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air

Ces phénomènes, accompagnés d'une perte de masse totale, s'apparentent à ceux observés dans la littérature à des températures un peu plus élevées (322°C et 444°C) sur l'ATD de la cellulose réalisée dans les mêmes conditions (sous air, $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) [98]. Le premier pic y est attribué à la libération de produits volatils issus de la décomposition de la cellulose (gaz permanents, alcools, cétones...) avec une formation de résidu carbonneux. Ce dernier subirait une combustion ménagée qui entraînerait l'apparition du deuxième pic exothermique [98].

II Méthodes d'élaboration des mousses : première étape du protocole de fabrication

II.1 Méthode d'élaboration n° 1 : obtention d'un taux de porosité maximal

La méthode n° 1 consiste à préparer une mousse eau-air puis à y incorporer le kaolin sous forme pulvérulente (Fig. 4.4). Le but de cette méthode est de contrôler le comportement de la mousse avant son interaction avec les particules de kaolin.

La mousse eau-air est élaborée en mélangeant au batteur électrique ($400\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$) du méthocel à de l'eau osmosée selon un rapport massique contrôlé $\tau = \frac{M}{E}$ (avec M : masse de méthocel et E : masse d'eau) (Figure 4.4). Le diamètre du récipient cylindrique en

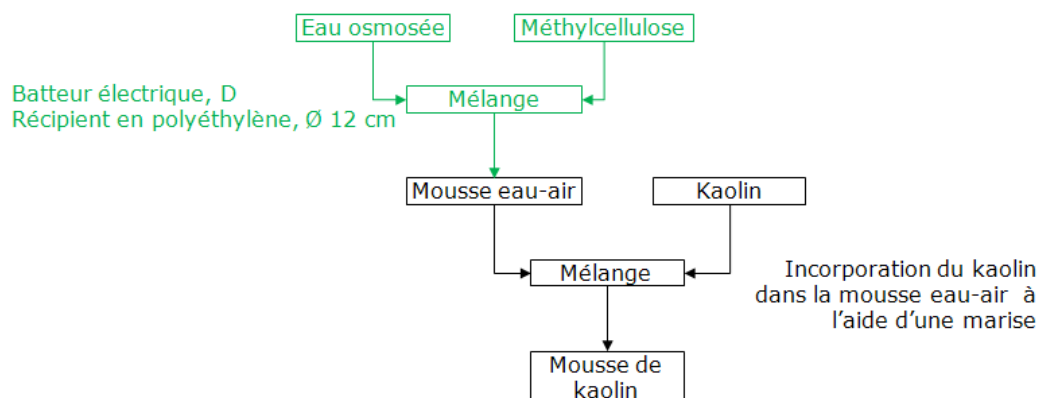


FIGURE 4.4 – Méthode d'élaboration de la mousse n° 1

polyéthylène utilisé pour effectuer ce mélange est fixé à 12 cm et le volume d'eau à 80 ml. En effet, le volume de la mousse formée dépend du volume d'air introduit dans l'eau. Plus la surface en contact avec l'air du récipient est grande et plus la hauteur de l'eau y est faible, plus il est difficile d'introduire l'air par l'intermédiaire du batteur électrique et par voie de conséquence, plus le volume de mousse formé est faible. Un récipient haut et étroit dont le diamètre est compatible avec celui de la pale de l'agitateur a donc été privilégié. De plus, pour τ constant, il a été observé que le volume de mousse formée n'était pas proportionnel au volume d'eau introduit.

La durée de mélange du système {eau osmosée, méthocel} peut également avoir une influence sur la stabilité de la mousse pour $\tau = 2\%$. Une durée D de mélange trop courte entraîne la présence d'une phase liquide résiduelle tandis qu'une durée D trop importante conduit à terme à une destruction partielle de la structure de la mousse dont le volume est ainsi réduit. Afin d'obtenir un volume de mousse maximal et le plus stable possible dans le temps à partir de 80 ml d'eau osmosée, les paramètres τ et D du mélange ont été optimisés. Ils ont pour cela été pris en compte lors de la mise en oeuvre d'un plan d'expérience. Afin de limiter le nombre de paramètres étudiés, la vitesse du batteur électrique a également été fixée. Le tableau 4.1 récapitule l'ensemble des paramètres gardés constants ainsi que leur valeur.

TABLEAU 4.1 – Valeurs fixes des paramètres d'élaboration de la mousse eau-air

Paramètre	Valeur
Diamètre du récipient utilisé pour faire le mélange (cm)	12
Volume d'eau (ml)	80
Vitesse du batteur ($\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$)	400

Le plan d'expérience choisi repose sur la méthode du simplexe à pas constant, proposée

par Spendley, Hext et Himsforth en 1962 [99].

Pour chaque paramètre ou *facteur* τ et D , une valeur initiale appelée "*niveau de référence*" et un pas de variation sont définis (Tableau 4.2).

TABLEAU 4.2 – *Niveaux de référence*

Facteur	τ (%m)	D (s)
Niveau de référence	1	15
Pas de variation	0,2	15

La méthode du simplexe à pas constant consiste à faire converger la réponse choisie vers un optimum à partir d'essais réalisés en attribuant aux facteurs des valeurs successives définies à partir de leur niveaux de référence et du pas de variation. Pour cette étude, la réponse est la "*stabilité S*", égale au rapport $\frac{H_{t=10\text{ min}}}{H_{t=0\text{ min}}}$ où H est la hauteur de la mousse et t le temps écoulé après la formation de la mousse.

Les trois premiers essais (coordonnées positionnées dans le repère $(\tau; D)$) ou "*sommets du simplexe*" sont ainsi définis (Figure 4.5). La réponse S est évaluée pour chaque sommet. Le but est d'obtenir S (%) la plus proche possible de 100 %. L'essai correspondant au sommet de la figure 4.5 aboutissant à la réponse la plus éloignée de l'objectif (respectivement, l'intermédiaire, la plus proche) est notée W_1 (worst) (respectivement N_1 (next to the worst), B_1 (best)). A partir de ces trois essais, un quatrième est défini. Les valeurs de ses coordonnées $(\tau; D)$ correspondent à celles de l'image du point W_1 par une symétrie centrale du centre de gravité des points N_1 et B_1 . Les notations W_2 , N_2 , B_2 sont attribuées en tenant compte de la réponse du dernier essai et des essais B_1 et N_1 . Un cinquième essai est alors défini à partir des points W_2 , N_2 , B_2 , de la même manière que l'a été le quatrième. Si l'image du plus mauvais point W_i d'un simplexe à l'étape i devient à nouveau le plus mauvais point à l'étape $i + 1$, la méthode oscille. Il convient alors de prendre l'image du second plus mauvais point N_i par rapport au centre de gravité des points W_i et B_i pour définir l'essai $i + 1$. L'ensemble de cette démarche est répétée jusqu'à la convergence autour d'un point central. Ici, en l'occurrence du point de coordonnées (1,8 ; 75) correspondant à l'essai n° 24. Après avoir observé l'évolution de la réponse S "*stabilité*" en fonction de l'ordre dans lequel les essais ont été effectués (Figure 4.6a), une mousse de stabilité optimale égale à 99,8 % après 10 min de repos a été obtenue.

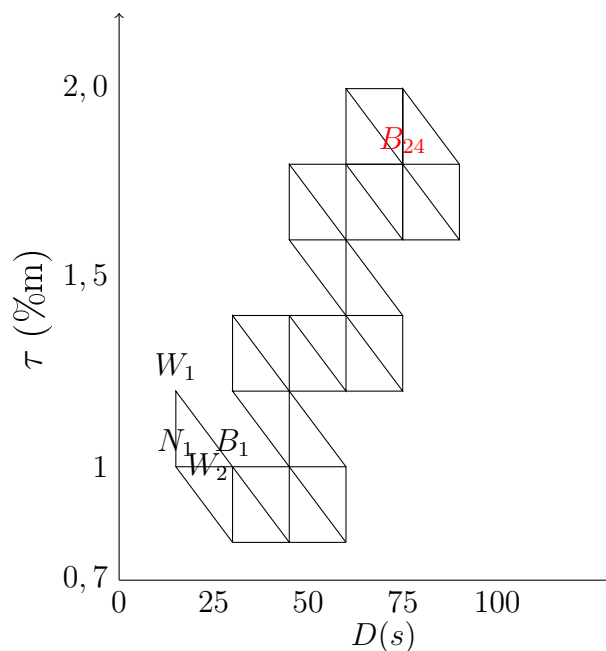


FIGURE 4.5 – Localisation d'un optimum à partir de la méthode du simplexe à pas constant

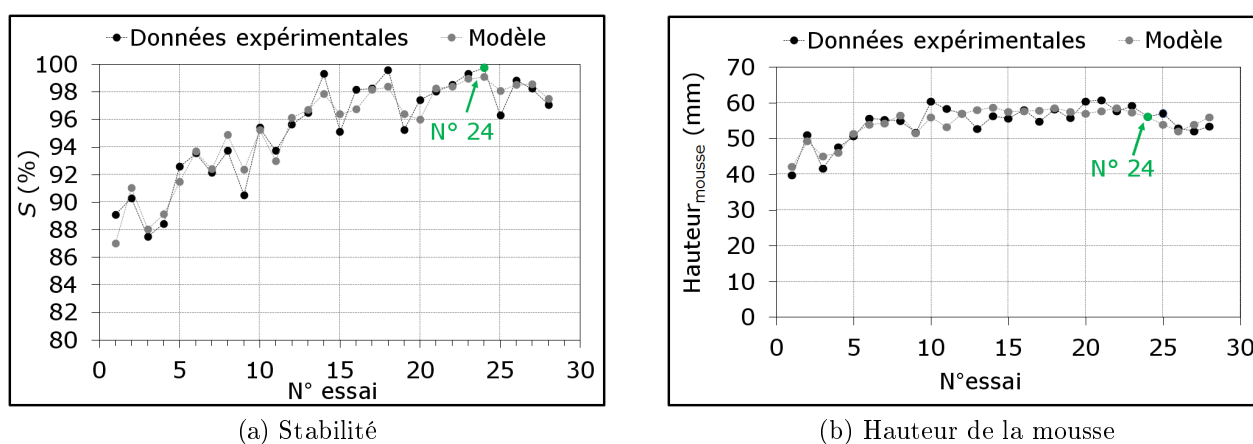


FIGURE 4.6 – Stabilité et hauteur de la mousse eau-air en fonction de l'ordre des essais introduits.

Il est intéressant de constater que la valeur de la hauteur de la mousse à l'essai n° 24 après 10 min de repos est proche de la hauteur maximale atteinte lors des essais. Aucun compromis entre le choix d'une mousse la plus stable possible et celui d'un volume de mousse élevé n'a alors été fait (Figure 4.6b). Les valeurs de τ et de D retenues sont celles reportées dans le tableau 4.3.

La méthode du simplexe à pas constant présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre. Comme de nombreuses autres méthodes d'optimisation, elle ne permet de converger que vers un optimum local. Ceci n'est pas un inconvénient lorsque l'expérimentateur a la connaissance approximative des intervalles dans lesquels doivent se

TABLEAU 4.3 – Ensemble des paramètres retenus pour optimiser la mousse eau-air

	Facteur	
	τ (% _m)	D (s)
Niveaux optimums	1,8	75

trouver les niveaux des facteurs et plus particulièrement, lorsque ces intervalles sont assez réduits. Dans cette étude, les niveaux de référence initiaux des facteurs ont été définis à partir de plusieurs expériences préliminaires appuyées par des données de la littérature.

Si l'expérimentateur souhaite modéliser la réponse des essais définis par des valeurs de facteurs non testées, il est possible, à partir des résultats obtenus, d'en établir un modèle polynomial en fonction des facteurs τ et D . A titre indicatif, un modèle polynomial de degré 2 a été réalisé à l'aide de la méthode des moindres carrés (Équation 4.1). L'écart le plus grand entre les valeurs des réponses obtenues expérimentalement et celles calculées ($\frac{S_{\text{expérimentale}} - S_{\text{calculée}}}{S_{\text{expérimentale}}}$) est de 2,34 % (Figure 4.6a) ce qui prouve la précision et la justesse de ce modèle. La même démarche peut être effectuée sur la hauteur $H_{t=10}$ de la mousse après 10 min de repos (Équation 4.2).

$$S = 68,02 + 21,62 \cdot \tau + 0,3235 \cdot D - 0,08809\tau \cdot D - 8,0977\tau^2 - 0,00315 \cdot D^2 \quad (4.1)$$

$$H_{t=10} = 4,676 + 37,99 \cdot \tau + 0,8518D - 0,1511\tau \cdot D - 9,7957\tau^2 - 0,005102 \cdot D^2 \quad (4.2)$$

Cette méthode d'élaboration (n° 1) permet de travailler avec un volume initial de mousse constant et optimisé. L'action de la méthylcellulose ne semble pas être entravée par la présence des particules de kaolin incorporées lors de l'élaboration de l'émulsion. Au cours du mélange cependant, des agglomérats de kaolin peuvent se former, ce qui provoque, après consolidation, des hétérogénéités (Fig. 4.7).



FIGURE 4.7 – Coupe d'une mousse crue séchée à 70 °C, réalisée à partir de la méthode d'élaboration n°1

Afin de limiter cet effet, une deuxième méthode est testée.

II.2 Méthode d'élaboration n° 2 : préparation d'une mousse sans agglomérat de kaolin

La méthode n° 2 (Figure 4.8) consiste également à travailler avec une mousse eau-air préalable. En revanche, le kaolin y est introduit sous la forme d'une suspension. Cette suspension est préparée en mélangeant au batteur électrique le kaolin à de l'eau osmosée selon un rapport $\frac{m_{Eau\ suspension}}{m_{Kaolin}} = 1,13$ ($\frac{m_{Kaolin}}{m_{Total}} = 27,4\%$). Aucun dispersant n'est ajouté à la suspension puisqu'avec de telles proportions, (récapitulées dans le tableau 4.4), sa viscosité est adaptée à son incorporation dans la mousse. Il convient de noter que cette dernière présente un comportement rhéofluidifiant dû à l'orientation préférentielle des particules argileuses anisotropes dans le sens de l'écoulement (Figure 4.9).

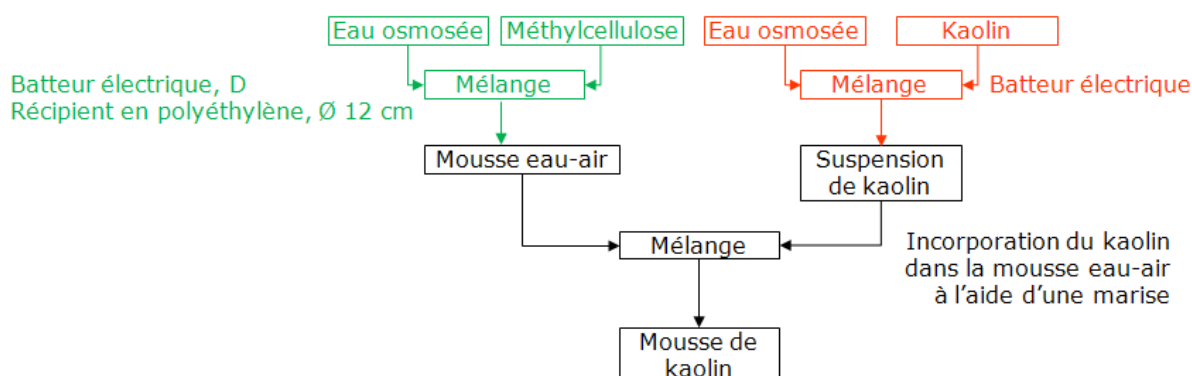


FIGURE 4.8 – Méthode d'élaboration de la mousse n° 2

TABLEAU 4.4 – *Rapports massiques (%) des constituants. E : eau, M : méthocel, K : kaolin, T : total, susp : quantité utilisée pour la suspension, e – a : quantité utilisée pour faire la mousse eau-air*

Méthode n° 1			Méthode n° 2						Méthode n° 3		
$\frac{M}{E}$	$\frac{E}{K}$	$\frac{K}{T}$	$\frac{M}{E-e-a}$	$\frac{M}{E_T}$	$\frac{E_{e-a}}{K}$	$\frac{E_{susp}}{K}$	$\frac{E_T}{K}$	$\frac{K}{T}$	$\frac{M}{E}$	$\frac{K}{E}$	$\frac{K}{T}$
1,8	1,5	39,4	1,8	1,03	1,5	1,13	2,63	27,4	1,03	2,63	27,4

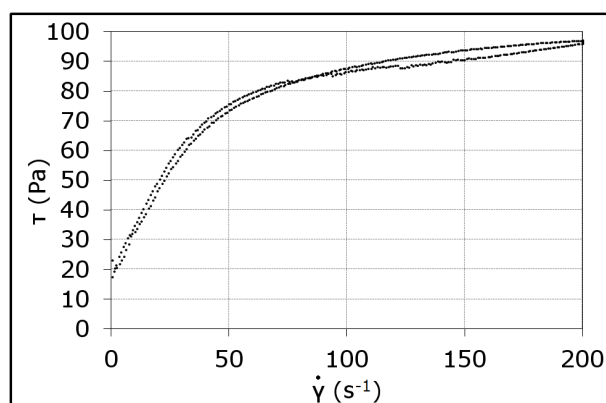


FIGURE 4.9 – *Comportement rhéologique de la suspension de kaolin BIO. τ : contrainte de cisaillement, $\dot{\gamma}$ = vitesse de déformation*

Par ailleurs, l'ajout d'un dispersant modifie la viscosité de la suspension qui devient alors, avec les valeurs choisies des paramètres, beaucoup plus fluide et donc plus difficile à incorporer dans la mousse eau-air.

La photographie présentée sur la figure 4.10 illustre l'inconvénient de l'utilisation d'une suspension trop fluide (mélange eau - kaolin + 1 % de Darwan C). Une proportion de la suspension n'a pas été incorporée dans la mousse eau-air et est descendue directement au fond du récipient, qui, au cours de la consolidation, laisse place à une couche solide d'argile sédimentée et orientée.



FIGURE 4.10 – *Exemple d'une mousse consolidée, fabriquée à partir d'une suspension de kaolin trop fluide*

De plus, si la proportion de kaolin varie, le taux optimum de dispersant est amené

à varier également. Par ailleurs, l'agitation mécanique du mélange eau-kaolin permet de rompre les agglomérats avant son incorporation dans la mousse eau-air dès son élaboration.

La mousse de kaolin ainsi obtenue ne comporte pas d'agglomérats de particules (Figure.4.11b). Elle peut en revanche être inhomogène en termes de concentration de charge solide, la suspension de kaolin étant introduite et incorporée manuellement et avec précautions pour ne pas casser la mousse (Figure.4.11a).

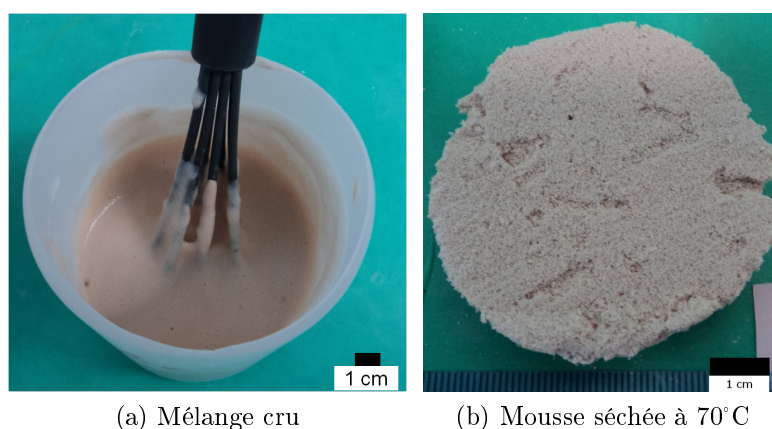


FIGURE 4.11 – Mousse de kaolin obtenue avec la méthode n° 2

II.3 Méthode d'élaboration n° 3 : homogénéisation de la mousse

Dans l'objectif de mettre en œuvre un procédé encore plus simple et d'homogénéiser au maximum la mousse de kaolin obtenue, la méthode d'élaboration n° 3 consiste à mélanger en même temps au batteur électrique durant $D = 75$ s l'ensemble des constituants {eau, méthylcellulose, kaolin} de la mousse (Figure 4.12). En 1973, Pirogov a réalisé des mousses réfractaires avec du kaolin et de la méthylcellulose par un procédé semblable [90]. Les proportions utilisées ici sont récapitulées dans le tableau 4.4. Afin d'obtenir un taux de porosité élevé, il a été choisi d'utiliser le même volume d'eau total que celui introduit avec la méthode d'élaboration n° 2.

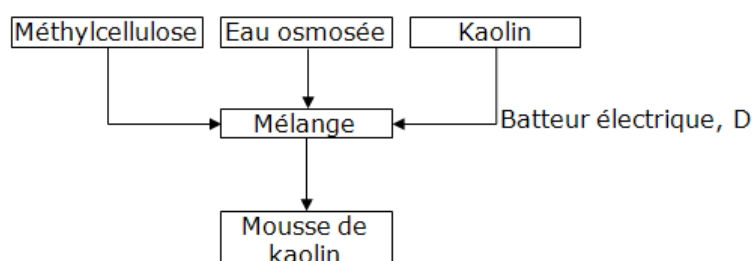


FIGURE 4.12 – Méthode d'élaboration de la mousse n° 3

La mousse obtenue présente un volume homogène (Figure 4.13).

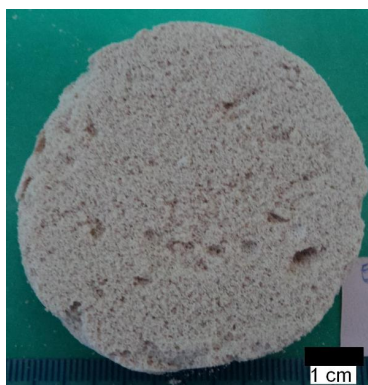


FIGURE 4.13 – Mousse de kaolin obtenue avec la méthode n° 3

III Mise en forme : deuxième étape du protocole de fabrication

Une fois le mélange des constituants réalisé, il est versé dans des moules en polyéthylène (6 cm de diamètre, 4,5 cm de hauteur). Les échantillons formés ont une forme cylindrique apte au séchage. Ils sont aussi identiques, ce qui permet la comparaison des mousses après consolidation et ce qui évite, pour une même composition, d'avoir des effets de masse. Dans le protocole n° 3, basé sur la méthode d'élaboration n° 3, la surface intérieure des moules a été recouverte de papier sulfurisé pour faciliter le démoulage.

IV Consolidation par séchage et traitement thermique : troisième étape du protocole de fabrication

La mousse élaborée et mise en forme est finalement séchée pour être consolidée, jusqu'à ce que sa perte de masse soit nulle. Quatre températures de séchage ont été testées : $\simeq 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (température ambiante), $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le séchage à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a conduit à une conservation de la géométrie initiale de la mousse, contrairement à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (déstructuration de la mousse avec apparition d'un excès de suspension liquide) et à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (fissuration due à un séchage trop rapide).

A la suite de l'étape de séchage, la mousse subit un traitement thermique afin de lui conférer une tenue mécanique accrue. Le cycle de température consiste en une montée à $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, suivie d'un palier à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1 h et d'une descente à $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Une synthèse des étapes correspondant aux trois protocoles de fabrication des mousses de kaolin est reportée dans le tableau 4.5.

TABLEAU 4.5 – *Protocoles de fabrication des mousses de kaolin*

Étape	Protocole 1	Protocole 2	Protocole 3
1 : Élaboration	Méthode 1	Méthode 2	Méthode 3
2 : Mise en forme	Moules en polyéthylène cylindriques (diamètre 6 cm)		Moules en polyéthylène cylindriques, (diamètre 6 cm), couverts de papier sulfurisé
3 : Consolidation	Séchage et traitement thermique		

V Élaboration de microstructures différentes

Afin d'étudier l'influence de la microstructure des mousses sur leurs propriétés thermiques et/ou mécaniques, il convient d'élaborer des matériaux qui se différencient de par la forme, la taille ou la quantité de leurs pores ainsi que, par exemple, la nature de leur squelette solide.

Pour cela, différentes valeurs de la température de frittage (1100 °C ou 1150 °C) et de la charge solide $\frac{m_{Kaolin}}{m_{totale}}$ (entre 27,4 et 60 %) sont testées.

L'agitation mécanique simultanée d'un mélange {eau + kaolin BIO + méthylcellulose} permet d'obtenir des mousses sans agglomérat d'argile. Séchées à 70 °C puis traitées à 1100 °C, leur consolidation se fait sans fissuration. La variation de certains paramètres permet d'élaborer des matériaux de microstructures et de propriétés différentes dont la description fait l'objet du chapitre 5.

CHAPITRE 5

Microstructure, conductivité thermique et propriétés mécaniques de mousses céramiques

Ce dernier chapitre a pour but de décrire l'évolution des propriétés structurales, thermiques et mécaniques des mousses élaborées à partir d'une argile contenant plus de 75 % de kaolinite en fonction du taux de porosité et des paramètres structuraux. Les méthodes de caractérisation utilisées sont d'abord présentées. Une étude préliminaire dédiée à optimiser le traitement thermique des mousses est décrite avant d'examiner en détail la microstructure de chaque phase (solide et poreuse). La morphologie de la phase poreuse est étudiée par tomographie X sur les échantillons présentant des taux de porosité de 57 et 95 % et la morphologie des particules constituant le squelette solide est observée par microscopie électronique à balayage. Enfin dans le but d'étudier le compromis isolation thermique/tenue mécanique, les variations de la conductivité thermique et des propriétés mécaniques avec le taux de porosité sont comparées à celles prédites par des modèles analytiques et numériques.

I Méthodes expérimentales

I.1 Tomographie X

La morphologie de la phase poreuse des mousses est étudiée à partir d'images tridimensionnelles obtenues par tomographie X (système VTome-X-S (General-Electrics)), en partenariat avec l'INSA¹ (Lyon) et l'IUSTI² de Marseille. Le choix des dimensions des échantillons analysés résulte d'un compromis entre la résolution spatiale permettant la détection des parois et l'obtention d'un grand nombre de cellules permettant de réaliser une étude statistique de leur morphologie. L'échantillon doit donc être suffisamment grand pour être représentatif de la mousse à sa taille fonctionnelle.

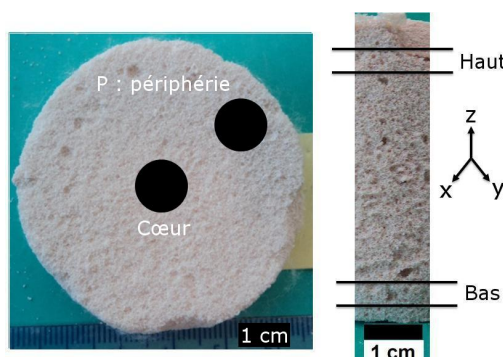


FIGURE 5.1 – Positions des échantillons prélevés au sein des mousses, analysés par tomographie X

Des échantillons ont été découpés au centre et à la périphérie des mousses à l'aide d'emporte-pièces cylindriques de 5 et de 8 mm de diamètre, puis enrobés dans une résine fluide. La hauteur de ces échantillons correspond à celle de la mousse initiale (5 cm).

Une première configuration utilise une taille de voxel de $7,012 \times 7,012 \times 7,012 \mu\text{m}^3$ pour les matériaux les plus poreux et de $11,99 \times 11,99 \times 11,99 \mu\text{m}^3$ pour les matériaux les plus denses. Une série d'images de chaque échantillon cylindrique a été réalisée, sur ses parties inférieures (bas) et supérieures (haut).

Les images sont collectées par le détecteur placé directement derrière l'échantillon. Le contraste obtenu sur les projections 2D résulte des différences d'atténuation des rayons X dues à la nature très différente de chacune des phases de l'échantillon. Les radiographies 2D sont enregistrées pendant la rotation de 0 à 360° de l'échantillon. Avec ces radiographies, une "reconstruction" utilise un algorithme approprié pour générer un empilement de coupes 2D constituant le volume 3D. Cet empilement est constitué de 1300 images de 1200×1200 voxels correspondant à une fraction d'échantillon de 4,2 mm de diamètre et

1. Institut National des Sciences Appliquées, J.Adrien

2. Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels, J. Vicente

de hauteur. Afin d'observer la structure solide à plus petite échelle, des micrographies ont également été réalisées par microscopie électronique à balayage d'une part sur des fractures et d'autre part, sur des sections de mousses préalablement enrobées de résine et polies.

L'analyse morphologique de la porosité est réalisée avec le logiciel *imorph* et fait l'objet de la section III.

I.2 Mesure de conductivité thermique par fluxmètre et hot disk

La forte porosité des mousses rend la mesure de conductivité thermique par flash-laser plus délicate. Le faisceau peut en effet passer à travers l'échantillon et endommager le détecteur infra-rouge. De plus, l'imprécision du calcul de la conductivité thermique à partir de la diffusivité thermique est également accentuée à cause d'une incertitude sur la valeur de masse volumique. Deux autres méthodes ont donc été employées pour déterminer la conductivité thermique : le fluxmètre et le hot disk.

Fluxmètre : mesure de la conductivité thermique en régime stationnaire

Le fluxmètre (conductivimètre) permet de mesurer directement la conductivité thermique en se basant sur la loi de Fourier.

En appliquant une tension d'alimentation (proportionnelle à un flux de chaleur), une résistance placée au contact de la face supérieure d'un échantillon chauffe ce dernier de façon à établir un gradient de température. Deux réseaux de thermocouples présents au sein de plaques de cuivre, placées respectivement sur les faces supérieures et inférieures de l'échantillon permettent de mesurer les différences de température et de flux surfacique atteintes à l'équilibre.

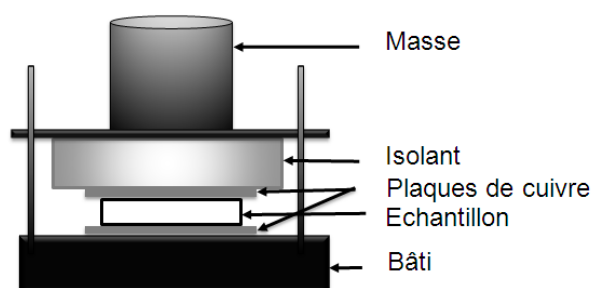


FIGURE 5.2 – Représentation schématique du fluxmètre

La résistance thermique du matériau est donnée par l'équation 5.1.

$$R = \frac{\Delta T}{\phi_{Moyen}} \quad (5.1)$$

Avec :

R : résistance thermique de l'échantillon

ϕ_{Moyen} : flux surfacique moyen

ΔT : différence de température

Avec ce montage expérimental, la mesure intègre, en plus de la résistance $\frac{e}{\lambda}$ attribuée à l'échantillon, les résistances aux contacts $R_{Contacts}$ entre l'échantillon et les plaques de cuivre (Eq. 5.2).

$$R = \frac{e}{\lambda} + R_{Contacts} \quad (5.2)$$

Avec :

$R_{Contacts}$: résistance de contacts

e : épaisseur de l'échantillon

λ : conductivité thermique de l'échantillon

Les échantillons sont des parallélépipèdes de 30 mm par 30 mm, d'épaisseur inférieure à 5 mm dont la surface basale est perpendiculaire à l'axe des cylindres initiaux. En traçant R en fonction de e pour différents échantillons d'épaisseur variable, λ peut être déterminée en utilisant une régression linéaire, réalisée suivant la méthode des moindres carrés. La difficulté de cette technique réside dans la préparation d'au moins trois épaisseurs différentes. Enfin, cet équipement permet de mesurer des valeurs de conductivité thermique comprises entre 0,03 et 1,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Hot disk : mesure de la conductivité thermique en régime transitoire

Une autre méthode de mesure de conductivité thermique a récemment été acquise au GEMH : le "hot disk". C'est un outil de caractérisation qui permet d'avoir accès à la conductivité thermique en la mesurant en régime transitoire [100]. Une sonde de faible épaisseur, schématisée en figure 5.3, est placée entre deux blocs du matériau à caractériser.

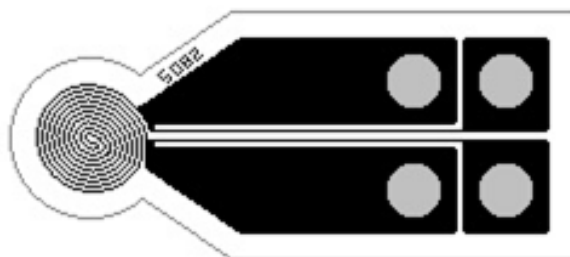


FIGURE 5.3 – Schéma de la géométrie d'une sonde

Elle est constituée d'un fil de nickel enroulé sur lui-même en forme d'une double spirale et inséré dans un film en Kapton. Cette sonde joue à la fois un rôle de source surfacique de chaleur (par effet Joule) et de capteur de l'élévation de température, via la mesure de la résistance électrique du fil. La mesure consiste à imposer une puissance à l'échantillon en faisant circuler un courant électrique dans la sonde à partir d'un instant $t = 0$ s et à suivre l'élévation de la température au cours du temps. L'appareil permet de mesurer des conductivités thermiques comprises entre 0,01 et 400 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ainsi que des valeurs de diffusivité s'échelonnant de 0,1 à 100 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (Annexe C). Son principal avantage par rapport au fluxmètre réside dans la préparation des échantillons, beaucoup moins fastidieuse puisque seulement deux échantillons de dimensions identiques d'un même matériau dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques centimètres sont nécessaires.

Les dimensions minimales de la sonde à utiliser dépendent des propriétés thermophysiques et de l'hétérogénéité du matériau étudié. En effet les mesures doivent être réalisées en respectant l'hypothèse que l'échantillon se comporte comme un milieu infini. La chaleur générée par la sonde ne doit donc pas atteindre les bords de l'échantillon. Ceci nécessite que la profondeur de pénétration du flux thermique soit plus petite que la taille de l'échantillon. Pour les mousses fabriquées dans ce travail, une sonde de rayon 3,189 mm et un temps de mesure de 20 s ont été utilisés correspondant à une profondeur de pénétration comprise entre 4 et 6 mm.

L'augmentation de la résistance en fonction du temps $R(\tau)$ s'exprime sous la forme :

$$R(\tau) = R_0 [1 + \alpha(\Delta T(\tau))] \quad (5.3)$$

où τ est le temps caractéristique égal à $\sqrt{\frac{at}{r^2}}$, t le temps, a la diffusivité thermique, r le rayon de la sonde, R_0 la valeur de la résistance du fil juste avant le début de l'essai, et α le coefficient de température.

La résolution de l'équation de la chaleur pour une source surfacique dans un milieu infini de conductivité thermique λ , donnée par Carslaw et Jaeger [101], permet d'écrire l'élévation de la température de la sonde en fonction de τ :

$$\overline{\Delta T(\tau)} = P_0 \frac{1}{r\lambda\pi^{\frac{3}{2}}} D(\tau) \quad (5.4)$$

où $D(\tau)$ est une fonction sans dimension qui dépend des paramètres géométriques de la sonde.

Comme τ dépend de la diffusivité thermique, qui n'est pas connue avant l'essai, une méthode itérative est utilisée pour tracer $\overline{\Delta T(\tau)}$ en fonction de $D(\tau)$ jusqu'à l'obtention d'une droite dont la pente permet de calculer la conductivité thermique.

Les résistances thermiques de contact entre la sonde et les échantillons ajoutent une

contribution à la différence de température $\overline{\Delta T(\tau)}$. Cette contribution devient constante après un temps court devant la durée de l'essai (dans des conditions standards de mesure). Pour s'en affranchir, il est nécessaire d'éliminer les premiers points de l'essai et d'obtenir un comportement linéaire entre $\overline{\Delta T(\tau)}$ et $D(\tau)$.

Enfin, une méthode similaire, le **fil chaud** mise en place récemment au laboratoire a été utilisée en complément sur quelques échantillons.

I.3 Essais de compression

La résistance mécanique des éprouvettes est évaluée par compression avec une machine d'essais universelle (Lloyd). L'évolution de la contrainte de compression appliquée peut alors être suivie en fonction du déplacement de la traverse ($v = 0,5 \text{ mm.min}^{-1}$). Pour cela, des échantillons cylindriques ont été préparés avec soin afin de s'assurer de la planéité des faces, la direction de l'application de la charge étant parallèle à l'axe des cylindres. A partir du comportement contrainte-déformation, le module d'Young est obtenu avec la pente de la partie linéaire initiale.

II Étude préliminaire : optimisation de la température de traitement thermique

Afin de déterminer un traitement thermique permettant d'avoir un bon compromis entre une faible conductivité thermique et une tenue mécanique suffisante, des mousses élaborées en incorporant une suspension de kaolin dans un mélange eau-méthocel (protocole n° 2) ont été traitées à différentes températures. Un traitement à 1050 °C a conduit à une mousse de tenue mécanique trop faible. Par ailleurs, compte-tenu de l'étude réalisée sur le kaolin BIO (chapitre 3), la conductivité thermique augmente assez rapidement avec la température de traitement thermique lorsque celle-ci est supérieure à 1000 °C. Seulement deux traitements à des températures assez proches, 1100 °C et 1150 °C, ont alors fait l'objet d'une étude des propriétés structurales, thermiques et mécaniques et sont comparés aux propriétés après séchage.

Quelle que soit la température de consolidation, à l'échelle macroscopique, les mousses ne présentent pas de fissures apparentes et semblent relativement homogènes dans tout leur volume (Fig. 5.4).

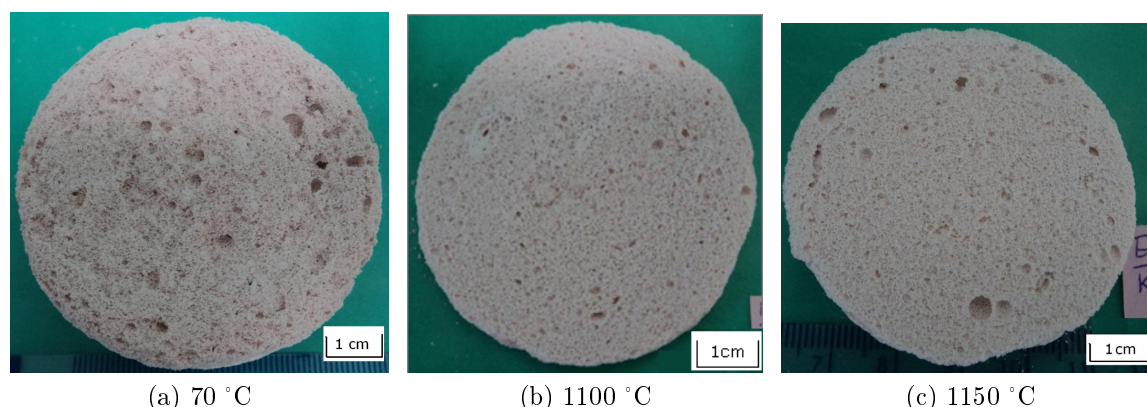


FIGURE 5.4 – Microstructure à l'échelle centrimétrique des mousses (protocole n° 2), consolidées après traitement thermique 70, 1100 et 1150 °C

De plus, les taux de porosité sont systématiquement supérieurs à 90 % (tableau 5.1). Même en tenant compte d'une hypothétique porosité résiduelle fermée, subsistant dans la poudre utilisée pour réaliser la mesure de ρ_{abs} au pycnomètre à hélium, le taux de porosité total en est peu affecté (± 1 % pour une variation de masse volumique absolue de l'ordre de $0,2 \text{ g.cm}^{-3}$). Les mousses ne sont pas significativement plus denses après un traitement à 1150 °C qu'après un traitement à 1100 °C.

TABLEAU 5.1 – Caractéristiques microstructurales de mousses fabriquées avec le protocole n°2, traitées à différentes températures $T_{\text{Traitement th}}$

$T_{\text{Traitement th}}$ (°C)	70	1100	1150
$\rho_{\text{apparente}}$ (g.cm^{-3})	$0,16 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$
ρ_{absolue} (g.cm^{-3})	2,53	2,70	2,72
v_p (%)	94 ± 1	95 ± 1	$94,5 \pm 1$

Par ailleurs, il convient de noter que les écarts-types sur les valeurs de masse volumique apparente sont relativement importants pour deux raisons : (i) à cause de la faible tenue mécanique des mousses, il est difficile d'en échantillonner un cylindre parfait (incertitudes accrues sur les valeurs du diamètre et de la hauteur), (ii) ensuite, chaque valeur moyenne indiquée dans le tableau 5.1 est le résultat de la mesure de ρ_{app} réalisée sur trois mousses provenant de la même composition (mélange des constituants). La masse volumique apparente de la première mousse est toujours inférieure à celle des deux autres à cause (i) de la sédimentation des particules d'argile dans le mélange avant de le diviser en trois lors du remplissage des moules et (ii) de la disparition de bulles d'air. Malgré la valeur assez élevée de ces écart-types ($\simeq 13$ %), celle-ci n'a pas de grande importance sur le taux de porosité calculé ($\simeq 1$ %).

A un niveau d'échelle inférieur, en observant des clichés réalisés par MEB, la

morphologie des mousses est similaire. Avec une légère interconnexion, les pores ont une forme cellulaire et une taille comprise entre 0,04 et 0,8 mm. La mousse consolidée à 1100 °C semble présenter davantage de pores fermés (Fig. 5.4).

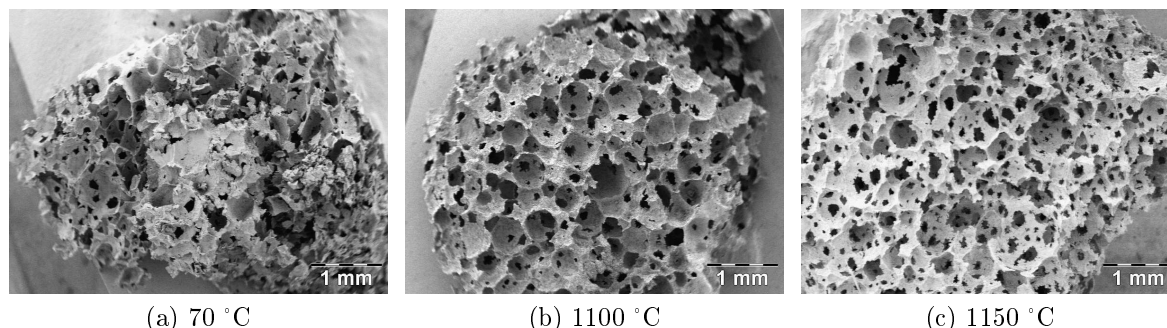


FIGURE 5.5 – Microstructure des mousses réalisées avec le protocole n°2, consolidées à 70, 1100 et 1150 °C

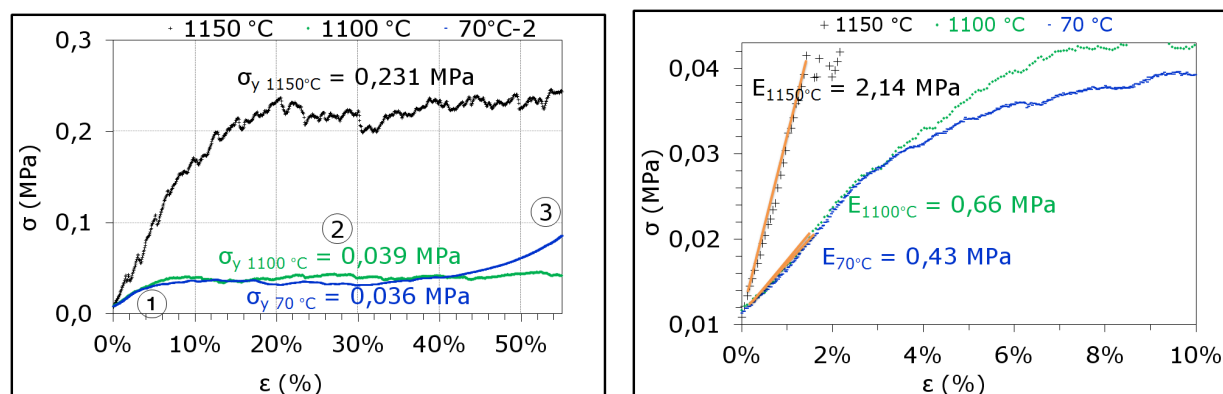
Comme ces mousses ont un taux de porosité quasi-similaire et, en supposant que les fluctuations de la taille des pores sont trop faibles pour affecter le mode de transfert thermique (effet Knudsen, contribution de rayonnement ...), leur forte différence de valeur de conductivité thermique mesurée pour chacune d'elle est principalement attribuée à la nature du squelette solide (Tableau 5.2). La formation de mullite devrait impliquer une augmentation de la conductivité thermique globale ($\lambda_{mullite} \simeq 6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [102]). Toutefois, les valeurs mesurées sur les échantillons de mousses cuites à 1100 °C sont environ deux fois plus faibles que les valeurs obtenues pour les mousses juste séchées à 70 °C. Après un tel traitement thermique, c'est l'effet de la perte de la structure cristalline des argiles (amorphisation partielle) qui doit en être la cause principale. L'étude réalisée sur le kaolin BIO dans le chapitre 3 confirme bien la diminution de la conductivité thermique du squelette solide après une cuisson à 1100 °C avec une vitesse de montée en température à 2 °C.min⁻¹ et une durée de palier d'une heure à température maximale.

TABLEAU 5.2 – Conductivité thermique de mousses fabriquées avec le protocole n°2

$T_{\text{Traitement_th}}$ (°C)	70	1100	1150
v_p (%)	94 ± 1	95 ± 1	94,5 ± 1
$\lambda_{fluxmetre}$ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,120 ± 0,005	0,054 ± 0,005	0,077 ± 0,005

Du point de vue des propriétés mécaniques, la loi de comportement des mousses présente dans l'ensemble une allure similaire quelle que soit la température de traitement thermique (Fig. 5.6a). Une pré-charge de 0,01 MPa a été volontairement imposée avant le début de chaque expérience. L'évolution de la contrainte en fonction du déplacement peut être divisée en trois étapes (Fig. 5.6a). La première (étape 1)

montre un comportement élastique susceptible d'être progressivement affecté par quelques discontinuités correspondant à l'initiation de fissures depuis la surface de l'échantillon en contact avec le piston mobile (phénomène observé sur la mousse traitée à 1150 °C). En fait, le taux de porosité empêche leur propagation brutale à travers le squelette solide et ainsi une rupture catastrophique de l'éprouvette. De plus, la partie inférieure de la mousse reste quant à elle non endommagée. Ensuite, la contrainte atteint une valeur constante qui correspond à une fissuration généralisée du squelette solide, se propageant du haut vers le bas de l'échantillon (étape 2). Une valeur de contrainte à la rupture en compression (valeur constante au niveau du plateau) peut alors être déterminée. Pour des valeurs de déformation très élevées (> 50 %), la densification de la mousse est révélée par une seconde augmentation de la contrainte de compression (étape 3). Ce comportement est semblable à celui décrit par Ashby et Gibson [103] et observé invariablement pour des mousses métalliques [104] à base de polymères et de matériaux céramiques [105], [106].



(a) Influence du traitement thermique effectué à 70 °C, 1100 °C and 1150 °C (b) Focalisation sur la partie élastique linéaire à faible déformation (calcul du module d'Young)

FIGURE 5.6 – Loi de comportement en compression (mousses à base de kaolin BIO)

D'après la figure 5.6, de façon plus détaillée, les mousses traitées à 70 et 1100 °C présentent une réponse initiale linéaire continue et une contrainte seuil inférieure à 0,04 MPa alors que la mousse traitée à 1150 °C présente de multiples singularités durant l'étape 1 et une contrainte seuil cinq fois plus élevée (tableau 5.3). Ce comportement plus rigide peut être expliqué par la formation d'une quantité plus importante de mullite dans le squelette solide après traitement thermique à 1150 °C. D'ailleurs, le module d'Young est multiplié par trois en raison de la contribution du module d'Young intrinsèque de la mullite qui se situe autour de 230 GPa. Malgré ces très faibles valeurs de contraintes à la rupture et de module d'Young, en comparaison à celles d'autres matériaux céramiques denses (environ 1000 à 100 000 fois plus élevées), la tenue mécanique de la structure de ces mousses est suffisante pour pouvoir les manipuler et y prélever des échantillons de dimensions inférieures.

TABLEAU 5.3 – Propriétés mécaniques déterminées à 25 °C de mousses fabriquées avec le protocole n° 2 en fonction de la température $T_{\text{Traitement_th}}$ du traitement thermique appliqué

$T_{\text{Traitement_th}}$ (°C)	70	1100	1150
E (MPa)	0,43	0,66	2,14
σ_y (MPa)	0,036	0,039	0,231

III Microstructure

III.1 Gamme de porosité et microstructure

La variation de la proportion massique de kaolin introduit ($\frac{m_{\text{Kaolin}}}{m_{\text{Totale}}}$) entre 27,4 et 60 % a permis d'obtenir des mousses ayant des taux de porosité compris entre 57 et 95 % (Fig. 5.7). En utilisant une mise en forme simple, il est ainsi possible d'élaborer des matériaux très poreux à base de kaolin.

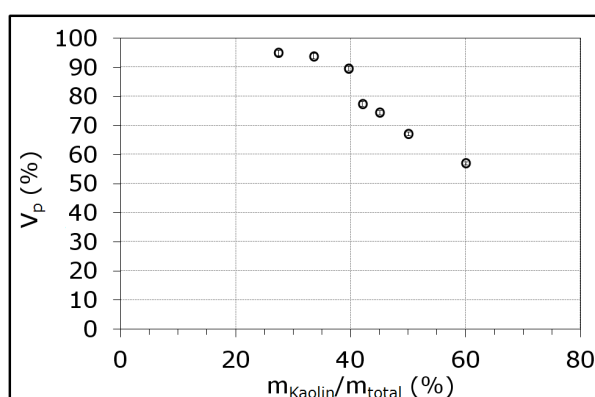


FIGURE 5.7 – Taux de porosité de mousses élaborées à partir du protocole n°3 en fonction de la proportion massique de kaolin

A partir d'une observation perpendiculaire à l'axe des échantillons cylindriques (Fig. 5.8), les pores semblent visuellement aléatoirement répartis au sein de la mousse, indépendamment de leur quantité. En observant plus précisément les clichés d'échantillons enrobés et polis réalisés au MEB (Fig.5.9), il convient de remarquer que la plupart des pores ont une forme plutôt polyédrique que sphérique. C'est le vieillissement prématuré au cours du procédé de fabrication qui en est responsable, le surfactant choisi ne conduisant qu'à une stabilisation partielle de la mousse.

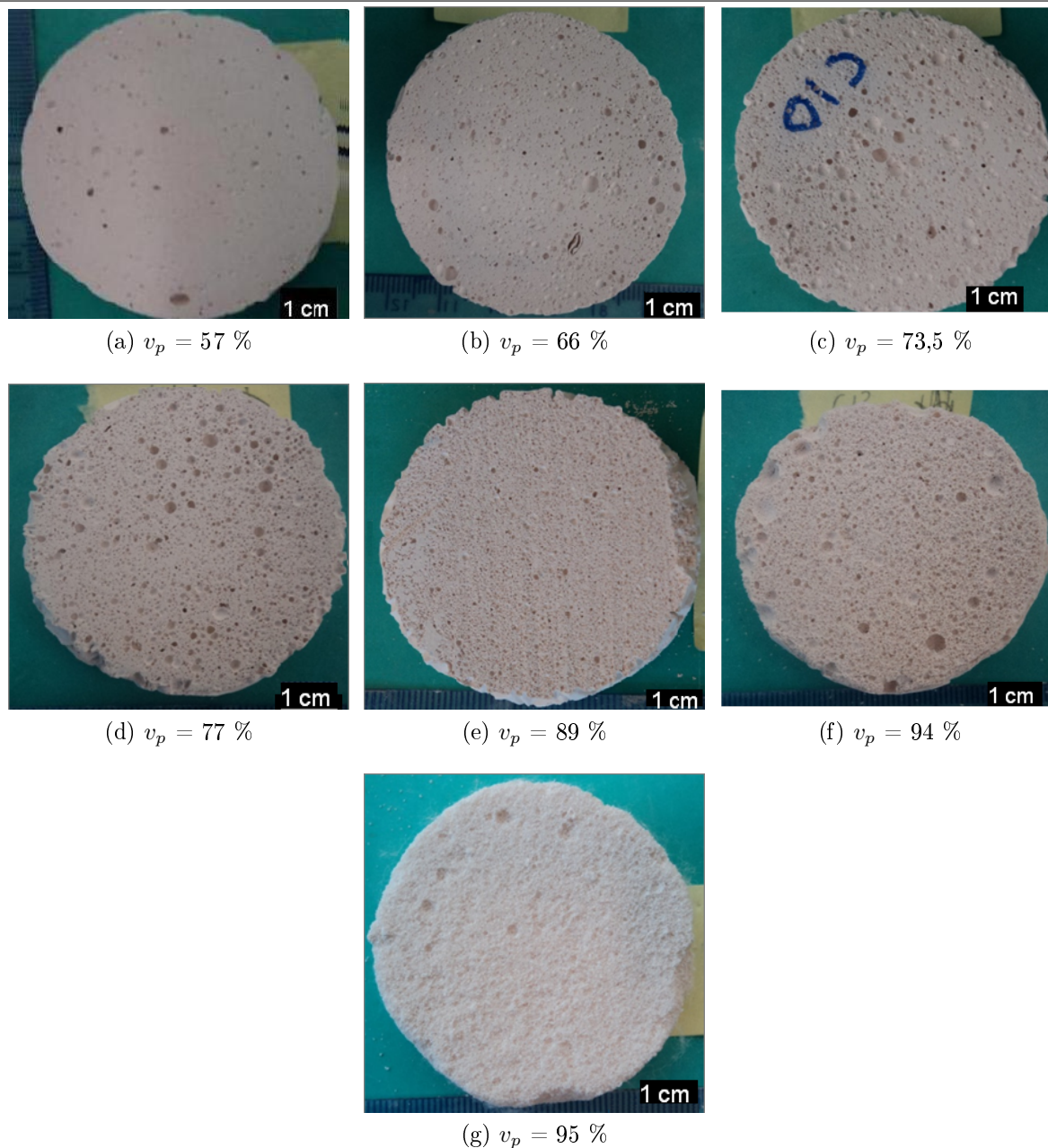


FIGURE 5.8 – Microstructure à l'échelle centrimétrique de mousses (protocole n° 3), traitées à 1100°C , pour plusieurs taux de porosité

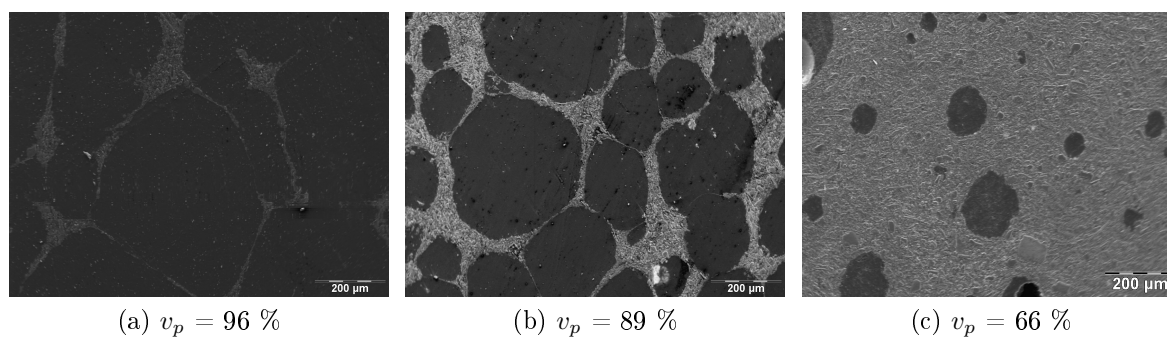


FIGURE 5.9 – Observation par microscopie électronique à balayage de la forme des pores dans une section d'échantillons à base de kaolin obtenus après enrobage dans une résine et polissage au micron

III.2 Répartition de la porosité

La stabilité partielle de la mousse peut engendrer une répartition inhomogène des pores en termes de taille, de forme et de nombre. Le traitement des images réalisées par tomographie X apporte quelques éléments permettant de décrire plus précisément ce réseau poreux.

Répartition en taille des pores

A partir de la reconstruction de l'échantillon en considérant différents prélèvements, le volume de chaque cellule extraite a été déterminé. Le diamètre de la boule de même volume D_{eq} en est déduit. La figure 5.13 en représente l'histogramme des fréquences pour chaque classe définie. Les cellules partielles positionnées en périphérie de l'échantillon cylindrique sont exclues de l'analyse.

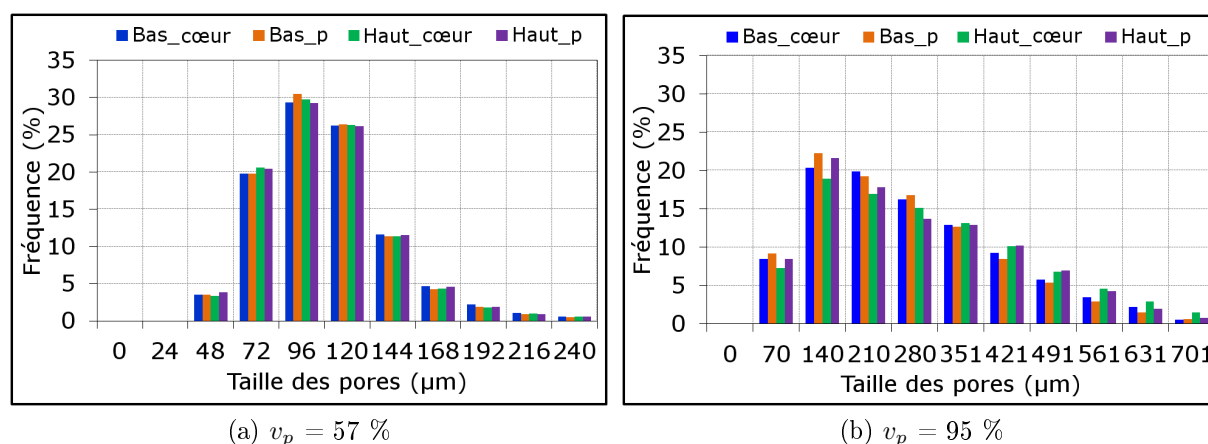


FIGURE 5.10 – Répartition en taille des pores de mousses consolidées à 1100 °C présentant respectivement 57 et 95 % de porosité

Dans le cas de la mousse la plus dense, pour chaque classe considérée, la fréquence correspondante est indépendante de la position du volume sondé dans l'échantillon de la mousse initiale. Par ailleurs, la taille des pores est principalement comprise entre 48 et 250 μm . Pour la mousse présentant un fort taux de porosité, cet intervalle est plus large (70 - 700 μm), ce qui prouve que les pores sont en moyenne plus gros. Il convient également de noter que pour $D_{eq} > 350 \mu\text{m}$ la fréquence est plus élevée pour les volumes correspondant au cœur et à la partie haute des mousses. Au contraire, pour $D_{eq} < 350 \mu\text{m}$ elle est plus faible à la périphérie et à la base.

Les figures 5.11 et 5.12 illustrent ces remarques.

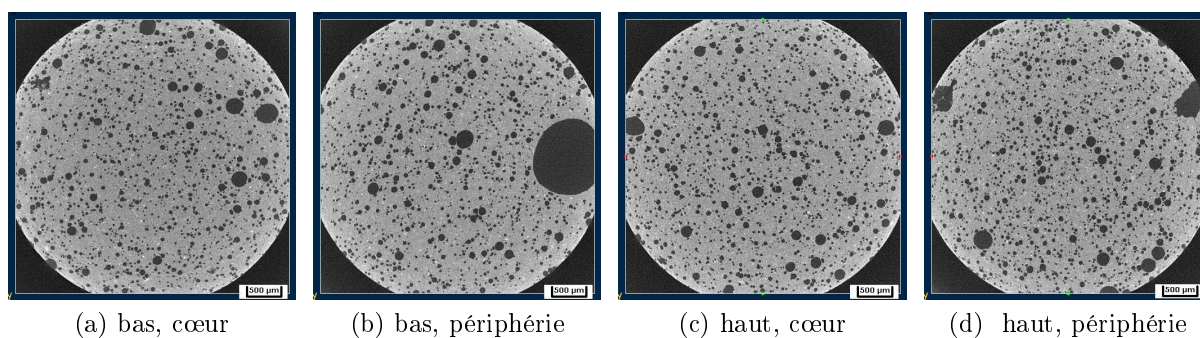


FIGURE 5.11 – Coupes horizontales de mousses traitées à 1100 °C comportant 57 % de porosité et prélevées à différents endroits de l'échantillon initial

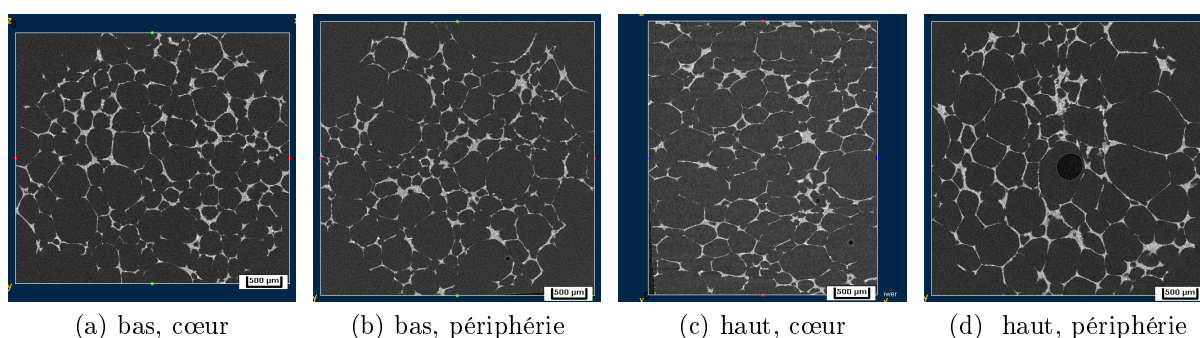


FIGURE 5.12 – Coupes horizontales de mousses traitées à 1100 °C comportant 95 % de porosité et prélevées à différents endroits de l'échantillon initial

Cette répartition de la porosité témoigne de l'action de deux phénomènes au cours de l'élaboration :

- lorsque les bulles entrent en contact de la paroi du moule, elles y restent difficilement et migrent vers la surface ;
- au centre de l'échantillon initial de mousse, les bulles se déplacent plus facilement qu'en périphérie et peuvent coalescer ;
- à l'intérieur des mousses les plus denses, la viscosité du mélange est plus importante, ralentissant ainsi davantage la migration et la coalescence des bulles.

Morphologie et distribution en nombre des pores

Afin de caractériser l'anisotropie de la forme des pores, l'ellipsoïde équivalent est déterminé pour chaque cellule extraite ainsi que les demi-longueurs des axes a , b et c . Les rapports $\frac{a}{b}$, $\frac{b}{c}$ et $\frac{a}{c}$ sont représentés en figure 5.13.

Dans chaque mousse, et pour chacune des positions considérées, ils sont systématiquement supérieurs à 1,2. La longueur du grand axe ($2a$) est en moyenne 1,8 fois plus grande que celle du petit axe ($2c$). En considérant les observations au MEB, non

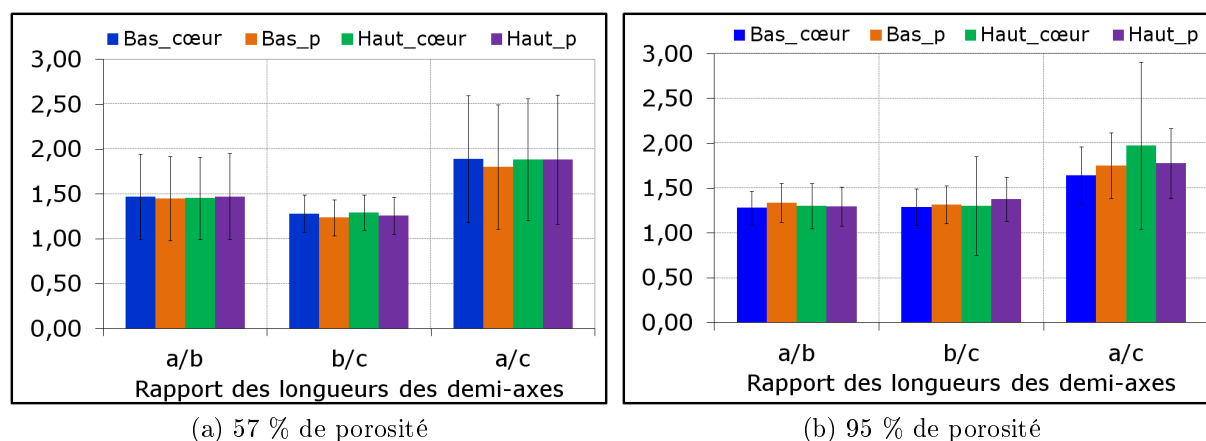


FIGURE 5.13 – *Rapports des longueurs moyennes des demi-axes a, b et c des ellipsoïdes équivalentes aux pores des mousses consolidées à 1100 °C ayant 57 ou 95 % de porosité*

seulement les pores ont une forme (2D) polyédrale mais ils présentent aussi une légère anisotropie dans les trois directions de l'espace (pour une sphère, $a=b=c$).

Pour les valeurs de D_{eq} mises en évidence, la taille des pores n'a que peu d'influence sur la conductivité thermique. En revanche, ce n'est pas le cas de leur fraction volumique. Le tableau 5.4 indique le taux de porosité des prélèvements obtenu par analyse d'image en fonction de leur position au sein de mousses ayant 57 et 95 % de porosité globale.

TABLEAU 5.4 – *Taux de porosité des prélèvements en fonction de leur position au sein des mousses ayant 57 et 95 % de porosité*

Position	Type de mousse	Mousse 57 %	Mousse 95 %
	Bas _{coeur}	19	90
	Bas _p	17	89
	Haut _{coeur}	19	90
	Haut _p	18	89
	Moyenne	18	90
	Écart-type	0,96	0,49

Pour les deux types de mousses étudiées, les taux de porosité des prélèvements considérés diffèrent peu selon leur position dans la mousse. Il convient enfin de noter que le taux de porosité moyen calculé pour la mousse très poreuse (90 %) est proche de celui mesuré (95 %). Dans le cas de la mousse dense, la valeur déterminée (18 %) est très sous-estimée (valeur mesurée : 57 %). Une partie importante de la porosité échappe à l'image obtenue par tomographie X. La porosité interne à la phase solide a une taille caractéristique inférieure à la résolution utilisée pour obtenir les images. L'imagerie X au travers de la résolution d'acquisition (7-11 μm) permet d'accéder à la macroporosité. Les

pores aux cellules inférieures ne sont pas accessibles.

Orientation de la porosité

L'anisotropie de cette porosité peut induire une anisotropie macroscopique à l'échelle du matériau si une proportion significative de pores est orientée dans une direction privilégiée. Les figures 5.14 et 5.15 représentent la répartition de l'azimut et de l'élévation des pores en fonction de leur fréquence pour l'ensemble des échantillons étudiés.

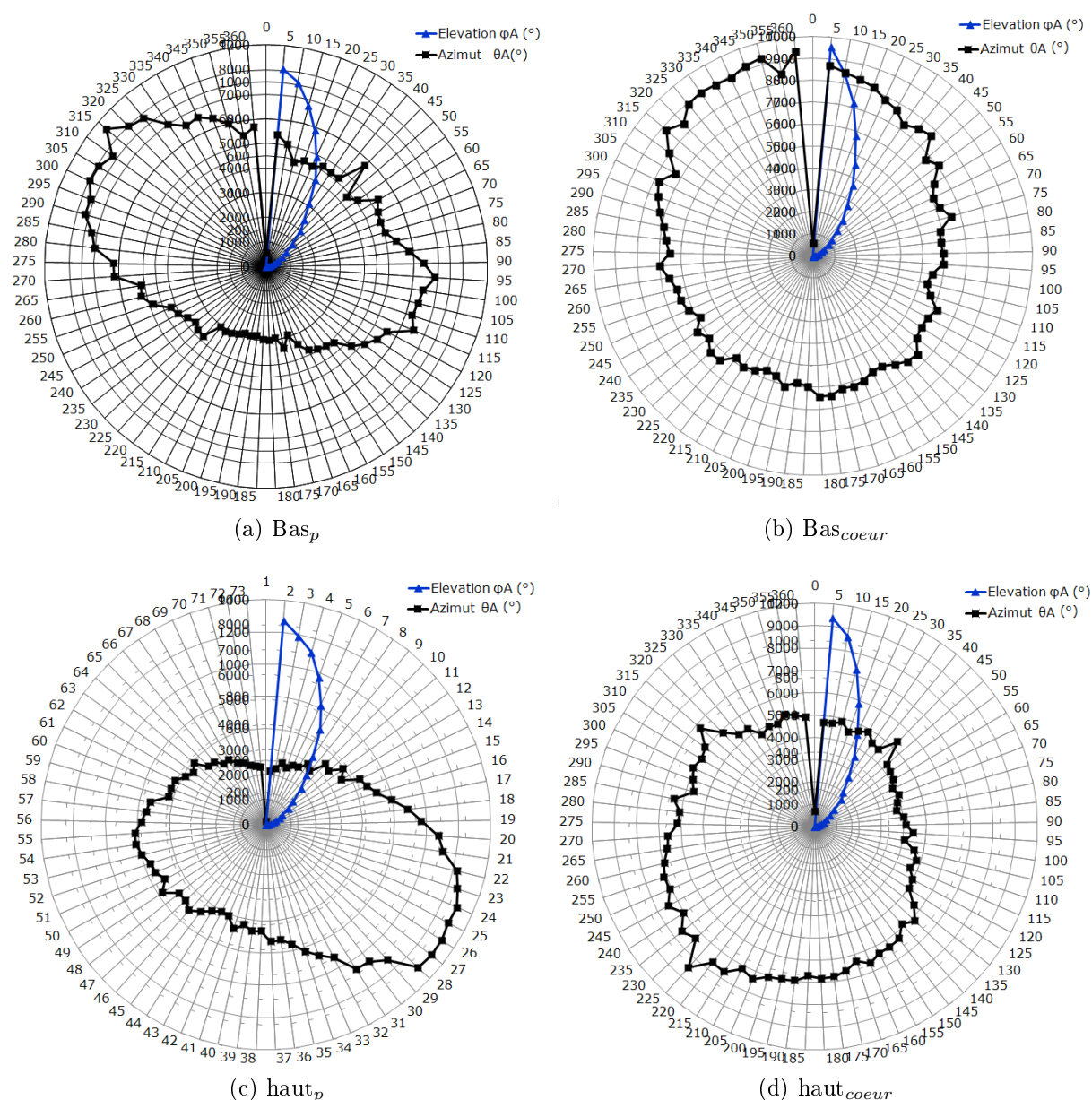


FIGURE 5.14 – Orientation des pores dans des échantillons de mousses consolidées à 1100 °C ayant 57 % de porosité, en fonction de leur position au sein de cette mousse

Dans le cas des échantillons prélevés au sein de la mousse la plus dense, l'élévation

est faible ($< 15^\circ$) : le grand axe des ellipsoïdes (pores) est quasiment parallèle au plan horizontal de la mousse. De plus, aucune orientation privilégiée dans ce plan (azimut) n'est observée. En ce qui concerne la mousse poreuse, les cellules du bas forment un angle de 45° par rapport au plan horizontal. Elles semblent alignées (même azimut) et organisées. Dans les cellules du haut, l'organisation est retrouvée. Par contre, les cellules se sont inclinées vers l'horizontal (élévation de 10 à 15°).

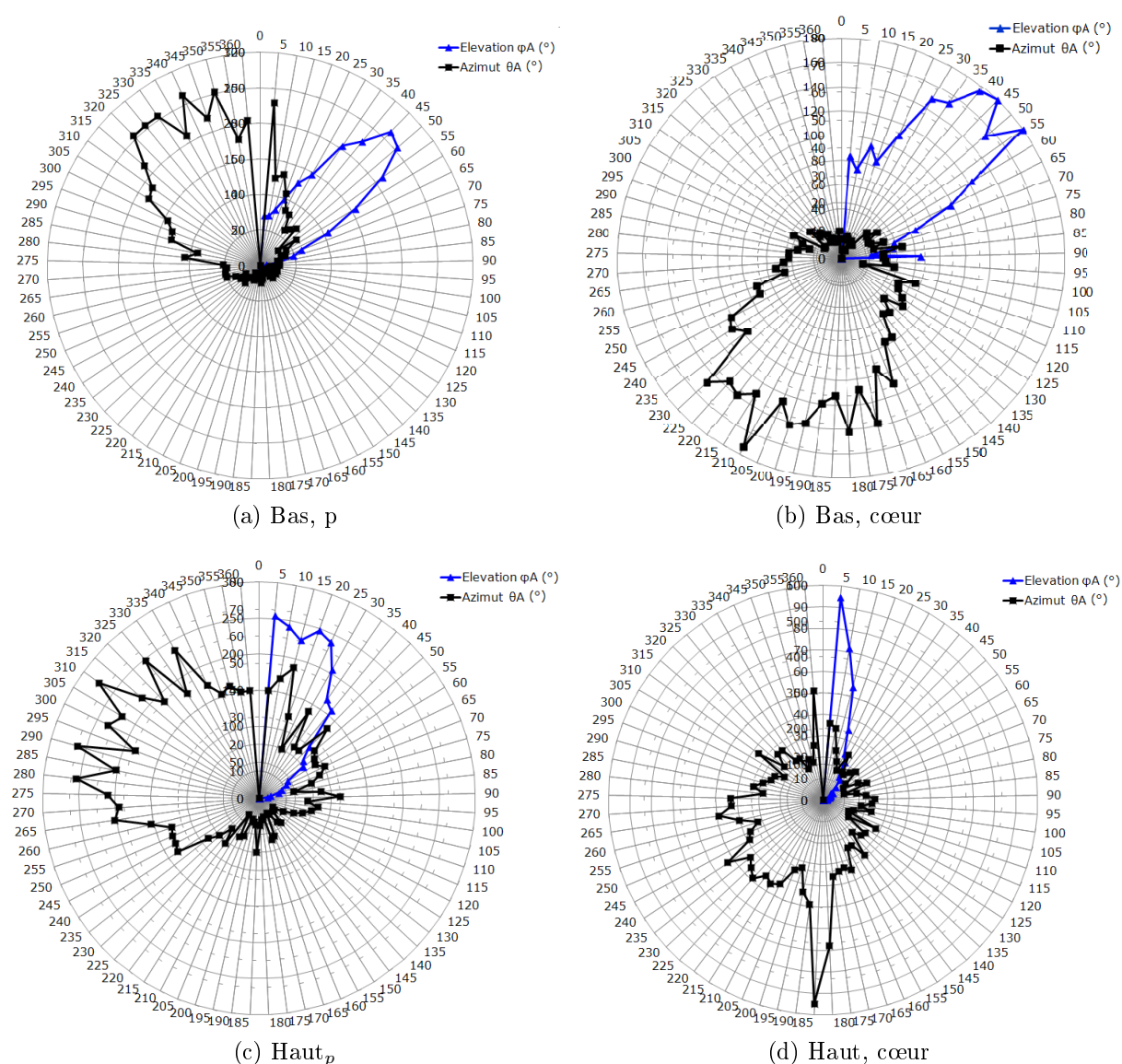


FIGURE 5.15 – Orientation des pores dans des échantillons de mousses consolidées à 1100°C ayant 95 % de porosité, en fonction de leur position au sein de cette mousse

Anisotropie macroscopique du matériau

Pour compléter les remarques concernant la forme des pores et leur orientation, les longueurs de cordes selon les directions \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} sont calculées. Les cellules de la mousse dense à 57 % de porosité possèdent des dimensions plus petites selon l'axe \vec{z} (aplaties dans le plan image) ce qui prouve que le matériau est anisotrope. Celles de la mousse à 95 % de porosité sont semblables (élévation des ellipsoïdes jusqu'à 45 °). A titre indicatif, la longueur moyenne des cordes (mm) des échantillons *bas_{coeur}* de chaque mousse selon chaque direction est indiquée dans le tableau 5.5.

TABLEAU 5.5 – Valeurs moyennes des longueurs de cordes (μm) selon les directions x , y et z des deux mousses pour des échantillons prélevés à leur base et en leur cœur

Direction de la corde	Type de mousse	
	57	95
x	76,9	344,9
y	76,1	353,2
z	60,0	376,5

Ces résultats confirment les orientations déterminées et sont illustrés par des images de coupes dans les plans (xOz) et (yOz) (Figs 5.16 et 5.17).

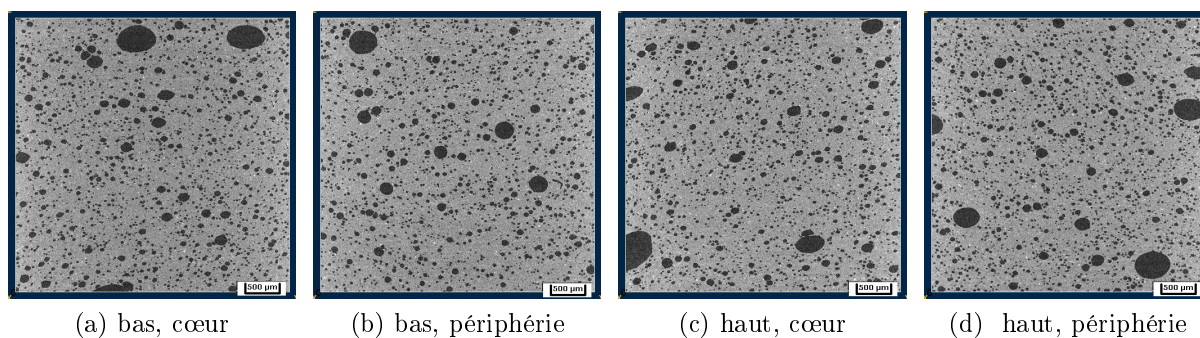


FIGURE 5.16 – Coupes verticales de mousses traitées à 1100 °C comportant 57 % de porosité (différents prélèvements)

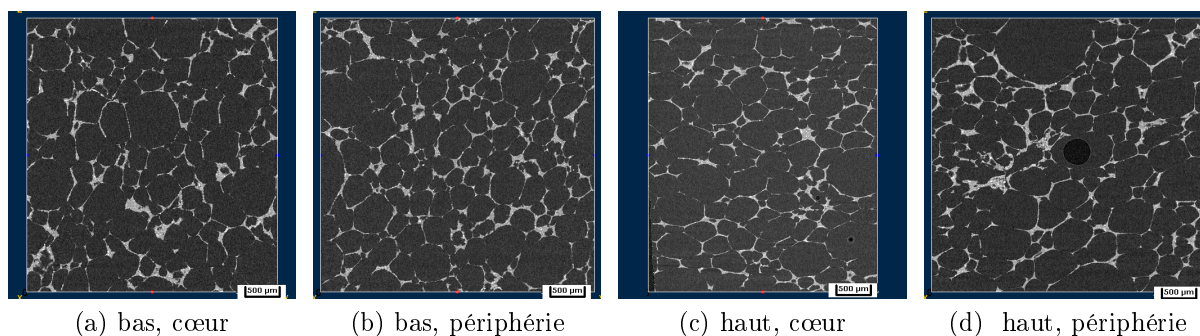


FIGURE 5.17 – Coupes verticales de mousses traitées à 1100 °C comportant 95 % de porosité (différents prélèvements)

L'étude des mousses par tomographie X a permis de mettre en évidence l'anisotropie d'une mousse ayant 57 % de porosité compte-tenu de la forme ellipsoïdale de ses pores, orientés parallèlement à sa surface basale. Cette anisotropie dans les plans (xOz) et (yOz) est moins prononcée dans le cas d'une mousse fortement poreuse ($v_p = 95 \%$). En revanche, un phénomène inverse est observé dans les plans (xOy). Lorsque le taux de porosité de la mousse est très élevé (95 %), la taille des pores est plus grande au cœur et dans la partie haute de la mousse qu'à la base et à la périphérie. Dans une mousse dense, ce gradient unidirectionnel n'apparaît pas.

III.3 Structure des particules

La figure 5.18 montre la microstructure des parois des mousses après traitement thermique à 1100 °C. Les particules constituant le squelette solide des mousses apparaissent nettement. Leur cohésion semble faible et malgré le traitement thermique, leur structure bidimensionnelle initiale (caractéristique de la kaolinite et de la muscovite) est conservée. Lorsque le taux de porosité est élevé ($> 90 \%$), la surface basale de ces particules est parallèle aux parois des cellules, suggérant une anisotropie à ce niveau d'échelle (Fig. 5.18b). Enfin, sur des échantillons attaqués avec de l'acide fluorhydrique pour dissoudre légèrement la phase vitreuse, il est possible d'observer des aiguilles de mullite dont l'axe principal est parallèle à la surface des particules sur lesquelles elles ont germé (Fig. 5.18c).

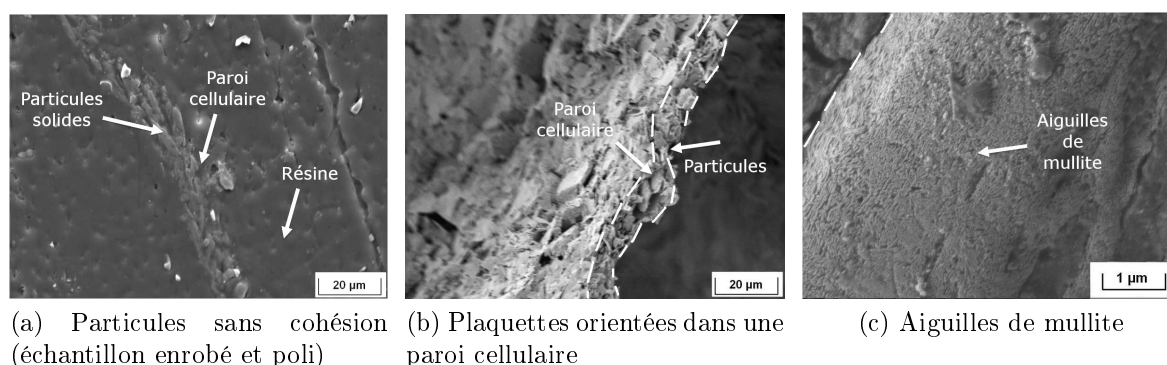


FIGURE 5.18 – Microstructures MEB des parois des cellules et des surfaces des particules des mousses présentant 95 % de porosité (après traitement thermique à 1100 °C)

IV Effet de la microstructure sur la conductivité thermique

IV.1 Effet des anisotropies structurales sur les propriétés thermiques

Compte-tenu de l'anisotropie de la porosité et des particules, même après traitement thermique, la conductivité thermique de mousses a été mesurée sur des coupes parallèles (λ_{\parallel}) et perpendiculaire (λ_{\perp}) à leur axe principal. Les mousses choisies ont un taux de porosité égal à 65 % d'une part pour qu'elles soient assez denses pour pouvoir les mesurer au flash-laser, permettant la fabrication d'échantillons de petites dimensions adaptées à l'usinage dans deux directions perpendiculaires et d'autre part, pour qu'elles contiennent suffisamment de pores pour prendre en compte les effets de chacune des phases. Les valeurs mesurées λ_{\parallel} et λ_{\perp} sont respectivement égales à 0,30 et 0,19 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et leur rapport à 1,6. Il est alors difficile de déterminer quantitativement l'effet de l'anisotropie de chacune des phases. Cependant, compte-tenu de la valeur élevée du rapport de conductivité thermique des deux coupes, l'influence de l'orientation de la phase poreuse pouvant être supposée moindre, il semblerait que la phase solide soit anisotrope. La gravité entraînerait une orientation des particules de forme bidimensionnelle (surface basale perpendiculaire à l'axe des mousses cylindriques).

IV.2 Effet du taux de porosité sur la conductivité thermique effective

L'évolution de la conductivité thermique des mousses mesurée par la technique "hot disk" en fonction du taux de porosité est indiquée en figure 5.20.

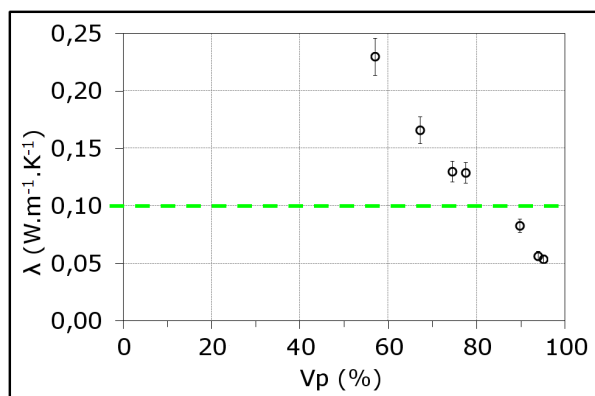


FIGURE 5.19 – Conductivité thermique moyenne des mousses en fonction du taux de porosité

La conductivité thermique diminue avec l'augmentation du taux de porosité. Pour $v_p > 80 \%$, les valeurs sont inférieures à $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et atteignent $0,054 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un taux de porosité maximal de 95% . Ces résultats ont été confortés à l'aide de mesures effectuées au laboratoire au fluxmètre et au fil chaud ainsi que par l'entreprise Thermoconcept qui a par exemple mesuré des valeurs de $0,051 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (contre $0,054 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'échantillon le plus poreux) par "hot disk" également.

IV.3 Utilisation de modèles de prédictions analytiques et numériques

Afin de comprendre les relations microstructure/conductivité thermique de ces matériaux cellulaires, des modèles analytiques et numériques ont été utilisés pour prédire leurs valeurs de conductivité thermique. A température ambiante, le transfert thermique par radiation a été négligé en première approche. Des relations décrivant simplement la conduction thermique dans des phases solides et gazeuses peuvent être considérées pour décrire les propriétés des mousses élaborées. De plus, étant donnée la taille importante des pores, l'effet Knudsen a été occulté. Une valeur de conductivité thermique de $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a donc été attribuée à la phase poreuse. La conductivité thermique prédite des mousses peut être considérée comme celle d'un mélange de deux phases, l'une solide, l'autre gazeuse. La géométrie de la phase gazeuse, en termes de forme et de connectivité des pores détermine le choix du modèle à utiliser.

L'utilisation d'un modèle nécessite cependant la connaissance de la valeur de la conductivité thermique de la phase solide λ_s . Les résultats de l'étude sur le kaolin BIO présentés dans le chapitre 3 ont souligné l'importance du procédé de mise en forme sur la valeur de conductivité thermique du squelette solide. Les valeurs précédemment calculées à partir des mesures effectuées par exemple sur les échantillons de kaolin BIO pressés isostatiquement ne peuvent donc être directement attribuées à cette partie solide. Il convient également de souligner que même si le cycle de traitement thermique employé est identique pour les mousses et les échantillons plus denses élaborés par pressage, l'agencement des particules phyllosilicatées les unes par rapport aux autres n'étant pas le même, le processus est susceptible d'être modifié et conduit ainsi à des valeurs différentes de conductivité thermique de la phase solide.

Étant donnée la nature cellulaire de la microstructure, la conductivité thermique de la phase solide a été calculée à partir de la conductivité thermique effective de la mousse la plus dense ($v_p = 57 \%$, $\lambda = 0,23 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) en utilisant la borne supérieure du modèle d'Hashin-Shtrikman réexprimée en fonction de λ_s . Une valeur de $0,63 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a été déterminée, proche de celle obtenue par Michot ($0,62 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [81].

A partir de ce résultat, l'évolution de la conductivité thermique en fonction du taux de

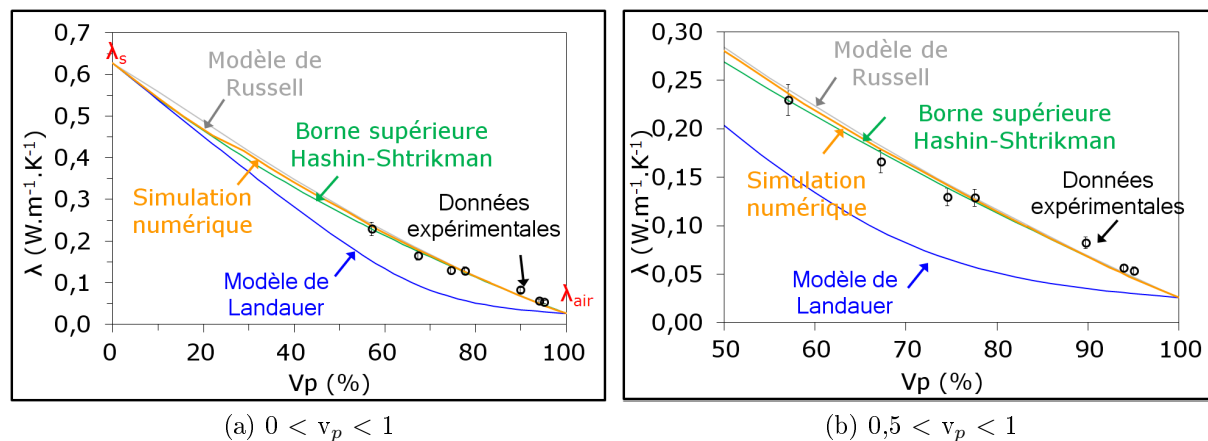


FIGURE 5.20 – Dépendance de la conductivité thermique des mousses vis à vis du taux de porosité

porosité a été représenté sur la figure 5.20. Un bon accord avec les résultats expérimentaux est obtenu malgré une faible sous-estimation lorsque $v_p > 90\%$. Il est ensuite intéressant de prendre en compte la géométrie des pores de façon plus détaillée en utilisant par exemple le modèle de Russell. Tout comme la borne supérieure du modèle d'Hashin-Shtrikman, un aspect important de ce modèle réside dans le fait que la géométrie (cubique) conserve sa cohérence même pour les taux de porosité supérieurs à 95% (la continuité de la phase solide est maintenue).

Les pores ne sont en réalité ni sphériques, ni cubiques mais polyédriques. Pour tenir compte de cette géométrie, des simulations numériques par éléments finis ont été réalisées en collaboration avec F. Pennec (GEMH) sur des microstructures tridimensionnelles artificielles. En exploitant des images réalisées par tomographie X, des approches similaires ont déjà été adoptées, par exemple pour des mousses de NiCrAl et de PVC [107].

Ce travail s'appuie sur l'utilisation du logiciel libre Code-Aster [108] pour le calcul par éléments finis et sur l'emploi de la plate-forme open source Salome [109] pour les pré et post-traitements de la simulation numérique. Afin de décrire la distribution aléatoire des pores dans le matériau dense, une application est développée en Python pour générer des tessellations de Voronoï en 3D [110], [111], [112]. Ces cellules 3D unitaires ($1,3\text{ mm} \times 1,3\text{ mm} \times 1,3\text{ mm}$) représentatives du matériau biphasé sont constituées d'environ 600 polyèdres générés aléatoirement pour atteindre une taille moyenne de pores comprise entre 15 et $380\ \mu\text{m}$. Un exemple de volume élémentaire représentatif sur lequel les calculs ont été effectués (VER) est proposé en figure 5.21. La fraction volumique totale des pores et celle imputable uniquement aux pores ouverts sont respectivement égales à $93,4\%$ et $11,4\%$.

Une technique de calcul par homogénéisation [113] [23] [114] reposant sur une méthode énergétique [115] est ensuite utilisée pour calculer la conductivité thermique effective

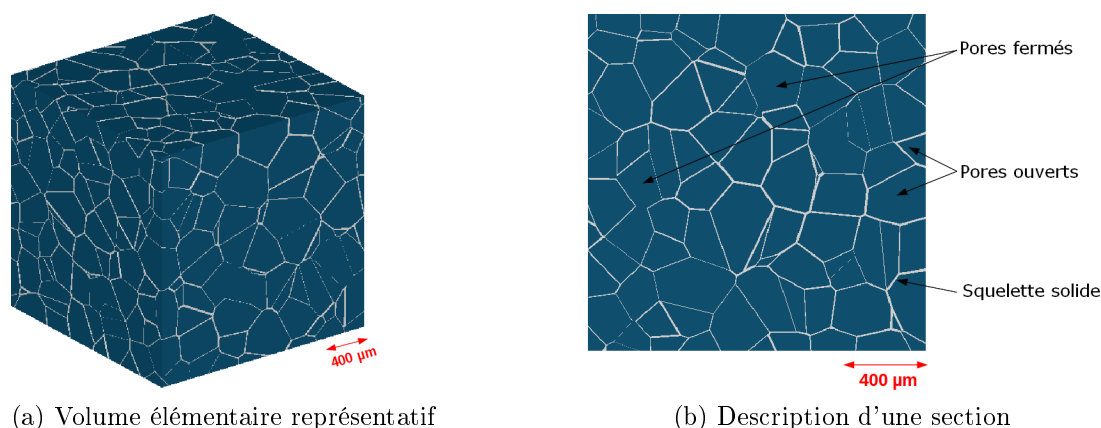


FIGURE 5.21 – Volume élémentaire représentatif : cellule 3D ($1,3 \text{ mm} \times 1,3 \text{ mm} \times 1,3 \text{ mm}$) constitué de 600 polyèdres et section bidimensionnelle

de la microstructure hétérogène créée. L'objectif principal est de trouver un élément de volume homogène équivalent à l'élément de volume hétérogène d'origine pour lequel l'énergie thermique stockée dans les deux systèmes est approximativement la même. Dans ce contexte, le théorème de Hill [22] est employé pour relier les valeurs macroscopiques et microscopiques. Pour déterminer les composantes du tenseur de conductivité thermique, des cas de chargements spécifiques avec différentes conditions aux limites doivent être appliqués de telle sorte que, pour un cas de chargement thermique particulier, seulement une composante du gradient de température est non nulle. Ensuite, les composantes de conductivité thermique sont évaluées à partir des valeurs non nulles du gradient de température et des pseudo-énergies thermiques correspondantes calculées.

Pour $v_p > 0,65$ les valeurs simulées sont très proches de celles prédites par la borne supérieure du modèle d'Hashin-Shtrikman (HS^+) ou par le modèle de Russell ainsi que des valeurs mesurées. Pour des taux de porosité élevés, approximer des pores polyédriques par des cubes ou des sphères est plus que satisfaisant (Fig. 5.20). En fait, les résultats numériques sont similaires à ceux du modèle (HS^+) sur toute la gamme de porosité $0 < v_p < 1$. La morphologie des pores (polyédrique, cubique ou sphérique) n'influe quasiment pas sur la conductivité thermique effective. Par ailleurs, la non-concordance des valeurs expérimentales avec les valeurs prédites par le modèle de Landauer est instructive (Fig. 5.20b). En effet, la méthode de préparation des mousses conduit essentiellement à la formation de larges pores assez faiblement connectés plutôt qu'à une porosité interconnectée typique de matériaux céramiques fabriqués, par exemple, par pressage.

IV.4 Comparaison avec des mousses à base d'aluminates de calcium

Une étude similaire a été réalisée avec des mousses à base d'aluminates de calcium fournies par l'EHT (Eidgenössische Technische Hochschule³) de Zurich afin de déterminer si les prédictions du modèle HS⁺ sont en accord avec les valeurs de conductivité thermique d'autres types de matériaux très poreux. Les détails de leur procédé de fabrication n'est ici pas mentionné pour des raisons de confidentialité.

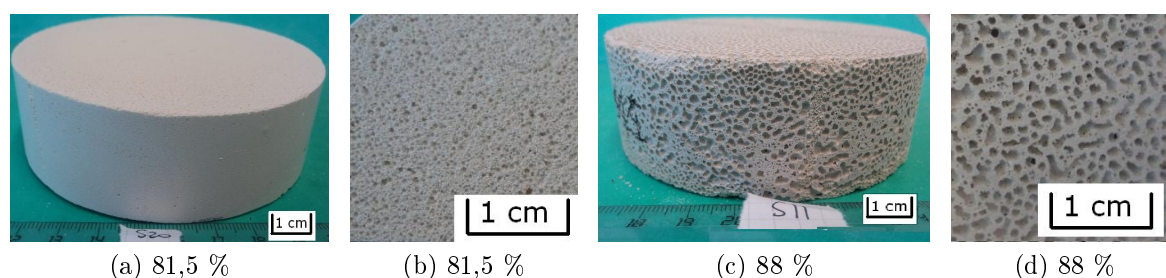


FIGURE 5.22 – Dimensions et microstructures des échantillons de mousses à base d'aluminates de calcium fournies par l'EHT

Les mesures ont été effectuées par hot disk sur une douzaine d'échantillons ($v_p = 74$ et 88 %), de 12 cm de diamètre et de 3 cm de hauteur à l'aide d'une sonde de 6,4 mm de rayon (puissance : 80 mW, durée de mesure : 80 s). La technique du fil chaud a également été utilisée pour conforter les résultats obtenus avec le hot disk.

Au même titre que les modèles analytiques décrits précédemment, les valeurs expérimentales de conductivité thermique sont représentées en figure 5.23 en fonction du taux de porosité des échantillons. Puisqu'il s'agit de matériaux cellulaires ayant des taux de porosité assez proches, la valeur de la conductivité thermique du squelette solide choisie ($2,0 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) correspond à la moyenne des valeurs calculées à l'aide de la borne supérieure du modèle d'Hashin-Shtrikmann à partir de la valeur effective de chaque échantillon de mousse.

Les valeurs calculées avec le modèle de Russell et la borne HS⁺ sont très proches des valeurs mesurées (Fig. 5.23). Associés à l'étude sur les mousses fabriquées à partir de kaolin, ces résultats démontrent une certaine précision de ces modèles pour la prédiction de la conductivité thermique des matériaux cellulaires, même très fortement poreux.

3. en partenariat avec U.T. Gonzenbach et P. Elser

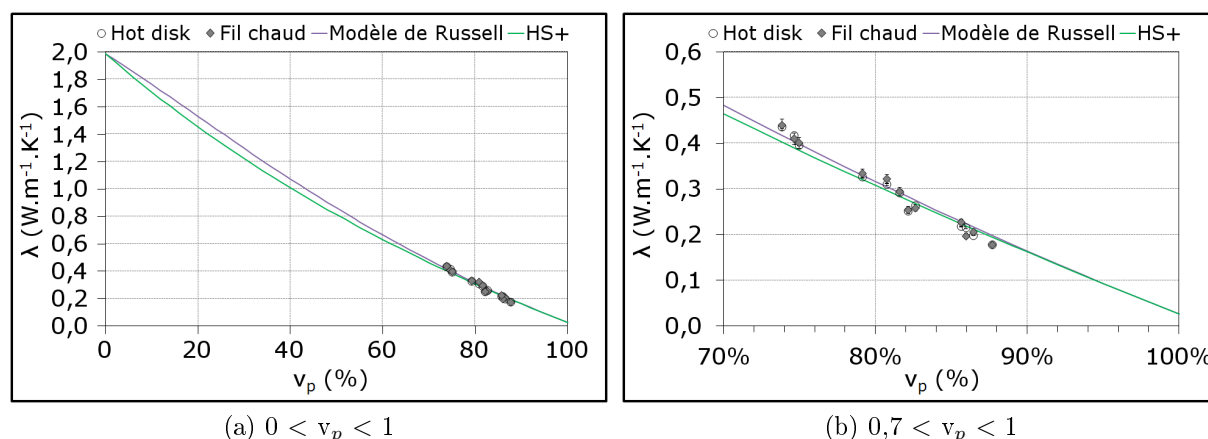


FIGURE 5.23 – Variation de la conductivité thermique de mousses à base d'aluminates de calcium en fonction du taux de porosité

V Effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques

V.1 Loi de comportement à température ambiante

La loi de comportement en compression de chacune des mousses à base de kaolin traitées à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ est proposée sur la figure 5.24a.

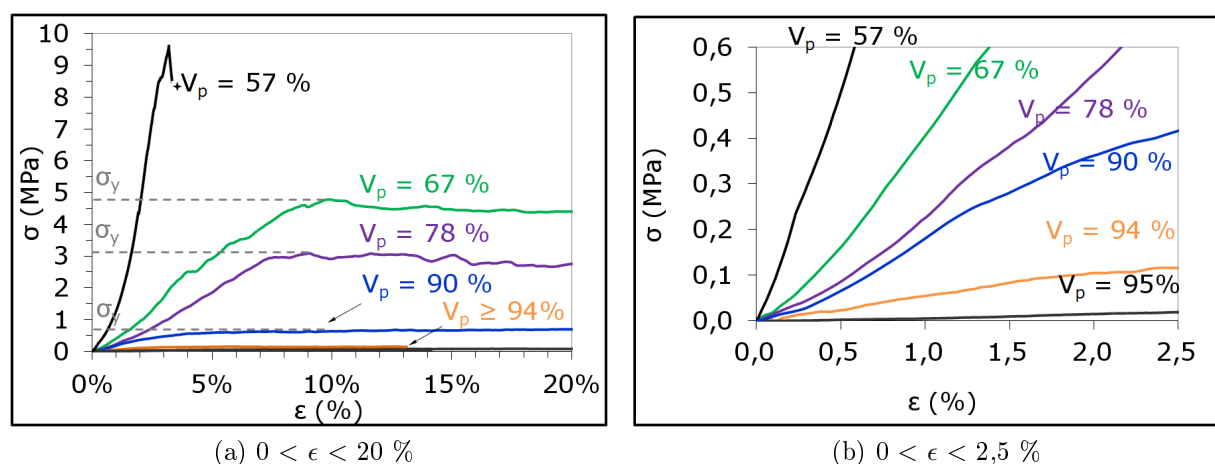


FIGURE 5.24 – Loi de comportement en compression à $25\text{ }^\circ\text{C}$ de mousses à base de kaolin présentant des taux de porosité (v_p) s'échelonnant de 57 à 95 %

Hormis celles dont le taux de porosité est égal à 57 %, les mousses présentent un comportement similaire à celui évoqué précédemment (comportement linéaire, plateau et phase de densification). Lorsque $v_p = 57\%$ il semblerait qu'une transition soit observée avec l'augmentation significative de la contrainte seuil et du module d'Young. Dans ce cas,

la mousse correspondante se comporte plutôt comme un matériau à rupture fragile. Ceci peut s'expliquer par une fermeture presque totale des cellules. Une telle transition a déjà été constatée par Meille sur des matériaux alumineux poreux [34]. Il convient également de noter que la contrainte seuil est ici comprise entre 0,04 et 10 MPa : les mousses céramiques préparées dans ce travail ont une tenue mécanique suffisante pour pouvoir être manipulées. Un examen plus minutieux des courbes contrainte-déformation permet de remarquer qu'aux faibles déformations, la réponse n'est pas parfaitement linéaire (Fig 5.24b). La présence de singularités à ce premier stade est liée à une propagation de fissures non catastrophique au sein des parois solides rapidement stoppée par la rencontre d'un défaut. Même si les faces opposées des échantillons sont planes et parallèles et qu'une pré-charge est appliquée avant de commencer l'enregistrement des données, la valeur de la pente de la partie linéaire peut varier du simple au double. C'est pourquoi la valeur du module d'Young a été calculée en prenant une moyenne des pentes de la partie quasi-linéaire de la courbe contrainte-déformation.

V.2 Évolution de la contrainte seuil en fonction du taux de porosité

L'évolution de la contrainte seuil en fonction du taux de porosité contenu à l'intérieur des échantillons de mousse est présentée en figure 5.25.

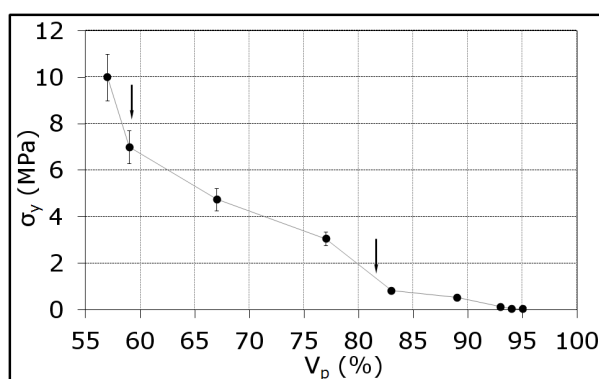


FIGURE 5.25 – Évolution de la contrainte seuil de compression (σ_y) en fonction du taux de porosité (v_p) des mousses

Deux singularités montrant une diminution importante de la contrainte à rupture peuvent être observées : une première lorsque le taux de porosité passe de 57 à 60 % et une seconde au cours du passage de 77 à 86 %. D'après ces résultats, il semblerait donc que ce changement de comportement puisse être attribué à une modification de la morphologie de phase poreuse (augmentation du taux d'interconnexion entre les cellules avec l'accroissement du taux de porosité). Un nombre d'échantillons testés plus important

(un seul échantillon analysé par taux de porosité) pourrait permettre de confirmer ces explications.

V.3 Évolution du module d'Young en fonction du taux de porosité

La figure 5.26 montre une diminution du module d'Young lorsque la fraction volumique de pores augmente.

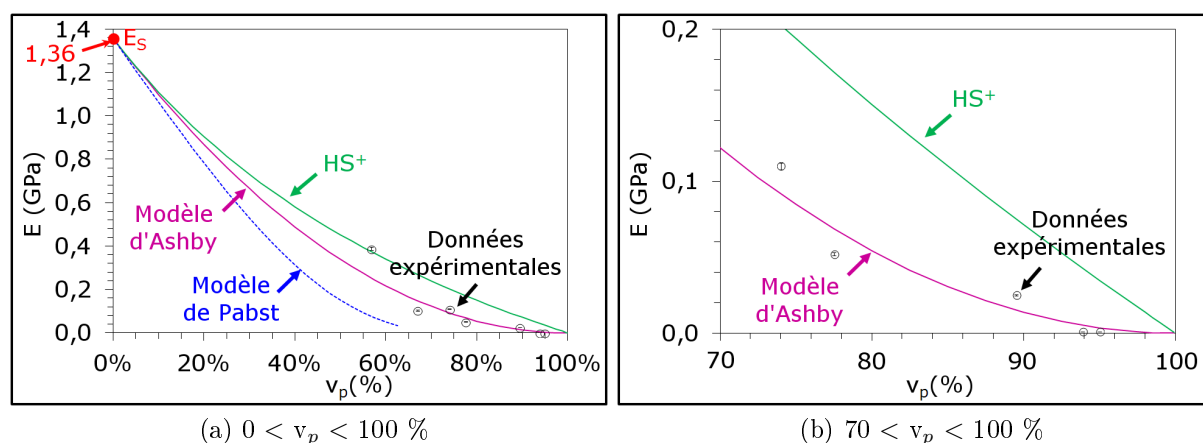


FIGURE 5.26 – Module d'Young à température ambiante de mousses à base de kaolin, traitées thermiquement, en fonction du taux de porosité. Comparaison avec les prédictions données par les modèles analytiques d'Hashin-Shtrikman (borne supérieure), d'Ashby ($\phi = 0,9$) et de Pabst.

Afin de vérifier si les relations microstructure-module d'Young décrivent correctement l'évolution expérimentale, les différents modèles analytiques décrits dans le chapitre 1 ont été utilisés. Pour cela, il est indispensable d'attribuer une valeur fiable de module d'Young à la phase solide, E_s . L'approche utilisée consiste à calculer cette valeur à partir de la valeur expérimentale de la mousse dont la microstructure correspond le mieux aux hypothèses sur la géométrie des pores considérée pour un modèle donné. Par exemple, la microstructure des mousses ayant un taux de porosité compris entre 65 et 95 % semble être adaptée à l'utilisation du modèle d'Ashby ($\phi = 0,9$) représentant des matériaux cellulaires. Le calcul de E_s à partir de la valeur moyenne du module d'Young de chacune de ces mousses conduit à une valeur de 1,36 GPa pour la partie solide. A titre de comparaison, cette valeur est relativement faible par rapport à la valeur mesurée sur des échantillons pressés isostatiquement et ayant subi un cycle de traitement thermique identique (35 GPa environ). Ce résultat peut être attribué à la faible cohésion conférée par la formation d'une mousse aux particules composant le squelette solide des matériaux cellulaires poreux. L'évolution du module d'Young prédite a été représentée en utilisant le modèle d'Ashby

(E_{Ashby}), les modèles d'Hashin-Shtrikman (E_{HS^+}) (borne supérieure, modèle simplifié avec $E_{air} \rightarrow 0$, $\nu = 0,2$) et de Pabst (E_{Pabst}). Pour des fractions volumiques supérieures à 0,5, les valeurs de E calculées sont hiérarchisées de la façon suivante : $E_{HS^+} > E_{Ashby} > E_{Pabst}$ (Fig. 5.26), ce qui est caractéristique de l'augmentation du degré de connection des pores. Dans le cadre de HS^+ , les pores sont supposés sphériques et fermés. Pour des fractions volumiques comprises entre 0,65 et 0,95, les valeurs prédites par le modèle d'Ashby sont plus proches des valeurs expérimentales. En revanche, l'effet de la prise en compte d'une porosité fortement interconnectée (ouverte) (hypothèses du modèle de Pabst) ne convient pas : la connectivité entre les pores est relativement restreinte, en accord avec les observations réalisées par microscopie électronique à balayage et par tomographie X.

La valeur du module d'Young de la mousse à 57 % de porosité (0,39 GPa) est plus proche de la valeur calculée avec la borne supérieure HS^+ qu'avec le modèle d'Ashby. Sa comparaison avec les modules d'Young des mousses à 67 et 78 % de porosité (respectivement 0,104 et 0,052 GPa) souligne une augmentation soudaine de la rigidité du squelette solide dans cet échantillon. L'augmentation de la fraction volumique de la phase solide avec la diminution du taux de porosité a tendance à renforcer la rigidité des parois des mousses en faisant disparaître l'interconnexion entre les cellules. Cette transition dans le comportement mécanique des mousses est également mise en évidence par la valeur élevée de la contrainte seuil de la mousse ayant 57 % de porosité.

Enfin, l'effet de l'augmentation du taux de porosité sur le module d'Young peut être comparé à celui sur la conductivité thermique. Dans les deux cas, une diminution globale est observée mais les valeurs de module d'Young y sont plus sensibles. Le rapport des valeurs pour des fractions volumiques égales à 0,57 et 0,95 est égal à 400 pour le module d'Young et à 4 pour la conductivité thermique. La borne supérieure du modèle d'Hashin-Shtrikman fournit des prédictions convenables de la conductivité thermique effective mais moins satisfaisantes pour le module d'Young, malgré des hypothèses microstructurales similaires. Ces résultats mettent en exergue les différences entre des essais thermiques non destructifs et des tests mécaniques destructifs.

Des matériaux très poreux (57 à 95 % de porosité) ont été préparés en mélangeant une suspension aqueuse de kaolin BIO à un tensioactif composé de méthylcellulose. Les compositions ont été consolidées par séchage à 70 °C puis traitement thermique à 1100 °C, le recours à des températures plus élevées consolidant davantage le matériau mais augmentant significativement sa conductivité thermique effective à température ambiante.

L'étude de la microstructure de ces matériaux par microscopie électronique à balayage et tomographie X a mis en évidence des différences de répartition de la porosité en termes de forme et de taille des pores en fonction du taux de porosité des mousses. Lorsque ces

dernières sont denses (57 % de porosité), les pores sont aplatis et leur taille est homogène au sein du matériau. Lorsqu'elles sont très poreuses, les pores sont un peu plus gros dans la partie haute et le cœur de la mousse. L'orientation des cellules y est également moins évidente. En ce qui concerne la phase solide, les particules ont conservé leur forme bidimensionnelle malgré le traitement thermique imposé. Le manque de cohésion entre elles apparaît nettement et peut être lié aux faibles valeurs de conductivité thermique ($0,63 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et de module d'Young (1,36 GPa) déterminées pour la partie solide.

Comme attendu, la conductivité thermique de l'ensemble du matériau diminue avec l'augmentation de la fraction volumique des pores pour atteindre une valeur de $0,054 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ lorsque le taux de porosité est égal à 95 %. Cette évolution a été comparée à celle prédite par des modèles analytiques et numérique. Un bon accord est obtenu avec les valeurs mesurées. L'approximation de la forme polyédrique des pores à une sphère ou à un cube est plus que satisfaisante. En utilisant une approche similaire pour les propriétés d'élasticité, les valeurs du module d'Young de ces mousses déterminées par des essais de compression sont proches des valeurs prédites par le modèle d'Ashby. Ce modèle semble donc mieux adapté aux matériaux cellulaires dont le taux de porosité dépasse 65 % que le modèle semi-empirique de Pabst plus représentatif de pores interconnectés. Ces résultats suggèrent que le procédé de mise en forme utilisé pour fabriquer ces mousses à base de kaolin donne principalement de larges pores avec une interconnectivité restreinte. Il est également clairement observé que le comportement mécanique de ces mousses en compression montre une transition d'un comportement fragile à un endommagement plus progressif avec l'augmentation de la fraction volumique des pores. Néanmoins, les valeurs des contraintes à la rupture sont comprises entre 0,04 et 10,0 MPa, témoignant de l'aptitude de chaque mousse à être manipulée.

Conclusion générale et perspectives

*D*ans la perspective de limiter les déperditions énergétiques des bâtiments et des équipements thermiques industriels, le **développement de nouveaux matériaux isolants thermiques** très performants exempts de fibres et s'appuyant sur des procédés d'élaboration simples, peu coûteux et non préjudiciables à l'environnement constitue un enjeu majeur. Dans ce cadre, la **conductivité thermique** caractérisant le comportement d'un matériau isolant face à un flux de chaleur est donc un paramètre clé qu'il est nécessaire de maîtriser tout en conférant une **tenue mécanique** acceptable aux produits élaborés. Dans le cas des matériaux polyphasés, elle dépend non seulement de la température mais également de la proportion, de la morphologie et de la nature des constituants.

La conductivité thermique de l'air est extrêmement faible ($0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 25 °C) et celle de certaines argiles telles que le kaolin BIO (75 % kaolinite, 21,5 % muscovite, 3,5 % quartz) ne dépasse pas $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il en résulte qu'un **matériau argileux** comportant un **taux de porosité élevé** est un candidat qui présente un fort potentiel en termes de performances d'isolation thermique. Cependant, les argiles sont composées de particules ayant une **structure en feuillets** ce qui peut conférer au produit final un caractère anisotrope accentué. De plus, elles subissent des **transformations minéralogiques** successives (déshydroxylation, recristallisations...) au cours d'un traitement thermique qui sont susceptibles d'affecter significativement leurs propriétés. L'effet de ces transformations sur la conductivité a plus particulièrement été examiné. Pour cela, la conductivité thermique λ d'échantillons de kaolin BIO pressés isostatiquement et uniaxialement et traités à différentes températures a été mesurée à 25 °C par méthode flash-laser. Des coupes parallèles (\parallel) et perpendiculaires (\perp) à l'axe des éprouvettes cylindriques formées ont été analysées. Dans chaque cas, la valeur de conductivité thermique diminue après la déshydroxylation de la kaolinite puis augmente

avec la formation de mullite lorsque le matériau est soumis à une température supérieure à 1000 °C. Dans le cas d'un **pressage uniaxial**, l'anisotropie est fortement marquée : la valeur du rapport $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$ pour le matériau cru est de **2,5**. Elle diminue après chaque transformation minéralogique pour tendre vers 1 lorsque la température de traitement thermique est supérieure à 1150 °C. En revanche, dans le cas d'un **pressage isostatique**, elle passe de 1,1 à 1 pour les mêmes conditions de traitements thermiques.

Par ailleurs, afin d'examiner le rôle de la muscovite dont la forte anisotropie a été très largement étudiée dans la littérature, des expérimentations identiques ont été réalisées sur des échantillons de KGa-1B pressés uniaxialement. Ce kaolin est composé de 95 % de kaolinite constituant ainsi un matériau de référence sans muscovite. Des résultats similaires à ceux obtenus sur les échantillons de kaolin BIO pressés isostatiquement ont été observés. **Au même titre que le procédé de mise en forme, la présence de muscovite au sein d'un matériau argileux composé principalement de kaolinite influence fortement son anisotropie.** Ces résultats ont été confirmés dans le cas d'un **matériau commercial argileux extrudé** (35 % kaolinite, 20 % muscovite, 45 % quartz). L'orientation des feuillets d'argile a été mise en évidence à l'échelle macroscopique par un test de **cisaillement** et de façon plus locale, par **diffraction des rayons X**. Les résultats de l'étude précédente sur la conductivité thermique ont été confortés. Ce matériau étant initialement sous la forme d'un bloc de grandes dimensions, des échantillons dont la géométrie est compatible avec la technique d'échographie ultrasonore en mode barre longue ont permis de suivre *in situ* l'évolution du module d'Young avec la variation de la température. L'anisotropie d'élasticité a aussi été mise en évidence puisque le rapport $\frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}}$ mesuré (la direction de référence étant ici celle de l'extrusion) est supérieur à 1 avant de décroître suivant les transformations minéralogiques du mélange argileux sous l'effet d'un traitement thermique.

Après avoir appréhendé l'effet de la complexité de la structure de la partie solide d'un matériau argileux sur ses propriétés, l'impact du taux de porosité sur les propriétés thermiques et mécaniques a été étudié. Pour cela, des **mousses** ont été élaborées en mélangeant une suspension aqueuse de **kaolin BIO** à un surfactant à base de méthylcellulose. Les compositions ont ensuite été consolidées par séchage et traitement thermique. Par simple modification de la proportion massique de kaolin incorporé, des produits présentant des **taux de porosité** compris entre **55 %** et **95 %** ont été obtenus. Des observations par microscopie électronique à balayage et tomographie-X ont montré que les pores avaient une forme polyédrique prononcée. À fort grossissement, le manque de cohésion entre les particules apparaît nettement. La résistance thermique entre les grains est alors hypothétiquement importante. Les particules semblent également avoir conservé leur morphologie initiale (plaquettes) et s'orientent au sein des parois des mousses, alors anisotropes à ce niveau d'échelle d'observation. D'un point de vue thermique, des **valeurs**

*de conductivité effectives égales à $0,054 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ont par exemple été obtenues pour des mousses ayant 95 % de porosité, ce qui signifie que ces produits peuvent entrer dans la catégorie des matériaux qualifiés d'isolants thermiques conformément à la norme NF EN 13170 . L'évolution de cette grandeur en fonction du taux de porosité a par ailleurs été comparée à celle issue de **modèles analytiques de prédiction**. Les valeurs mesurées se révèlent alors beaucoup plus proches des valeurs prédites par des modèles considérant des **pores sphériques fermés** (borne supérieure d'Hashin-Shtrikman) ou cubiques que celles déterminées à partir du modèle de Landauer qui tient plutôt compte d'une forte interconnectivité de la phase poreuse. En parallèle, les valeurs du **module d'Young** de ces mousses déterminées par **compression uniaxiale** correspondent davantage aux valeurs proposées par Ashby, caractéristiques des matériaux cellulaires présentant des taux de porosité supérieur à 65 %. Ces constatations soulignent alors que le procédé choisi pour élaborer des mousses à base de kaolin choisi conduit essentiellement à la formation de larges cavités avec une faible connectivité, ce qui diffère de la morphologie des réseaux poreux typiques des matériaux pressés, avec ou sans agent porogène. Comme attendu, les valeurs de **contrainte à la rupture** en compression diminuent avec l'augmentation du taux de porosité : les valeurs sont comprises entre 0,04 et 10,0 MPa, ce qui confère au matériau une **tenue mécanique** acceptable dans l'optique d'être usiné et manipulé sans perte d'intégrité.*

En perspectives, il serait intéressant de poursuivre des travaux visant à mieux comprendre les propriétés thermophysiques des argiles à différentes échelles : atomique et macrostructurale (structure, anisotropie, rôle des défauts, mélange de phases, déshydroxylation...). Par exemple, des mesures de diffusivité thermique peuvent être effectuées sur des plaquettes de kaolinite par microscopie à photoreflectance [116]. Des essais sont actuellement en cours, en partenariat avec le CEA Le Ripault (Laboratoire Microstructure et Comportement). Il conviendrait également de développer la conception de matériaux isolants thermiques à base de matières premières argileuses en contrôlant davantage la taille des pores, l'organisation et la microstructure des particules solides, initialement phyllosilicatées. Un renforcement mécanique du matériau avec des fibres peut être envisagé. Des études concernant les propriétés élastiques de matériaux fortement poreux seraient alors complémentaires.

Références bibliographiques

- [1] M. KORKMANN : *Matériaux de terre cuite - Matières de base et fabrication. Techniques de l'ingénieur*, volume 42224210, pages C 905v2 – 1–20. 2009. 11, 42
- [2] G. VASSEUR, F. BRIGAUD and L. DEMONGODIN : Thermal conductivity estimation in sedimentary basins. *Tectonophysics*, 244(1-3):167–174, 1995. 11, 37
- [3] A. MICHOT, D.S. SMITH, S. DEGOT and C. GAULT : Thermal conductivity and specific heat of kaolinite : Evolution with thermal treatment. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(14):2639–2644, 2008. 11, 37, 94
- [4] C. KITTEL : *Physique de l'état solide*. 2007. 18, 30
- [5] P.G. KLEMENS : The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 68(12):1113–1128, 1955. 21
- [6] D.S. SMITH, S. GRANDJEAN, J. ABSI, S. KADIEBU and S. FAYETTE : Grain-boundary thermal resistance in polycrystalline oxides : alumina, tin oxide, and magnesia. *High Temp. High Press*, 35-36(1):93–99, 2003. 21, 22
- [7] D.S. SMITH, S. FAYETTE, S. GRANDJEAN, C. MARTIN, R. TELLE and T. TONNESSEN : Thermal resistance of grain boundaries in alumina ceramics and refractories. *J Am Ceram Soc*, 86(1):105–111, 2003. 21
- [8] H.-S. YANG, G.-R. BAI, L.J. THOMPSON and J.A. EASTMAN : Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. *Acta Mater*, 50(9):2309–2317, 2002. 22
- [9] B. NAIT-ALI, K. HABERKO, H. VESTEGHEM, J. ABSI and D.S. SMITH : Thermal conductivity of highly porous zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(16):3567–3574, 2006. 22

- [10] H.W RUSSELL : Principles of heat flow in porous insulators. *Journal of the American Ceramic Society*, 18:1–5, 1935. 23
- [11] Z. HASHIN and S. SHTRIKMAN : A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. *Journal of Applied Physics*, 33(10): 3125–3131, 1962. 23, 32
- [12] J.C MAXWELL : *A treatise on Electricity and Magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1892. 24
- [13] J.M. WIMMER : *Electrical conductivity in ceramics and glass. Part B*. Dekker, M, 1974. 25
- [14] R. LANDAUER : The electrical resistance of binary metallic mixtures. *Journal of Applied Physics*, 23(7):779–784, 1952. 25
- [15] P.G. COLLISHAW and J.R.G. EVANS : An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials. *Journal of materials science*, 29(9):2261–2273, 1994. 26
- [16] L. HU, C.-A. WANG and Y. HUANG : Porous ysz ceramics with unidirectionally aligned pore channel structure : Lowering thermal conductivity by silica aerogels impregnation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31(15):2915–2922, (2011). 27
- [17] C LANGLAIS and S KLARSFELD : *Isolation thermique à température ambiante. Transferts de chaleur. BE 9 859*. 2004. 27
- [18] J.P HOLMAN : *Heat transfer*. 5th edition édition, 1981. 27
- [19] A. HELTE : Radiative and conductive heat transfer in porous media : estimation of the effective thermal conductivity. *J. Appl. Phys*, 73 [11]:7167–7173, 1993. 28
- [20] A.L LOEB : Thermal conductivity : III, A theory of thermal conductivity of porous material. *J. Am. Ceram. Soc*, 37:96–99, 1954. 28
- [21] R.F.S. HEARMON : The elastic constants of anisotropic materials. *Reviews of Modern Physics*, 18(3):409–440, 1946. 30
- [22] R. HILL : A self-consistent mechanics of composite materials. *J Mech Phys Solids*, 13(4):213–222, 1965. 32, 132
- [23] Z. HASHIN : Analysis of composite materials- A survey. *J. Appl. Mech. Trans. ASME*, 50(3):481–505, (1983). 32, 131
- [24] N. TESSIER-DOYEN, X. GRENIER, M. HUGER, D.S. SMITH, D. FOURNIER and J.P. ROGER : Thermal conductivity of alumina inclusion/glass matrix composite materials : local and macroscopic scales. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27(7):2635–2640, 2007. 32

- [25] N. TESSIER-DOYEN, J.C. GLANDUS and M. HUGER : Experimental and numerical study of elastic behavior of heterogeneous model materials with spherical inclusions. *J. Mater. Sci.*, 42(14):5826–5834, 2007. 32
- [26] N. TESSIER-DOYEN : *Étude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003. 32, 35
- [27] Z. ZIVCOVA, M. CERNY, W. PABST and E. GREGOROVA : Elastic properties of porous oxide ceramics prepared using starch as a pore-forming agent. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29(13):2765–2771, 2009. 33
- [28] W. PABST, E. GREGOROVA and G. TICHA : Elasticity of porous ceramics - a critical study of modulus-porosity relations. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26(7):1085–1097, 2006. 33, 43
- [29] L.J. GIBSON and M.F. ASHBY : *Cellular solids. Structure and properties, (second edition)*. 1997. 33, 36
- [30] R.L COBLE and W.D KINGERY : Effet of porosity on physical properties of sintered alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 39(11):377–385, 1956. 33
- [31] E. OROWAN : Fracture and strength of solids. *Reports on Progress in Physics*, 12(1):185–232, 1949. 34
- [32] J. J. GILMAN : Cleavage and ductibility in crystals. In John WILEY and SONS, éditeurs : *Proc. Inter. Conf. on Atomic Mech. of Fracture, Tech. Press, MIT, Mass.*, pages 193–199, 1959. 34
- [33] W. WEIBULL : A statistical theory of the strength of materials. *Proc. Royal. Swedish. Inst. Eng. Res.*, 151:1–45, 1939. 35
- [34] S. MEILLE, M. LOMBARDI, J. CHEVALIER and L. MONTANARO : Mechanical properties of porous ceramics in compression : On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32(15):3959–3967, 2012. 36, 135
- [35] Tai-il MAH and K.S. MAZDIYASNI : Mechanical properties of mullite. *J Am Ceram Soc*, 66(10):699–703, 1983. 37
- [36] P. BOCH and AL. : *Propriétés et applications des céramiques*. Hermès Science, 2001. 37, 43
- [37] L. CANER : *Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification*. habilitation à diriger des recherches, 2011. 37, 38
- [38] F. VILLIERES : *Etudes des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 1993. 38, 39
- [39] S.W. BAILEY, éditeur. *Introduction in hydrous phyllosilicates*, volume 19. Reviews in mineralogy édition, 1988. 40, 41

- [40] M.A. MOJID and H. CHO : Estimating the fully developed diffuse double layer thickness from the bulk electrical conductivity in clay. *Appl. Clay Sci.*, 33(3-4):278–286, 2006. 42
- [41] A.I.Y. TOK, F.Y.C. BOEY and K.A. KHOR : Tape casting of high dielectric ceramic composite substrates for microelectronics application. *J Mater Process Technol*, 89-90:508–512, 1999. 42
- [42] W.N. LAWLESS and C.F. CLARK JR. : Energy storage at 77 K in multilayer ceramic capacitors. *IEEE Aerosp Electron Syst Mag*, 12(5):32–35, 1997. 42
- [43] P. BOCH and AL. : *Matériaux et processus céramiques*. Her, 2001. 43, 45
- [44] S. GUGGENHEIM, Y.H. CHANG and A.F. KOSTER VAN GROOS : Muscovite dehydroxylation : high-temperature studies. *American Mineralogist*, 72(5-6):537–550, 1987. 43, 44
- [45] F. GRIDI-BENNADJI : *Matériaux de mullite à microstructure organisée. Composés d'assemblages muscovite-kaolinite*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007. 43, 45
- [46] H.F.W. TAYLOR : Homogeneous and inhomogeneous mechanisms in the dehydroxylation of minerals. *Clays Minerals Bulletin*, 5(28):28, 1962. 43, 44
- [47] J.J. FRIPIAT and F. TOUSSAINT : Predehydroxylation state of kaolinite. *Nature*, 186(4725):627–628, 1960. 44
- [48] G.W. et al. BRINDLEY : Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes : I. temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of kaolinite. *Am. Miner*, 52:2016211, 1967. 44
- [49] G.W. BRINDLEY and M. NAKAHIRA : The kaolinite-mullite reaction series : I. survey of outstanding problems. ii. metakaolin. iii. the high temperature phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 42:311–324, 1959. 44, 91
- [50] O. CASTELEIN, B. SOULESTIN, J.P. BONNET and P. BLANCHART : The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceram Int.*, 27(5):517–522, 2001. 45, 80
- [51] G.L. LECOMTE, J.P. BONNET and P. BLANCHART : A study of the influence of muscovite on the thermal transformations of kaolinite from room temperature up to 1100°C. *J Mater Sci*, 42(20):8745–8752, 2007. 45, 56, 91
- [52] E.E. DAVIS and D.A. SEEMANN : Anisotropic thermal conductivity of pleistocene turbidite sediments of the northern juan de fuca ridge. *Proc., scientific results, ODP Leg 139, Middle Valley, Juan de Fuca Ridge*, pages 559–564, 1995. 45
- [53] A.S. GRAY and C. UHER : Thermal conductivity of mica at low temperatures. *J. Mater. Sci.*, 12:959–965, 1977. 46, 85

- [54] M.A. ROWSHANZAMIR and A.M. ASKARI : An investigation on the strength anisotropy of compacted clays. *Appl. Clay Sci.*, 50(4):520–524, 2010. 46
- [55] SPRINGER, éditeur. *Landolt-Börnstein : Numerical data and functional relationship in science and technology*, volume New series Group III, 29. 1986. 46
- [56] S. HABELITZ and AL. : Mechanical properties of oriented mica glass ceramic. *J. Non Cryst. Solids*, 220(2-3):291–298, 1997. 46
- [57] J.P JOULIN : Influence de la technologie de fabrication des briques réfractaires isolantes sur la conductivité thermique - comparaison avec les fibres isolantes. Journées réfractaires, 1990. 46, 47, 87
- [58] C. CASIOT and M. POTIN-GAUTIER : *Couplage HPLC-ICP-MS et application à la spéciation*. 3872, pages 3 872 – 1–13. 2001. 51
- [59] R. GUINEBRETIERE : *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Instrumentation et étude de la microstructure*. Hermes Science, 2006. 51, 52, 58
- [60] I. BEN FREDJ and D. MIHOUBI : Séchage par infrarouge de la bentonite et du kaolin partie 1 : Caractérisation physico-chimique et cinétique de séchage. *In Revue des Energies Renouvelables SMSTS'08 Alger (2008)*, pages 79–88, 2008. 53
- [61] C. E. WEAVER and L. D. POLLARD : *The Chemistry of Clay Minerals. Developments in Sedimentology*, volume 15, Pages (1973). 1973. 53
- [62] F. SAHNOUNE, N. SAHEB, B. KHAMEL and Z. TAKKOUK : Thermal analysis of dehydroxylation of algerian kaolinite, 2011. 56
- [63] F. HÄNDLE : *Extrusion of Ceramics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 13 978-3642-06601-6, 201. 57
- [64] R. GUINEBRETIERE, A. BOULLE, O. MASSON and A. DAUGER : Instrumental aspects in x-ray diffraction on polycrystalline materials. *Powder Diffr.*, 20(4):294–305, 2005. 57
- [65] V. SIVAKUMAR, I.G. DORAN and J. GRAHAM : Particle orientation and its influence on the mechanical behaviour of isotropically consolidated reconstituted clay. *Eng. Geol.*, 66(3-4):197–209, 2002. 60
- [66] P. DELAGE and G. LEFEBVRE : Study of the structure of a sensitive champlain clay and of its evolution during consolidation. *Canadian Geotechnical Journal*, 21(1):21–35, 1984. 60
- [67] W.J. PARKER, R.J. JENKINS, C.P. BUTLER and G.L. ABBOTT : Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, 32(9):1679–1684, 1961. 61

- [68] S. FAYETTE, D.S. SMITH, A. SMITH and C. MARTIN : Influence of grain size on the thermal conductivity of tin oxide ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20(3):297–302, 2000. 61
- [69] A. DEGIOVANNI : Thermal Diffusivity and Flash Method. [Diffusivité et méthode flash]. *International Journal of Thermal Sciences*, 16(185):420–441, 1977. 62, 159
- [70] A. MOKHTARI : *Application d'une méthode aux différences finies pour déterminer la diffusivité thermique de matériaux multi-couches. Problème de l'homogénéisation.* Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1995. 63
- [71] D. MAILLET, C. MOYNE and B. RÉMY : Effect of a thin layer on the measurement of the thermal diffusivity of a material by a flash method. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 43(21):4057–4060, 2000. 63
- [72] H. BOUAYAD, C. MARTIN and D.S. SMITH : Contact thermal resistance in a two-layer system. *High Temp. Mater. Processes*, 6(2):145–160, 2002. 63
- [73] B. NAÏT-ALI : *Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective.* Thèse de doctorat, Université de Limoges Ecole doctorale : Science-Technologie- Santé Faculté des Sciences, 2005. 63
- [74] V.S. FADEEVA : Extrusion of ceramic products from plastic clays. *Glass Ceram*, 14(3):86–94, 1960. 67
- [75] W.J. de HAAS and Th. BIERMASZ : The thermal conductivity of quartz at low temperatures. *Physica*, 2(1-12):673–682, 1935. 69
- [76] Y.-G. YOON, R. CAR, D.J. SROLOVITZ and S. SCANDOLO : Thermal conductivity of crystalline quartz from classical simulations. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 70(1):012302–1–012302–4, 2004. 69
- [77] J-P. MAGNAN : *Résistance au cisaillement.* Techniques de l'ingénieur édition, 1991. 72
- [78] N.S. SORO, P. BLANCHART, J.P. BONNET, J.M. GAILLARD, M. HUGER and A. TOURÉ : Sintering of kaolin in presence of ferric compound : Study by ultrasonic echography. In *REMCES IX : 9th International Seminar on the Physical Chemistry of Solid State Materials*, volume 123, pages 131–135, 2004. 73
- [79] P. PIALY, N. TESSIER-DOYEN, D. NJOPWOUO and J.-P. BONNET : Effects of densification and mullitization on the evolution of the elastic properties of a clay-based material during firing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29(9):1579–1586, 2009. 75
- [80] O. CASTELEIN : *Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide.* Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2000. 80, 81

- [81] A. MICHOT : *Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, Ecole doctorale, Science-Technologie-Santé Faculté des sciences, GEMH-ENSCI, 2008. 82, 130
- [82] I. DJÉRAN-MAIGRE, D. TESSIER, D. GRUNBERGER, B. VELDE and G. VASSEUR : Evolution of microstructures and of macroscopic properties of some clays during experimental compaction. *Mar. Pet. Geol.*, 15(2):109–128, 1998. 87
- [83] J. BOUAZIZ, K. BOUZOUITA, J.P. LECOMTE, S. SAUNIER and J. JARRIGE : Elaboration et caractérisation des mousses céramiques à base de kaolin. *J. Heat Transfer*, 11-12:147–150, 2003. 95
- [84] K. SCHWARTZWALDER and A.V. SOMERS : Method of making porous ceramic articles, 1963. 95
- [85] V.N. ANTSIFEROV, V.I. OVCHINNIKOVA, S.E. POROZOVA and I.V. FEDOROVA : Highly porous cellular ceramic materials. *Glass Ceram*, 43(9):412–415, 1987. 95
- [86] E. GREGOROVA, W. PABST and I. BOHACENKO : Characterization of different starch types for their application in ceramic processing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26(8):1301–1309, 2006. 95
- [87] E. GREGOROVA, W. PABST, Z. ZIVCOVA, I. SEDLAROVA and S. HOLIKOVA : Porous alumina ceramics prepared with wheat flour. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30(14):2871–2880, 2010. 95
- [88] P. COLOMBO, E. BERNARDO and L. BIASETTO : Novel microcellular ceramics from a silicone resin. *J Am Ceram Soc*, 87(1):152–154, 2004. 95
- [89] U.T. GONZENBACH, A.R. STUDART, E. TERVOORT and L.J. GAUCKLER : Ultrastable particle-stabilized foams. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45(21):3526–3530, 2006. 95
- [90] A.A. PIROGOV, V.P. RAKINA and A.S. YUTINA : Light-weight foam kaolin products of an apparent density of 0.5-0.7 g/cm³. *Refractories*, 14(7-8):505–508, 1974. 95, 107
- [91] A.R. STUDART, U.T. GONZENBACH, E. TERVOORT and L.J. GAUCKLER : Processing routes to macroporous ceramics : A review. *J Am Ceram Soc*, 89(6):1771–1789, 2006. 96
- [92] M. VERGES and C. TREINER : Les secrets des mousses. *Découverte*, 332:22–32, 2005. 97
- [93] N. SARKAR : Structural interpretation of the interfacial properties of aqueous solutions of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose. *Polymer*, 25(4):481–486, 1984. 98, 99

- [94] U.N.S. HAREESH, R. ANANTHARAJU, P. BISWAS, K. RAJESWARI and R. JOHNSON : Colloidal shaping of alumina ceramics by thermally induced gelation of methylcellulose. *J Am Ceram Soc.*, 94(3):749–753, 2011. 99
- [95] Dow CHEMICAL, éditeur. *Methocel Cellulose Ethers. Technical Handbook*. Numéro 192-01062-0902 AMS. 2002. 99
- [96] N. SARKAR, Jr. GREMINGER and K. GEORGE : Methylcellulose polymers as multifunctional processing aids in ceramics. *Am Ceram Soc Bull.*, 62(11):1280–1284, 1288, 1983. 99
- [97] R. BAYER and M. KNARR : Thermal precipitation or gelling behaviour of dissolved methylcellulose (mc) derivatives-behaviour in water and influence on the extrusion of ceramic pastes. part 1 : Fundamentals of mc-derivatives. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32(5):1007–1018, 2012. 99
- [98] J. KALOUSTIAN, A.M. PAULI and J. PASTOR : Caractérisation par analyse thermique de la lignine, de la cellulose et de quelques uns de ses dérivés étherifiés. *Journal of Thermal Analysis*, 46(1):91–104, 1996. 100
- [99] W. SPENDLEY, G. R. HEXT and F. R. HIMSWORTH : Sequential application of simplex designs. in optimisation and evolutionary operation. *Technometrics*, 4:441–461, 1962. 102
- [100] S.E. GUSTAFSSON : Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. *Review of Scientific Instruments*, 62(3):797–804, 1991. 114, 161
- [101] H. S. CARSLAW and J. C. JAEGER : *Conduction of Heat in Solids*. 1959. 115, 161
- [102] H. SCHNEIDER, J. SCHREUER and B. HILDMANN : Structure and properties of mullite—a review, 2008. 118
- [103] L.J. GIBSON : Biomechanics of cellular solids. *J. Biomech.*, 38(3):377–399, (2005). 119
- [104] X. BADICHE, S. FOREST, T. GUIBERT, Y. BIENVENU, J.-D. BARTOUT, P. IENNY, M. CROSET and H. BERNET : Mechanical properties and non-homogeneous deformation of open-cell nickel foams : Application of the mechanics of cellular solids and of porous materials. *Mater Sci Eng A Struct Mater Prop Microstruct Process*, 289(1):276–288, (2000). 119
- [105] D. BELLUCCI, V. CANNILLO, G. CIARDELLI, P. GENTILE and A. SOLA : Potassium based bioactive glass for bone tissue engineering. *Ceram Int*, 36(8):2449–2453, (2010). 119
- [106] V. PRESSER, S. SCHULTHEISS, C. BERTHOLD and K.G. NICKEL : Sea urchin spines as a model-system for permeable, light-weight ceramics with graceful failure

- behavior. part i. mechanical behavior of sea urchin spines under compression. *J. Bionic Eng.*, 6(3):203–213, (2009). 119
- [107] R. COQUARD and D. BAILLIS : Numerical investigation of conductive heat transfer in high-porosity foams. *Acta Mater*, 57(18):5466–5479, 2009. 131
- [108] www.code-aster.org/. 131
- [109] www.salome-platform.org/. 131
- [110] S. FOREST and G. BARBE, F.and Cailletaud : Cosserat modelling of size effects in the mechanical behavior of polycrystals and multi-phase materials. *Int. J. Solid Struct*, 37:3663–3669 ; 7105–7126, 2000. 131
- [111] F. BARBE, L. DECKER, D. JEULIN and G. CAILLETAUD : Intergranular and intragranular behavior of polycrystalline aggregates. part 1 : F.E. model. *Int. J. Plast.*, 17(4):513–536, (2001). 131
- [112] S. TORQUATO : Random heterogeneous materials : Microstructure and macroscopic properties. 2002. 131
- [113] M. BORNERT, T. BRETHERAU and P. GILORMINI : Homogénéisation en mécanique des matériaux 1 : Matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques. *Hermès Sciences Publicat*, 2001. 131
- [114] J. SANCHEZ-HUBERT and E. SANCHEZ-PALENCIA : *Introductions aux méthodes asymptotiques et l'homogénéisation - Application à la mécanique des milieux continus*. 1992. 131
- [115] A. ALZINA : *Thermomechanical behaviour of composite structure element in extreme cryogenic environment*. Thèse de doctorat, Blaise Pascal University, 2005. 131
- [116] D. ROCHAIS, H. LE HOUËDEC, F. ENGUEHARD, J. JUMEL and F. LEPOUTRE : Microscale thermal characterization at temperatures up to 1000°C by photorefectance microscopy. Application to the characterization of carbon fibres. *J Phys D*, 38(10):1498–1503, 2005. 141
- [117] Y. JANNOT, A. DEGIOVANNI and G. PAYET : Thermal conductivity measurement of insulating materials with a three layers device. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 52(5-6):1105–1111, 2009. 159

Annexes

ANNEXE A

Préparation et mise en forme par extrusion de la pâte argileuse GT 100P

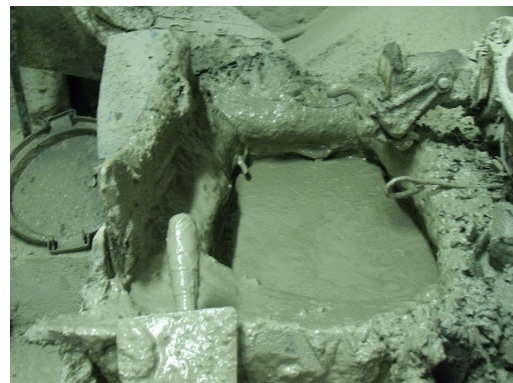
Le procédé de mise en forme de de la pâte argileuse GT 100P se compose de quatre étapes. Dans un premier temps, les argiles sont insérées dans une trémie avec de l'eau pour réaliser une barbotine (Fig. A.1a et A.1b). Après une durée de déliantage de trois à quatre heures, la barbotine obtenue est tamisée manuellement à $420\ \mu\text{m}$ pour ôter le maximum d'impuretés, telle que la pyrite (Fig. A.1c).



(a) Montée de l'argile dans la trémie



(b) Ajout d'eau à l'argile pour le délayage



(c) Tamisage

FIGURE A.1 – *Étapes de fabrication de la barbotine*

La barbotine est pompée pour être acheminée vers un filtre-presse (Fig.A.2) composé de soixante moules en forme de disques. L'excès d'eau y est filtré durant deux heures. Les galettes d'argile ainsi façonnées sont empilées à l'air libre. Une fois sèches (22% d'humidité), elles sont insérées dans la trémie de l'extrudeuse qui a également pour

fonction de désaérer la pâte. En effet, à l'entrée de la trémie, l'argile passe dans une grille où l'air est aspiré par un tuyau avant de tomber sous forme de frites au niveau de la vis de propulsion (l'extrudeuse est monovis) (Fig.A.3). Elle est ainsi désaérée et bien homogénéisée avant d'être mise en forme. Le pain d'argile obtenu est enfin conditionné dans deux emballages. En vingt minutes, 1,2 tonnes d'argile sont ainsi extrudées puis emballées afin de conserver un taux d'humidité constant.



FIGURE A.2 – *Filtrage-pressage*



FIGURE A.3 – *Extrudeuse. Sortie et conditionnement de la pâte argileuse GT 100P*

Modèle de Parker

Les hypothèses émises par Parker sont les suivantes :

- La chaleur Q est uniformément répartie sur la face avant de l'échantillon. Ainsi, pour $x = 0$, la température $T = T(0,t)$ est la même en tout point de la face avant, quels que soient r et θ . Ces considérations sont exactes si le matériau est homogène et isotrope.(Fig. B.1)
- L'impulsion du laser est très brève et assimilée à un pic de Dirac au temps $t = 0$ s. (Fig. B.2)
- L'énergie du laser est maximale
- Il n'y a pas de pertes thermiques.

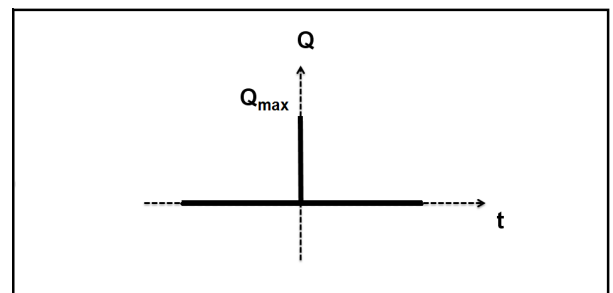
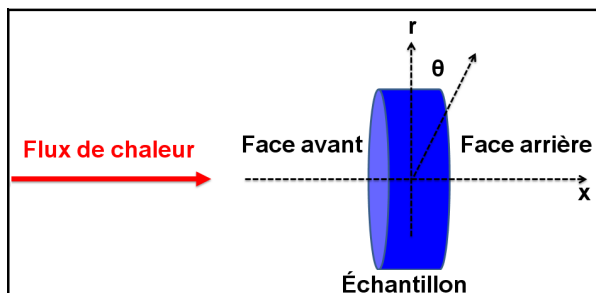


FIGURE B.1 - Représentation graphique de l'échantillon en coordonnées polaires

FIGURE B.2 - Impulsion laser (pic de Dirac)

L'équation de la chaleur est alors unidirectionnelle et s'écrit alors :

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\text{B.1})$$

où α est la diffusivité thermique de l'échantillon.

La résolution de cette équation conduit à l'expression B.2, représentant les variations de température en chaque point de l'échantillon d'épaisseur e .

$$T(x, t) = \frac{Q}{\rho C_p e} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi x}{e}\right) \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 \alpha t}{e^2}\right) \right] + T_0 \quad (\text{B.2})$$

avec T_0 , température initiale de l'échantillon. Pour $x=e$, c'est à dire lorsque cette variation est exprimée pour la face arrière de l'échantillon, l'expression B.2 se simplifie et devient :

$$\alpha = \frac{0,139e^2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (\text{B.3})$$

Avec $t_{\frac{1}{2}}$ le temps nécessaire pour que la température atteigne la moitié de sa valeur maximale.

Modèle de Degiovanni

Dans le modèle de Parker, certaines hypothèses sont assez éloignées de la réalité physique de l'expérience. L'impulsion thermique n'est pas un véritable pic de Dirac comme le montre l'acquisition de thermogrammes. De plus, la chaleur n'est pas forcément répartie de façon homogène. Il peut y avoir des fuites à partir des différentes faces de l'échantillon. Degiovanni propose un autre modèle qui pallie à ces erreurs systématiques. Le paragraphe ci-dessous décrit comment les équations B.9, B.10 et B.11 ont été obtenues.

L'hypothèse d'un matériau homogène et isotrope est ici également émise. L'impulsion thermique est considérée comme brève et uniformément répartie sur la face avant de l'échantillon. Cependant, la prise en compte des pertes thermiques fait intervenir des coefficients d'échanges thermiques h_i de chaque face de l'échantillon avec l'extérieur.

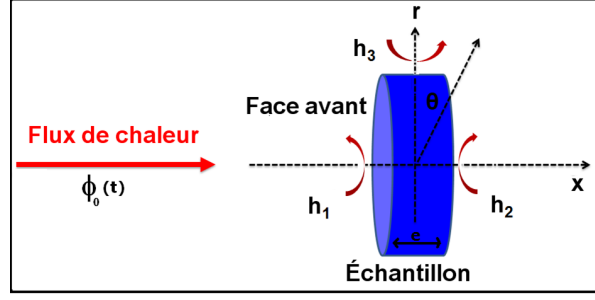


FIGURE B.3 – Représentation graphique de l'échantillon en coordonnées cylindriques et prise en compte des pertes thermiques

Les pertes se répartissant dans la direction x et radialement, la résolution de l'équation de la chaleur n'est plus unidirectionnelle. Son expression est donnée par l'équation B.4 :

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{T}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial r^2} \quad (\text{B.4})$$

Avec $\bar{T}(r, x, t) = T(r, x, t) - T_e$

Les conditions initiales aux limites sont les suivantes [69] [117], avec $\phi_0(t)$, flux de chaleur incident sur la face avant de l'échantillon :

– en $x = 0$,

$$\lambda \frac{\partial \bar{T}(r, 0, t)}{\partial x} = h_1 \bar{T}(r, 0, t) - \phi_0(t) \quad (\text{B.5})$$

– Pour $t > 0$ et pour $x = e$,

$$-\lambda \frac{\partial \bar{T}(r, e, t)}{\partial x} = h_2 \bar{T}(r, e, t) \quad (\text{B.6})$$

– en $r = R$, R rayon de l'échantillon,

$$-\lambda \frac{\partial \bar{T}(R, x, t)}{\partial r} = h_3 \bar{T}(R, x, t) \quad (\text{B.7})$$

Les variables réduites $x^* = \frac{x}{e}$, $r^* = \frac{r}{R}$, $t^* = \alpha \frac{t}{e^2}$ (nombre de Fourier), $\theta^* = \frac{\rho e (T - T_0)}{\phi}$, $H_j = \frac{h_j e}{\lambda}$ (nombre de Biot) interviennent dans la solution générale donnée par Degiovanni. Comme le thermogramme enregistré correspond à l'évolution de la température de la face arrière ($x = e$) en fonction du temps t , $x^* = 1$. La température en ce point vérifie alors l'expression :

$$\theta^*(1, r^*, t^*) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} f_{np}(H_1 H_2 H_3, r^*, R^*) \exp^{-\nu_{np} t^*} \quad (\text{B.8})$$

où f_{np} et ν_{np} sont déterminés lors du calcul de la solution générale. Pour les diverses valeurs de R , e , H_1 , H_2 et H_3 , des thermogrammes différents sont obtenus.

L'estimation de la diffusivité thermique est alors faite en considérant des points particuliers du thermogramme obtenu expérimentalement. Il s'agit des temps $t_{1/3}$, $t_{1/2}$, $t_{2/3}$ et $t_{5/6}$, temps nécessaires pour que la température de la face arrière atteigne les fractions correspondantes de sa température maximale. Les expressions correspondantes sont les suivantes :

$$\alpha_{\frac{1}{3}} = \frac{e^2}{t_{\frac{5}{6}}} \left[0,8498 - 1,8451 \frac{t_{\frac{1}{3}}}{t_{\frac{5}{6}}} + 1,0315 \left(\frac{t_{\frac{1}{3}}}{t_{\frac{5}{6}}} \right)^2 \right] \quad (\text{B.9})$$

$$\alpha_{\frac{1}{2}} = \frac{e^2}{t_{\frac{5}{6}}} \left[0,968 - 1,6382 \frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{5}{6}}} + 0,6148 \left(\frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{5}{6}}} \right)^2 \right] \quad (\text{B.10})$$

$$\alpha_{\frac{2}{3}} = \frac{e^2}{t_{\frac{5}{6}}} \left[5,1365 - 11,9554 \frac{t_{\frac{2}{3}}}{t_{\frac{5}{6}}} + 7,1793 \left(\frac{t_{\frac{2}{3}}}{t_{\frac{5}{6}}} \right)^2 \right] \quad (\text{B.11})$$

Mesure de conductivité thermique par hot disk

Le hot disk est un outil de caractérisation qui permet d'avoir accès à la conductivité thermique en la mesurant en régime transitoire [100]. Une sonde de faible épaisseur est placée entre deux blocs du matériau à caractériser (Fig.5.3). Elle est constituée d'un fil de nickel enroulé sur lui-même en forme d'une double spirale et inséré dans un film en Kapton. Cette sonde joue à la fois un rôle de source surfacique de chaleur (par effet Joule) et de capteur de l'élévation de température, via la mesure de la résistance électrique du fil. La mesure consiste à imposer une puissance à l'échantillon en faisant circuler un courant électrique dans la sonde à partir d'un instant $t = 0$ s et à suivre l'élévation de la température au cours du temps. L'augmentation de la résistance en fonction du temps s'exprime sous la forme :

$$R(\tau) = R_0 \left[1 + \alpha \overline{\Delta T(\tau)} \right] \quad (\text{C.1})$$

où τ est le temps caractéristique égal à $\sqrt{\frac{at}{r^2}}$, t le temps, a la diffusivité thermique, r le rayon de la sonde, R_0 la valeur de la résistance du fil juste avant le début de l'essai, et α le coefficient de température.

La résolution de l'équation de la chaleur pour une source surfacique dans un milieu infini de conductivité thermique λ , donnée par Carslaw et Jaeger [101], permet d'établir l'élévation de la température de la sonde en fonction de τ :

$$\overline{\Delta T(\tau)} = P_0 \frac{1}{r\lambda\pi^{\frac{3}{2}}} D(\tau) \quad (\text{C.2})$$

où $D(\tau)$ est une fonction sans dimension qui dépend des paramètres géométriques de

la sonde.

Comme τ dépend de la diffusivité thermique (propriété dont la valeur est inconnue avant l'essai), une méthode itérative est utilisée pour tracer $\overline{\Delta T(\tau)}$ en fonction de $D(\tau)$ jusqu'à l'obtention d'une droite dont la pente permet de déterminer la conductivité thermique.

Les résistances thermiques de contact entre la sonde et les échantillons ajoutent une contribution supplémentaire à la différence de température $\overline{\Delta T(\tau)}$. Cette contribution devient constante après un temps court devant la durée de l'essai (dans des conditions standards de mesure). Pour s'en affranchir, il est nécessaire d'éliminer les premiers points de l'essai afin d'obtenir une variation linéaire de $\overline{\Delta T(\tau)}$ avec $D(\tau)$. Enfin, pour satisfaire l'hypothèse selon laquelle le milieu est infini, il est utile d'estimer la profondeur de pénétration Δ_p de la chaleur autour de la sonde pendant l'essai. Elle est égale à $\Delta_p = \beta\sqrt{at_{max}}$ avec t_{max} la durée totale de l'enregistrement et β une constante de l'ordre de l'unité.

Élaboration de céramiques alvéolaires à base de kaolin : propriétés thermiques et mécaniques

Résumé. L'élaboration de matériaux argileux fortement poreux par des procédés peu coûteux et respectueux de l'environnement offre une voie d'accès prometteuse à la mise au point d'isolants thermiques performants, expliquée par la faible conductivité thermique de l'air ($0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et de certains phyllosilicates comme le kaolin ($1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Cependant, la structure en feuillets des argiles peut conférer au matériau final un caractère anisotrope à l'échelle macroscopique. Au cours de ce travail, des mesures de la conductivité thermique par différentes techniques expérimentales et du module d'Young ont été effectuées sur des matériaux composés de kaolinite et de muscovite élaborés par pressage ou extrusion. Les résultats obtenus ont permis de corrélérer les variations de ces propriétés avec les transformations minéralogiques intervenant au cours d'un traitement thermique et de souligner l'importance du procédé de mise en forme sur l'anisotropie et les valeurs intrinsèques de la partie solide. L'influence d'une quantité importante de porosité a également été étudiée par l'intermédiaire de mousses présentant des taux de porosité compris entre 57 et 95 %, fabriquées à partir d'un kaolin mélangé en voie aqueuse à un surfactant puis consolidées par traitement thermique. Des valeurs très faibles de la conductivité thermique ($0,054 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour 95 % de porosité) ont été obtenues pour ces matériaux tout en garantissant une tenue mécanique acceptable (lois de comportement en compression). Une comparaison des valeurs expérimentales avec celles issues de modèles analytiques a permis de montrer l'importance de l'interconnexion des cellules sur les propriétés macroscopiques.

Mots clés : Kaolin. Anisotropie. Porosité. Conductivité thermique. Module d'Young.

Kaolin-based foams : thermal and mechanical properties

Abstract. Candidate materials for thermal insulation combine a solid phase of low thermal conductivity ($<1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) with a high pore volume fraction. This work concerns the preparation of ceramic foams exhibiting such characteristics using kaolin clay as the starting material. Processing involves a surfactant to stabilize the foam while remaining low cost and environmentally friendly. Following drying at 70°C , the properties are sensitive to the orientation of the clay particles and, with thermal treatment, mineralogical transformations. Measurements of thermal conductivity and Young's modulus were made on textured kaolinite/muscovite samples obtained by extrusion, uniaxial or isostatic pressing and cut in different directions. An initial study revealed anisotropy at the macroscopic scale up to a factor of 3 related to the forming conditions and the amount of muscovite. However, with thermal treatment, this factor is progressively removed by transformations such as dehydroxylation and formation of mullite. In the last part, the pore volume fraction (v_p) was varied in the kaolin based foam by modifying the incorporated clay amount in the starting mixture. After thermal treatment at 1100°C , measurements of the thermal conductivity with the hot disk method revealed a decrease from $0.23 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ at $v_p = 0.57$ to $0.054 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ at $v_p = 0.95$ in close agreement to predictions by the Hashin-Shtrikman upper bound, a cubic pore model and numerical simulation of an artificial microstructure representing the polyhedral pore shape with Voronoï mosaics. The effective Young's modulus, obtained from mechanical compression tests, also decreases with pore volume fraction as described by Ashby's relation. However, the mechanical strength was sufficient for handling even the more porous kaolin based foams.

Keywords : Kaolin. Anisotropy. Porosity. Thermal conductivity. Young's modulus

Laboratoire Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes
12, rue Atlantis - 87068 LIMOGES