

Caractérisation et analyse des mélanges argileux/CSR

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, une étude des propriétés finales des mélanges argileux/CSR sera réalisée. Différentes techniques de caractérisation seront utilisées afin d'évaluer les performances mécaniques et thermiques des mélanges argileux/CSR. L'objectif de cette étude est de trouver le compromis entre l'amélioration de l'isolation thermique et le maintien ou l'amélioration de la résistance mécanique du matériau argileux avec incorporation de CSR.

Plusieurs recherches scientifiques [258, 157, 324, 39, 213, 214, 291] ont étudié les effets de l'incorporation de divers déchets dans une matrice argileuse, afin d'obtenir des matériaux argileux légers et respectueux de l'environnement. Ces co-produits peuvent être divisés en deux catégories : ceux issus de ressources renouvelables et riches en matières organiques (paille de riz [73] , sciure de bois [56]), et ceux riches en matières minérales (boues d'épuration [38, 110, 164] ou cendres volantes [112]). L'incorporation des co-produits d'origine renouvelable a montré une création de pores provenant de la décomposition thermique de la matière organique au cours de la cuisson. Cela a conduit à une augmentation du taux de porosité et donc une diminution de la conductivité thermique. Cependant, il a également été observé que la création de ces pores au cours de la cuisson entraîne une diminution des performances mécaniques. Pour cette raison, l'utilisation des co-produits d'origine renouvelable a été limitée à une quantité faible ($<10\%$.m) [60, 35, 213]. Pour les co-produits riches en matières minérales, les éléments inorganiques présents dans ces co-produits et la matrice argileuse ont montré une interaction entre eux à haute température (environ 800°C). Cette interaction a conduit à la formation de nouvelles phases cristallines et à une densification du matériau argileux [291, 161, 160]. Cependant, la compréhension des transformations minéralogiques et microstructurales créées au cours de la cuisson de mélange argileux/co-produits minéraux n'est que peu décrite dans la littérature.

Un compromis est nécessaire entre l'amélioration des performances mécaniques et thermiques afin de produire un matériau argileux compétitif. L'utilisation d'un co-produit contenant à la fois des matières d'origine organique et inorganique peut être une voie de l'amélioration de ces deux types de performances.

L'objectif de cette étude est d'utiliser deux types de CSR, chacun est caractérisé par une composition chimique et minéralogique spécifique. L'évolution de la microstructure de mélange argileux/CSR sera considérée tout au long la cuisson. L'objectif est de com-

prendre l'effet des transformations microstructurales produites au cours de la cuisson sur les performances mécaniques et thermiques finales du produit.

Les propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques seront évaluées, selon une étude comparative et paramétrique : (1) étudier l'effet de la nature et du taux d'incorporation du CSR, (2) étudier l'effet de la granulométrie du CSR et (3) étudier l'effet de la nature de la matrice argileuse. Chaque formulation mélange argileux/CSR sera comparée au mélange standard de fabrication.

3.2 Matériaux et méthodes

3.2.1 Matières premières

Les matières premières choisies pour notre étude ont été caractérisées et décrites dans le chapitre 2. Dans ce chapitre, nous considérons les deux mélanges argileux ML et MC, le sable B, ainsi que les deux CSR : CSR15 et CSR28. Nous rappelons leurs compositions chimiques dans les tableaux suivants (tableau.3.1 et 3.2) :

TABLE 3.1 – Composition élémentaire des mélanges argileux ML et MC et le sable B

Composition élémentaire (%.m)								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Perte au feu
Mélange argileux ML	14,7	44,5	10,8	6,7	5,3	0,1	1,6	7,5
Mélange argileux MC	16,8	44,7	9,2	9,4	4,6	0,1	1,2	9,9
Sable B	13,5	49,3	5,6	1,8	2,7	0,7	1,8	5,4

TABLE 3.2 – Analyse élémentaire et immédiate des CSR à l'état sec

CSR28		CSR15			
Éléments majoritaires (%.m.sec)					
Si	1,0	6,9			
Ca	3,3	3,1			
Al	0,9	1,1			
Mg	0,2	0,6			
Fe	0,2	1,2			
K	0,1	0,5			
Ti	0,1	0,2			
CHNS-O et chlore (%.m.sec)			CSR28	CSR15	
C	46,2	18,5	Teneur en humidité (%.m.sec)	2,5	1,5
H	6,2	2,5	Teneur en cendres (%.m.sec)	17,3	65,7
N	0,6	1,0	Teneur en biomasse (%.m.sec)	54,8	34,3
S	0,1	1,8	Teneur en matières volatiles (%.m.sec)	74,6	24,3
O	30,2	29,0	Teneur en carbone fixe (%.m.sec)	8,1	10,0
Cl	0,3	0,1	PCI(MJ/kg)	24,5	2,1

3.2.2 Mise en forme de mélange argileux/CSR

Après avoir choisi et caractérisé les matières premières de notre étude (chapitre 2). L'étape de mise en forme est indispensable, afin d'obtenir un matériau homogène et avec des dimensions adéquates pour les caractérisations. Le procédé de mise en forme le plus employé à l'échelle industrielle est l'extrusion (chapitre 1). La préparation de la pâte argileuse du mélange argileux/CSR, l'extrusion et le séchage ont été réalisées au Centre de Recherche Et Développement (CRED) de TERREAL à Castelnaudary. Les étapes suivantes ont été réalisées (fig. 3.2.1) :

- Dosage de la matière première : mélange argileux ML ou MC + sable B + CSR 15 ou 28 broyé. Deux granulométries de CSR ont été considérées : 1mm et 2mm. La teneur en sable utilisée a été ajustée avec le taux d'incorporation de CSR. Un ajout de 4%.m de CSR est équivalent à une diminution de 10%.m de la teneur en sable dans le mélange argileux/CSR [220]. La quantité totale utilisée pour chaque formulation de mélange argileux/CSR extrudée était de 20kg. Les 20 kg sont divisés en 2 : chaque batch est de 10kg. Cela permet d'assurer un bon mouillage et malaxage de la matière première.

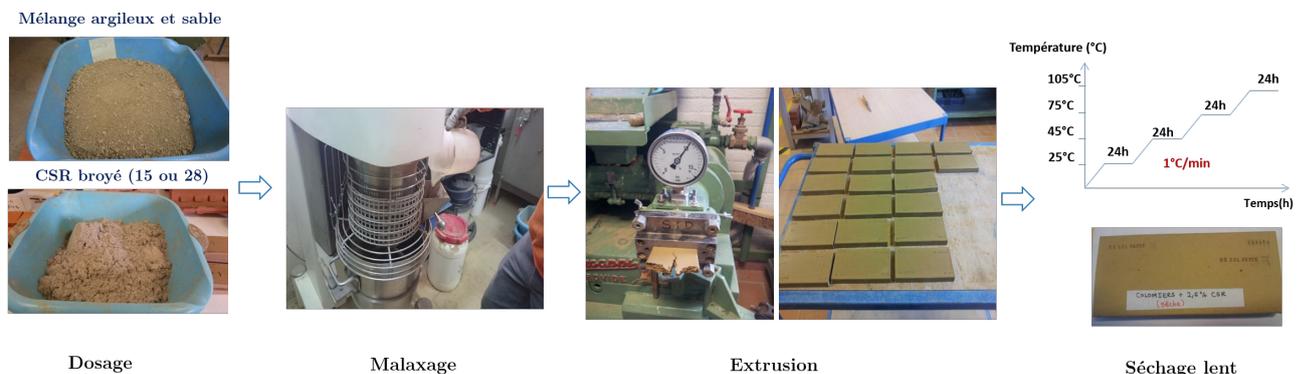


FIGURE 3.2.1 – Étapes de mise en forme des mélanges standard de fabrication et des mélanges argileux/CSR

- Mouillage et homogénéisation de la matière première (fig. 3.2.1). Dans cette étape, chaque batch de 10kg est introduit dans un malaxeur avec l'ajout d'une quantité d'eau de mouillage. Cette quantité d'eau dépend fortement du taux d'incorporation de CSR dans la matrice argileuse. Pour cette raison aussi, la vitesse de rotation et le temps du malaxage varient. Le malaxeur utilisé est un malaxeur planétaire à fouet, sa vitesse de rotation varie de 80 à 140 tr/min. Pour notre cas, les vitesses ont été appliquées progressivement et en ajoutant de l'eau : 80 tr/min pendant 2min, puis de 120 tr/min pendant 5min, et de 140 tr/min pendant 10min. Ensuite, pour assurer la bonne homogénéisation de la pâte argileuse, elle a été introduite au laminoir à 1mm. L'objectif du laminage est d'homogénéiser et d'ajuster la plasticité de la matière première. A la fin de cette étape, l'humidité de la pâte argileuse est de l'ordre de 15 à 17%.m. Sa consistance a été mesurée à l'aide d'un pénétromètre qui donne une valeur indicative de la force nécessaire pour faire entrer un poinçon. Cette mesure donne une idée sur la résistance de la pâte argileuse à la déformation. Pour toutes les formulations des mélanges argileux/CSR, la consistance de la pâte argileuse a varié de 3,2 jusqu'à 3,6 kg/cm².
- Après la préparation de la pâte argileuse, vient l'étape de l'extrusion. L'extrudeuse

utilisée est de la marque BONGIOANNI, elle est équipée d'une chambre de désaération. Cela permet d'aspirer l'air du mélange argileux et donc réduire la porosité de la pâte argileuse [28, 180, 101, 147]. A la sortie de l'extrudeuse, la pression a été mesurée à l'aide du manomètre (fig. 3.2.1). Une même valeur de pression de façonnage doit être ajustée pour toutes les formulations mélange argileux/CSR, car c'est un paramètre qui influence directement le taux de porosité totale de l'échantillon. La pression a été de l'ordre de 7,5 à 8 bar. Une filière d'extrusion de 13mm d'épaisseur a été utilisée pour toutes les formulations. Les dimensions des éprouvettes du mélange argileux/CSR ont été toutes de : 175mmx79mmx13mm.

- Les éprouvettes extrudées ont ensuite été introduites dans l'étuve. Un cycle de séchage lent et progressif a été appliqué à une vitesse de montée en température de 1°C/min et avec des paliers isothermes à 25°C, 45°C, 70°C et 105°C, chacun durant 24h. La ventilation d'air au sein de l'étuve a été fixée à 30 tr/min. Il est nécessaire de bien contrôler les paramètres de vitesse de ventilation, temps et température du séchage. Car, un séchage non adapté peut conduire à un retrait brutal du matériau et puis à des défauts microstructuraux importants [39, 70, 74, 112, 110, 142, 145, 158, 173, 179, 240, 153].
- Plusieurs techniques de caractérisation ont été réalisées en fonction de la température. Pour cette raison aucun traitement thermique après le séchage n'a été réalisé pendant les étapes de la préparation des formulations mélange argileux/CSR. Toutes les formulations de mélange argileux/CSR utilisées dans cette étude ont été regroupées dans le tableau (tableau. 3.3)

Le mélange argileux de 50%.m de MC et de 50%.m de ML a été désigné MC-ML. Les mélanges argileux standards à base de MC et de ML ont deux températures usuelles de cuisson différentes. A l'échelle industrielle, le mélange MC est cuit à 920°C et le mélange ML à 950°C.

TABLE 3.3 – Formulations de mélanges argileux/CSR

Mélange argileux	Taux de CSR (%.m)	Type de CSR	Granulométrie de CSR (mm)	Teneur en sable B (%.m)	Formulation		
ML	-	-	-	40	MEL FAB ML B40		
MC	-	-	-	20	MEL FAB MC B20		
A	ML	4	CSR15	1	30	ML4CSR15-1 B30	
	ML	4	CSR28	1	30	ML4CSR28-1 B30	
	ML	8	CSR15	1	20	ML8CSR15-1 B20	
	ML	8	CSR28	1	20	ML8CSR28-1 B20	
	MC	4	CSR15	1	10	MC4CSR15-1 B10	
	MC	4	CSR28	1	10	MC4CSR28-1 B10	
	MC	8	CSR15	1	0	MC8CSR15-1 B0	
	MC	8	CSR28	1	0	MC8CSR28-1 B0	
	B	ML	4	CSR15	2	30	ML4CSR15-2 B30
		ML	4	CSR28	2	30	ML4CSR28-2 B30
MC		4	CSR28	2	10	MC4CSR15-2 B10	
MC		4	CSR15	2	10	MC4CSR28-2 B10	
MC-ML	-	-	-	30	MEL FAB MC-ML B30		
C	MC-ML	4	CSR15	1	20	MC-ML4CSR15-1 B20	
	MC-ML	4	CSR28	1	20	MC-ML4CSR28-1 B20	
	MC-ML	8	CSR15	1	0	MC-ML8CSR28-1 B0	
	MC-ML	8	CSR28	1	0	MC-ML8CSR28-1 B0	

3.2.3 Méthodes de caractérisation

3.2.3.1 Analyses thermiques et thermomécaniques

— Analyse Thermogravimétrique couplée à l'Analyse Thermique Différentielle (ATG-ATD)

Le comportement en température des mélanges argileux (mélange standard et mélange argileux/CSR) a été évalué à l'aide de l'analyse ATG-ATD. Elle permet de suivre directement les variations de masse et indirectement celles des flux de chaleur émis et absorbés par l'échantillon en fonction de la température notamment lors d'un cycle de cuisson d'un mélange argileux/CSR. L'appareil utilisé est un TG-ATD Labsys de la marque SETARAM. Pour toutes les formulations de mélange argileux/CSR (tableau. 3.3), une masse de 100 à 200mg a été placée dans un creuset en platine et introduit dans l'appareil. Les échantillons ont été préparés sous forme de monolithe de dimension compatible au creuset en platine. Ils ont été chauffés de 30 à 1100°C à une vitesse de 5°C/min et sous un débit d'air de 3L/h.

— Analyse Thermomécanique (ATM)

L'analyse thermomécanique (ATM) permet de mesurer les variations dimensionnelles du matériau argileux au cours de la cuisson. L'objectif de cette analyse est d'obtenir des

résultats complémentaires à ceux des autres méthodes d'analyses thermiques pour mieux identifier et comprendre les transformations physico-chimiques des mélanges étudiés, leurs domaines de température et les mécanismes mis en œuvre. Cette analyse thermomécanique a été réalisée à l'aide de l'appareil TMA Setsys 16/18 de SETARAM. Les essais ont été faits sur des échantillons cylindriques de 13mm de hauteur et de 6mm de diamètre, placés dans un creuset en alumine. Une charge de 10g a été appliquée sur l'échantillon à l'aide d'un palpeur. Le débit d'air a été fixé à 3L/h avec un cycle de chauffe-refroidissement de 30-1100-30°C et avec une vitesse de 5°C/min. Les analyses ont été répétées deux fois et la répétabilité des mesures de la déformation a été bien vérifiée (erreur < 0,05 %).

3.2.3.2 Analyses physico-chimiques et microstructurales

— Diffraction des Rayons X (DRX)

Au cours de la cuisson des mélanges argileux des transformations minéralogiques sont fréquentes et complexes et peuvent entraîner des modifications des propriétés finales du matériau. Une analyse de la composition minéralogique est donc très complémentaire des analyses décrites précédemment. Elle a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre aux rayons X (marque PanAlytical X'Pert Philips, 45mA, 40kV). Les analyses ont été réalisées sur des échantillons des mélanges argileux/CSR cuits à différentes températures : 600°C, 800°C, 900°C et 1000°C. Les analyses ont été effectuées avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu}=1,54\text{\AA}$) pour un angle 2θ allant de 10° à 80° et à un pas de 0,017°. Le traitement des diffractogrammes a été effectué à l'aide de logiciel X'Pert HighScore intégrant des bases de données ICDD (International Center for Diffraction Data).

— Taux de porosité

L'évolution du taux de porosité du matériau au cours de la première chauffe de 30°C à 1100°C a été réalisée à l'aide d'une analyse couplant ATG et ATM (désignée ATG-ATM) [36]. Le couplage de l'ATG et ATM permet d'évaluer la perte de masse et la déformation du matériau. Le matériau est supposé isotrope et homogène. La masse volumique totale ρ_T est calculée à l'aide des équations suivantes 3.2.1, 3.2.2 et 3.2.3 :

$$\rho_T = \frac{m_T}{V_T} \quad (3.2.1)$$

Avec :

$$\frac{m_T}{V_T} = \frac{m_0 - \Delta m}{V_0 - \Delta V} = \frac{m_0(1 - \frac{\Delta m}{m_0})}{V_0(1 - \frac{\Delta V}{V_0})} \quad (3.2.2)$$

Donc :

$$\rho_T = \frac{m_0(1 - \text{perte de masse})}{\pi R_0^2 h_0(1 - \text{déformation})^3} \quad (3.2.3)$$

Où m_0 et V_0 sont la masse et le volume initiaux de l'échantillon, m_T et V_T sont la masse et le volume de l'échantillon à la température T, R_0 et h_0 sont le rayon et la hauteur de l'échantillon cylindrique de l'ATM, respectivement.

La masse volumique théorique (ρ_{th}) est déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (chapitre 2). Elle représente la masse volumique vraie d'un mélange argileux/CSR cuit à 1100°C. Le calcul du taux de porosité total (ε_T) en fonction de la masse volumique totale ρ_T et de celle théorique ρ_{th} est réalisé selon l'équation suivante (équation.3.2.4) :

$$\varepsilon_T = 1 - \frac{\rho_T}{\rho_{th}} \quad (3.2.4)$$

— Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des microstructures des formulations mélange argileux/CSR a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de la marque Philips XL30 ESEM FEG. Une préparation préalable des échantillons est nécessaire. Les formulations mélange argileux/CSR ont été enrobées avec de la résine et puis polies. Les observations ont été effectuées sur des échantillons cuits à différentes températures (600°C, 800°C et la température usuelle de cuisson) pour mieux comprendre les transformations microstructurales du matériau au cours de la cuisson.

— Distribution de la taille des pores

Le couplage de l'ATG-ATM comme décrit précédemment permet d'évaluer le taux de porosité total du matériau en fonction de la température. Une mesure à l'aide d'un porosimètre à mercure AutoPore IV 9500 V1.06 de la marque MICROMERITICS complètera les caractérisations précédentes pour mieux évaluer la porosité au sein du matériau argileux. Cette technique consiste à la mesure des pores de tailles supérieures à 50nm. Dans la classification d'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), cette classe correspond aux macropores. La technique consiste à insérer une quantité de mercure dans les pores d'un solide. Une pression est appliquée afin que le mercure pénètre dans les pores, vu sa nature non mouillante. En fonction de la pression appliquée, la distribution de la taille des pores est déterminée [220].

3.2.3.3 Propriétés thermiques et mécaniques

— Conductivité thermique : Hot Disk

L'évolution de la conductivité thermique des mélanges argileux/CSR au cours de la cuisson a été évaluée. La mesure de la conductivité thermique (λ) a été effectuée à l'aide de l'appareil HOT DISK Thermal Constant Analyser TPS 2500 S.

Les mesures de la conductivité thermique ont été réalisées à température ambiante. Pour cela, une cuisson préalable des échantillons a été nécessaire. Un four électrique Controller P320 de la marque NABERTHERM a été utilisé pour chauffer les éprouvettes à différentes températures. Dans l'objectif de mieux comprendre le comportement des mélanges argileux/CSR au cours du frittage, les températures de cuisson ont été fixées à : 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C et 1100°C. Des vitesses de chauffe et de refroidissement de 5°C/min ont été programmées, ainsi qu'une durée de palier isotherme d'une heure à la température souhaitée.

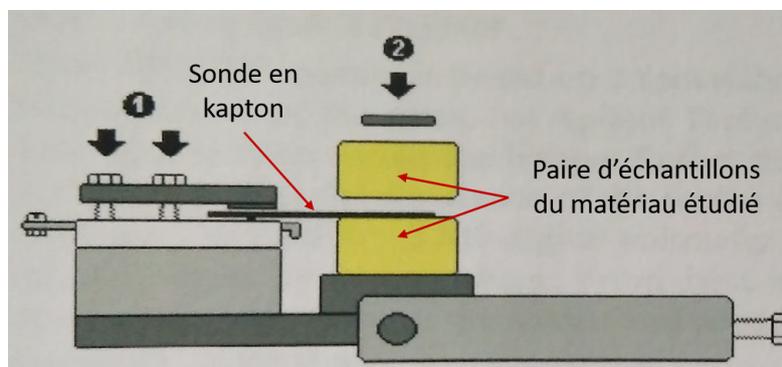


FIGURE 3.2.2 – Schéma de principe de l'équipement Hot Disk : 1) et 2) Systèmes de serrage

Les éprouvettes de mélange argileux/CSR ont été coupées aux dimensions de 30mmx30mmx5mm.

Ensuite, elles sont placées par paire dans le montage séparées par une sonde en kapton. La sonde est un film en nickel de 10 μ m enrobé d'une couche en kapton (fig. 3.2.2). Il s'agit d'un élément résistif agissant à la fois comme une source de chaleur et comme capteur de température. Pour chaque température de cuisson, cinq échantillons ont été utilisés pour la mesure de la conductivité thermique (λ) et pour chaque échantillon la mesure a été répétée 5 fois (erreur < 5 %).

— **Résistance mécanique : Flexion 3 points**

L'évaluation de la résistance mécanique des matériaux argileux/CSR a été effectuée à l'aide de la technique de flexion 3 points. Les éprouvettes de mélange argileux/CSR ont été coupées aux dimensions de 60mmx30mmx5mm. Ensuite, les échantillons ont été cuits selon des cycles thermiques similaires à ceux décrits pour la méthode Hot Disk.

Une machine électromécanique de marque INSTRON équipée du banc de flexion 3 points avec une cellule de 500N a été utilisée. Les conditions opératoires retenues sont celles de la norme ASTM C1341-06 [118] :

- les éprouvettes sont placées sur deux appuis linéiques de 5mm de diamètre ;
- l'écart entre ces appuis est de 40mm ;
- un déplacement est appliqué au centre de l'éprouvette par un appui central qui est un rouleau de 20mm de diamètre ;
- la vitesse de déplacement a été fixée à 1mm/min ;
- les mesures de la force et du déplacement du traverse sont réalisées en continu ;
- la fin de l'essai correspond à la rupture de l'éprouvette et l'effort F_{max} est mesuré.

Le montage de flexion est illustré en figure (fig. 3.2.3).

La théorie de l'élasticité des poutres est appliquée en considérant que le matériau argileux est homogène. La contrainte à la rupture en flexion (σ_{fmax}) est calculée comme suit (équation. 3.2.5) :

$$\sigma_{fmax} = \frac{3F_{max}L}{2be^2} \quad (3.2.5)$$

Avec : L= l'écart entre les appuis inférieurs ; b= la largeur moyenne de l'éprouvette et e= l'épaisseur moyenne de l'éprouvette.

Dix éprouvettes ont été testées, pour chaque température de cuisson : 600°C, 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C et 1100°C et chaque formulation mélange argileux/CSR.



FIGURE 3.2.3 – Montage de flexion 3points

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Effet de la nature et du taux d'incorporation de CSR

Dans cette section, nous étudions l'effet de l'ajout de CSR au sein de la matrice argileuse. Les premiers paramètres à considérer sont : la nature et le taux d'incorporation de CSR15 et de CSR28. Dans cette section, seules les formulations du groupe A (tableau. 3.3) comparées au MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20 sont caractérisées.

3.3.1.1 Comportement thermique ATG-ATD

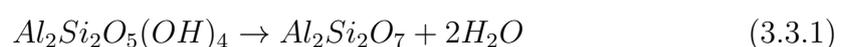
Le comportement thermique des mélanges argileux standards comparés aux mélanges incorporés de CSR (groupe A, tableau. 3.3) a été évalué à l'aide de l'analyse ATG-ATD. La compréhension du comportement thermique a été complétée grâce à l'analyse DRX.

Les évolutions de la perte de masse et du flux de chaleur en fonction de la température des mélanges ML/CSR sont présentées dans la figure (fig. 3.3.1). Cinq zones de température principales ont été distinguées [172, 213, 35, 60, 221] :

- 30°C à 200°C (A) : une première perte de masse liée à la réaction de déshydratation a été enregistrée. Il s'agit de l'évaporation de l'eau résiduelle après séchage [172, 61, 35, 213, 258]. Pour le MEL FAB ML B40, la perte de masse enregistrée est de 2%. Avec l'ajout du CSR28 ou du CSR15 au sein de la matrice argileuse ML, cette perte de masse liée à la déshydratation augmente. Cela est dû à la teneur en humidité élevée initialement présente dans le CSR (tableau. 3.2). La réaction de déshydratation est endothermique (fig. 3.3.1 b)).
- 200°C à 500°C (B) : dans cette zone, le mélange standard MEL FAB ML B40 présente une perte de masse négligeable. Il s'agit d'un réarrangement microstructural au sein de la matrice argileuse [172, 35]. Avec l'ajout du CSR28 ou du CSR15 au sein de la matrice ML, des pertes de masses et des flux de chaleur importants ont été enregistrés. Ce qui correspond à une réaction de dégradation thermique de la matière organique provenant du CSR28 ou du CSR15 [93, 92, 253, 252, 79]. Les pertes de masses liées à cette réaction ont été de 3,7% et 8% pour les mélanges ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, respectivement. Et pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, des pertes de masse de 2,5% et de 4% ont été observées respectivement. La réaction associée à cette dégradation thermique de la matière organique de CSR au sein de la matrice argileuse ML est exothermique (fig. 3.3.1 b)).

L'amplitude du flux de chaleur augmente avec l'augmentation du taux de CSR au sein de la matrice ML. Comme pour la courbe de perte de masse, les mélanges ML/CSR28 présentent des amplitudes de flux de chaleur plus élevées que ceux des mélanges ML/CSR15. Ceci est dû à la teneur en biomasse élevée du CSR28 (54,8%.m.sec) par rapport à celle du CSR 15 (34,3%.m.sec) (tableau. 3.2).

- 500°C à 700°C (C) : des pertes de masse liées au départ de l'eau de constitution ont été enregistrées [170, 172]. Ce sont des réactions endothermiques liées à la déshydroxylation des minéraux argileux comme de la kaolinite et de l'illite (réaction 3.3.1 et 3.3.2). La kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) se décompose en métakolinite ($Al_2Si_2O_7$) selon la réaction (réaction. 3.3.1) [69, 297, 221, 204, 203] :



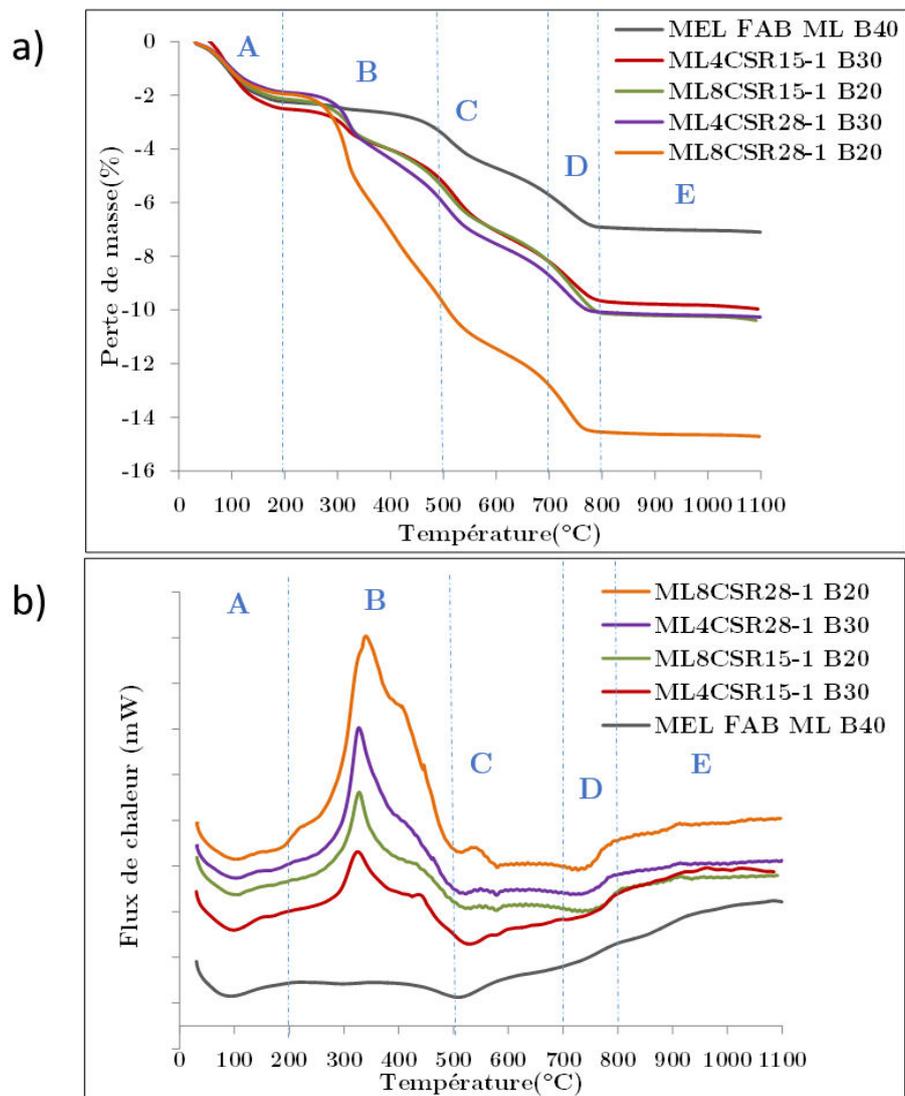
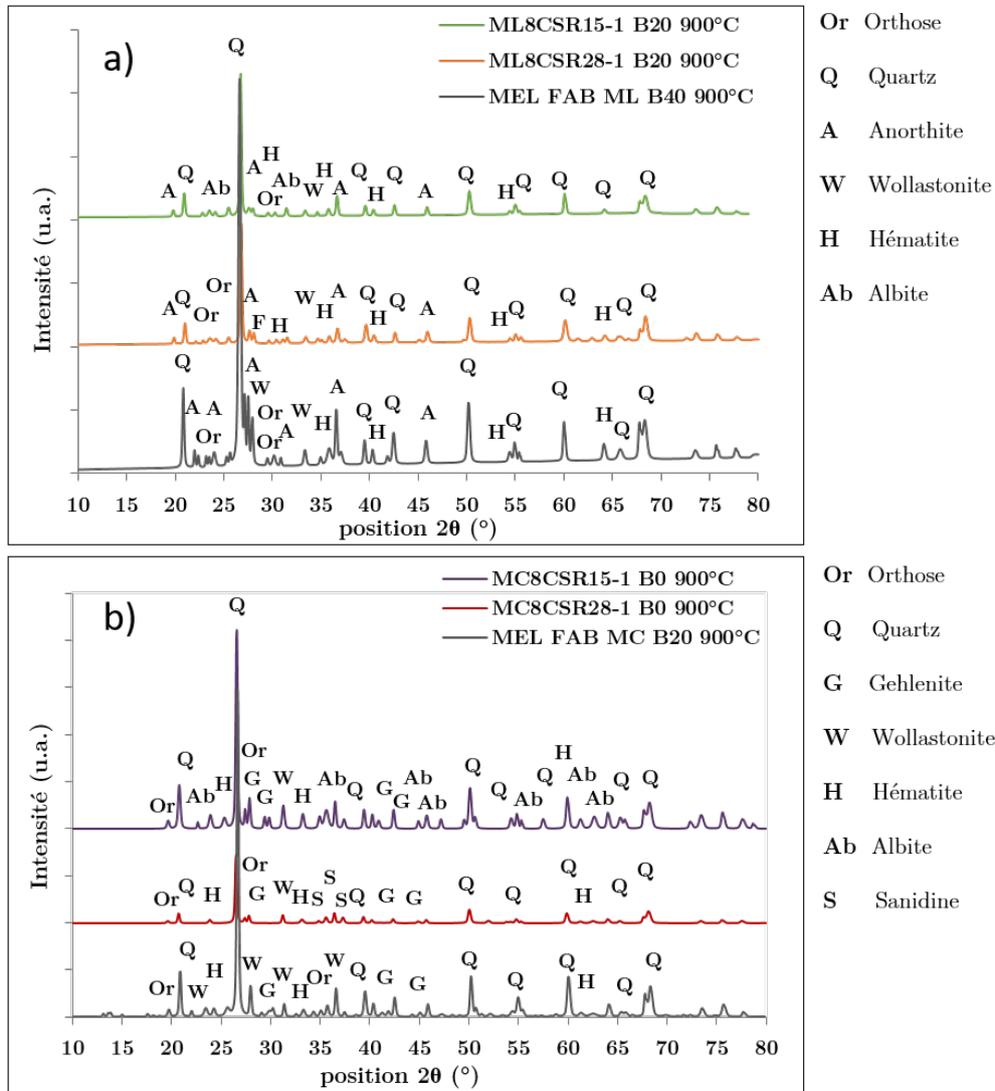


FIGURE 3.3.1 – Analyses ATG-ATD des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR : a) perte de masse, b) flux de chaleur

Vers 600°C, la déshydroxylation de l'illite ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) a eu lieu. L'illite se déshydroxyle selon la réaction (réaction.3.3.2) suivante :



Code référence ICDD DRX : Orthose (00-046-0741), Quartz (00-003-0419), Anorthite (00-009-0464), Wollastonite (00-043-1460), Hématite (01-084-0309), Albite (01-080-1094), Gehlenite (96-901-0521), Sanidine (00-010-0479)

FIGURE 3.3.2 – Diffractogrammes DRX des mélanges argileux après cuisson à 900°C : a) MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20, b) MEL FAB MC B20, MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0

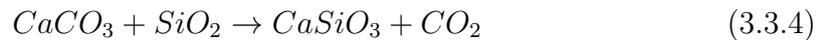
Les pertes de masse de la déshydroxylation de la kaolinite et l'illite ont été de l'ordre de 2,1% pour les trois mélanges : MEL FAB ML B40, ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20. Dans cette zone, l'ajout du CSR15 ou du CSR28 dans la matrice argileuse ML n'a pas d'effet sur son comportement thermique.

- 700°C à 800°C (D) : pour tous les mélanges MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR, une dernière perte de masse a été enregistrée dans cette plage de température. Il s'agit d'une réaction endothermique, appelée la réaction de décarbonatation (réaction 3.3.3). En plus, une association de la calcite ($CaCO_3$) et du

quartz (SiO_2) forme une nouvelle phase cristalline nommée wollastonite (CaSiO_3) [233, 162, 46, 112, 221] selon la réaction 3.3.4.

Le CSR15 contient une teneur en carbone de 18%.m et une teneur en cendres très élevée de 65,7%.m.sec (tableau. 3.2). Son ajout dans la matrice ML a conduit à une perte de masse importante liée à la décarbonatation par rapport à celle du mélange ML/CSR28. Pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, des pertes de masse de 1,5% et de 2,2% ont été observées.

L'augmentation du taux d'incorporation du CSR15 ou du CSR28 dans la matrice argileuse ML a entraîné une augmentation de perte de masse et de l'amplitude du flux de chaleur liées à la décarbonatation selon la réaction 3.3.3.



- Au-delà de 800°C (E) : Les mélanges argileux ne subissent aucune perte de masse à partir de la fin de la décarbonatation. Cependant, plusieurs transformations minéralogiques interviennent dans cette plage de température. Pour les deux mélanges ML/CSR15 et ML/CSR28, l'apparition des phases cristallines de l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et de l'orthose (KAlSi_3O_8) a été enregistrée (fig. 3.3.2 a)). La formation de l'anorthite selon la réaction (réaction.3.3.5) implique la libération de la silice amorphe et d'éléments alcalins (K_2O)[221, 40, 164, 177]. L'analyse DRX a montré que pour le mélange ML8CSR15-1 B20, en plus de ces phases cristallines, une apparition de l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) a été enregistrée. L'albite est un élément fondant qui facilite la formation d'une phase liquide et conduit à une accélération de la densification du matériau argileux au cours de la cuisson [31, 291, 176, 162, 160, 161, 164, 174].



Les évolutions de la perte de masse et de flux de chaleur en fonction de la température des mélanges MEL FAB MC B20 et MC/CSR sont présentées en figure (fig. 3.3.3). Le même comportement thermique que celui des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR a été observé.

Cinq zones de température principales ont ainsi été définies :

- Entre 30°C et 200°C (A) : des pertes de masses liées à la réaction de déshydratation ont été enregistrées. L'ajout du CSR28 ou du CSR15 dans la matrice MC a conduit à une augmentation de ces pertes de masse et ces amplitudes de flux de chaleur. Ceci est associé à la teneur en humidité des CSR.
- Entre 200°C et 500°C (B) : Avec l'ajout du CSR28 ou du CSR15 dans la matrice argileuse MC, une réaction de dégradation thermique de la matière organique a eu lieu. Comme ce qui a été observé pour les mélanges ML/CSR, les pertes de masse et les amplitudes de flux de chaleur des mélanges MC/CSR28 ont été supérieures à celles des mélanges MC/CSR15. Le CSR28 présente une teneur en biomasse importante de 54,8%.m.sec (tableau. 3.2).
- Entre 500°C et 700°C (C) : les déshydroxylations de la kaolinite et l'illite ont eu lieu (fig. 3.3.3b)) selon les réactions (3.3.1) et (3.3.2), respectivement.
- Dans la zone de 700°C à 800°C (D) : Comme pour les mélanges ML/CSR, à 700°C une formation de wollastonite (CaSiO_3) peut être remarquée selon la réaction (3.3.4).

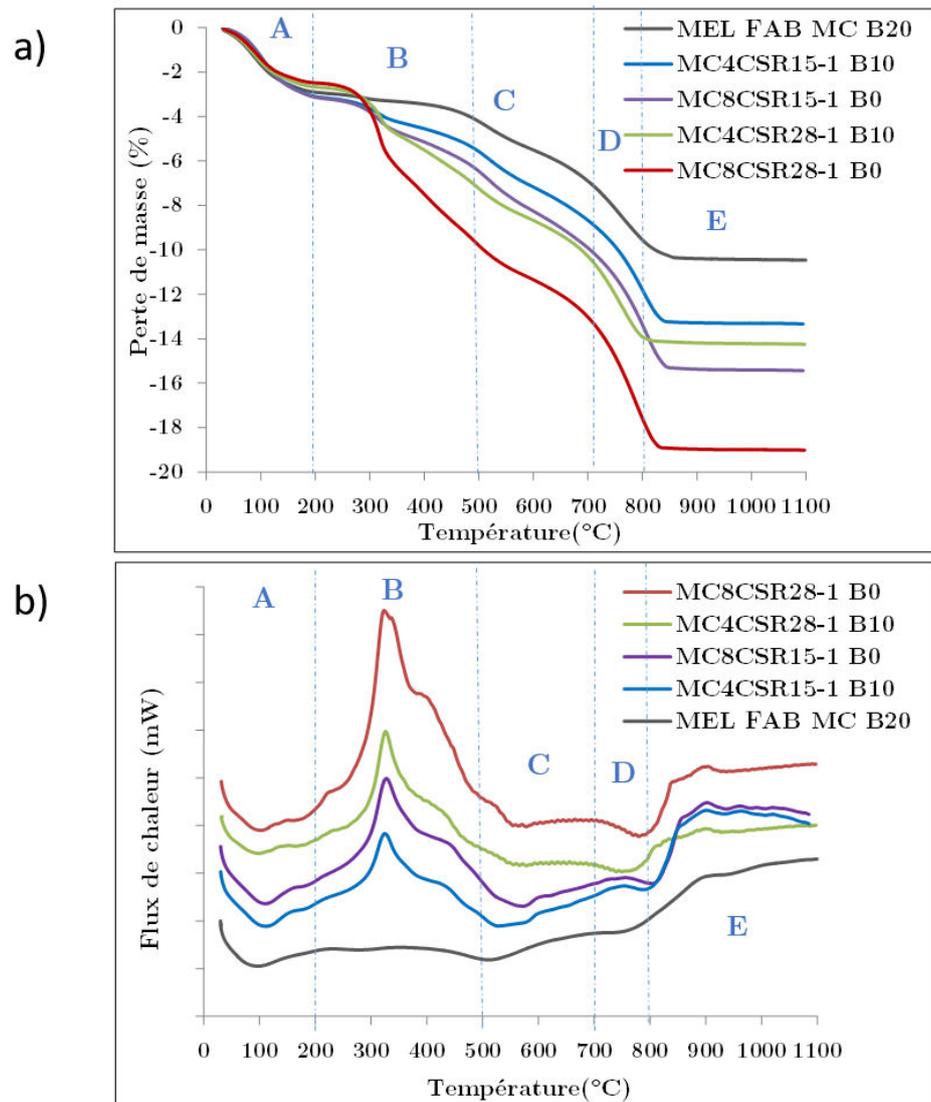


FIGURE 3.3.3 – Analyses ATG-ATD des mélanges MEL FAB MC B20 et MC/CSR : a) perte de masse, b) flux de chaleur

Dans les mélanges argileux MEL FAB MC B20 et les MC/CSR, la teneur en calcite est élevée (tableau. 3.1). Une réaction de dégradation de la calcite a aussi eu lieu (3.3.3).

- Et au-delà de 800°C (E) : le CaO libéré par la réaction 3.3.3 réagit avec SiO₂ et Al₂O₃ afin de former de la gehlenite (fig. 3.3.2 b)). La réaction chimique de la formation de gehlenite est donnée comme suit (réaction 3.3.6)[221, 170, 211, 187] :



Les phases décomposées comme la kaolinite, l'illite et l'hématite contribuent à la formation des phases vitreuses à partir de 900°C [187, 211, 163, 160, 176, 291, 300]. Pour les mélanges MC/CSR15, une présence de l'albite a été déterminée par DRX (fig. 3.3.2 b)). Pour les mélanges MC/CSR28, à côté de la présence de l'orthose, une formation de sanidine (KAlSi₃O₈) a été identifiée. La sanidine est une phase de la famille des feldspaths potassiques [42, 46]. Comme l'albite, la sanidine joue le rôle d'un élément fondant dans la phase de densification du matériau argileux MC. Ceci explique, que l'ajout du CSR28 dans la matrice argileuse MC augmente l'apparition de phases liquides à base de potassium et de sodium. Et comme la matrice argileuse MC est riche en carbonates, la formation de phases liquides commence à des températures basses (environ 800°C)[300].

3.3.1.2 Comportement thermomécanique ATM

Les courbes de déformation en fonction de la température des mélanges ML/CSR comparés à MEL FAB ML B40 sont présentées en figure (fig. 3.3.4). Ces déformations sont associées aux transformations physico-chimiques et aux changements microstructuraux de ces mélanges au cours de la cuisson. En figure (fig. 3.3.4b)), les vitesses de déformation ont été tracées en fonction de la température.

Comme pour le comportement thermique, l'évolution de la déformation des mélanges ML/CSR a été divisée en cinq plages de température (fig. 3.3.4) :

- La zone (A) de 30°C à 200°C liée à la déshydratation a donné lieu à un faible retrait de tous les mélanges ML/CSR et le MEL FAB ML B40. Ce retrait a été repéré sur la courbe de la vitesse de déformation entre 100°C et 200°C.
- La dégradation thermique du CSR28 ou du CSR15 entre 200°C et 500°C (B) n'a entraîné qu'un très faible retrait.
- Dans la phase de la déshydroxylation de la kaolinite et de l'illite, entre 500°C et 700°C (C), la libération d'eau de constitution a entraîné une dilatation [276, 229, 245, 247, 244, 242, 182]. Son pic a été enregistré vers 600°C, dans les courbes de vitesse de déformation des mélanges ML/CSR et de MC/CSR (fig. 3.3.4b)). Une dilatation liée au passage du point quartz a été observée vers 573°C. Il s'agit d'une transformation allotropique du quartz- α vers le quartz- β .
- A partir de 650°C, la décarbonatation a eu lieu et elle a conduit à un très faible retrait entre 650°C et 800°C (C et D). Le dégagement de CO₂ s'effectue au moyen de transport de matière entre les particules et peut par la suite créer des cavités poreuses au sein du mélange argileux. Avec l'augmentation de la température, le transport de matière peut continuer et donner lieu à une création des joints de grains entre les particules et donc à une élimination progressive des pores [220, 59].
- A partir de 800°C (E) : A la fin de la décarbonatation, des nouvelles phases cristallines se créent, comme ce qui a été expliqué dans le comportement thermique des mélanges ML/CSR (fig. 3.3.1 a)). La formation de wollastonite, d'albite et la présence de l'orthose jouent un rôle important dans la cinétique de la densification des mélanges ML/CSR15 [31]. A partir de 900°C, la dissolution de l'albite au sein

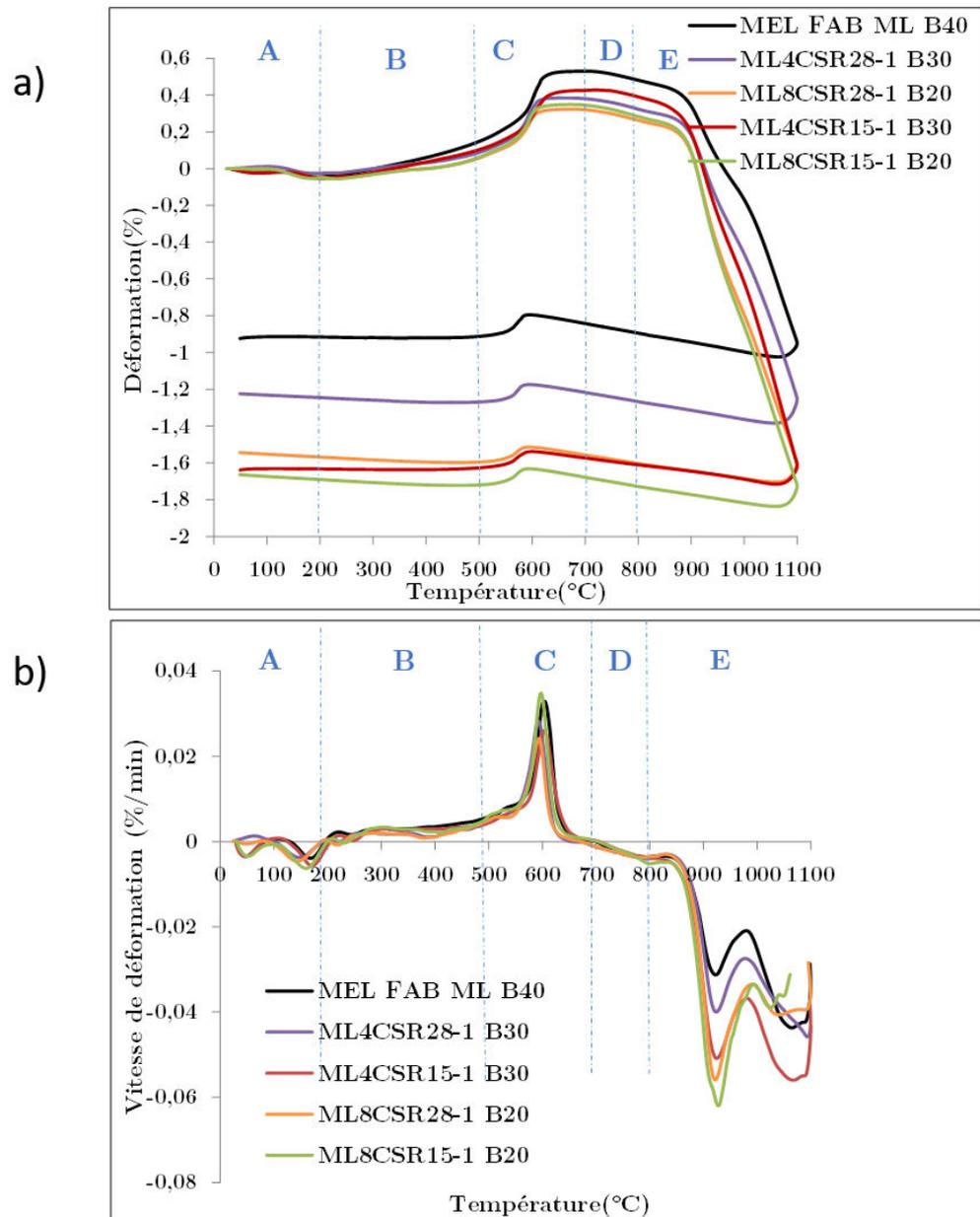
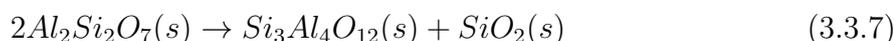


FIGURE 3.3.4 – Analyses ATM des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR : a) déformation pendant le cycle de chauffe-refroidissement, b) vitesse de déformation pendant la chauffe

de la matrice ML a conduit à une accélération de la densification des mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 [32, 31]. Avec des retraits de 1,6% et 1,8% pour ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, respectivement.

L'augmentation du taux d'incorporation de CSR15 a contribué à une formation plus importante de l'albite. Et donc, à une augmentation de la vitesse de déformation liée à la dissolution de l'albite entre 900°C et 1000°C. Ceci est bien en accord avec la littérature [31, 162, 161, 291, 176].

L'ajout du CSR28 dans la matrice argileuse ML a conduit à la formation de l'orthose dans la zone de 900°C et 1000°C. Ce dernier est un élément fondant qui a entraîné une accélération de la densification du matériau argileux. Les retraits ont été de 1,2% et 1,6% pour les mélanges ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, respectivement. Cependant, les vitesses de déformation restent faibles par rapport à celles des mélanges ML/CSR15 en raison de l'apparition de l'albite dans ces derniers. Au-delà de 1000°C, une formation de phase cristalline de spinelle Al-Si ($Si_3Al_4O_{12}$) a eu lieu selon la réaction (réaction.3.3.7)[221, 211, 103] :



Durant la phase du refroidissement (fig. 3.3.4 a)), les matériaux argileux subissent une contraction soudaine correspondant à un autre passage par le point quartz (β vers α).

La même évolution de déformation des mélanges MC/CSR comparée à celle du mélange MEL FAB MC B20 a été enregistrée en figure (fig. 3.3.5). Les réactions de déshydratation, dégradation thermique de la matière organique du CSR et la déshydroxylation des minéraux argileux ont eu lieu entre 30°C et 700°C (zones A, B et C). Le passage par le point quartz à 573°C a aussi entraîné une dilatation du matériau MC/CSR.

La teneur en calcite est élevée (tableau. 3.1) dans les mélanges argileux MEL FAB MC B20 et MC/CSR. A partir de 650°C, la réaction de décarbonatation a donné lieu à un dégagement de CO_2 important (réaction.3.3.3). En plus, l'apparition de gehlenite a eu lieu pour les mélanges MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0 (fig. 3.3.2 b)). Toutes ces transformations minéralogiques ont conduit à une augmentation de la vitesse de déformation de 0,02%/min vers 800°C pour le MC8CSR28-1 B0 (fig. 3.3.5 b)).

Pour les mélanges MC4CSR15-1 B10 et MC8CSR15-1 B0 comme pour les mélanges ML/CSR15, la formation de l'albite a eu lieu à partir de 900°C (fig. 3.3.2 b)). L'effet accélérateur de l'albite a été noté sur les courbes de vitesse de déformation pendant la chauffe (fig. 3.3.5 b)). Des vitesses de déformation de 0,06%/min et 0,76%/min ont été enregistrées pour les mélanges MC4CSR15-1 B10 et MC8CSR15-1 B0, respectivement.

L'ajout du CSR28 a donné lieu à la formation des nouvelles phases cristallines et de la sanidine et de l'orthose (fig. 3.3.2 b)). La présence de ces deux phases riches en potassium à partir de 900°C (zone E) augmente le retrait des matériaux MC4CSR28-1 B10 (0,8%) et MC8CSR28-1 B0 (1,3%). Aussi, une accélération de la vitesse de déformation du mélange MC4CSR28-1 B10 a été observée avec 0,08%/min. Au delà de 1000°C, la métakaolinite ($Al_2Si_2O_7$) provenant de la déshydroxylation de la kaolinite (réaction. 3.3.1) forme une phase cristalline de spinelle Al-Si ($Si_3Al_4O_{12}$) selon la réaction (réaction. 3.3.7) [221].

Durant le refroidissement (fig. 3.3.5b)), les matériaux argileux subissent une contraction soudaine à un autre passage par le point quartz (β vers α).

3.3.1.3 Propriétés physico-chimiques et transformations microstructurales

— Taux de porosité et distribution de la taille des pores

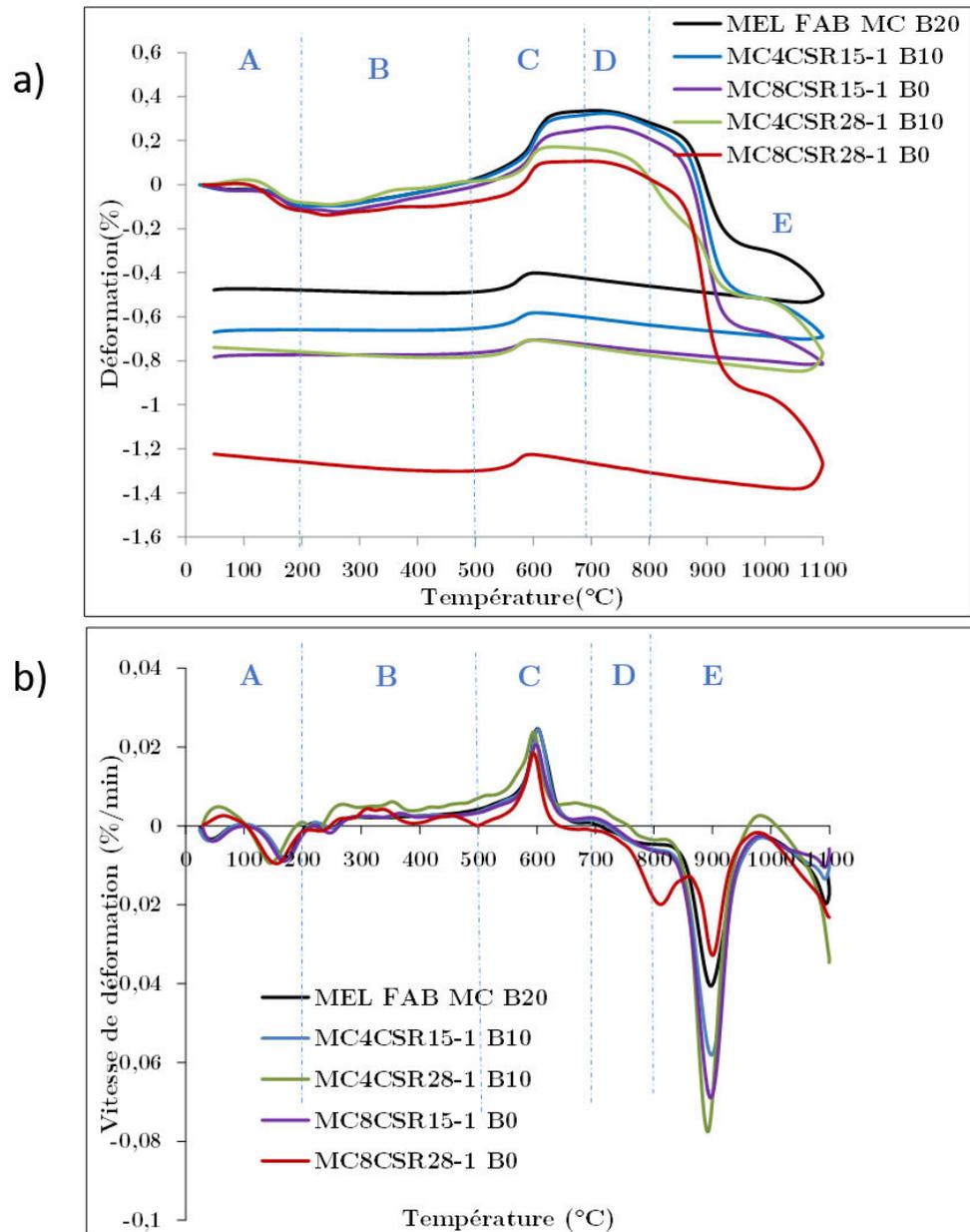


FIGURE 3.3.5 – Analyses ATM des mélanges MEL FAB MC B20 et MC/CSR : a) déformation pendant le cycle de chauffe-refroidissement, b) vitesse de déformation pendant la chauffe

L'évolution du taux de porosité (ε_T) en fonction de la température des mélanges argileux est présentée dans la figure (fig. 3.3.6). Les différentes transformations physico-chimiques et minéralogiques discutées précédemment sont en relation avec une formation ou élimination de porosité au sein du mélange argileux.

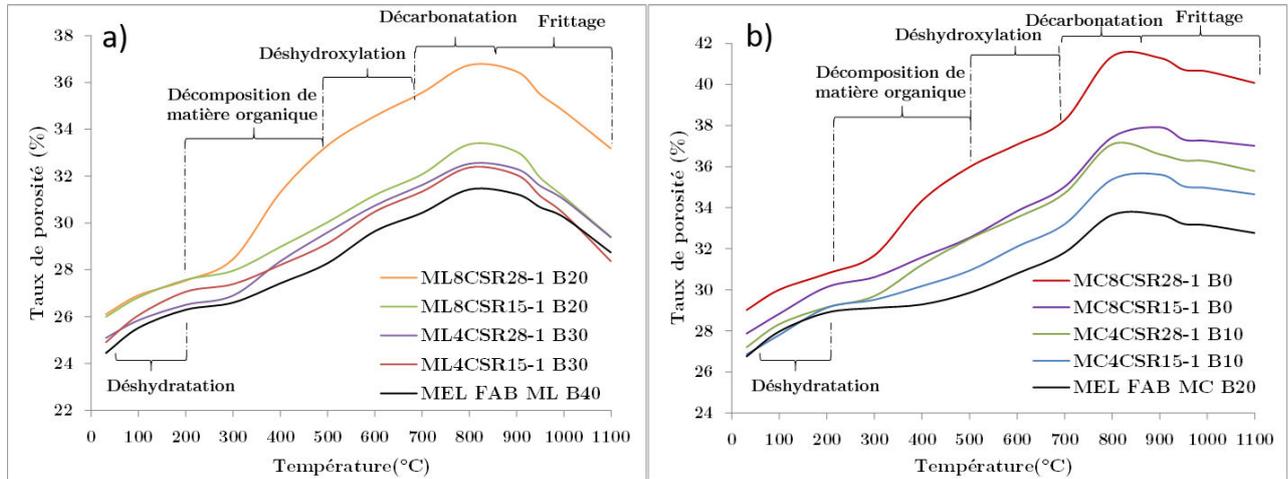


FIGURE 3.3.6 – Taux de porosité total en fonction de la température des mélanges : a) MEL FAB ML B40 et ML/CSR, b) MEL FAB MC B20 et MC/CSR

La tendance de la variation du taux de porosité des mélanges ML/CSR est similaire à celle des mélanges MC/CSR. Cinq zones de température ont été distinguées (fig. 3.3.6), en concertation avec les analyses de la section précédente :

- Les taux de porosité à 30°C des mélanges MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20 sont plus faibles que ceux des mélanges ML/CSR et MC/CSR, respectivement (fig. 3.3.6 a)). L'ajout du CSR dans la matrice argileuse ML ou MC augmente la teneur en humidité initiale des mélanges argileux. Les taux de porosité des mélanges avec 8%.m de CSR ont montré des taux de porosité initiaux élevés par rapport à ceux contenant 4%.m de CSR.
- Entre 30°C et 200°C lors de la déshydratation du matériau argileux, la libération de l'eau résiduelle après le séchage a donné lieu à une augmentation de taux de porosité pour tous les mélanges argileux.
- La décomposition de la matière organique du CSR entre 200°C et 500°C a conduit à une augmentation des taux de porosité des mélanges ML/CSR et MC/CSR. Les mélanges ML/CSR28 et MC/CSR28 ont montré une augmentation de taux de porosité supérieure à ceux contenant du CSR15. Cela est liée à la teneur en biomasse élevée du CSR28 (tableau. 3.2). Ce qui est en accord avec les travaux sur les mélanges argileux/co-produits organiques présentés dans la littérature [316, 73, 213].
- Dans les phases de déshydroxylation et de décarbonatation, les taux de porosité ont augmenté jusqu'à 800°C.
- Au-delà de 800°C, les taux de porosité ont fortement diminué pour tous les mélanges argileux. C'est la phase du frittage des mélanges argileux (fig. 3.3.4 et 3.3.5). Entre 900°C et 1000°C, la formation des éléments fondants (fig. 3.3.2) a conduit à une accélération de la densification des mélanges ML/CSR et MC/CSR, comme le montrent les analyses ATM-DATM (fig. 3.3.4 et 3.3.5).

Selon la littérature, le taux de porosité (ε_T) influence directement le comportement thermique des mélanges argileux, principalement la conductivité thermique (λ) [328, 319, 220].

Cependant, une valeur de ε_T très élevée permet de diminuer la conductivité thermique (λ) mais aussi peut dégrader la résistance mécanique du matériau.

Une distribution de la taille des pores formés au cours de la cuisson des mélanges argileux a été déterminée par la porosimétrie à mercure afin de compléter la compréhension des transformations microstructurales des mélanges argileux/CSR.

La figure 3.3.7 présente la distribution de la taille des macropores des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR après cuisson à 950°C et celle des mélanges MEL FAB MC B20 et MC/CSR après cuisson à 920°C.

Pour les mélanges MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20, deux classes de taille des pores ont été observées dans la figure (3.3.7 a) et b)). La première classe des pores est comprise entre 0,01µm et 1µm, elle est liée aux pores créés lors de la décarbonatation de la calcite entre 700°C et 800°C [220]. La deuxième classe des pores est comprise entre 100µm et 200µm et elle correspond à un défaut microstructural qui peut être attribuer à l'étape du séchage des mélanges argileux. Ces résultats sont en accord avec la littérature [220].

Pour les mélanges MC/CSR et ML/CSR, trois classes de taille des pore ont été distinguées (fig. 3.3.7 a) et b)) :

- Une classe des pores de 1 à 5µm a été enregistrée pour les mélanges MC/CSR15 et ML/CSR15. Pour les mélanges ML/CSR28 et MC/CSR28, une formation des pores de taille entre 5 à 10 µm a été observée. Cela est liée à la décomposition de la matière organique initialement présente dans les CSR, qui de leurs tours présentent deux granulométries différentes (chapitre 2).
- Une formation des macropores compris entre 0,01µm et 1µm correspondant à la décarbonatation de la calcite.
- Et ainsi, une classe des pores de 100µm à 200µm présentant un défaut microstructural lié probablement à l'étape de séchage des mélanges argileux [220, 221].

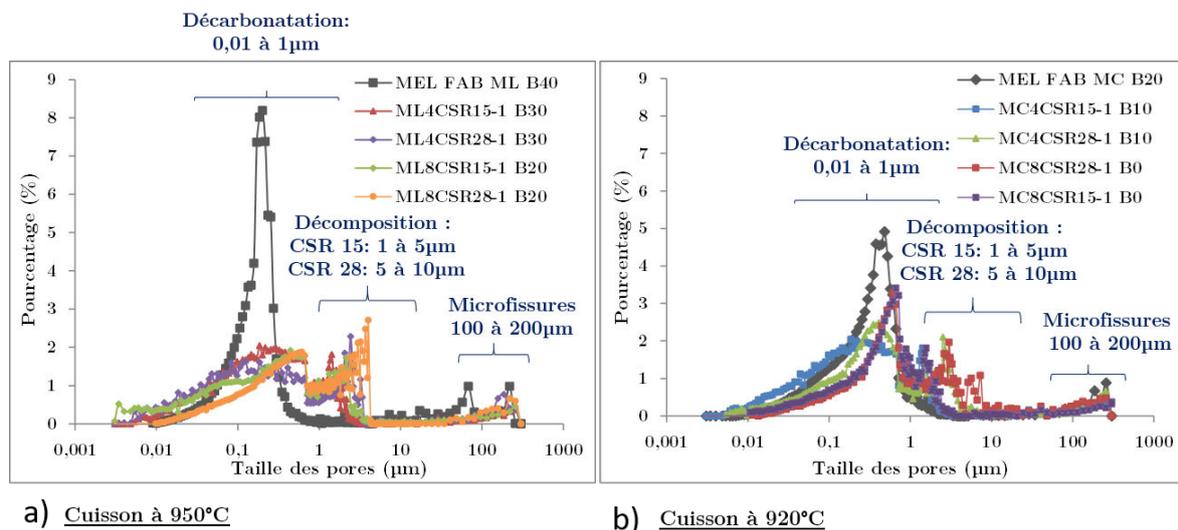


FIGURE 3.3.7 – Distributions de la taille des macropores de : a) mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR après cuisson à 950°C, b) mélanges MEL FAB MC B40 et MC/CSR après cuisson à 920°C

— Transformations microstructurales

La microstructure des mélanges argileux/CSR a été analysée par le MEB. A titre d'exemple,

dans la figure 3.3.8 des images MEB sont présentées pour les mélanges MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20 après cuisson à 600°C, 800°C et 950°C respectivement.

Après une cuisson à 600°C, l'image MEB du mélange ML8CSR28-1 B20 a montré la présence des pores sous forme allongée et irrégulière correspondant à la forme des particules de CSR28 (chapitre 2). Par contre, les pores de ML8CSR15-1 B20 ont une forme plus régulière et moins allongée. Ce qui correspond à la forme des particules de CSR15 (chapitre 2).

A une température de cuisson de 800°C, les pores ont continué à se former au sein des mélanges MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20, respectivement. Cela est en accord avec l'analyse du taux de porosité de ces mélanges (fig. 3.3.6 a). Enfin pour une température de cuisson de 950°C, la microstructure des mélanges argileux semble plus dense. Ce qui correspond à la diminution des taux de porosité enregistrées dans la figure (fig. 3.3.6 a)). Cependant la présence des microfissures est toujours observée.

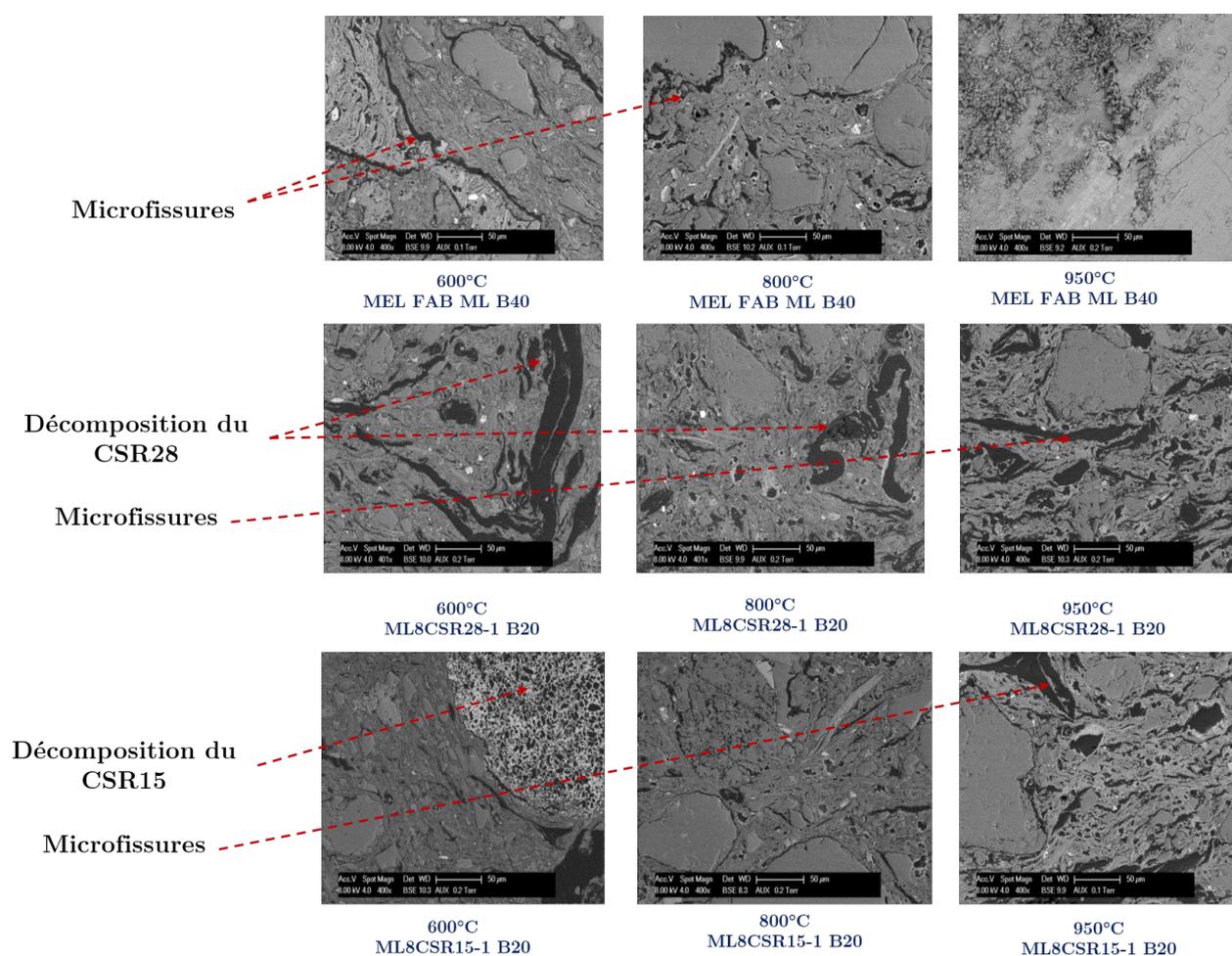


FIGURE 3.3.8 – Images MEB de MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20 après cuisson à : 600°C, 800°C et 950°C

3.3.1.4 Propriétés thermiques et mécaniques

L'étude de l'évolution de la conductivité thermique des mélanges argileux/CSR entre 600°C et 1100°C a été réalisée. La figure (fig. 3.3.9) présente l'évolution de la conductivité

thermique (λ) en fonction de la température des mélanges ML/CSR, MEL FAB ML B40, MC/CSR et MEL FAB MC B20.

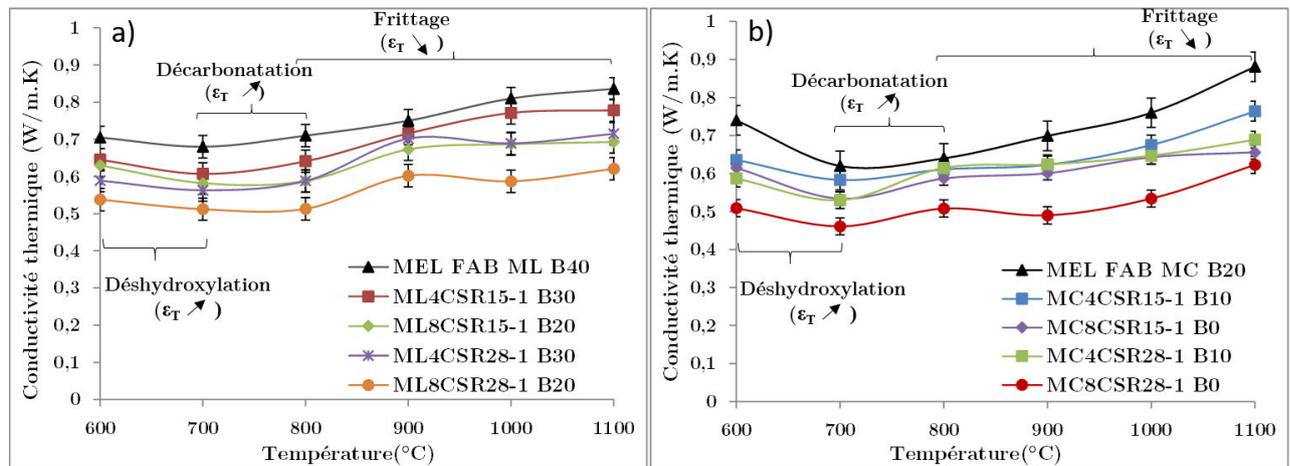


FIGURE 3.3.9 – Évolutions de la conductivité thermique entre 600°C et 1100°C des mélanges : a) MEL FAB ML B40 et ML/CSR, b) MEL FAB MC B20 et MC/CSR

A la température de cuisson de 600°C, les mélanges ML/CSR28 et MC/CSR28 ont montré des valeurs de conductivité thermique (λ) inférieures à celles des mélanges ML/CSR15 et MC/CSR15. Cela est lié aux taux de porosité élevés des mélanges incorporés de CSR28 par rapport à ceux des mélanges incorporés de CSR15 dans la zone de 200°C et 500°C (fig. 3.3.6).

Entre 600°C et 700°C, du fait de la déshydroxylation des minéraux argileux, une diminution de la conductivité thermique (λ) des mélanges argileux a été observée (fig. 3.3.9). Cela correspond à l'augmentation des taux de porosité des mélanges argileux (fig. 3.3.6). Entre 700°C et 800°C, la conductivité thermique (λ) des mélanges argileux ML/CSR et MC/CSR a légèrement augmentée. C'est lié au dégagement de CO_2 provenant de la décarbonatation et à la coalescence des pores [220, 221].

Entre 800°C et 1100°C, les conductivités thermiques (λ) de tous les mélanges argileux ont augmenté en raison de la diminution de leurs taux de porosité (fig. 3.3.6). Les conductivités thermiques (λ) des mélanges ML/CSR28 et MC/CSR28 restent inférieures à celles des mélanges ML/CSR15 et MC/CSR15, expliqué par la teneur en biomasse de CSR28 plus élevée que celle de CSR15 (tableau. 3.2).

Les figures 3.3.10 présentent les courbes de l'évolution de la contrainte à la rupture (σ) des mélanges argileux en fonction de la température de cuisson entre 600°C et 1100°C.

La tendance de l'évolution des contraintes à la rupture (σ) des mélanges argileux est similaire.

A la température de cuisson de 600°C, les valeurs de (σ) ont été directement liées aux taux de porosité (ϵ_T) qui est montré dans la figure 3.3.6. Les valeurs de (ϵ_T) très élevées des mélanges MC/CSR ont négativement influencé leurs résistances mécaniques. Le même cas pour le mélange ML8CSR28-1 B20, qui a présenté un taux de porosité supérieur à ceux des mélanges ML/CSR. Cependant, les mélanges ML/CSR15 ont présenté des valeurs de (σ) supérieures à celles des mélanges ML/CSR28 et MEL FAB ML B40. Ce qui peut être expliqué par la distribution de la taille des pores associée à la décomposition de la matière organique de CSR15 (1-5 μm) qui est inférieure à celles liée au CSR28 (5-10 μm) (fig.3.3.7).

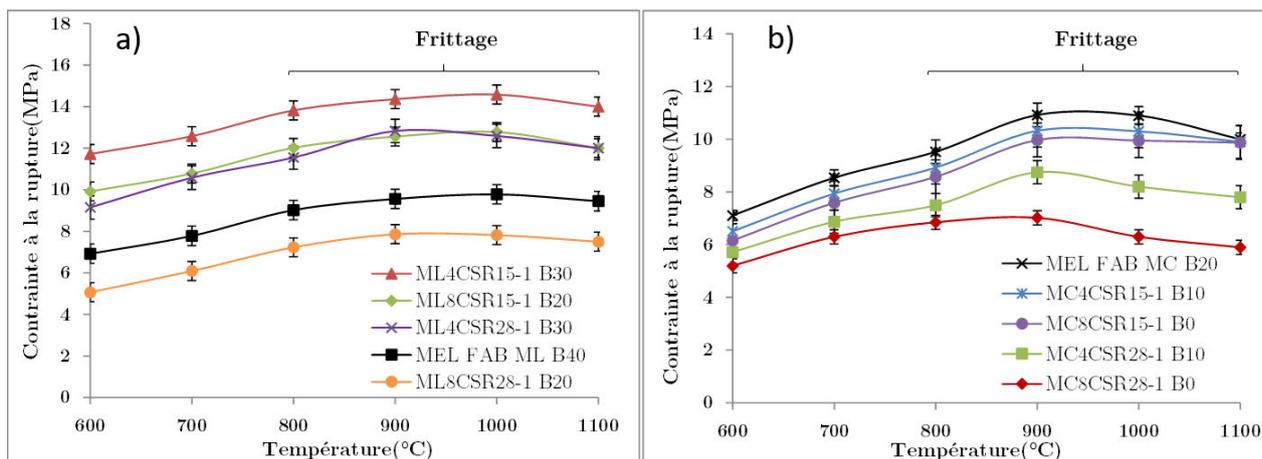


FIGURE 3.3.10 – Évolutions de la contrainte à la rupture (σ) entre 600°C et 1100°C des mélanges : a) MEL FAB ML B40 et ML/CSR, b) MEL FAB MC B20 et MC/CSR

Ces résultats sont bien en accord avec la littérature [112, 111, 240].

Entre 600°C et 800°C, les valeurs des contraintes à la rupture (σ) de tous les mélanges argileux ont légèrement augmenté. Cela est lié à la consolidation de la matrice argileuse et à la coalescence des pores, en raison de la création des nouvelles phases cristallines stables comme la wollastonite ou la gehlenite (fig. 3.3.2) [221].

Entre 800°C et 1100°C, les valeurs de (σ) de tous les mélanges argileux ont fortement augmenté lors du frittage. Les interactions entre les éléments inorganiques des CSR et la matrice argileuse ML ou MC ont conduit à une création des nouvelles phases cristallines stables, comme le montre la figure DRX (fig. 3.3.2). En effet, l'ajout du CSR15 au sein de la matrice argileuse ML a conduit à la création d'albite (fig. 3.3.2). Ceci a favorisé la densification des mélanges ML/CSR15 par rapport aux mélanges MEL FAB ML B40 et MC/CSR28 [32, 31]. A 950°C, les valeurs de (σ) de ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 ont été de 15,0 MPa et 13,2 MPa.

L'incorporation de CSR15 et CSR28 au sein de la matrice argileuse MC a montré une diminution de (σ) (fig. 3.3.10 b)). Les taux de porosité des mélanges MC/CSR28 et MC/CSR15 enregistrés dans la figure (3.3.6 b)) ont été très élevés, ce qui a influencé négativement la résistance mécanique. Ces résultats sont en accord avec la littérature [328, 319, 220].

3.3.1.5 Synthèse

Les analyses menées dans cette section ont démontré que la diminution de (λ) est toujours liée à un taux de porosité élevé. L'augmentation de (σ) de mélange argileux/CSR a été associée à la création des phases liquides au cours du frittage provenant de l'interaction entre les minéraux argileux et les éléments inorganiques des CSR. La création de ces phases liquides a conduit à une accélération de la densification du matériau argileux. Ainsi, la tendance de la contrainte à la rupture (σ) a été fortement liée à la distribution de taille de pores créés au sein du matériau argileux pendant la cuisson. Plus la taille de pores est petite et sa morphologie est régulière, plus (σ) est élevée.

Aux températures usuelles de cuisson (950°C et 920°C), les propriétés thermiques (λ) et mécaniques (σ) des mélanges ML/CSR et MC/CSR sont comparées à celles des mélanges

de fabrication standards MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20 dans les tableaux (tableau. 3.4 et 3.5).

L'ajout de 4%.m et 8%.m de CSR15-1 dans la matrice ML permet une amélioration à la fois des propriétés thermiques et mécaniques. Le CSR 28-1 permet la diminution de la conductivité thermique pour les mélanges ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20. Par contre, un ajout de 8%.m de CSR28-1 a dégradé la résistance mécanique du mélange MEL FAB ML B40.

TABLE 3.4 – Propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB ML B40 comparées aux mélanges ML/CSR à 950°C

	Taux de porosité (%)	Conductivité thermique (W/m.K)	Contrainte à la rupture (MPa)
MEL FAB ML B40	32,9	0,74	10,2
ML4CSR15-1 B30	35,1	0,72	15,0
ML8CSR15-1 B20	36,7	0,68	13,2
ML4CSR28-1 B30	34,9	0,71	13,1
ML8CSR28-1 B20	39,7	0,61	8,2

L'ajout de 4-8%.m CSR15-1 et de 4-8%.m CSR28-1 dans la matrice MC permet une amélioration des propriétés thermiques mais un affaiblissement des propriétés mécaniques.

TABLE 3.5 – Propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB MC B40 comparées aux mélanges MC/CSR à 920°C

	Taux de porosité (%)	Conductivité thermique (W/m.K)	Contrainte à la rupture (MPa)
MEL FAB MC B20	37,1	0,71	11,2
MC4CSR15-1 B10	43,3	0,67	10,6
MC8CSR15-1 B0	47,0	0,64	10,2
MC4CSR28-1 B10	38,5	0,62	8,8
MC8CSR28-1 B0	47,1	0,50	7,1

3.3.2 Effet de la granulométrie du CSR

Dans cette section, l'effet de la granulométrie du CSR sur les propriétés thermiques et mécaniques des mélanges argileux est étudié. L'objectif de l'utilisation des CSR broyés et tamisés à 2mm est d'essayer de minimiser les coûts de broyage des CSR. Selon les résultats présentés précédemment, la formulation ML4CSR15-1 B30 apparaît comme une des meilleures formulations mélanges argileux/CSR. Cette étude compare les propriétés des deux mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 où le CSR15 a été broyé et tamisé avec des grilles de 1 et 2 mm, respectivement.

3.3.2.1 Comportement thermomécanique ATM

Le comportement thermomécanique du mélange ML4CSR15-2 B30 a été comparé à ceux de MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 (fig. 3.3.11).

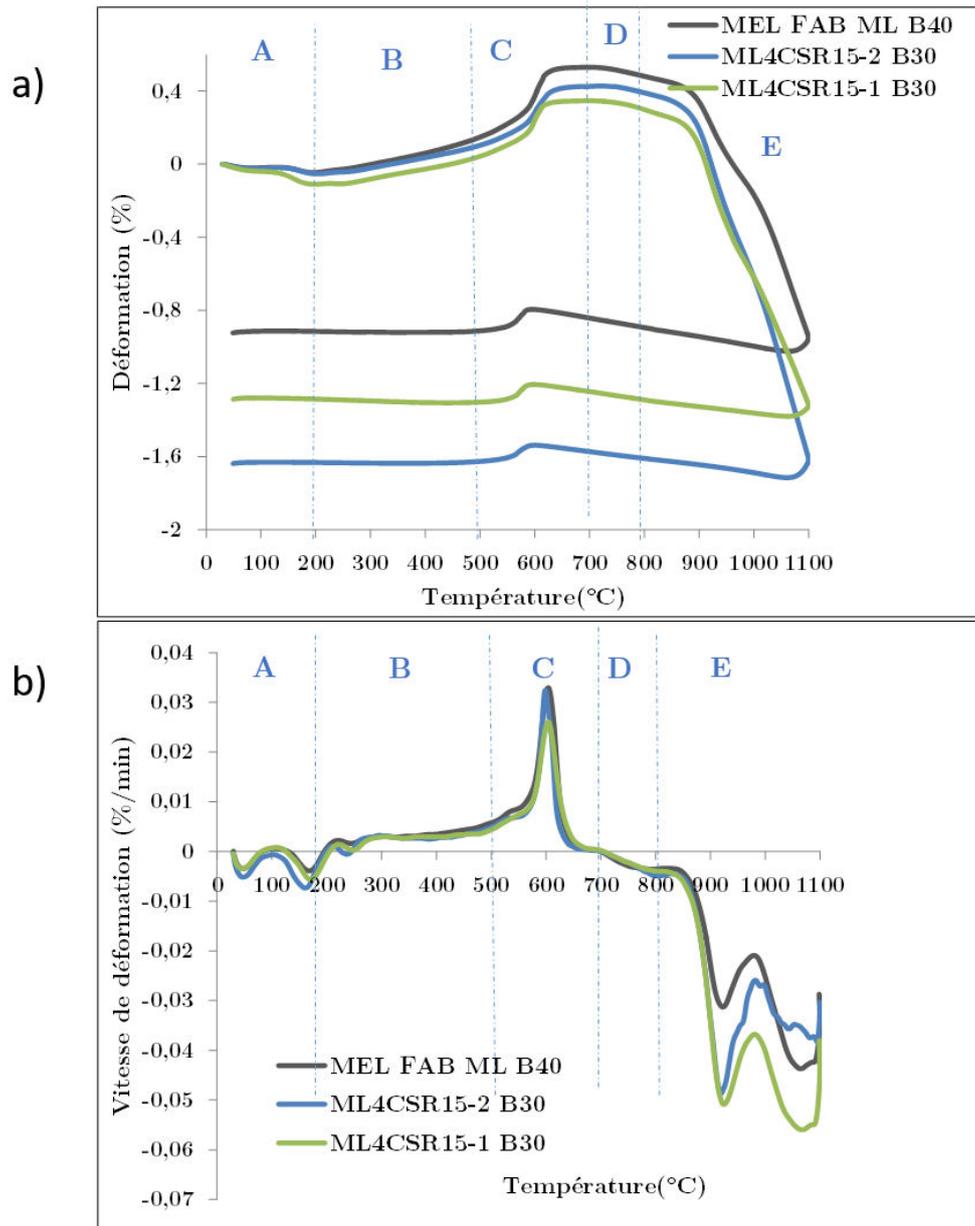


FIGURE 3.3.11 – Analyses ATM des mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 : a) déformation pendant le cycle de chauffe-refroidissement, b) vitesse de déformation pendant la chauffe

L'augmentation de la granulométrie du CSR15 de 1mm à 2mm n'a pas eu d'effet sur les déformations liées à la déshydratation (A), la décomposition de la matière organique (B) et la déshydroxylation (C). Dans la phase du frittage jusqu'à 900°C, les trois mélanges se comportent de façon similaire. Ensuite, au delà de 900°C, l'ordre de vitesse de déformation est : ML4CSR15-2 B30 > ML4CSR15-1 B30 > MEL FAB ML B40. Il peut être considéré que la formation d'albite et d'orthose (fig. 3.3.2) par l'ajout de CSR15 accélère la densification des mélanges ML/CSR15-1 et ML/CSR15-2 par rapport au mélange MEL FAB ML B40 (fig. 3.3.11).

A la fin du cycle de chauffe-refroidissement, les retraits de MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 ont été de 0,9%, 1,28% et 1,63%, respectivement. Le retrait de

ML4CSR15-2 B30 est supérieur à celui de ML4CSR15-1 B30. Cela pourrait être lié à la taille élevée des pores créés lors de la décomposition de CSR15 broyé à 2mm par rapport à celle de CSR15 à 1mm.

Durant la phase du refroidissement (fig. 3.3.11), les matériaux argileux subissent une contraction correspondant au un passage par le point quartz (β vers α).

3.3.2.2 Propriétés physico-chimiques et transformations microstructurales

L'évolution du taux de porosité du mélange ML4CSR15-2 B30 a été comparée à ceux des mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30. Ces courbes sont présentées dans la figure 3.3.12.

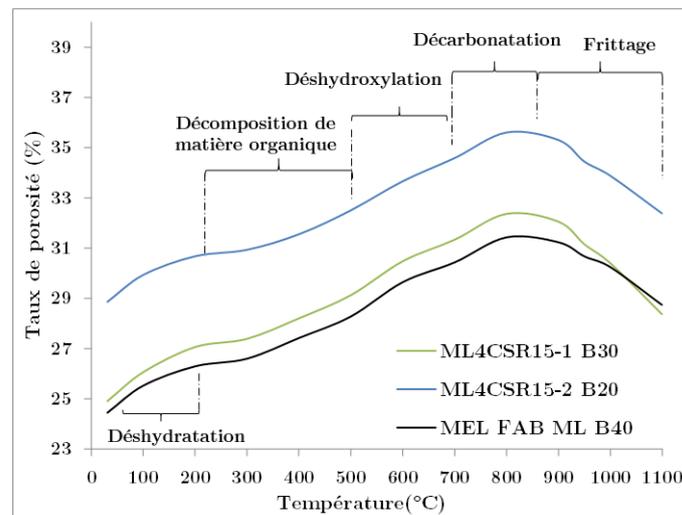


FIGURE 3.3.12 – Taux de porosité en fonction de la température des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30

Les évolutions des taux de porosité des mélanges argileux ML4CSR15-2 B30, ML4CSR15-1 B30 et MEL FAB ML B40 sont similaires (fig. 3.3.12). A 30°C, les taux de porosité de ML4CSR15-2 B30, ML4CSR15-1 B30 et MEL FAB ML B40 sont de 28,9%, 24,9% et 24,7% respectivement. L'utilisation de CSR15 à 2mm pourrait créer de gonflement de la pâte argileuse au cours de l'étape de façonnage ce qui génère plus de porosité au cours du séchage et du premier cycle de chauffe des mélanges ML/CSR15-2 B30. Mais, d'autres analyses sont nécessaires pour mieux comprendre ce comportement. Ensuite, les réactions mises en œuvre au cours de la chauffe des mélanges argileux : la déshydratation, la décomposition de matière organique, la déshydroxylation des minéraux argileux et le dégagement en CO₂ ont conduit à une augmentation des taux de porosité. Au-delà de 800°C, le frittage des mélanges argileux a eu lieu (fig. 3.3.11), ce qui a diminué leurs taux de porosité.

Ces résultats ont été complétés avec l'observation MEB présentée dans la figure (fig. 3.3.13). A une température de cuisson de 950°C, la microstructure du mélange ML4CSR15-2 B30 est plus poreuse que celle du mélange ML4CSR15-1 B30. Les pores présents au sein de ML4CSR15-2 B30 ont une taille plus importante que celle de ML4CSR15-1 B30. La décomposition des particules de CSR15 à 2 mm a laissé la place à des pores de taille plus grandes que celles de CSR15 à 1mm.

950°C

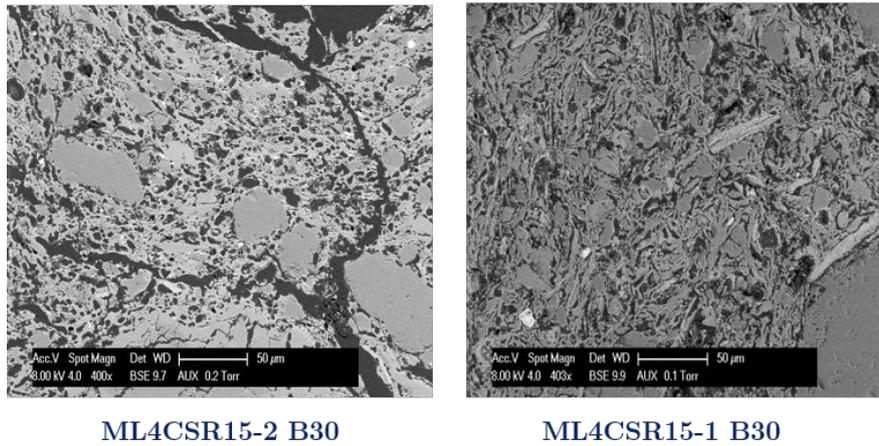


FIGURE 3.3.13 – Images au MEB des mélanges ML4CSR15-2 B30 et ML4CSR15-1 B30 après cuisson à 950°C

3.3.2.3 Propriétés thermiques et mécaniques

Les évolutions de la conductivité thermique (λ) et de la contrainte à la rupture (σ) des mélanges ML4CSR15-2 B30, ML4CSR15-1 B30 et MEL FAB ML B40 sont présentées en figure 3.3.14. L'ajout de CSR15 à 2 mm dans la matrice ML a augmenté le taux de porosité (fig. 3.3.16) et la taille des pores créés lors de la cuisson (fig. 3.3.17), ce qui conduit à une diminution légère de la conductivité thermique (λ) et de la contrainte à la rupture (σ), respectivement (fig. 3.3.18).

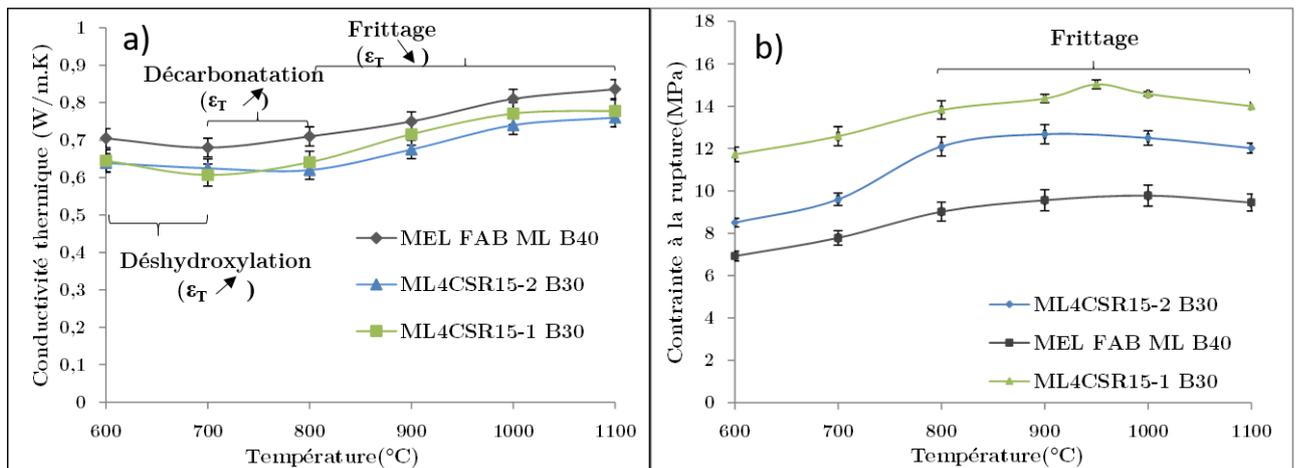


FIGURE 3.3.14 – Évolutions de : a) la conductivité thermique des mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 entre 600°C et 1100°C, b) la contrainte à la rupture des mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 entre 600°C et 1100°C

3.3.2.4 Synthèse

Le tableau 3.6 regroupe les propriétés thermiques et mécaniques de ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 à 950°C.

TABLE 3.6 – Propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 à 950°C

	Taux de porosité (%)	Conductivité thermique (W/m.K)	Contrainte à la rupture (MPa)
MEL FAB ML B40	32,9	0,74	10,2
ML4CSR15-1 B30	35,1	0,72	15,0
ML4CSR15-2 B30	36,6	0,72	13,1

L'ajout du CSR15-1 ou du CSR15-2 n'affecte pas significativement la conductivité thermique du mélange standard de fabrication MEL FAB ML B40 (tableau. 3.6). Toutefois, cela permet d'augmenter la résistance mécanique de mélanges argileux ML par rapport au mélange standard MEL FAB ML B40. Ces deux granulométries de CSR15 peuvent être utilisées pour obtenir des produits de terre cuite performants.

3.3.3 Effet de la matrice argileuse

L'objectif de cette section est d'étudier l'effet de la nature de la matrice argileuse. Pour cela, nous avons étudié une matrice argileuse désignée MC-ML contenant 50%.m de la matrice MC et 50%.m de la matrice ML. L'étude est faite sur les formulations du groupe C (tableau. 3.3) comprenant les mélanges : MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20 comparés aux mélanges ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10.

3.3.3.1 Comportement thermomécanique ATM

Le comportement thermomécanique des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 est présenté dans la figure 3.3.15.

La matrice argileuse MC-ML a montré le même comportement thermomécanique (fig. 3.3.15) que ceux des matrices MC et ML analysés dans les sections précédentes. Entre 30°C et 800°C les réactions suivantes ont eu lieu : la déshydratation (A), la déshydroxylation des minéraux argileux des matrices argileuses MC, ML et MC-ML (C) et la décarbonatation (D). Ensuite, au delà de 900°C, l'ordre de vitesse de déformation est : MC4CSR15-1 B10 > MC-ML4CSR15-1 B20 > ML4CSR15-1 B30 > MEL FAB MC-ML B30. La formation d'albite et de l'orthose (fig. 3.3.2) par l'ajout de CSR15 a accéléré la densification des mélanges argileux par rapport au mélange MEL FAB MC-ML B30 (fig. 3.3.15).

Durant la phase du refroidissement (fig. 3.3.11), les matériaux argileux subissent une contraction lié au passage par le point quartz (β vers α).

3.3.3.2 Propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques

L'évolution des taux de porosité des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 est présentée dans la figure 3.3.16. Entre 30°C et 700°C tous les mélanges ont eu la même tendance du taux de porosité. Comme ce qui a été constaté dans les deux sections précédentes (sections. 3.3.1 et 3.3.2), la déshydratation, la décomposition thermique de la matière organique et la déshydroxylation des minéraux argileux ont conduit à l'augmentation du taux de porosité des mélanges argileux. Dans la phase de décarbonatation entre 700°C et 800°C, les mélanges à base de la matrice MC-ML (MEL FAB MC-ML B30 et MC-ML4CSR15-1 B20) ont aussi montré une augmentation élevée de taux de porosité. Par conséquent, cela a conduit à une diminution

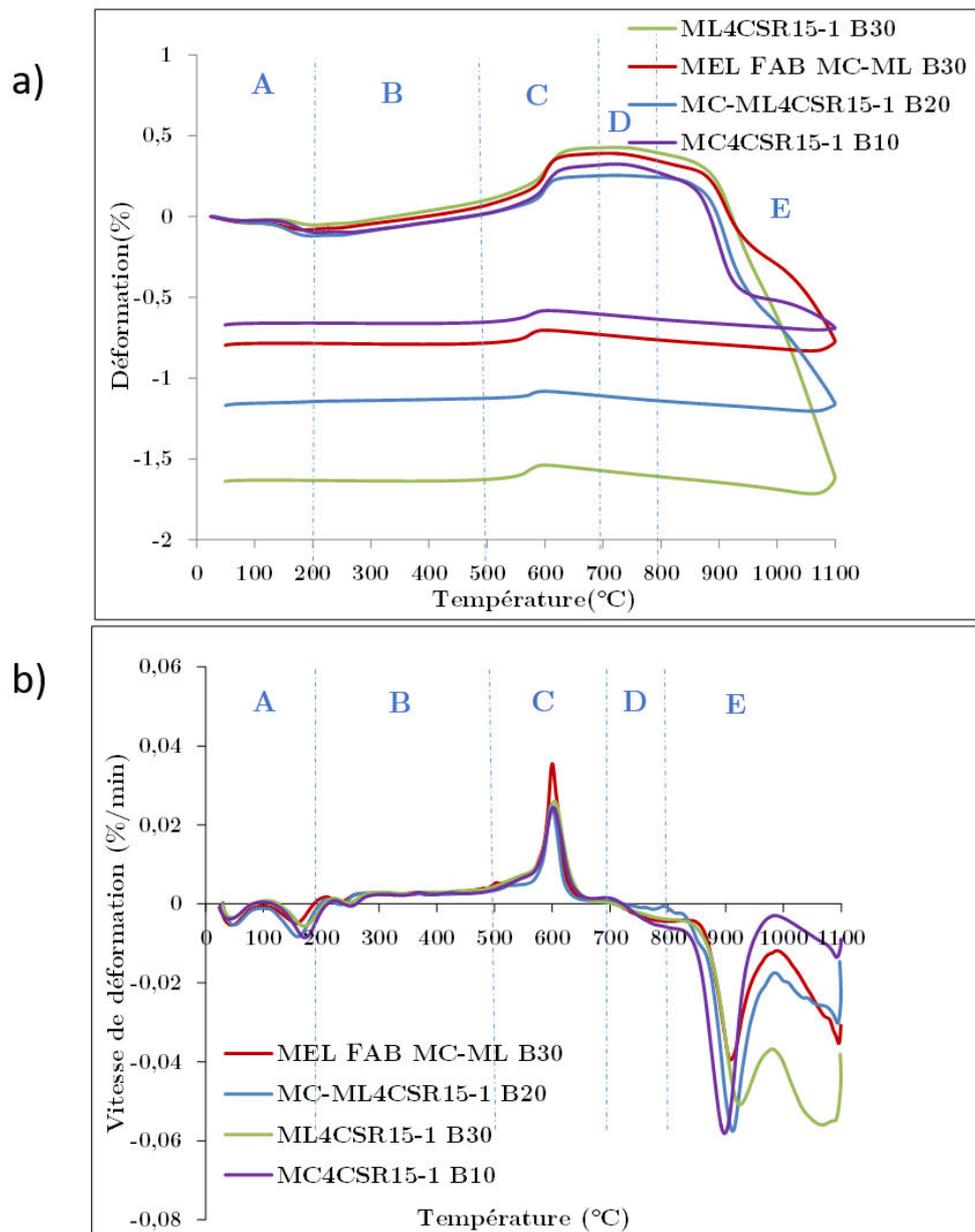


FIGURE 3.3.15 – Analyses ATM des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 : a) déformation pendant le cycle de chauffe-refroidissement, b) vitesse de déformation pendant la chauffe

de (λ) (fig. 3.3.18). A partir de 800°C, les conductivités thermiques des quatre mélanges argileux ont augmenté (fig. 3.3.18) en raison de la diminution des taux de porosité (fig. 3.3.16).

Les évolutions des contraintes à la rupture (σ) des quatre mélanges sont présentées dans la figure (fig. 3.3.18 b)). L'augmentation des taux de porosité des mélanges MEL FAB MC-ML B30 et MC-ML 4CSR15-1 B20 a conduit à une dégradation de leur contrainte à la rupture (σ). L'effet de l'ajout de CSR15 dans la matrice ML, MC et MC-ML est similaire. Le CSR15 interagit avec les minéraux argileux et crée des éléments fondants accélérant la densification des mélanges à base des matrices argileuses de MC, ML et MC-ML. Cette densification a été observée dans la figure (fig. 3.3.18 b)) par une augmentation de (σ) entre 800°C et 900°C. Les contraintes à la rupture à 950°C des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML 4CSR15-1 B20, MC4CSR15-1 B10 et ML4CSR15-1 B30 ont été de 10,3; 10,9; 10,6 et 15,0 MPa.

Les analyses de (λ) et (σ) ont été complétées par l'analyse MEB. Les images MEB montrant la taille des pores formés lors de la cuisson de MC-ML 4CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30 sont présentées dans la figure 3.3.17. A 950°C, la taille des pores présents au sein de la matrice MC-ML est plus grande et les pores sont d'une forme irrégulière par rapport à ceux présents dans la matrice ML. Ce qui a eu l'effet direct sur le comportement de (λ) et (σ) des deux mélanges MC-ML4CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30. La formation des pores de petites tailles au sein de ML4CSR15-1 B30 a conduit à une augmentation de (σ).

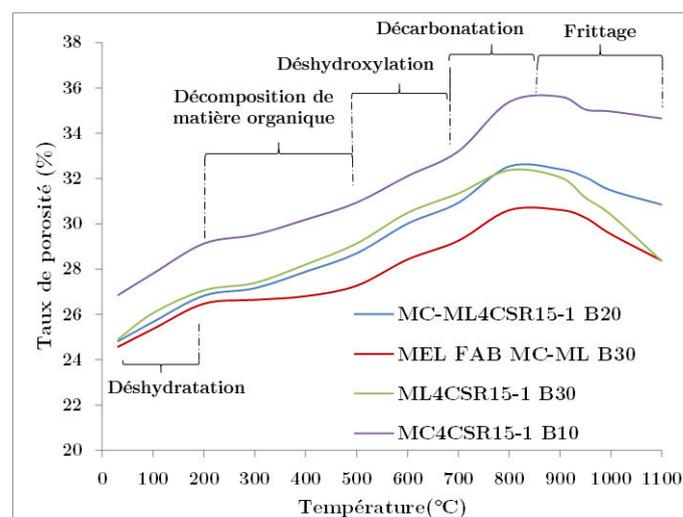
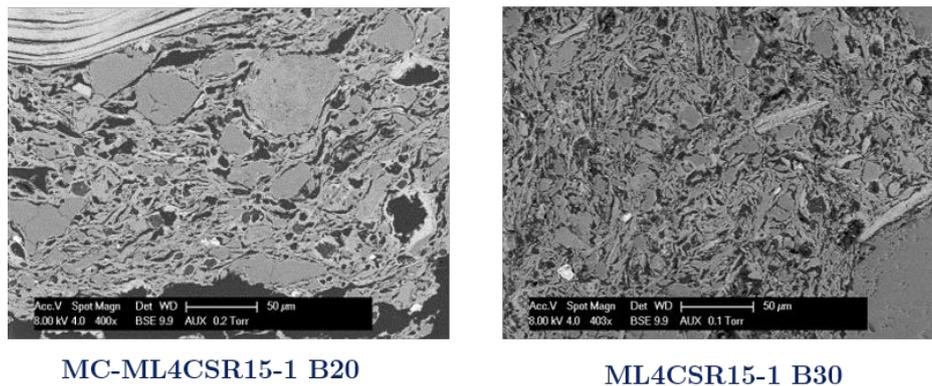


FIGURE 3.3.16 – Taux de porosité en fonction de la température des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10

950°C



MC-ML4CSR15-1 B20

ML4CSR15-1 B30

FIGURE 3.3.17 – Images MEB des mélanges MC-ML4CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30 après cuisson à 950°C

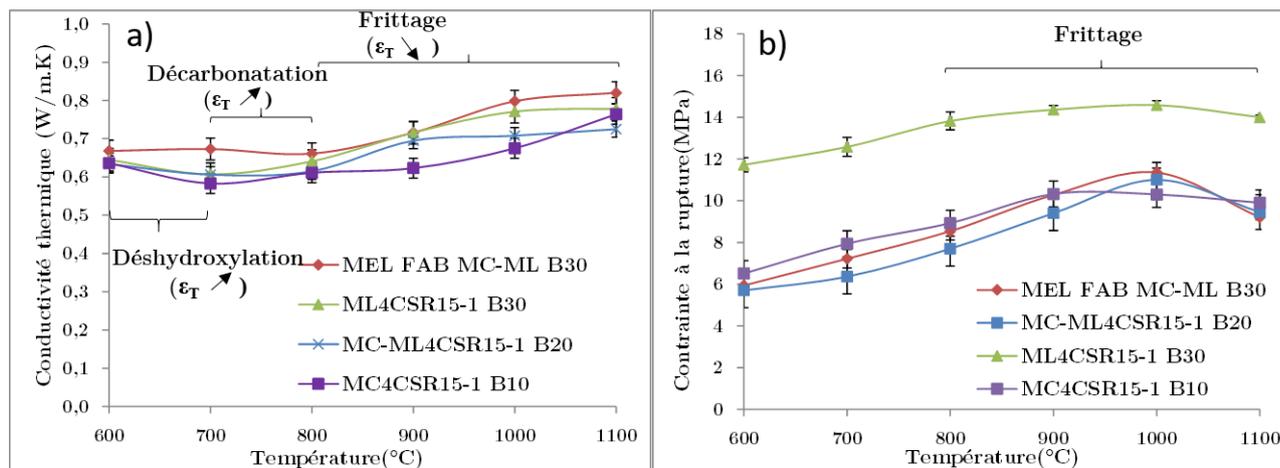


FIGURE 3.3.18 – Évolutions de : a) la conductivité thermique des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 entre 600°C et 1100°C, b) la contrainte à la rupture des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 entre 600°C et 1100°C

3.3.3.3 Synthèse

Le tableau (tableau. 3.7) regroupe les propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB MC-ML B30 et MC-ML4CSR15-1 B20 comparés à ML4CSR15-1 B30 à 950°C.

TABLE 3.7 – Propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30 à 950°C

	Taux de porosité (%)	Conductivité thermique (W/m.K)	Contrainte à la rupture (MPa)
MEL FAB MC-ML B30	37,6	0,73	10,3
MC-ML4CSR15-1 B20	39,4	0,71	10,9
ML4CSR15-1 B30	35,1	0,72	15,0
MC4CSR15-1 B10	43,3	0,67	10,6

La matrice argileuse MC-ML a démontré la même tendance des performances mécaniques et thermiques que les deux matrices MC et ML. L'effet de l'ajout de 4%.m de CSR15-1 au sein de la matrice MC-ML a permis de diminuer la conductivité thermique et améliorer légèrement la résistance mécanique par rapport au mélange MEL FAB MC-ML B30 (0,71 W/m.K et 10,9 MPa pour le MC-ML4CSR15-1 B20). Les résultats ont donc montré que l'utilisation d'une matrice argileuse MC-ML ne présente pas d'avantage pour les performances mécaniques et thermiques par rapport aux mélanges argileux à base de ML ou de MC.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de différents paramètres sur les performances mécaniques et thermiques des mélanges argileux/CSR. La compréhension des évolutions de la conductivité thermique (λ) et de la résistance mécanique (σ) a montré une forte relation avec les transformations microstructurales et minéralogiques qui se produisent au cours de la cuisson.

Les études de la mise en forme d'éprouvettes des mélanges argileux/CSR et l'étude paramétrique et comparative des différents mélanges argileux/CSR ont conduit aux conclusions suivantes :

- **L'étape de la mise en forme des mélanges argileux/CSR** : l'ajout de CSR15 et de CSR28 au sein des deux matrices argileuses ML et MC a conduit à une diminution de la teneur en sable et une augmentation de la quantité d'eau de façonnage. En effet, l'incorporation de 4%.m de CSR au sein de la matrice argileuse (ML ou MC) a été équivalente à une diminution de 10%.m de la quantité du sable dans les mélanges argileux/CSR. Par conséquent, cela a conduit à une augmentation de la teneur en eau de façonnage afin d'ajuster la même pression d'extrusion (7,5-8 bar) pour toutes les formulations des mélanges argileux/CSR.
- **Effet de la nature et du taux d'incorporation de CSR** :
 - L'ajout de 4%.m et 8%.m de CSR15-1 dans la matrice ML a montré une amélioration des performances mécaniques et thermiques. La dégradation thermique de la teneur en biomasse de CSR15-1 a conduit à une augmentation du taux de porosité des mélanges ML/CSR15-1 et donc à une diminution de (λ). Le CSR15-1 est caractérisé par sa teneur en cendres élevée (65,7%.m.sec), ce qui a donné lieu à une forte interaction entre les minéraux argileux et les éléments inorganiques de CSR15. En effet, une création de nouvelles phases liquides provenant de l'interaction entre les minéraux argileux et le CSR a été détectée par les analyses DRX. Cela conduit à une accélération de la phase du frittage du mélange ML/CSR15-1. L'évolution de la contrainte à la rupture (σ) a été directement

- liée à la taille et la forme des pores créés au sein de la matrice ML au cours de la cuisson. Une distribution des macropores de taille entre 1 et 5 μm et d'une morphologie régulière a conduit à une augmentation de (σ) .
- L'ajout de 4%.m de CSR28-1 dans la matrice ML a favorisé la diminution de (λ) en raison de la teneur en biomasse élevée (54,8%.m.sec) initialement présente dans le CSR28. Cependant, un ajout de 8%.m de CSR28-1 a conduit à une diminution de (λ) mais aussi à une dégradation de la résistance mécanique (8,2 MPa à 950°C).
 - L'ajout de 4-8%.m CSR15-1 et 4-8%.m CSR28-1 dans la matrice MC a montré une diminution à la fois de (λ) et de (σ) . La teneur en calcite élevée de la matrice MC a favorisé un fort dégagement de CO_2 et donc une augmentation de taux de porosité au cours de la cuisson de mélange MC/CSR. Avec l'ajout de CSR dans la matrice MC, le taux de porosité a augmenté à cause de la dégradation thermique du CSR et donc cela a conduit à une diminution de (λ) . Les analyses DRX des mélanges MC8CSR15-1 B0 et MC8CSR28 B0 à une température de cuisson de 900°C ont montré l'apparition de l'albite et de la sanidine, qui ont permis d'accélérer la cinétique de densification des mélanges MC/CSR15-1 et MC/CSR28-1.
 - La formulation ML4CSR15-1 B30 a été choisie comme une des meilleures formulations parmi les mélanges argileux/CSR étudiés dans cette section.
 - **Effet de la granulométrie de CSR** : l'utilisation de CSR15 broyé et tamisé à 2mm dans la matrice ML a fait l'objectif de cette section. La comparaison entre la formulation de mélange ML4CSR15-1 B30 et celle de ML4CSR15-2 B30 a été réalisée.
 - Les deux mélanges ML4CSR15-1 B30 et le ML4CSR15-2 B30 ont enregistré la même valeur de 0,72 W/m.K pour (λ) . Une augmentation de (σ) de 10,2 MPa pour le MEL FAB ML B40 à une (σ) de 13,1 MPa pour le ML4CSR15-2 B30 a été observée. Cependant, la dégradation thermique de CSR15 de taille des particules de 2mm a créé un réseau poreux de taille plus grande que celui créé avec le CSR15 de 1mm. En effet, la valeur de (σ) de ML4CSR15-1 B30 reste supérieure à celle de ML4CSR15-2 B30. Elle est de l'ordre de 15MPa pour le ML4CSR15-1 B30. L'incorporation de ces deux granulométries de CSR15 dans la matrice argileuse ML est donc possible.
 - **Effet de la nature de la matrice argileuse** : l'utilisation de la matrice 50%.m MC et 50%.m ML a montré la même tendance des performances mécaniques et thermiques que pour les deux matrices MC et ML, respectivement.
 - l'ajout de 4%.m de CSR15-1 au sein de la matrice MC-ML a permis à la fois de diminuer (λ) et d'augmenter légèrement (σ) (0,71 W/m.K et 10,9 MPa pour le MC-ML4CSR15-1 B20). L'utilisation d'une matrice argileuse MC-ML ne présente pas d'avantage pour les performances mécaniques et thermiques par rapport aux mélanges argileux à base de ML ou de MC.

Les caractérisations des propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques ont montré que la diminution de (λ) est toujours liée à un taux de porosité élevé. La contrainte à la rupture (σ) des mélanges argileux/CSR est associée à la création des phases liquides au cours du frittage provenant de l'interaction entre les minéraux argileux et les éléments inorganiques de CSR. La création de ces phases liquides conduit à une accélération de la densification du matériau argileux. Ainsi que la présence des pores réguliers et de petite taille (1-10 μm) favorise la résistance mécanique des mélanges argileux/CSR.

A partir de cette étude, la formulation du mélange ML4CSR15-1 B30 apparait comme une des meilleures formulations des mélanges argileux/CSR. Pour mieux comprendre les étapes et les mécanismes du frittage des mélanges ML/CSR15-1, une étude cinétique a été effectuée et fait l'objectif du chapitre suivant.