
La terre argileuse

1.1.1. Classification minéralogique

Il y a quelques 4,6 milliards d'années un nuage interstellaire de poussières se forme, sous les effets de la gravitation, pour donner naissance à la Terre. L'accrétion initiale et les échauffements résultants entraînent alors les éléments lourds en direction du centre pour conserver les plus légers, comme la matière silicatée, sur le pourtour. La différenciation des éléments s'avère ainsi à l'origine de la structure en couches avec le noyau, le manteau et la croûte terrestre. L'échauffement provoqué par la formation de la terre conduit également, par le biais des éruptions volcaniques, à un dégagement d'éléments chimiques dans l'atmosphère. Les vapeurs d'eau se condensent en entraînant une formation des océans puis l'apparition des mécanismes de photosynthèse et plus tard de la vie.

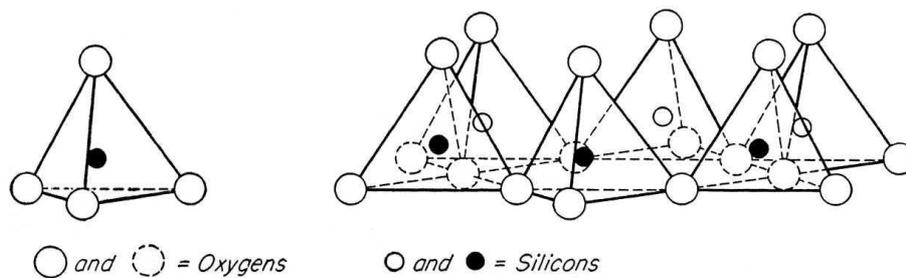
L'histoire de la planète s'inscrit dans les roches formées à chacune des diverses époques. Ces constituants de l'écorce terrestre se forment d'un assemblage de minéraux et se répartissent ainsi selon le cycle géologique en différents groupes. Les roches magmatiques résultent d'une solidification de magmas, au sein ou en périphérie de la croûte terrestre, et se voient communément représentées par le basalte ou le granite. Les roches sédimentaires se développent en revanche sous une accumulation de fragments minéraux et apparaissent généralement sous la forme d'argile, de grès ou de calcaire. Le groupe des roches métamorphiques s'apparente enfin à une transformation des précédents sous l'action conjuguée de la température et de la pression pour former des schistes ou bien de l'ardoise.

Les roches de la croûte terrestre se forment, s'altèrent puis se recyclent sous la forme d'un cycle géologique. Lorsqu'une roche parvient à affleurement, elle se voit aussitôt soumise à l'action des agents climatiques pour être progressivement dégradée. Les débris minéraux de roches mères sont alors altérés par différents mécanismes chimiques comme l'hydrolyse ou la carbonatation pour former de nouveaux composés comme l'argile. Ces résidus détritiques sont alors transportés par voie glaciaire, fluviale ou éolienne jusqu'à des bassins de sédimentation puis se destinent à la formation d'un gisement. Les minéraux argileux se voient, en fonction du processus de dégradation des roches mères, accompagnés de diverses paragenèses au sein des gisements. La combinaison d'argiles avec du quartz, de la silice, des feldspaths, des carbonates ou des oxydes de fer est ainsi monnaie courante en géologie et fait alors appel au terme de terre argileuse.

Les minéraux se distinguent au sein d'une terre argileuse par la dimension de leurs particules. Les paragenèses apparaissent en effet sous la forme de limons et attestent de particules aux dimensions comprises entre 2 et 50 μm . Les sables présentent en revanche une large distribution granulométrique s'étendant de 50 à 2000 μm . Les minéraux argileux disposent quant à eux de particules en forme de feuillets inférieurs à 2 μm et représentant la fraction fine d'un sol [11]. Ces lamelles constituant le minéral et pouvant glisser les unes par rapport aux autres assignent également les argiles à la famille des phyllosilicates, du préfixe phyllon (*feuille*) et

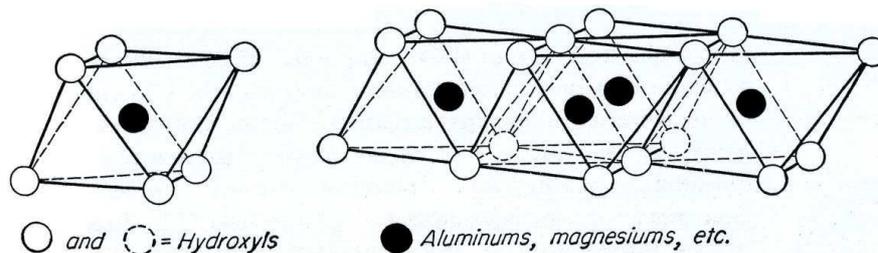
du suffixe silis (*silex*). La structure cristalline de ces silicates d'aluminium se compose de deux unités élémentaires apparaissant comme une couche octaédrique et une couche tétraédrique qui distinguent également par leur agencement les différentes familles argileuses [12].

Figure 1.1 – Couche tétraédrique (*T*) du réseau cristallin des minéraux argileux [13].



La couche tétraédrique (*T*) entrant dans la composition du minéral argileux s'apparente, en accord avec la représentation proposée en figure 1.1, à un réseau bidimensionnel de tétraèdres d'oxygène. Le polyèdre se constitue d'un atome central en silicium entouré par quatre atomes d'oxygène en chacun de ses sommets. Les tétraèdres offrent une coordinence équivalente à 4 avec des atomes d'oxygène et de silicium unis par des liaisons iono-covalentes et formant une couche tétraédrique par mise en commun des atomes d'oxygène basaux. La formule chimique de l'unité apparaît en cas d'association infinie comme SiO_4 .

Figure 1.2 – Couche octaédrique (*O*) du réseau cristallin des minéraux argileux [13].



La couche octaédrique (*O*) institue la seconde unité d'un minéral argileux et correspond, au vu du schéma proposé en figure 1.2, à un réseau d'octaèdres de type gibbsite et de formule chimique $\text{Al}(\text{OH})_3$. Le polyèdre se compose effectivement d'un atome central d'aluminium associé par des liaisons chimiques à six groupes hydroxyles (*OH*) en ses sommets avec une coordinence de 6. Les sites réservés aux atomes d'aluminium ne présentent en respect de l'équilibre électronique une occupation de seulement 2 sur 3. Les atomes centraux de la couche octaédrique sont alors soumis à de nombreuses substitutions par le magnésium ou le fer pour combler ces lacunes et passer en configuration trioctaédrique.

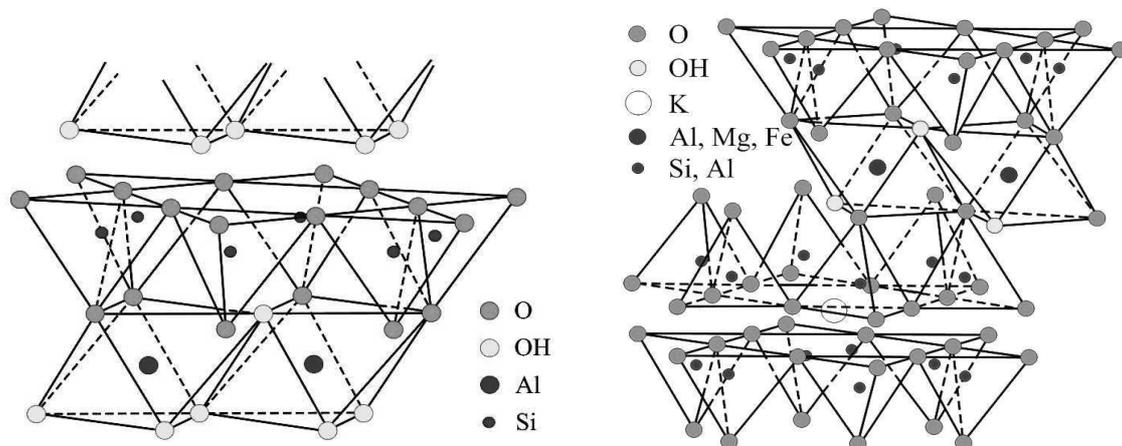
Les empilements de couches octaédriques (*O*) et tétraédriques (*T*) se révèlent à l'origine de la structure en feuillets des argiles. Des atomes oxygène du réseau tétraédrique s'intègrent aux groupements hydroxyles de la couche octaédrique pour former un minéral argileux. La combinaison de couches et les substitutions se révèlent en somme aussi nombreuses que les environnements de formation et imposent une classification précise des minéraux argileux. Les quatre familles regroupant l'ensemble des argiles en fonction de leurs réseaux cristallins et leurs propriétés physico-chimiques sont ainsi la kaolinite, l'illite, les smectites et enfin les chlorites [14].

La kaolinite tire son nom de la montagne chinoise Kao-Ling où elle fut extraite et façonnée pour la première fois sous la forme de porcelaine. Les minéraux de cette famille se forment communément par condensation et proposent en accord avec la représentation de la figure 1.3 une structure à deux couches. La stabilité des feuillets de kaolinite se voit assurée par des groupements hydroxyles de la couche octaédrique s'insérant en lieu et place d'atomes oxygène de la couche tétraédrique. L'unité structurale apparaît électriquement neutre et dispense les kaolinites de toute adsorption de cations. Cette particularité leur confère ainsi la formule chimique $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. L'espace interfoliaire reste également vide et permet une conservation de l'épaisseur originelle équivalente à $7,2\text{\AA}$.

La cohésion entre deux feuillets de kaolinite se voit assurée par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes aux sites où la juxtaposition des plans propose un alignement entre les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique et les groupes hydroxyles de la couche octaédrique. Une combinaison de quelques cents feuillets est requise à la constitution d'une particule d'argile pouvant alors atteindre $0,1\mu\text{m}$. Les éventuelles divergences en empilement vertical donneront naissance à d'autres membres comme l'halloysite, l'endellite ou bien la nacrite. La structure stable de ces minéraux argileux ne tolère une adsorption d'eau que sur le pourtour des particules. La famille des kaolinites se distingue ainsi selon sa faible surface spécifique, comprise entre 5 et $20\text{m}^2/\text{g}$, sa faible plasticité et son caractère non gonflant [15]. Les fortes teneurs en alumine (46%) de la kaolinite permettent également un faible retrait de séchage, ou encore de cuisson, qui en font une matière première idéale à la fabrication de produits réfractaires après un passage à haute température.

L'illite évoque à la fois une espèce minérale héritant son nom du territoire américain de l'Illinois et une famille argileuse. Ses multiples environnements de formation font de cette argile la plus répandue à la surface de la terre mais également la plus disparate en termes de composition. Les minéraux argileux de ce groupe présentent une structure à trois couches avec un agencement cristallin très proche des micas. La couche octaédrique des illites est encadrée par deux couches tétraédriques où des atomes d'aluminium substituent certains atomes de silicium, à une fréquence de un sur six. Le déficit en charges au sein même des couches bouleverse l'équilibre électronique du feuillet qui ne se voit compensé que par une apparition en ions potassium au travers du réseau cristallin [16].

Figures 1.3 et 1.4 – Agencement d'un feuillet de la famille des kaolinites et des illites [13].

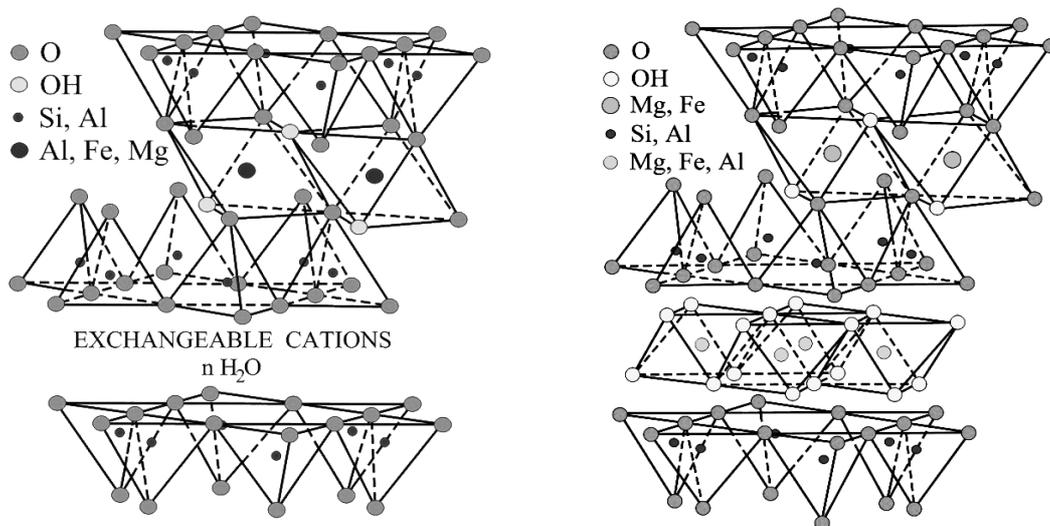


Les cations de potassium adsorbés au sein des liaisons interfoliaires assurent une cohésion entre les feuillets et évitent les apparitions d'eau. L'unité structurale expose ainsi une épaisseur constante de 10\AA et forme, par la combinaison de quelques dix feuillets, des particules de faible affinité à l'eau et peu gonflantes. Les nombreuses substitutions parmi le minéral argileux entraînent toutefois de grandes capacités d'échange cationique et une importante surface spécifique de $200\text{m}^2/\text{g}$. Ces propriétés intrinsèques font de l'illite une des argiles les plus répandues dans l'industrie de la terre cuite, avec sa nature très plastique favorisant la mise en forme et son caractère fondant abaissant par une forte présence en potassium les points de fusion durant la cuisson. Les substitutions atomiques au sein des feuillets engendrent également de multiples combinaisons chimiques aboutissant à une formule globale de la forme $\text{K}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$. La liste des minéraux argileux s'apparentant à la famille des illites s'avère ainsi longue et contient entre autre la glauconite, la stevensite ou encore la ledikite.

La famille des smectites se distingue en règle générale par une affinité à l'eau et un caractère gonflant [17]. Les minéraux de ce groupe argileux se composent à la manière des illites avec une couche octaédrique centrale encadrée de couches tétraédriques. Les substitutions atomiques s'étendent toutefois pour les smectites à la couche octaédrique avec une apparition récurrente en fer ou en magnésium. Une compensation du déficit en charges des feuillets s'effectue au moyen d'une adsorption massive de cations interchangeable, comme le sodium ou le calcium, au sein de l'espace interfoliaire. Les minéraux riches en sodium se qualifient généralement de bentonite alors que les smectites à fortes teneurs en calcium se regroupent sous le nom de saponite. Une formule chimique tenant compte de toutes ces substitutions s'établirait sous la forme globale $(\text{Ca},\text{Na})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$. Des molécules d'eau pénètrent également, en accord avec la représentation proposée en figure 1.5, de part et d'autre des couches pour se loger entre les feuillets et accroître leurs épaisseurs originelles de 10\AA jusqu'à parfois 21\AA . Les particules argileuses se composant de plusieurs dizaines de ces feuillets manifestent dès lors une même tendance au gonflement.

L'usage de ces minéraux comme matière première à la terre cuite s'avère source de complications. Les produits subissent au cours du séchage une libération de l'eau et se voient ainsi soumis à un phénomène inverse de retrait engendrant une modification des dimensions. La surface spécifique de ces minéraux argileux atteignant $800\text{m}^2/\text{g}$ entraîne également, suite au séchage, une reprise en eau pouvant aboutir à la fissuration des produits. Une faible présence en smectites à travers une matière première à la terre cuite favorise tout de même la mise en forme des produits en raison de son excellente plasticité.

Figures 1.5 et 1.6 – Agencement d'un feuillet de la famille des smectites et des chlorites [13].

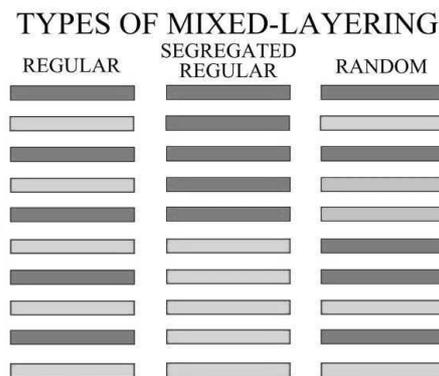


Les argiles enfin du groupe des chlorites, dont le nom provenant du grec khlôros évoque leur coloration verte, se forment par une décomposition de mica. Ces minéraux affichent, à la manière des illites, une structure à trois couches avec une majorité toutefois d'atomes de magnésium ou de fer issus des substitutions au sein de la couche octaédrique. Les feuillets de chlorite en retournent ainsi, de manière atypique, une charge positive. L'équilibre électronique se voit en fin de compte assuré par le biais d'un comblement de l'espace interfoliaire avec un composé minéral riche en magnésium pouvant s'établir sous une formule chimique de la forme $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [18].

L'adsorption de ce composé semblable à la brucite et électroniquement stable assure une cohésion des feuillets à épaisseur constante et équivalente à 14Å , tout en limitant leur capacité d'échange cationique. Une particule argileuse de chlorite se constitue d'une centaine de feuillets et témoigne de faibles surfaces spécifiques s'avérant généralement inférieures à $20\text{m}^2/\text{g}$. La faible affinité à l'eau pouvant en résulter ne leur procure aucun caractère gonflant. Les minéraux de cette famille argileuse se rencontrent de manière fréquente au sein des matières premières à la terre cuite en raison notamment d'une proximité avec les micas. Les chlorites demeurent toutefois très discrètes au long du procédé de fabrication des produits tant par leur affinité à l'eau que par leur caractère plastique.

La terre argileuse s'employant à la fabrication de produits en terre cuite consiste effectivement en une association de minéraux argileux provenant des différents groupes établis précédemment. Les mélanges se développent naturellement par une combinaison de particules à travers un gisement ou par une alternance en feuillets de diverses natures au sein d'une seule et même particule. Des minéraux argileux se voient inter-stratifiés de manière extraordinaire par un ou plusieurs feuillets étrangers selon des modes, en accord avec la représentation de la figure 1.7, plus ou moins réguliers.

Figure 1.7 – Différents modes d'inter-stratification des minéraux argileux [19].

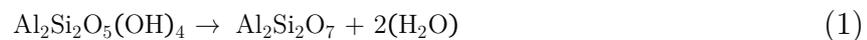


La fréquence des inter-stratifications s'avère parfois plus importante avec une fraction en feuillets étrangers équivalente à la fraction en feuillets originaux. Les différentes familles argileuses au sein de la particule et leurs comportements respectifs à l'eau ou à la température tendent ainsi souvent à se combiner. Le phénomène se rencontre également avec une insertion en quartz ou bien encore en carbonates de calcium au travers des empilements. L'inter-stratification se manifeste le plus souvent toutefois par l'inclusion d'une unité élémentaire de smectite entre deux feuillets de minéraux argileux appartenant à la famille des illites pour former en somme une illite-montmorillonite.

1.1.2. Comportement à la température

La première réaction subie par un minéral argileux au cours d'une montée en température s'avère la déshydratation. Les dégagements sous forme de vapeur se rapportent d'abord à une libération d'eau colloïdale comblant les espaces entre particules puis à une libération d'eau d'interposition se logeant au sein de pores relatifs aux minéraux argileux [20]. Ces deux espèces sont éliminées avant même d'avoir atteint la température de 100°C et représentent la fraction d'eau libre. Le phénomène de déshydratation se poursuit encore à plus haute température avec une libération d'eau hygroscopique adsorbée en surface du minéral et formant une fine pellicule. La polarité de l'eau consent une formation de liaisons hydrogènes entre ses protons et les atomes oxygène du minéral argileux pouvant résister à des températures atteignant près de 200°C.

Les minéraux du groupe argileux des smectites présentent encore une réaction de déshydratation pouvant s'étendre jusqu'à 250°C et correspondant à une libération de l'eau piégée entre les feuillets. Les réactions chimiques s'établissant à plus haute température engendrent un changement cette fois de position des atomes au sein du réseau cristallin. Une modification de la configuration initiale intervient avec l'apparition de nouvelles phases chimiques et d'états d'équilibre propres à chacun des groupes argileux. Les minéraux appartenant à la famille des kaolinites subissent, en accord avec l'analyse thermique présentée en figure 1.8, une réaction de déshydroxylation entre 450 et 550°C. Ce mécanisme brise les groupements hydroxyles qui assuraient auparavant une cohésion entre les couches octaédriques et tétraédriques du feuillet [21]. La structure subit dès lors une amorphisation progressive transformant le minéral en métakaolinite selon la réaction chimique suivante [22] :



La délocalisation de protons vers un site hydroxyle voisin admet une formation en molécules d'eau pouvant être définie comme eau de constitution. La diffusion des hydroxyles au sein du feuillet contrôle cette réaction de déshydroxylation et relève de l'organisation cristalline [23]. Un minéral argileux comprenant des lacunes et des défauts d'empilements offre un champ de diffusion bien supérieur aux hydroxyles et permet une instauration de la réaction à des températures inférieures. Plusieurs auteurs évoquent néanmoins que la métakaolinite en cours de formation conserve environ 10% des groupements hydroxyles du minéral [24]. Leur expulsion n'intervenant pas avant 930°C pourrait ainsi s'avérer un des éléments déclencheurs à la réaction ultérieure de forte exothermicité [25] :



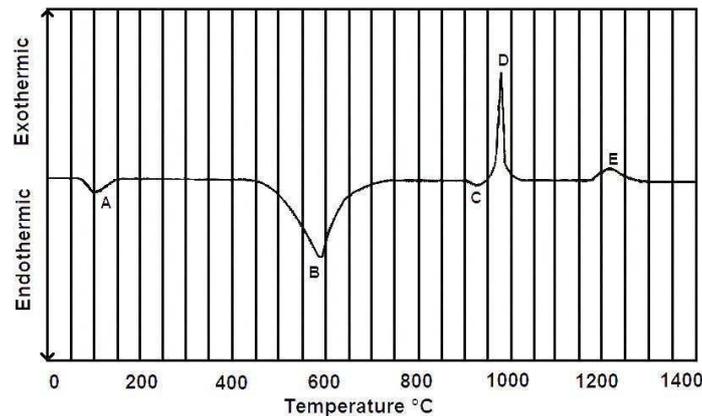
Le minéral amorphe accumule en effet sous l'action de la température une énergie suffisante pour prétendre à un arrangement ordonné. La métakaolinite cristallise alors en spinelle de type Al/Si, avec une libération de silice amorphe. La formation de cette structure entre les températures de 950 et 1100°C relève selon toutes vraisemblances du retard de déshydroxylation ayant entraîné une ségrégation des régions riches en silicium ou en aluminium. Certains auteurs font d'ailleurs état d'une alumine pure accompagnée de silice sous une seule forme amorphe et très réactive [26]. La libération de ce composé au cours de la réaction topotactique engendre quelque soit ses proportions au sein du minéral une transformation complémentaire pouvant s'instaurer à 1050°C :



La réaction chimique représentée en équation 3 consomme en effet la structure spinelle à mesure de sa formation pour produire une phase plus dense de mullite avec une libération de silice amorphe [27]. Un mécanisme de nucléation s'établit

sur les résidus du minéral et génère une mullite primaire sous forme écaillée. La ségrégation accompagnant ce mécanisme favorise également la formation de cristobalite au sein des régions riches en silicium aux températures avoisinant les 1200°C. Des aiguilles de mullite secondaire se développent enfin parmi les phases vitreuses s'avérant toujours plus abondantes à raison des libérations de silice amorphe [28].

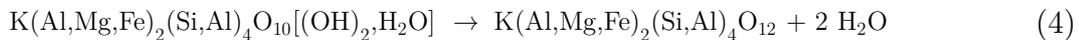
Figure 1.8 – Analyse thermique des minéraux de la famille des kaolinites [21].



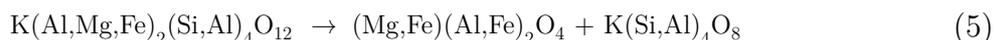
Les porcelaines se composent généralement d'argiles du groupe des kaolinites et tiennent leur solidité, selon certains auteurs, de la cuisson à haute température et d'une présence de mullite [29]. Les cristaux primaires écaillés se composent en effet de longues chaînes orientées et comprennent une anisotropie pouvant s'avérer bénéfique à la résistance mécanique. La croissance de mullite secondaire sous une forme de fines aiguilles apparaît toutefois comme la principale explication à la solidité des kaolins. L'imbrication des aiguilles au sein même du minéral entraîne en effet une cohésion globale de la matière et des produits portés par ailleurs historiquement à des températures de 1200°C. Des phases vitreuses s'établissent également avec l'augmentation de température à travers les minéraux de la famille des kaolinites. Ces régions se présentant sans aucune organisation cristalline relèvent des réactions chimiques établies précédemment avec, une libération notamment de silice amorphe. La fusion des minéraux et la formation de phases liquides n'intervient en effet que pour des températures atteignant 1700°C.

Le déclenchement des différents phénomènes évoqués au cours de cette partie relève également des conditions d'analyses employées par chacun. La chaleur transmise à la matière durant une analyse thermique requiert en cas de brusque montée en température un certain délai avant d'atteindre le cœur du matériau. La différence entre les températures appliquées et les températures ressenties occasionne en somme un retard de transformation purement expérimental. Les réactions chimiques associées à la famille argileuse des kaolinites s'avèrent aujourd'hui reconnues par une grande majorité de la communauté scientifique en raison d'une constance en composition et en comportement à la température.

Les minéraux s'apparentant au groupe argileux des illites endurent entre les températures de 500 et 600°C une réaction de déshydroxylation en trois étapes [30,31]. Une condensation des groupements hydroxyles initie le mécanisme avec une rupture des liaisons Al/O en couche octaédrique assortie d'une insertion d'atomes oxygène en lieu et place des paires de groupements. Cette substitution permet aux atomes d'aluminium de conserver leur coordination initiale et évite avant tout une destruction de la structure à la manière des kaolinites [32]. La diffusion des molécules d'eau en formation vers l'extérieur du feuillet apparaît comme une phase secondaire et limitante à la déshydroxylation. La migration n'intervient en effet que par une expansion de la couche tétraédrique à traverser ou au moyen des lacunes en ions potassium en bord de couches. Le dégagement des molécules hors de l'espace interfoliaire transforme enfin le minéral argileux en illite anhydre selon la réaction chimique apparaissant à 571°C en figure 1.9 et pouvant s'établir sous la forme suivante [33] :

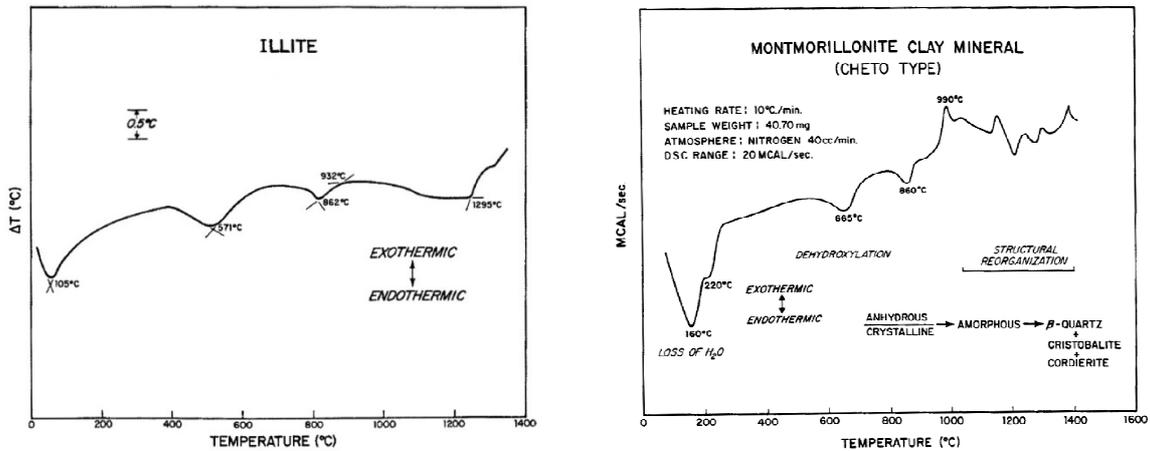


Les couches octaédriques du minéral argileux s'effondrent à des températures avoisinant 900°C et disposent leurs éléments constitutifs à une formation en spinelle de type MgAl_2O_4 . Cette inversion endothermique/exothermique évoque une simple transition de phase chimique sans intermédiaire amorphe. Une forte proportion en fer au sein de l'illite anhydre ne se satisfait toutefois de l'espace offert par la spinelle et induit une formation d'hématite Fe_2O_3 [34]. L'apparition de corindon s'avère envisageable en cas d'importantes teneurs en aluminium qui, associées à du magnésium ou du fer, occasionnerait également de la forsterite, de l'enstatite ou encore de la cordierite pouvant toutes se résumer en une formule chimique globale de type $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$ [35] :



L'ouverture des feuillets libère également les ions potassium ou autres éléments alcalins des couches tétraédriques et implique une formation de phases vitreuses à formule globale $\text{K(Si,Al)}_4\text{O}_8$. La fusion partielle engendrée par ces composés se propage en direction des résidus argileux et conduit à l'apparition des premières aiguilles de mullite [36]. Ces aiguilles pourront se développer à des températures avoisinant 1200°C en cas de teneurs adéquat en aluminium. Les substitutions au sein des couches et les ratios atomiques s'avèrent en effet prépondérants à la formation des nouveaux composés. Les métaux alcalins adsorbés en espace interfoliaire et propres à la famille des illites sont également à l'origine de leur comportement fondant. Les éléments comme le potassium abaissent en effet les températures de réactions et contribuent à une anticipation de la fusion des minéraux au voisinage de 1000°C. Une présence en illite à travers une matière première à la terre cuite nécessite ainsi certaines précautions. Les retraits de cuisson se révèlent vite importants avec une influence sur la forme des produits. La formation de phases vitreuses au refroidissement représente aussi un facteur de discrimination en raison d'une fragilité des produits et d'un risque de casse.

Figures 1.9 et 1.10 – Analyses thermiques de minéraux de la famille des illites et des smectites [37,38].



Les minéraux de la famille argileuse des smectites attestent de déshydratations pouvant atteindre, en raison de leur affinité à l'eau, des températures de 300°C avec une perte de masse équivalente à 20%. Une réaction de déshydroxylation intervient ensuite à la manière des illites selon de mêmes feuillets à trois couches [39]. Une rupture des liaisons Al/O s'effectue au sein de la couche octaédrique et se poursuit avec la délocalisation d'atomes oxygène en sites hydroxyles donneurs vers d'autres receveurs. Les atomes d'aluminium adoptent alors une coordination 5 permettant une libération d'eau tout en conservant la structure cristalline [40]. La déshydroxylation des minéraux établie sous une forme globale en équation 6 intervient généralement à des températures comprises entre 550 et 650°C [41] :



Les smectites anhydres conservent à la manière de l'illite une structure cristalline jusqu'à des températures avoisinant 850°C [42]. Un effondrement des couches tétraédriques intervient au-delà, en entraînant toutefois diverses évolutions à la température en fonction de la prédominance en cations interchangeable. Les minéraux argileux présentant comme la bentonite de fortes teneurs en sodium se voient effectivement soumis à une réaction endotherme/exotherme entraînant une formation instantanée de spinelle après l'ouverture de la couche tétraédrique [43]. La nucléation de mullite s'instaure enfin de manière commune aux minéraux de la famille des illites au voisinage de 1200°C et aux dépends de la spinelle.

Les minéraux relevant comme la montmorillonite Cheto d'une prédominance en calcium à travers l'espace interfoliaire recourent en revanche, après l'effondrement de la structure cristalline, à une phase amorphe. Le défaut en éléments alcalins ne précipite en effet plus les réactions chimiques à venir et implique en accord avec l'analyse thermique exposée à la figure 1.10 un retard à la cristallisation pouvant atteindre près de 150°C. L'énergie pourvue par les augmentations de température consent aussi une ségrégation du minéral en des régions riches en silicium et d'autres en aluminium. Le quartz- β et l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ cristallisent alors en chacune de ces régions dès 990°C pour s'altérer à des températures proches de 1100°C en cristobalite et en cordiérite de type $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$.

Les minéraux argileux s'apparentant à la famille des chlorites se composent d'une unité élémentaire à trois couches et conservent, à la manière des smectites, une organisation cristalline après la réaction de déshydroxylation des feuillets. Le comblement des espaces interfoliaires au moyen d'une couche de brucite implique cependant une réaction assez singulière en deux phases distinctes. Une rupture des liaisons Mg/O s'applique tout d'abord au minéral adsorbé en induisant une formation de magnésite MgO et une libération d'eau, à des températures pouvant atteindre 700°C [44].

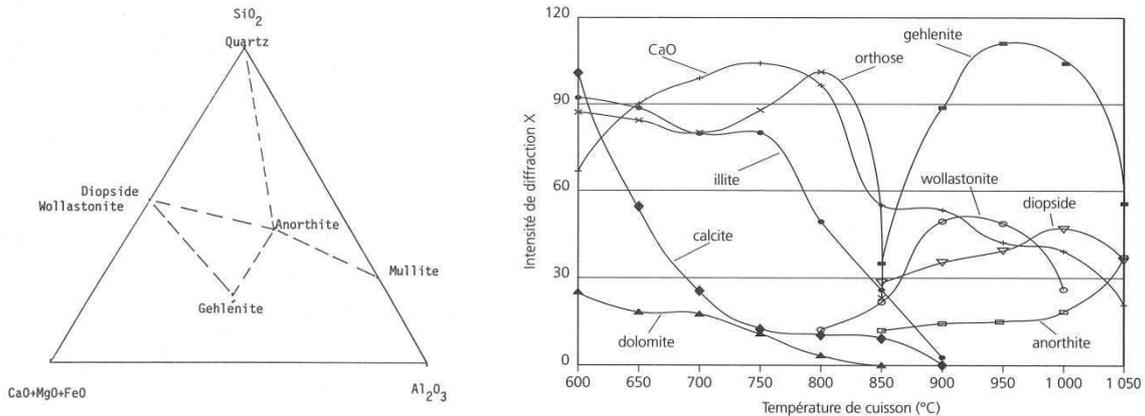
La compacité de cette structure entrave en effet la diffusion des molécules à travers les couches et occasionne une déshydroxylation du réseau primaire à des températures comprises entre seulement 750 et 850°C [45]. Les énergies de réactions apparaissent ainsi bien supérieures à celles des minéraux argileux d'autres familles avec un besoin deux fois plus élevé que celui des smectites. Les minéraux endurent à la suite des déshydroxylation successives une formation d'olivine entre 850 et 900°C [46]. Le développement de ce composé repose sur une cristallisation simultanée de fayalite (Fe_2SiO_4) et de forstérite (Mg_2SiO_4) à partir des résidus de brucite anhydre en espace interfoliaire. Une formation de spinel ($MgAl_2O_4$) pourrait enfin intervenir, en disposant d'éléments issus des nombreuses substitutions au sein des couches octaédriques.

Les atomes de fer s'établissant au sein des couches argileuses ou au travers des paragenèses s'avèrent à l'origine de la coloration des produits de terre cuite. Les hydroxydes ferreux comme la goéthite $FeO(OH)$ se décomposent en effet, à des températures avoisinant 350°C, en hématite Fe_2O_3 ou dans le cas moins fréquent d'atmosphère réductrice en magnétite Fe_3O_4 . Les oxydes de fer adoptent ensuite leurs colorations respectives au-delà de 800°C en transmettant la fameuse teinte orangée aux produits ou une moins habituelle nuance bleue [47]. La combinaison à certains minéraux comme le quartz ou les chlorites entraîneront une formation en fayalite ou en autres silicates de fer et conduiront à un foncement de la teinte s'avérant propre aux températures de cuisson.

Le quartz se retrouve en permanence à travers une terre argileuse et témoigne de ses propres réactions à la température. Le minéral sous une forme de basse température α se transforme effectivement à 573°C en un polymorphe de haute température β [48]. La transition allotropique s'accompagne d'un déplacement des atomes au sein de la structure et implique un accroissement volumique des cristaux équivalent à 0,83%. Le passage en ce point quartz intervient à nouveau durant le refroidissement du minéral et induit une même influence quant à ses dimensions, dans un sens cette fois opposé.

Des fragments de roches sédimentaires s'associent aux minéraux argileux parmi un gisement et se manifestent au cours des augmentations de température avec de fortes réactions endothermiques. Les carbonates de calcium, de magnésium ou toute autre combinaison se présentent généralement sous les formes cristallines de calcite ($CaCO_3$), de magnésite ($MgCO_3$) ou de dolomite. Leur décomposition à des températures comprises entre 650 et 850°C libère alors du dioxyde de carbone en laissant aussi place à des oxydes de calcium ou de magnésium plus connus sous les noms de chaux et de magnésite [49].

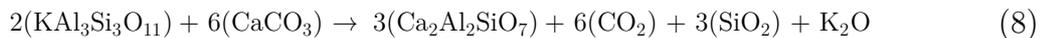
Figures 1.11 et 1.12 – Diagramme de composition en fonction des oxydes et transformations minéralogiques à la température d'une terre argileuse [50,51].



Les réactions chimiques à la température de tout composé présent au sein d'une terre argileuse libèrent un ensemble d'oxydes pouvant se recombiner les uns aux autres et former de nouvelles phases chimiques. La terre argileuse se compose en effet au long de la cuisson de résidus des minéraux argileux, du quartz ou des carbonates et pourrait apparaître, à l'image du diagramme de composition de la figure 1.11, sous la forme d'un système ternaire en oxydes libres d'aluminium, de silicium, de calcium, de magnésium ou de fer. Les oxydes se combinent ainsi dès leur mise à disposition pour former, en fonction des proportions, des silicates de calcium comme la wollastonite ($CaSiO_3$), ou de la diopside ($CaMgSi_2O_6$) en cas de terres argileuses incluant des carbonates sous une forme de dolomites [52,53] :



Les augmentations de température aboutissent également à la déshydroxylation des minéraux argileux en provoquant une ouverture des couches octaédriques et la libération d'éléments chimiques. Les atomes à disposition se voient alors aussitôt consommés par les phases chimiques en présence pour à nouveau se combiner et laisser place à d'autres composés comme l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$). Les minéraux argileux anhydres se formant, telles les illites ($KAl_3Si_3O_{11}$), à haute température se trouvent parfois au cœur des recombinaisons avec une transition vers des phases plus stables comme la gehlénite ($Ca_2Al_2SiO_7$) en équation suivante :



Les feldspaths de la terre argileuse contribuent également à ces transformations minéralogiques. La dégradation thermique de l'orthose en anorthite ou en albite, évoquant les pôles calciques et sodiques du feldspath plagioclase, libère en accord avec la représentation proposée en figure 1.12 un ensemble de composés alcalins à haute température. Ces éléments fondants abaissent ainsi les points de fusions et favorisent, au moyen de phases liquides enveloppant les particules argileuses, une recombinaison des oxydes en présence. Les feldspaths contribuent enfin par cette fusion intervenant au-delà de 1000°C à l'omniprésence en phases liquides avec une transition du frittage en phase solide au frittage par écoulement de flux visqueux.

1.2. Les produits de terre cuite

1.2.1. Procédé de fabrication

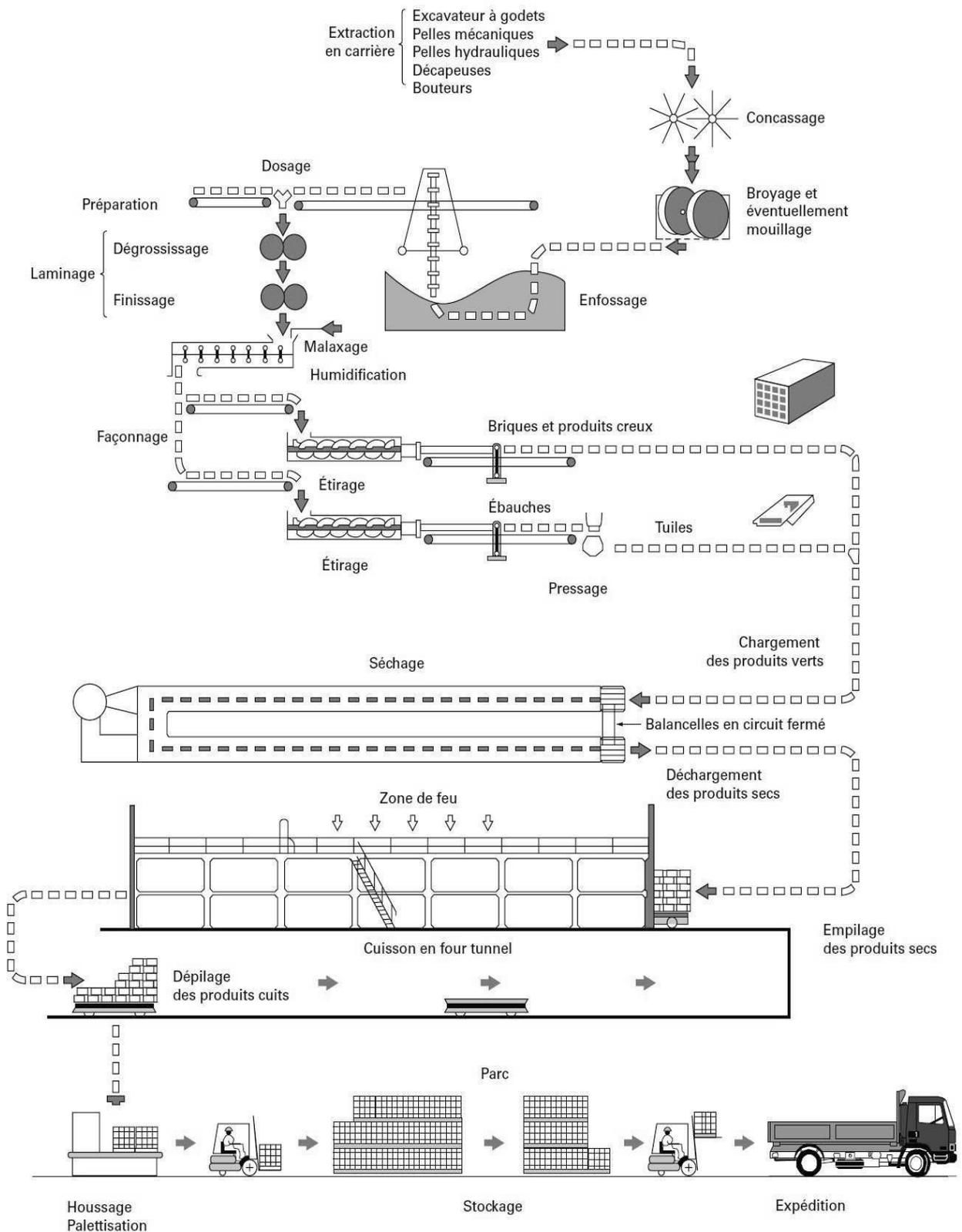
La terre argileuse se présente au travers d'un gisement sous forme de couches superposées aux propriétés bien différentes. Les strates inférieures d'une veine révèlent en effet de grandes proportions en impuretés sous forme de silex, de bancs calcaires, de fossiles ou encore de matière organique. Les proportions en minéraux argileux s'avèrent alors moindres au sein de cette phase et limitent par conséquent la plasticité de la terre. Chaque couche est donc exploitée de manière distincte afin de limiter les pollutions et les écarts de composition qui influeraient sur le procédé de fabrication et les performances des produits.

L'extraction en carrière se déroule également sous la forme de campagnes courtes et intenses sur une période de l'année bien choisie afin de garantir les meilleures conditions météorologiques. La terre argileuse est extraite par pelles mécaniques ou par excavateurs à godets puis stockée en plein air sous forme de grands tas constituant une réserve en matière première à la production annuelle. Les dépôts successifs en fines couches argileuses permettront une première homogénéisation également de la matière au moment de son prélèvement. En cas d'épandage horizontal un enlèvement perpendiculaire au tas assure en effet le mélange des différentes strates et lisse ainsi ses teneurs en minéraux et son humidité naturelle avant d'être enfin acheminé vers les usines à proximité pour une préparation sous forme de pâte argileuse.

Les conditions climatiques de pays méditerranéens comme l'Espagne ou encore le Maroc autorisent parfois une préparation en voie sèche des pâtes. Les argiles présentent effectivement de très faibles humidités en sortie de carrière avec des particules s'effritant naturellement et disposant suite à un simple passage en broyeur pendulaire des distributions granulométriques requises au bon façonnage des produits. Le mélange argileux est alors soumis à une simple humidification avant d'être stocké en attente d'une prochaine mise en forme. Les pâtes se réalisent toutefois en France et dans la majorité des cas en conditions semi-humides avec quelques variantes régionales ou propres à la composition de la terre argileuse en vue d'atteindre une certaine consistance après l'extrusion.

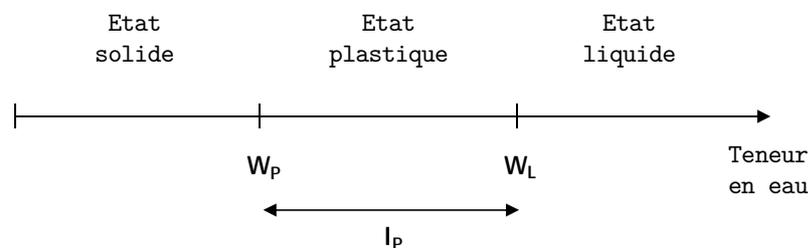
L'argile présente, au sein des tas en plein air, une humidité comprise entre 10 et 20% en masse avec un état plastique imposant de nombreuses étapes à l'obtention des granulométries désirées. Un concassage de la matière s'impose d'abord, comme le révèle la représentation du procédé en figure 1.13, à une fragmentation des mottes. Un dégrossissement intervient encore à la suite avec un passage en broyeur à cylindres. Le mélange argileux subit après ce début de préparation un enfossage en silos, consistant à stocker la matière durant deux à quatre semaines, afin d'homogénéiser son humidité selon l'immobilisation ainsi que sa composition grâce à un enlèvement perpendiculaire des couches au moment de sa reprise.

Figure 1.13 – Procédé de fabrication industrielle des produits de terre cuite [54].



Le mélange de fabrication se réalise ensuite à l'aide de distributeurs linéaires visant à incorporer en continu et en proportions exactes des dégraissants inertes, pour faciliter le séchage, ou encore des carbonates pour atténuer le retrait de cuisson. Un laminage assure une homogénéisation supplémentaire des composés et procure avant tout une distribution granulométrique souhaitée inférieure à 1,5mm. Ces tailles de particules garantissent en somme une bonne répartition des composés et améliorent également la prochaine consistance des produits. Un ajustement du niveau d'humidité de la pâte se pratique encore à l'aide d'un mélangeur ou par un ajout bien souvent de vapeur sous pression permettant, à l'occasion, une mise en température avant même l'extrusion. Le mélange subit enfin une désaération avant son passage à travers la mouleuse pour supprimer les bulles d'air et améliorer la cohésion de la pâte.

Figure 1.14 – Etat physique d'un mélange de fabrication selon la teneur en eau [55].

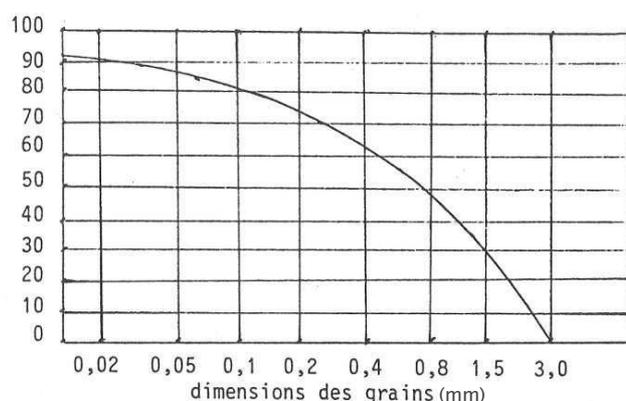


La consistance des pâtes apparaît comme intimement liée aux teneurs en eau du mélange et se révèle essentielle à une mise en forme des produits par voie de filage. La fraction fine d'un sol s'avère en effet pulvérulente à l'état sec et requiert une certaine quantité d'eau pour acquérir un état plastique et se soumettre à un pétrissage sous les formes de boudins ou de fils. Au-delà d'une teneur en eau cette même fraction de sol apparaît, telle que l'illustre la figure 1.14, sous une forme visqueuse ou liquide en ne conservant à nouveau plus les formes lui ayant été imposées. Les minéraux argileux s'apparentent en raison de leurs fines particules à cette même fraction de sol et attestent en somme d'une plasticité naturelle au travers des molécules d'eau adsorbées chimiquement en surface.

Les paragénèses apparaissant au sein de la terre argileuse, ou les dégraissants incorporés à l'établissement du mélange, ne témoignent en revanche d'aucune plasticité et tendent d'ailleurs à affaiblir la consistance. Un ajustement final de la teneur en eau des pâtes s'avère ainsi nécessaire au maintien de la matière entre les limites de plasticité (W_P) et de liquidité (W_L) ou, autrement dit, au sein de l'intervalle (I_P) défini par Atterberg comme un indice de plasticité. L'humidité requise au filage des produits de terre cuite équivaut bien souvent à 20% de la masse même si une importante proportion d'argile ou une présence en minéraux argileux de la famille des smectites imposent, en raison d'une forte plasticité, de moindres teneurs en eau. Une humidité trop élevée faciliterait en effet la mise en forme du matériau en entravant d'autant plus son séchage et ses performances.

Le façonnage procure à la terre argileuse une forme, au moyen de sa plasticité, mais prétend également attribuer une consistance aux produits. Le comblement des vides au sein du matériau assure en effet un frittage de la matière à moins hautes températures et offre de meilleures propriétés mécaniques. La désaération de la pâte vise ainsi à éliminer les bulles d'air qui pourraient être écrasées au cours de l'extrusion et former des disques allongés favorisant l'apparition de défauts. La réduction granulométrique des constituants facilite aussi, comme en témoigne la courbe de Fuller-Thompson en figure 1.15, une mise en consistance des produits. Les dégraissants constituent un squelette granulaire et favorisent les libérations d'eau durant le séchage ou bien les dégagements gazeux au cours de la cuisson mais induisent en contrepartie des vides à combler à travers le façonnage.

Figure 1.15 – Consistance d'un produit selon la dimension des grains [56,57].

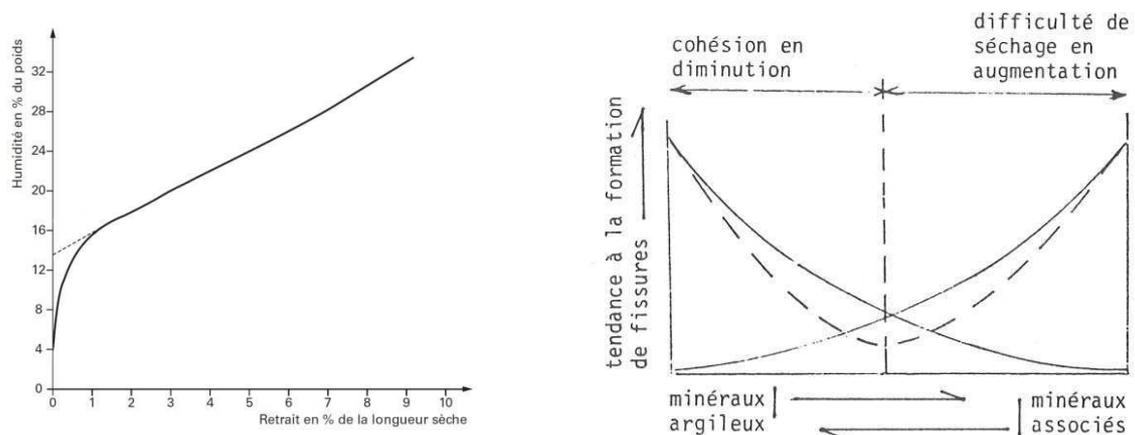


Les deux procédés s'employant dans l'industrie de la terre cuite apparaissent comme l'extrusion pour les briques pleines ou perforées ainsi que le pressage intervenant suite à l'extrusion pour une production de certaines tuiles. La pâte argileuse se voit propulsée dans une chambre à vide où s'opère une désaération puis à travers une filière procurant au produit sa forme définitive. Les tuiles à emboitements s'extrudent quant à elles sous une forme d'ébauche s'acheminant ensuite vers un moule à formes plus complexes. Une presse vient compresser la "galette" d'argile au fond de ce moule en métal ou bien en caoutchouc, selon la consistance des pâtes, pour lui octroyer une forme en chacune de ses faces.

Les produits façonnés avec une humidité d'environ 20% en poids sec requièrent avant d'être soumis à la cuisson une humidité résiduelle ne dépassant pas 1 à 2% de cette eau de façonnage. Le séchage apparaît ainsi comme une phase délicate et importante de la fabrication devant être minutieusement contrôlé pour éviter la fissuration, les retraits différentiels trop importants ou encore la distorsion des produits. Les augmentations de température engendrent en effet une migration de l'eau du cœur vers la surface des produits selon une diffusion capillaire et une évaporation par l'intermédiaire d'un balayage en air sec. Les matériaux épais ou présentant un réseau poreux complexe comprennent une cinétique d'évaporation bien supérieure à la cinétique de diffusion. Un gradient de concentration apparaît puis tend dès lors à se résorber en déformant ou en fissurant les produits d'une manière irrémédiable.

Le séchage se déroule ainsi progressivement en contrôlant la température et l'humidité de l'air. Les cycles industriels tiennent aussi compte de l'affinité des argiles à l'eau et de leur forte rétention capillaire. La libération d'eau colloïdale induit effectivement durant le séchage un retrait se constatant jusqu'à environ 5% d'humidité sur la courbe de Bigot proposée à la figure 1.16. L'eau se déplace en milieu saturé parmi le matériau et les faces extérieures sont recouvertes d'eau liquide. Les vitesses d'évaporation se révèlent ainsi très élevées et engendrent un gradient de concentration ne tendant à se résorber que par un rapprochement des particules.

Figures 1.16 et 1.17 – Courbe de retrait et influence du dégraissant au cours du séchage des produits [54, 58].

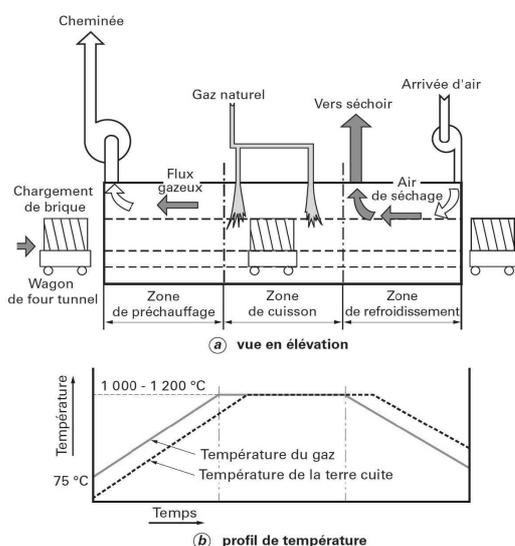


La libération suivante en eau d'interposition logée dans des pores relatifs aux minéraux argileux ne se compense plus par un retrait mais par une entrée d'air au sein du matériau en générant de la porosité [59]. Ce départ en eau résiduelle atteint environ 5% de la masse sèche mais n'entraîne pour autant de variations dimensionnelles. L'élimination des quelques 2% d'eau restante s'achève ainsi sans risques au cours de la cuisson. Le séchage des produits consiste en somme à un contrôle du retrait durant la libération d'eau et se voit en cette tâche épaulé par le dégraissant associé au mélange de fabrication. Les granulats de sable inertes ne présentent aucune affinité à l'eau ou retrait de séchage et constituent surtout un squelette évitant, en accord avec les courbes représentées à la figure 1.17, une cohésion trop importante de la matrice. Le dégraissant favorise la diffusion par rapport à l'évaporation et évite alors les gradients de concentration et le retrait.

Les procédés de séchage industriels s'adaptent à ces mécanismes de transport de l'eau et s'articulent généralement en trois étapes successives [57]. L'opération débute avec un air très humide permettant une augmentation de température tout en conservant des vitesses de séchage lentes et uniformes. La viscosité de l'eau est simplement amoindrie pour accélérer sa diffusion vers la surface et limiter les gradients de concentration ou le retrait. L'étape intervenant suite au départ en eau colloïdale consiste en un séchage sous air de plus en plus sec jusqu'à la fin du retrait. Les risques de fissurations apparaissent à ce moment infimes et autorisent alors une accélération du séchage, en augmentant la température tout en réduisant l'humidité ambiante.

Les produits s'acheminent à la suite vers des fours à haute température en vue d'acquiescer une qualité céramique et pouvoir enfin répondre aux caractéristiques fonctionnelles des matériaux de construction. La cuisson s'effectue de manière dynamique avec des wagonnets chargés de produits traversant un four à feu fixe. Le chargement accède tout d'abord à une zone de préchauffage pour retrouver comme en atteste les profils en figure 1.18 sa température antérieure de séchage. La progression des wagons dans le four et vers les gaz émanant de la zone de cuisson élève alors les produits jusqu'à des températures comprises entre environ 900 et 1200°C. Le chargement traverse ensuite une zone maintenue au moyen de brûleurs à gaz en une même température afin d'appliquer un palier de cuisson.

Figure 1.18 et tableau 1.1 – Représentation schématique et bilan énergétique d'un four tunnel [60,61].



<i>Postes</i>	<i>Briques</i>	<i>Tuiles</i>
Apport combustible	1294 (74%)	2154 (103%)
Apport matériaux	447 (26%)	-64 (-3%)
Apport total	1741 (100%)	2090 (100%)
Perte fumées	413 (24%)	757 (35%)
Perte sortie produits	223 (14%)	251 (12%)
Autres pertes	175 (10%)	333 (15%)
Perte totale	811 (48%)	1341 (62%)
Energie pour séchoir	930 (52%)	749 (38%)

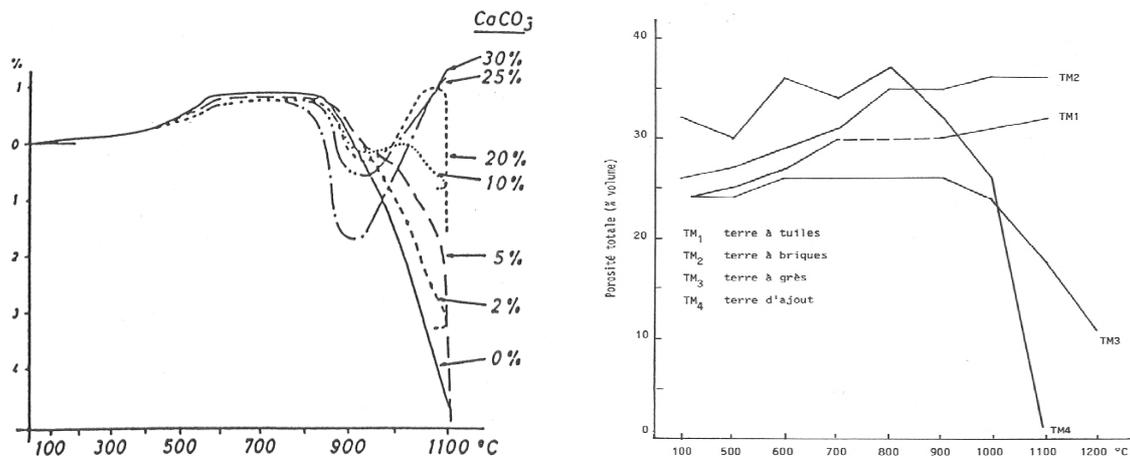
La progression des wagonnets vers l'arrivée d'air se réchauffant progressivement sur le chargement fournit enfin aux produits un lent refroidissement s'avérant nécessaire au passage inverse du point quartz. Les fumées issues de cette zone de refroidissement s'acheminent ensuite vers des échangeurs de chaleur récupérant les calories encore contenues dans les produits de combustion pour alimenter les séchoirs en amont. Le flux gazeux de la zone de cuisson contient quant à lui des fumées pouvant engendrer, aux températures de séchage inférieures à 100°C, une formation d'acides. Ces fumées sont alors rejetées par la cheminée avec une perte d'énergie avoisinant, en accord avec le bilan énergétique détaillé en tableau 1.1, près de 30% de la consommation totale du procédé de cuisson.

La sortie des chargements du four occasionne à nouveau une perte de chaleur pouvant atteindre cette fois 15% des apports en combustibles. L'énergie requise à la cuisson de la terre cuite s'avère importante en raison des pertes mais aussi des besoins correspondant pour environ 75% au maintien du four en température et pour 25% aux réactions endothermiques comme les déshydroxylations ou bien la décarbonatation. La dégradation des carbonates contribue d'ailleurs à augmenter les importantes émissions en dioxyde de carbone. Le gaz naturel alimentant les fours induit une production en CO₂ atteignant 200kg par tonne de produits cuits quand les réglementations en vigueur encouragent une limitation à 150kg.

Les produits subissent ainsi durant la cuisson un ensemble de réactions physico-chimiques occasionnant une évolution de la microstructure et des performances usuelles. Les augmentations de température engendrent d'abord une élimination de l'humidité résiduelle de séchage atteignant environ 2% de la masse des produits. Les dégagements en vapeurs d'eau hygroscopique ou d'interposition se compensent à la manière du séchage avec une entrée d'air au sein du matériau. La perte de masse engendrée n'induit, selon les courbes de retraits proposées à la figure 1.19, aucune variation particulière des dimensions et correspond donc à une réduction de la masse volumique ou bien encore à une formation de porosité.

Les produits de terre cuite montrent alors, en raison d'une cohésion partielle à la mise en forme et d'une formation de pores au cours du séchage ou en tout début de cuisson, un taux de porosité dépassant 20% d'après les évolutions présentées à la figure 1.20. La matière organique se présentant sous une forme de tourbe ou de racines au sein même de la terre argileuse se décompose également au-delà de ces températures à travers la matière argileuse. Sa combustion sous une atmosphère oxydante engendre alors un dégagement gazeux en dioxyde de carbone et en eau dont la diffusion à travers la matrice argileuse aboutit de nouveau à la formation de pores au sein du matériau [62].

Figures 1.19 et 1.20 – Courbes de dilatation-retrait en fonction de la teneur en carbonates de calcium et évolution de la porosité au cours de la cuisson [63,64].



Les transformations minéralogiques énumérées à la partie précédente entraînent à des températures avoisinant 500°C un dégagement en eau de constitution sous la forme de vapeur et augmentent de nouveau le taux de porosité des produits. La dégradation des carbonates de calcium prolonge le phénomène jusqu'à 850°C, avec un dégagement en dioxyde de carbone et entrave à l'occasion le mécanisme de retrait s'instaurant à la suite. Les produits de terre cuite subissent effectivement, après le point quartz et l'accroissement avoisinant 1% du volume, un phénomène relatif aux matériaux céramiques et consistant en un frittage de la matière. Une densification des matériaux s'effectue ainsi au-delà de 800°C avec une réduction de la porosité. Les ajouts en carbonate au travers du mélange argileux admettent une modération toutefois du phénomène en instaurant une forme de compétition entre formations et destructions de porosité, représentant un frittage réactif [65].

1.2.2. Propriétés usuelles

La céramique évoque étymologiquement l'art de façonner une terre argileuse et se rapporte depuis par assimilation à tous les objets pouvant être produits suivant ce même procédé. Un corps cru se constitue effectivement à l'étape de mise en forme puis subit une opération de séchage avant d'être enfin soumis à un traitement thermique à haute température qui assure sa consolidation. Des liaisons solides se forment au cours de la cuisson par une diffusion de matière ou un écoulement de flux visqueux entre les particules et établissent un squelette uniforme et dense. Ce procédé ancestral implique un ensemble de phénomènes physiques et correspond au frittage de la matière. La solidification des produits procurée par le frittage entraîne en accord avec la représentation de la figure 1.21 une densification de la matière et une élimination de porosité. Le contrôle de la microstructure au long du traitement thermique impose alors une connaissance accrue des mécanismes.

Figure 1.21 – Mécanisme simplifié du frittage de la matière [66].

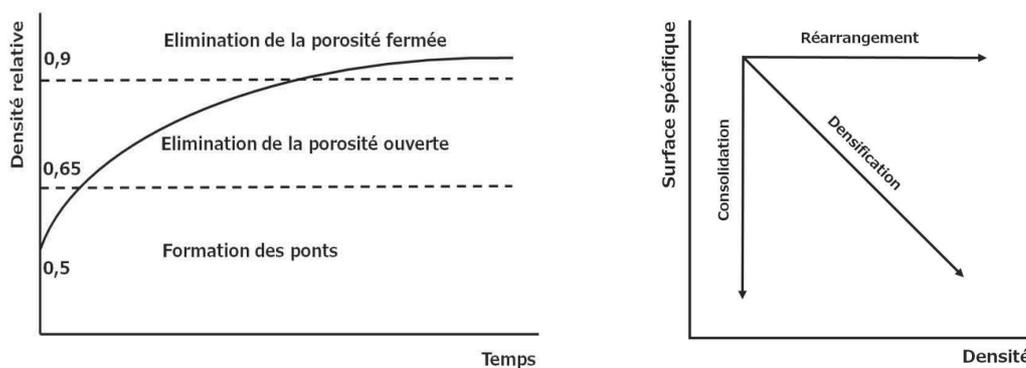


La force motrice à l'origine du frittage consiste en un excès d'énergie en surface d'un corps poreux. Une pièce en terre cuite se constitue de particules individuelles et de pores contribuant tous à une augmentation de la surface spécifique et de la tension superficielle. Le système tend ainsi durant la cuisson à éliminer cet excès d'énergie et à se rapprocher d'un état de stabilité. Le frittage engendre alors une croissance des particules afin de réduire la surface apparente des produits et un accolement des particules individuelles visant à transformer les interfaces en joints de grains et diminuer encore la surface spécifique [66]. Le frittage de la matière apparaît ainsi comme un mécanisme global mais pourrait toutefois se décomposer en étapes successives et propres en un premier temps au frittage en phase solide.

Le stade initial du frittage consiste en accord avec la représentation proposée en figure 1.22 à la formation de ponts entre les particules au moyen d'un transport de matière. Ces soudures se développent et atteignent rapidement, sous l'action de la température, une épaisseur équivalente à 40 ou 50% du rayon des particules [67]. L'établissement de ce squelette engendre une consolidation élémentaire du matériau mais procure avant tout la consistance nécessaire à l'instauration de la prochaine étape de solidification. L'expression de cette transition laisse d'ailleurs entrevoir toute l'importance de la mise en forme des produits de terre cuite. Un mélange argileux présentant de fines particules avec une humidité optimale à sa plasticité puis étant convenablement désaéré avant son extrusion montre en effet une consistance supérieure et se voit accordé un frittage et une solidification à des températures de cuisson bien inférieures.

Le transport de matière au cours de l'établissement des ponts induit également une mise en mouvement des pores. Les pores des minéraux argileux ou générés tout au long du procédé se disposent ainsi progressivement sur le pourtour des particules. Le stade intermédiaire du frittage consiste alors en un rétrécissement de ces pores se retrouvant en l'occurrence isolés au sein de la matière en tant que porosité fermée. Ce stade intermédiaire couvre la majeure partie du processus de frittage qui peut d'ailleurs s'achever en fonction de la morphologie des pores à une densité relative avoisinant 90%. Le stade final du frittage étrangle enfin les pores entre les grains jusqu'à une disparition plus ou moins complète. La pression de la phase gazeuse se révèle, en certains cas, équivalente à celle de la phase solide et annule en somme l'énergie motrice du frittage.

Figures 1.22 et 1.23 – Etapes successives du processus de frittage et influence quant à la microstructure des produits [68].



La consolidation s'effectue tout au long du frittage avec un transfert de matière depuis une source à potentiel chimique élevé vers un puits à faible potentiel. Le développement des ponts engendre en fonction toutefois de la source de matière une influence distincte sur la microstructure des produits. Une diffusion depuis la surface des particules autorise une consolidation du matériau sans variations dimensionnelles. La réduction d'énergie du système s'effectue par l'intermédiaire d'une croissance granulaire engendrant une formation en joints de grains et une coalescence des pores [69]. La mise en mouvement des pores aboutit en effet à des collisions communes et à une association sous la forme dorénavant d'un seul et même pore au volume assurément plus imposant.

Lorsque la matière provient des joints de grains en formation, la cohésion de la pièce impose en revanche un rapprochement progressif des centres de particules [70]. Le phénomène se traduit alors à l'échelle macroscopique avec un retrait du matériau et un éventuel réarrangement des particules admettant en certains cas une conservation de la porosité. La densification n'induirait alors, comme le révèle la représentation proposée en figure 1.23, aucune réduction de surface spécifique. La solidification d'un matériau à haute température peut ainsi se manifester au travers d'une coalescence des pores en cas de consolidation ou bien par un retrait dans le cadre d'une densification. Le frittage engendre en pratique une évolution de microstructure s'établissant entre ces deux cas extrêmes et dépendante avant tout de la composition du matériau ou encore de sa microstructure originelle.

La structure en couches des minéraux argileux consent une forme de proximité entre les particules et favorise une formation de joints de grains. Le transport de matière à partir de ces interfaces engendre alors un rapprochement des centres de particules et une densification éliminant la porosité des produits. Les terres argileuses calcaires se distinguent toutefois durant la cuisson avec une réaction de décarbonatation intervenant au cours du frittage. Le dégagement en dioxyde de carbone augmente la pression de la phase gazeuse et entrave le mécanisme de densification. Une consolidation de la terre cuite s'établit alors en ce cas jusqu'à l'épuisement des carbonates en entraînant une coalescence des pores. Les terres argileuses à fortes teneurs en éléments alcalins, se trouvant parmi les illites ou les feldspaths, subissent également un frittage en phase liquide au-delà de 1000°C. Un flux visqueux s'écoule entre les particules et dans les pores au long de la cuisson puis solidifie au refroidissement en éliminant la majeure partie de la porosité.

Les performances mécaniques de la terre cuite relèvent ainsi des liaisons entre particules assurées par un frittage de la matière mais dépendent également de la microstructure des produits. Les matériaux céramiques répondent tout d'abord aux sollicitations mécaniques par une déformation élastique puis se rompent enfin de manière fragile à l'atteinte du critère de rupture correspondant effectivement au plus gros défaut de la structure [71]. Les produits de terre cuite attestent, en raison des imposants granulats du dégraissant ou des imperfections survenues à l'élaboration, de nombreuses microfissures. La porosité se formant au sein du matériau durant le séchage puis au cours de la cuisson selon des dégagements gazeux apparaît également comme un défaut de matière pouvant être à l'origine de microfissures et de sa rupture.

Le frittage élimine une partie de ces pores en consolidant la matière mais n'est toutefois mené à son terme, en vue d'éviter les importants retraits de cuisson et de préserver encore les propriétés thermiques du matériau, s'avérant intimement liées au taux de porosité. La présence de ces défauts se révèle ainsi variable en fonction des performances exigées et met alors à mal les hypothèses classiques d'homogénéité du comportement mécanique [72]. La dispersion des contraintes à la rupture de matériaux en terre cuite incite en l'occurrence à une modélisation des résultats par des approches probabilistes, telles que la loi de Weibull. Cette démarche permet de reproduire la dispersion en ne modélisant pas les nombreux défauts du matériau mais son état physique avec une variable aléatoire reposant, à l'image de la relation proposée en équation 9, sur la contrainte appliquée.

$$\text{Pr} = 1 - \exp \left[-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (9)$$

La probabilité de rupture (P_r) d'un matériau soumis à une contrainte (σ) tient en une contrainte admissible par un matériau idéal (σ_0) et augmente en fonction de la quantité de défauts. La loi de Weibull proposée en équation 9 prend également en compte les dimensions du matériau (V) en considérant qu'un petit volume comprend de moindres défauts. Le module de Weibull (m) représente quant à lui la dispersion des résultats et pourrait s'apparenter aux caractéristiques du défaut à l'origine de la rupture mécanique du matériau.

Le module de Weibull se développe en certains cas sous la forme proposée en équation 10 et répartit alors la contrainte à la rupture en une composante solide et une composante de structure. La contribution de la phase solide s'apparente en l'occurrence à la résistance mécanique de la matière ou bien encore à la qualité des ponts formés au cours du frittage entre les particules.

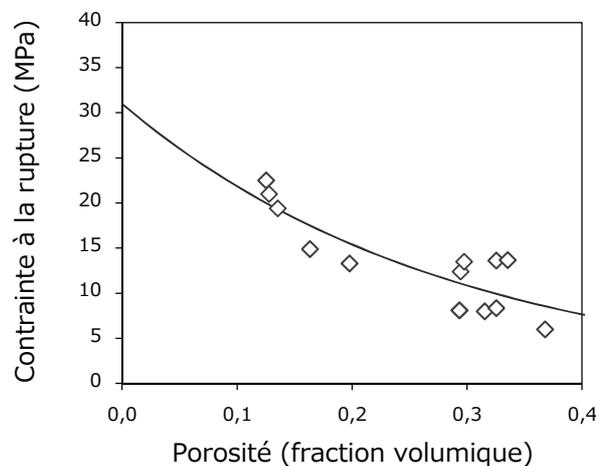
$$m = m_0 \exp(-b_1 \cdot \varepsilon) \quad (10)$$

La composante de structure correspond en revanche à la porosité apparaissant comme un défaut néfaste de matière. Le modèle de contrainte à la rupture décrit en équation 11 prend ainsi en compte la proportion de pores (ε) au sein de la matrice argileuse et leur morphologie sous la forme d'une constante (b_2).

$$\sigma_r = \sigma_0 \exp(-b_2 \cdot \varepsilon) \quad (11)$$

La loi simplifiée de Weibull reflète une atténuation des contraintes à la rupture en fonction du taux de porosité et apparaît en parfait accord avec les résultats de flexion trois points présentés à la figure 1.24. Les performances mécaniques de la terre cuite semblent ainsi rapidement s'affaiblir en présence de défauts et tendent ensuite à se stabiliser, en raison d'une moindre dispersion. Les augmentations de porosité évoquent en effet une présence en différentes classes de pores entraînant une uniformisation de la morphologie et des critères de rupture de ces défauts.

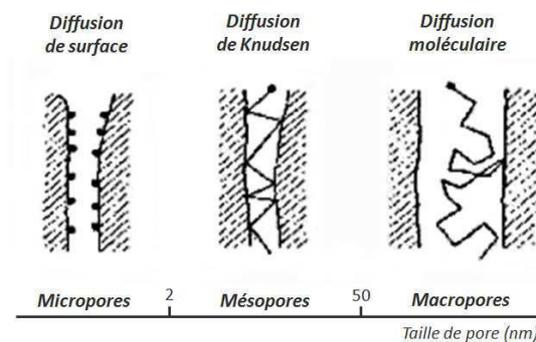
Figure 1.24 – Contrainte à la rupture en fonction du taux de porosité [73].



Les essais de flexion s'effectuant à un stade de développement ou de contrôle se révèlent instructifs selon une sollicitation de la matière en traction, dans la zone inférieure des éprouvettes, et en compression dans la partie supérieure. La prise en compte des modes respectifs de rupture accrédite une élaboration de produits à diverses exigences et présentant en tous les cas une résistance de la matière au moyen du frittage, une cohésion reposant sur la microstructure du matériau, ainsi que des propriétés mécaniques en rapport à la forme attribuée. Les briques en terre cuite comprenant des alvéoles et devant avant tout résister à leurs propres poids se verront ainsi soumises avant mise en circulation à un simple examen des performances mécaniques selon des essais en compression sur le produit final [74].

La porosité évoque un défaut néfaste de matière à la résistance mécanique mais se révèle toutefois bénéfique à son caractère isolant. Les transferts thermiques au sein de cette phase gazeuse s'avèrent en effet d'une intensité bien inférieure à la conduction d'énergie par vibration des atomes en phase solide et contribuent dès lors à réduire la propagation de chaleur à travers le matériau. Le rayonnement thermique apparaît négligeable à température ambiante et ces pores étroits ne consentent aucune convection. Les transferts thermiques s'effectuent dès lors au sein de la porosité selon le seul mode de conduction [75]. La chaleur se propage ainsi sous l'effet d'un gradient de température à travers la porosité d'un solide au moyen d'une diffusion se voyant affectée par la taille et la forme des pores.

Figure 1.25 – Mécanisme de diffusion au sein de la porosité selon le diamètre des pores [76].



Les molécules d'atmosphère transportant la chaleur se présentent en très grand nombre au sein des pores et sont ralenties dans leur progression par des collisions communes. Les molécules adoptent une nouvelle trajectoire et entrent de nouveau en collision après avoir parcouru une distance qualifiée de libre parcours moyen. Lorsque la taille des pores est plusieurs fois supérieure au libre parcours moyen, la diffusion n'est limitée que par ces collisions de molécules et se résume en une diffusion moléculaire (D_m). Ce mécanisme intervient en règle générale au sein de pores à diamètres supérieurs à $50\mu\text{m}$ et constituants selon la classification IUPAC, la macroporosité [77].

$$D_m = \frac{k.T}{3\pi.\eta.\sigma} \quad (12)$$

$$D_{me} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_m \quad (13)$$

La diffusivité moléculaire s'estime à partir de la formule de Stokes-Einstein en équation 12 en tenant compte de la viscosité du fluide (η) et du diamètre de ses molécules (σ). Le transport de chaleur à travers un solide macroporeux s'exprime ainsi sous la forme d'une diffusivité équivalente (D_{me}), décrite en équation 13, et pouvant dépendre du taux de porosité (ε) ainsi que de la tortuosité des canaux (τ). Les vitesses de propagation se limitent alors bien souvent à moins de $1\text{cm}^2/\text{s}$.

Les molécules se propagent en revanche à travers un solide mésoporeux selon une diffusion de Knudsen (D_K). Le diamètre des pores allant de 2 et 50 μ m apparaît, en accord avec la représentation proposée en figure 1.25, comme équivalent au libre parcours moyen des molécules. La progression de la chaleur n'est plus ralentie par les collisions communes entre les molécules mais par des chocs avec la paroi des pores. La diffusivité s'établit à la manière de l'équation 14 en faisant intervenir la masse moléculaire du fluide (M) ainsi que le diamètre de pore moyen (d_p) [78]. Ce mécanisme de diffusion propage la chaleur au sein d'un solide mésoporeux à près de 0,01cm²/s ou, dit autrement, cent fois plus lentement qu'en régime de diffusion moléculaire à travers des canaux macroporeux.

$$D_K = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8 RT}{\pi \cdot M}} \quad (14)$$

Les solides associent parfois les modes de porosité et les mécanismes de diffusion qui se combinent bien souvent en série et se modélisent, à l'aide de l'équation 15, en forme de diffusivité équivalente (D_{Ke}). Un déplacement des molécules adsorbées en surface de micropores pourrait enfin s'opérer par la migration d'un site actif à l'autre, avec une diffusivité équivalente à 0,001cm²/s. L'énergie consentie par une augmentation de la température amplifie cette diffusion superficielle, tout comme la diffusion moléculaire ou de Knudsen, en favorisant la propagation de chaleur parmi la porosité du solide et en affaiblissant son caractère isolant [79].

$$\frac{1}{D_{Ke}} = \frac{1}{D_{me}} + \frac{1}{D_K} \quad (15)$$

La terre cuite se compose de pores au caractère isolant mais également d'une matrice argileuse entretenant la propagation de chaleur à travers le matériau. Un corps solide soumis à un gradient de température propage en effet spontanément la chaleur depuis la région abondante vers les autres régions afin de retrouver son équilibre thermique [80]. La densité de flux de chaleur (φ) au sein de ce corps apparaît, selon la loi de Fourier proposée en équation 16, comme proportionnelle au gradient de température à un paramètre (λ) près et dénommé conductivité thermique.

$$\varphi = -\lambda \text{ grad}(T) \quad (16)$$

$$\lambda = \rho \cdot c_p \cdot D \quad (17)$$

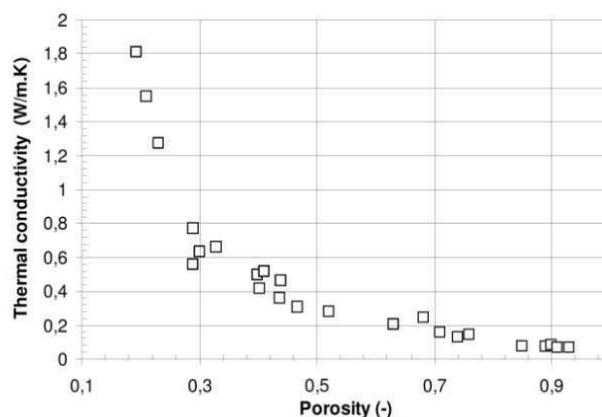
Cette grandeur physique exprime la quantité de chaleur transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température équivalent à 1 Kelvin par mètre. La conductivité thermique d'un corps (λ) dépend ainsi, d'après la formule décrite en équation 17, de sa diffusivité thermique (D) et de sa chaleur volumique ($\rho \cdot c_p$) consistant en ses facultés respectives à transférer un signal de température et à accumuler de l'énergie.

Un transfert de chaleur au travers d'un composé fait intervenir ces mêmes notions physiques avec une pondération toutefois des constituants et de leurs propriétés sous une forme de conductivité thermique apparente. La matrice en terre cuite se constitue comme il a pu l'être démontré au cours de l'examen minéralogique de nombreux constituants. La conductivité thermique apparente de la phase solide dépend ainsi des constituants présents à une certaine température de cuisson et de leurs conductivités intrinsèques apparaissant élevées à la vue des valeurs en tableau 1.2. La conductivité de l'air s'avère assurément plus faible en raison d'une moindre diffusion des molécules d'atmosphère, suivant les collisions communes et envers les parois poreuses. Un matériau biphasé comme la terre cuite présentant une matrice argileuse solide et une phase gazeuse à travers des pores saturés en air relève ainsi des contributions thermiques de chacune.

Tableau 1.2 – Conductivités thermiques intrinsèques des composés de terre cuite [81].

<i>Composé (à 20°C)</i>	<i>Conductivité (W/m.K)</i>
Air	< 0,025
Calcite	3,590
Diopside	5,570
Gehlenite	1,530
Plagioclase	2,310
Wollastonite	4,030

Figure 1.26 – Conductivité thermique en fonction du taux de porosité [82].



Les conductivités thermiques de tessons établies au moyen d'une plaque chaude gardée et représentées à la figure 1.26 en fonction du taux de porosité confirment cette combinaison des comportements. Les propriétés thermiques reflètent, sans la moindre porosité, un comportement conducteur relatif aux composés solides du matériau. La conductivité thermique de produits à fort taux de porosité représente en revanche un caractère isolant propre à la phase gazeuse ou plus précisément à l'air au sein des pores. Les propriétés thermiques de la terre cuite s'améliorent ainsi de manière progressive avec l'augmentation du taux de porosité mais d'une manière toutefois non proportionnelle. La propagation de chaleur à travers un matériau dépend en effet de la conductivité thermique intrinsèque au solide, de la fraction et de la taille des pores, mais également de leur disposition au sein de la microstructure et par rapport à la direction du flux de chaleur.

Un flux de chaleur provenant sur une pièce offrant, à la manière du schéma en figure 1.27, des pores en sa surface se voit ralenti par la phase gazeuse (ε) à faible conductivité thermique (λ_g) et se propage alors préférentiellement par la matrice argileuse solide ($1-\varepsilon$) à plus forte conductivité thermique (λ_s). Le transport de chaleur s'effectue tout simplement de manière différente à travers deux voies en parallèle et peut ainsi se modéliser à l'aide de la relation décrite en équation 18.

$$\lambda_{\text{Parallèle}} = (1 - \varepsilon) \lambda_s + \varepsilon \cdot \lambda_g \quad (18)$$

La conductivité thermique équivaut à la seule contribution solide et relève alors de sa conductivité thermique intrinsèque et de sa présence au sein du matériau. Une augmentation de la porosité consiste effectivement en une réduction de la fraction solide entretenant la propagation de la chaleur et occasionne, en accord avec la représentation proposée à la figure 1.28, une amélioration progressive de la conductivité thermique apparente du matériau.

Figure 1.27 – Modèles de conductivité thermique en parallèle et en série [83,84].



Un flux parcourant un matériau avec une microstructure établie sous la forme de strates ne se voit cette fois proposé aucuns chemins préférentiels et s'avère alors ralenti par les plans successifs de porosité. La chaleur ne pourrait effectivement traverser le matériau que par un franchissement des strates une à une selon une simple loi en série se modélisant ainsi sous la forme de l'équation suivante :

$$\lambda_{\text{Série}} = \frac{1}{\frac{(1 - \varepsilon)}{\lambda_s} + \frac{\varepsilon}{\lambda_g}} \quad (19)$$

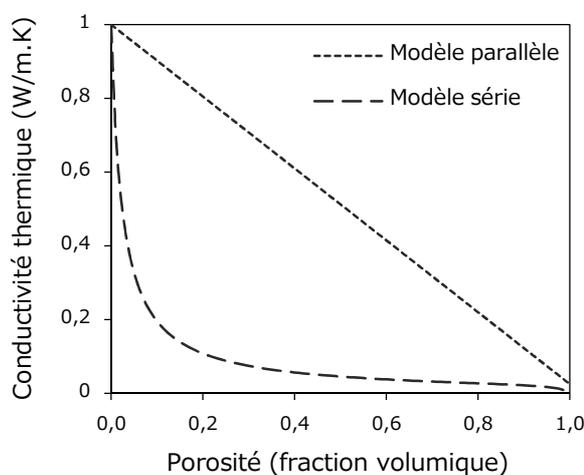
La conductivité thermique apparente du matériau s'avère ainsi gouvernée comme en témoigne la représentation du modèle série de la figure 1.28 par la fraction de porosité au sein du matériau. La conduction de chaleur apparait comme ralenti dès les premières lames d'air et procure en somme un caractère isolant à la pièce à partir de moindres taux de porosité.

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{g0}}{1 + 2.A.K_n} \quad (20)$$

Les performances thermiques du matériau s'avèrent encore améliorées en cas de strates mésoporeuses occasionnant un effet Knudsen ($K_N = l_m/d_p$). La conductivité thermique intrinsèque de l'air en régime de diffusion moléculaire (λ_{g0}) s'avère en effet diminuée par les pores relevant d'un diamètre (d_p) inférieur au libre parcours moyen (l_m) de ses molécules [85].

Les produits de terre cuite comportent, en raison souvent de la mise en forme, un réseau poreux orienté. Les bulles d'air subsistant au sein de la pâte argileuse s'écrasent au cours de l'extrusion entre les couches de matières et forment une porosité sous la forme de disques allongés. Le dégagement gazeux des réactions chimiques à la cuisson génère en revanche des pores sphériques et tend ainsi à réduire la nature orientée du réseau. La conductivité thermique du matériau s'établit dès lors entre les deux extrémités détaillées au cours de cette partie et se prédit au moyen de modèles plus complexes tels que ceux définis par Maxwell ou bien Hamilton [86]. Les produits de terre cuite comme les briques proposent enfin des alvéoles comblées d'air et contribuent encore à réduire la pénétration de chaleur en vue d'augmenter en dernier lieu la résistance thermique [87].

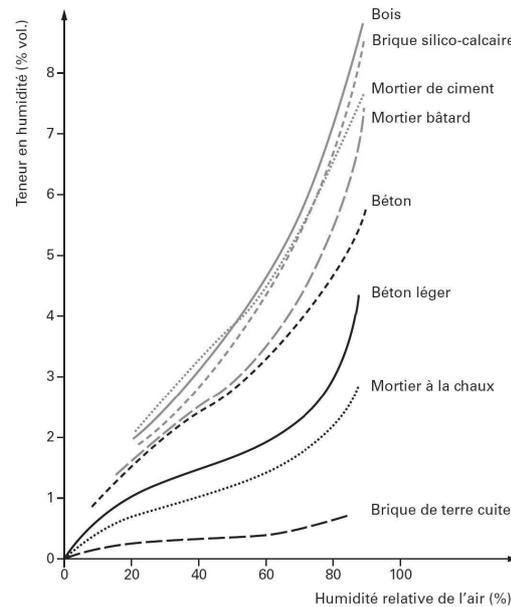
Figure 1.28 – Evolution de la conductivité thermique en fonction du taux de porosité et selon sa disposition au sein de la matrice argileuse solide [88].



Les produits de terre cuite s'organisent autour d'un véritable réseau poreux avec des pores de diverses formes, diverses tailles et même diverses orientations parmi la matrice argileuse. Cette porosité bien souvent connectée offre également aux fluides un tissu de capillarités à traverser en préfigurant de la perméabilité des produits. L'air ambiant chargé en humidité diffuse en effet au sein du matériau où des interactions s'établissent entre ses parois solides et les molécules d'eau. Ces adsorptions initialement localisées satureront rapidement d'eau les micropores puis forment ensuite une pellicule en surface de plus larges pores. Une condensation des vapeurs d'eau, portées par l'air, intervient également au sein des capillarités sous les effets de la pression et d'une humidité relative atteignant 70%.

Les matériaux poreux révèlent, en accord avec les courbes présentées à la figure 1.29, une importante rétention d'eau à ces degrés d'humidité. L'augmentation de cette humidité relative engendre également à la suite une saturation de la porosité se voyant dorénavant comblée d'eau. La teneur en humidité des produits de terre cuite apparaît, malgré une importante perméabilité, des plus faibles au regard des autres matériaux de construction. La cuisson à haute température et le frittage de la matière entraînent en effet des réductions de la surface spécifique et limitent ainsi les adsorptions d'eau en surface des pores. Le frittage implique également une coalescence des pores aboutissant à une présence en larges pores échappant aux fortes pressions et limitant toute condensation d'eau en leurs seins.

Figure 1.29 – Absorption d'eau en fonction de l'humidité relative pour divers matériaux de construction [89].



Des produits de terre cuite tels que les tuiles s'accrochent aisément de ces excellentes propriétés hydriques. Une saturation en eau des pores au-delà de 75% entraînerait effectivement une réduction de la durabilité au fil des intempéries et des cycles de gel/dégel. Le changement de volume au passage de l'eau en glace occasionne en effet un ensemble de contraintes mécaniques sur la matière et des fissurations pouvant à long terme aboutir à une rupture du matériau [90]. Le réseau poreux s'avère essentiel à la durabilité des produits en terre cuite, comme à l'ensemble d'ailleurs des autres performances. La microstructure à l'origine des propriétés conventionnelles apparaît toutefois comme le fruit d'un long procédé, exigeant une maîtrise optimale à chacune des nombreuses étapes.

La mise en forme assure ainsi, selon la granulométrie ou la plasticité du mélange, une consistance autorisant un frittage et une solidification à des températures inférieures. Le séchage implique, suite à la libération de l'eau de façonnage, une formation de pores évoquant aux performances mécaniques un défaut néfaste de matière. La phase ultérieure de cuisson occasionne également au cours de la montée en température un ensemble de transformations minéralogiques induisant une formation de porosité selon un dégagement gazeux. Le frittage s'emploie dès lors à un établissement de ponts entre les particules à plus haute température et à une élimination progressive de la porosité en vue de solidifier les produits. La densification n'est toutefois pas menée à son terme afin de préserver des pores saturés en air assurant un caractère isolant au matériau. Les produits de terre cuite montrent en somme un compromis entre performances mécaniques et thermiques semblant tenir en un simple taux de porosité. Le dépassement de ce compromis pourrait passer par une incorporation de biomasse au sein des produits avec une génération de porosité exogène au cours de sa décomposition, s'avérant bénéfique aux propriétés thermiques et offrant un apport calorifique.

1.3. Valorisation de résidus

1.3.1. Incorporations organiques

La valorisation de résidus agricoles apparaît aujourd'hui pour l'industrie de la terre cuite comme un recours pertinent aux enjeux du développement durable et à l'effort imparti au secteur du bâtiment. L'incorporation de déchets organiques à travers les produits offre un apport énergétique au procédé, avec une réduction des consommations en gaz et des émissions en CO₂, mais permet également une amélioration des performances. Ces porosants abaissent en effet la conductivité thermique et contribuent ainsi au respect des réglementations thermiques en vigueur. Les produits de terre cuite autorisent enfin l'écoulement de déchets ultimes et potentiellement toxiques, au moyen de leur cuisson, assurant une inertisation des composés à haute température [91]. Ces résidus de l'industrie du bois, du textile, du papier, du pétrole ou du charbon présentent une importante part en matière organique et se regroupent sous le terme de biomasse.

La biomasse apparaît comme la masse d'organismes vivants à la surface de la terre et se traduit usuellement par un ensemble de matières végétales, animales ou fongiques pouvant aisément pourvoir une énergie [92]. La biomasse est naturellement produite au sein du monde végétal avec l'activité photosynthétique des plantes et constitue une source d'énergie renouvelable. La biomasse brute comme le bois, les matières aquatiques et les productions agricoles se constitue de polymères complexes en carbone, en hydrogène et en oxygène, sous forme de trois composés majoritaires. Les fibres de cellulose avoisinant 50% de la masse du bois se voient accolées les unes aux autres par des bâtonnets de lignine et figées au moyen d'hémicellulose [93]. Cet assemblage attribue à la biomasse une anisotropie de structure et un comportement à l'eau bien spécifique. L'ensemble des polymères entrant dans sa composition témoignent en effet de nombreux groupements hydroxyles attirant des molécules d'eau puis les retenant au moyen de liaisons hydrogènes [94]. Cette fraction d'eau hygroscopique se loge au cœur des parois cellulaires et induit un écartement progressif des fibres. La biomasse affiche en somme une structure fibreuse avec un caractère hydrophile impliquant un gonflement et une certaine plasticité de ses particules en présence d'eau.

L'incorporation de matière organique s'effectue souvent à travers les produits en terre cuite avec de la biomasse secondaire à faible valeur ajoutée et n'entrant avant tout pas en concurrence avec l'alimentation humaine ou animale. Cette biomasse des déchets et des sous-produits désigne tous les résidus de la biomasse brute et de matière première issue du monde animal avec des composés minéraux se trouvant en partie dans sa composition. Ces déchets s'apparentent à de la biomasse en raison d'une fraction biodégradable et d'un caractère fermentescible. Les boues de stations d'épuration urbaines relèvent de la biomasse secondaire avec une fraction organique atteignant 60% de la masse sèche. Un conditionnement de ces résidus s'avère toutefois nécessaire avant une incorporation au mélange argileux. La mise en forme des matériaux requiert en effet de la pâte une certaine consistance appelant à une granulométrie de constituants et une teneur en eau. Les boues sont séchées, broyées et bien souvent tamisées à une maille de 1mm avant d'être ajoutées au mélange conventionnel de fabrication à hauteur de 10 à

20% en masse [95]. La biomasse brute affiche en revanche à travers les sciures ou les écorces de bois des tailles de particules avoisinant 2mm avec de moindres teneurs en eau permettant une incorporation spontanée se limitant toutefois à 5% de la masse totale du mélange [96].

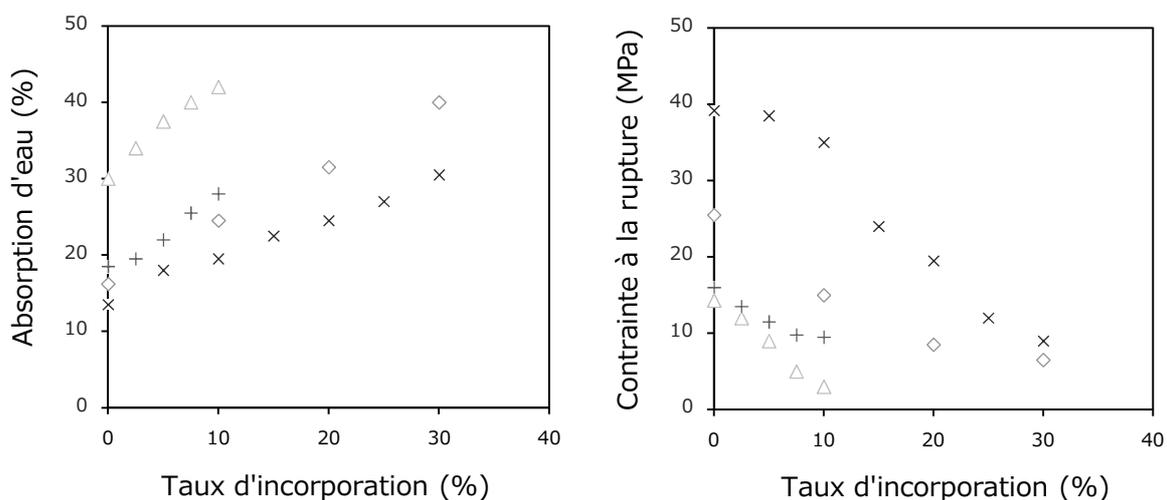
Les pâtes argileuses montrent une consistance acceptable à la mise en forme des produits mais révèlent à forte teneur en matière organique un défaut de plasticité. L'incorporation de biomasse à faible plasticité réduit en effet la proportion de minéraux argileux au sein du mélange et altère en dernier lieu son état physique. Les résidus de l'industrie textile ne peuvent en raison d'une importante fraction organique être incorporés à plus de 2% sans induire la moindre imperfection au matériau [97]. Un feuilletage intervient au cours de l'extrusion avec un décollement entre les couches argileuses et une déformation des produits sous les effets du cisaillement. Le défaut de plasticité occasionné par un ajout de biomasse pourrait à l'évocation des enseignements de la partie préalable être contrebalancé par une réduction des teneurs en dégraissant. Des proportions moindres en granulats de quartz inerte augmenteraient en effet les teneurs en minéraux argileux au sein du mélange et garantirait, de nouveau, un état physique optimal à sa mise en forme. L'incorporation de matière organique s'apparenterait alors à une substitution partielle du dégraissant ayant d'ailleurs été expérimentée avec succès auprès d'autres matériaux de construction [98].

La substitution n'apparaît toutefois que partielle en vue de conserver une part en granulats de quartz assurant une fonction de squelette granulaire et facilitant l'étape ultérieure de séchage. La biomasse incorporée au sein des produits atteste d'un caractère hydrophyle et implique une importante rétention d'eau. La matière organique de boues broyées entrave ainsi la migration d'eau hygroscopique en surface des produits et implique un gradient de concentration pouvant aboutir à la formation de fissures [99]. Les incorporations spontanées en écorces de bois semblent en revanche accélérer, selon certains auteurs, une diffusion de l'eau à travers la matrice et favoriser le séchage des produits [100]. Les divergences à ce sujet relèvent en toutes évidences de la granulométrie des particules incorporées. Les écorces se présentant sous une forme de larges fragments aux dimensions avoisinant 2mm affaiblissent en effet grandement la consistance de la matière. Le séchage des produits paraît ainsi facilité au détriment de la cohésion ou plus tard du frittage et de leurs performances mécaniques.

La biomasse se décompose ensuite à travers la matrice argileuse au cours de la cuisson des produits. La fraction organique des résidus s'oxyde sous l'action de la température en présence d'oxygène avec un dégagement en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone. La réaction de combustion dégrade également la matière organique en libérant son énergie sous la forme de chaleur [101]. La biomasse incorporée aux produits assure un apport calorifique au procédé et contribue à une réduction des besoins énergétiques [102]. La quantité d'énergie libérée relève toutefois des teneurs en matière organique au sein de la biomasse et de son taux d'incorporation. Les résidus organiques issus de l'industrie textile assurent des apports énergétiques équivalents à 20% des besoins, en une incorporation de 2%, quand un ajout en boues résiduelles à hauteur de 20% ne procure, selon une moindre fraction combustible, que 10% de l'énergie requise à la cuisson [103].

La dégradation de la biomasse brute engendre un important dégagement de chaleur et pourrait occasionner un emballement général de la réaction au sein des fours tunnels. Une injection d'azote en zone de préchauffage entrainerait en tous les cas une mise en défaut de l'oxydant et un arrêt immédiat du phénomène. Les cinétiques de combustion de la biomasse brute impliquent également, à forts taux d'incorporation, un défaut ponctuel en oxygène au sein même du matériau. La consistance de la matière endigue en effet les diffusions gazeuses à travers la matrice argileuse et conduit à une dégradation thermique en voie de pyrolyse. La fraction organique se scinde alors en petites molécules liquides (huiles) ou bien gazeuses (méthane) avec une part, à l'encontre de la réaction de combustion, en résidus solides carbonés. La présence en charbon et autres goudrons imprègne la surface interne du matériau d'une coloration sombre sans aucunes conséquences sur les propriétés. L'apparition de cœur noir pourrait cependant intervenir aux points de contact des produits empilés sur les wagonnets et deviendrait alors plus dommageable, en raison d'un aspect de défaut à la surface des produits [104].

Figures 1.30 et 1.31 – Evolution de l'absorption en eau et de la contrainte à la rupture des produits en fonction de la teneur en résidus organiques [105].



La décomposition de matière organique au sein de la matrice argileuse induit une réduction évidente de la masse des produits. Les incorporations de biomasse occasionnent ainsi des matériaux allégés s'avérant très appréciés dans le domaine de la construction [106]. La dégradation des résidus n'engendre d'ailleurs aucune évolution significative du retrait ou du volume des produits. Les incorporations en écorces de bois sous une forme de fragments atténueraient, selon certains auteurs, au contraire ces retraits en raison certainement d'une moindre consistance à la mise en forme. La conservation des dimensions et du volume au cours de la cuisson exprime en tous cas une réduction de la densité apparente du matériau. La décomposition de la biomasse engendre encore en accord avec les absorptions en eau proposées en figure 1.30 une augmentation de la perméabilité des produits. L'aptitude accrue des matériaux à se laisser traverser par un fluide évoque une fraction supérieure de porosité. La biomasse semble ainsi libérer au cours de sa décomposition les espaces occupés par ses particules en formant des pores au sein du matériau.

L'augmentation de la perméabilité ou du taux de porosité se révèle strictement proportionnelle aux taux d'incorporations respectifs. La biomasse engendre des augmentations toutefois plus ou moins intenses en fonction vraisemblablement de sa fraction en matière organique. Une incorporation de 6% en sciures de bois induit en effet une augmentation du taux de porosité avoisinant 15% quand une incorporation à hauteur de 20% en cendres issues d'un incinérateur à biomasse ne procure, en raison d'une moindre fraction organique, uniquement 4% de porosité [107,108]. La décomposition de biomasse au cours de la cuisson génère ainsi des pores saturés en air au sein du matériau et améliore à l'occasion ses propriétés thermiques. L'augmentation de la contribution gazeuse entrave la propagation de chaleur en raison d'une faible diffusivité thermique et réduit la conductivité thermique apparente. Une incorporation de 10% en mégots de cigarettes à travers un mélange argileux entraîne une formation de porosité avoisinant 30% et induit une amélioration de la conductivité thermique atteignant 60% [109].

La porosité exogène, ou propre à la décomposition de biomasse, occasionne une amélioration du caractère isolant des produits au détriment comme en attestent les contraintes à la rupture en figure 1.31 de la résistance mécanique [106]. Les pores s'apparentent en effet à des défauts de matière et constituent autant de sources potentielles en amorces de microfissures. L'augmentation de la teneur en biomasse implique un affaiblissement plus ou moins brusque de la contrainte à la rupture en fonction certainement des tailles de pores. La littérature évoque en outre une amélioration des contraintes à la rupture pouvant atteindre 2% suivant une incorporation en résidus huileux issus de l'industrie du pétrole [110]. Une microporosité se formant au moyen d'un dégagement gazeux à la manière des déshydroxylations ou autres décarbonatations pourrait être à l'origine de cette singularité avec une réduction du diamètre de pore moyen et une amélioration des performances mécaniques des produits en parfait accord avec la loi de Weibull.

1.3.2. Incorporations inorganiques

Les minéraux argileux possèdent une plasticité naturelle indispensable à la mise en forme des produits. Des dégraissants inertes agrémentent tout de même le mélange de fabrication en vue d'atténuer sa consistance et de faciliter ensuite le séchage des produits. Les agrégats assurent une fonction de squelette granulaire et favorisent la diffusion en eau de façonnage à travers la matrice argileuse. Les dégraissants s'apparentent toutefois bien souvent à un sable riche en quartz et aux influences néfastes sur la résistance mécanique. Les cristaux subissent en effet un accroissement volumique au cours de la cuisson et retrouvent leurs dimensions initiales au refroidissement avec une décohésion aux interfaces entre ces grains et la matrice argileuse. Les dégraissants conventionnels comportent également un coût d'achat et se voient ainsi progressivement substitués par des résidus issus des industries minières, sidérurgiques ou bien verrières [111]. Ces résidus inorganiques n'occasionnent, à l'encontre de la biomasse, aucune perte de masse ou formations de porosité durant la cuisson. La substitution au sable autorise également une conservation de la plasticité et une extrusion dans les meilleures conditions. Les résidus inorganiques s'incorporent en somme aux produits de terre cuite en grande

quantité dans le but d'écouler des déchets ultimes à bas coût tout en préservant de la ressource argileuse. Ces composés inorganiques se répartissent en fonction néanmoins de leurs teneurs en éléments alcalins ou de leur stabilité thermique en deux grandes familles.

Tableau 1.3 – Compositions élémentaires en pourcentages massiques de résidus inorganiques fondants (*Bauxite*) et inertes (*Chamotte*) [112].

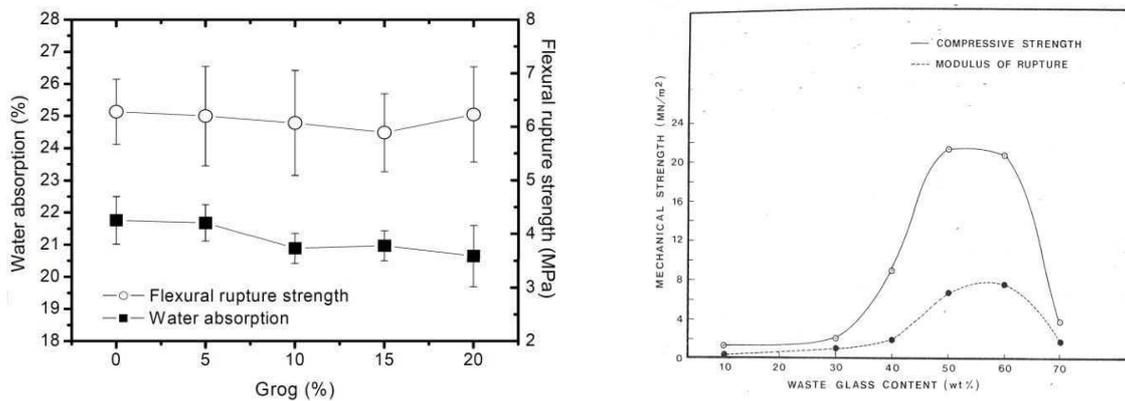
Eléments	Bauxite	Chamotte
SiO ₂	13,5	66,3
Al ₂ O ₃	20,2	8,7
Fe ₂ O ₃	35,0	12,3
Na ₂ O	9,4	1,5
K ₂ O	0,4	0,0
CaO	5,3	6,0

Les résidus de Bauxite comprennent, en accord avec les valeurs en tableau 1.3, de fortes teneurs en sodium ou en potassium à moindre mesure et assument au sein des produits de terre cuite une fonction de fondant [112]. Les éléments chimiques associés aux résidus de l'industrie aluminifère abaissent en effet les points de fusion et occasionnent un frittage en phase liquide à de moins haute température. Les chutes et les éléments de terre cuite endommagés s'incorporent en revanche aux mélanges de fabrication en vue de procurer une stabilité thermique [113]. La chamotte au sein souvent du sable atténue les dilatations thermiques au cours de la cuisson, ou les retraites au refroidissement, et modère l'effet néfaste du quartz à l'égard de la structure et des propriétés mécaniques des produits. La texture grossière de ces aluminosilicates et leur affinité nulle à l'eau résultant d'un frittage antérieur atténuent le grésage et facilitent l'extrusion puis le séchage des produits.

Les incorporations en chamotte atteignent au travers parfois de la littérature 30% de la masse des produits mais s'établissent en pratique aux alentours de 10%, en raison simplement d'un manque en matériaux endommagés [114]. Les cendres volantes issues de centrales thermiques attirent également les attentions pour leur disponibilité ainsi que leurs propriétés. La finesse et la sphéricité des particules occasionnent une excellente plasticité et autorisent des incorporations pouvant atteindre 50% de la masse des produits [115]. Des résidus en oxyde de manganèse s'incorporent enfin à la terre cuite en des proportions ne dépassant toutefois 10%. Ces déchets ultimes de la production d'engrais présentent effectivement de fortes teneurs en fer et impliquent alors au cours de la cuisson un assombrissement de la coloration orangée des produits [116].

Les incorporations en chamotte et autres résidus inertes à travers un mélange de fabrication ne consentent, en accord avec les absorptions en eau présentées à la figure 1.32, aucunes évolutions notoires de la perméabilité des produits. Un ajout de cendres volantes à fines particules induirait une augmentation tout au plus de la consistance au cours du façonnage et un comblement des vides à peine amplifié. La conservation des performances mécaniques passe évidemment par ce maintien du taux de porosité mais relève aussi et surtout des influences de la chamotte quant à la microstructure des produits.

Figures 1.32 et 1.33 – Absorption en eau et contrainte à la rupture de produits de terre cuite en fonction de la teneur en chamotte et en verre [117,118].



L'incorporation de résidus à travers un mélange argileux de fabrication évoque une présence inférieure en matière argileuse et une quantité moindre de ponts ou joints de grains assurant en l'occurrence une consolidation du matériau au cours du frittage. L'affaiblissement des propriétés mécaniques des produits associé à un ajout se voit ainsi compensée par la stabilité thermique de la chamotte atténuant le retrait au long du refroidissement et les décohésions, comme celles générées par le quartz, aux interfaces avec la matrice argileuse. Ces éléments inertes en terre cuite épargnent les pores et présentent une constitution identique aux produits en cours de fabrication. Le matériau comprend ainsi des contributions thermiques solides ou gazeuses analogues et une conductivité thermique apparente identique. L'incorporation de résidus inorganiques inertes autorise en somme un écoulement de déchets ultimes à bas coût, sans altérations des propriétés usuelles.

Les résidus fondants impliquent en revanche une interaction avec les minéraux argileux et se retrouvent ainsi parmi les mélanges de fabrication en proportions plus variables. La teneur en éléments alcalins des résidus de l'industrie aluminifère ou sidérurgique induit en effet la fusion partielle à basse température des aluminosilicates. Des phases liquides encerclent les particules argileuses et précipitent, en raison d'une grande énergie superficielle, l'instauration du frittage. Les éléments fondants contribuent ainsi au rapprochement des particules et à la densification du matériau avec une amélioration des propriétés mécaniques pouvant parfois dépasser 20%. La solidification des eutectiques au cours du refroidissement engendre néanmoins une omniprésence en phases vitreuses au sein du matériau. Les incorporations en résidus fondants se limitent ainsi bien souvent à 20% en masse, en vue d'éviter une trop grande fragilité des produits et un éventuel rebut.

Des résidus vitreux s'incorporent à la terre cuite en plus grande quantité avec une action toutefois bien spécifique. Le verre pilé de bouteilles ou autres miroirs n'engendre aucune interaction avec le minéral argileux mais s'écoule en revanche et comble les pores au cours de la cuisson des produits. Sa solidification durant le refroidissement entraîne alors, en accord avec les valeurs expérimentales de la figure 1.33, une amélioration notable des propriétés mécaniques des produits [119]. La conductivité thermique intrinsèque du verre se révèle toutefois bien supérieure à celle de l'air au sein précédemment des pores. L'augmentation de la contrainte à la rupture engendrée par une incorporation de résidus inorganiques s'effectue alors au détriment du caractère isolant des produits de terre cuite. Les enseignements acquis au long de cet état de l'art appelleraient à une association de résidus au sein des mélanges de fabrication. Une incorporation de matière organique, augmentant la porosité du matériau et son caractère isolant, combinée à une incorporation de résidus inorganiques, évitant une formation de défauts, permettrait en somme une amélioration des performances à la fois mécaniques et thermiques des produits de terre cuite.

1.4. Conclusion partielle

La classification minéralogique et l'étude des argiles en fonction de la température a permis, en première partie de ce chapitre, de discerner la composition de la terre cuite. Les minéraux d'une terre argileuse se composent en majeure partie de silicium et d'aluminium, mais subissent également des substitutions imposant une répartition des argiles en familles. Les minéraux du groupe argileux des kaolinites subissent en l'occurrence une amorphisation, à quelques 500°C, et cristallisent à la température de 950°C, ou à la libération des derniers groupements hydroxyles, en structure spinelle. Les minéraux de la famille argileuse des illites se soumettent à des réactions analogues à la température en atteignant, en raison de la présence en potassium, une fusion à seulement 1000°C. Les espèces argileuses de la famille des smectites, soumises à des insertions en cations ou en eau, montrent un fort caractère plastique et forment, à l'image des chlorites, des silicates de calcium ou de magnésium. Ces minéraux résultent d'une altération toutefois des roches et s'accompagnent à travers un gisement de paragenèses. Des composés se présentent en forme de minéraux associés suscitant, à la manière du fer ou des carbonates de calcium, une coloration et des dégagements gazeux, ou en éléments inertes de sols atténuant tel le mica, le quartz ou les feldspaths, la plasticité des pâtes argileuses.

Les particules argileuses en feuillets de tailles inférieurs à 2µm offrent, en présence d'eau, un caractère plastique à la pâte argileuse essentiel à un bon façonnage des produits. Des dégraissants, sous la forme de granulats, s'ajoutent au sein même des pâtes en vue de modérer la consistance acquise à l'extrusion et favoriser une élimination des 20% d'eau de façonnage. Les granulats de quartz assurent, au long du séchage, une diffusion de l'eau logée entre les particules argileuses équivalente à l'évaporation en surface des produits et évite une apparition de gradients suivis de déformations. L'élimination en eau d'interposition dans des pores relatifs aux minéraux argileux se compense au moyen, non plus d'un retrait, mais suivant une

entrée d'air, en tout début de cuisson, impliquant une formation de porosité. Les produits empilés sur des wagonnets avancent au sein de fours tunnels et subissent une formation de porosité à l'altération de minéraux argileux ou associés, selon un dégagement en gaz, avant d'être soumis à un mécanisme de frittage essentiel à la consolidation. Les particules argileuses encore individuelles et les pores survenant tout au long du procédé évoquent un excès d'énergie visant à être réduit. Le frittage entraîne en l'occurrence un accolement des particules argileuses, selon une formation de ponts et une élimination de pores saturées en air, entraînant une amélioration des propriétés mécaniques au détriment des propriétés thermiques.

La valorisation de résidus organiques au sein des produits conventionnels en terre cuite a laissé envisager, en dernière partie de cet état de l'art, une amélioration notable des propriétés thermiques. Des matières végétales incorporées au mélange argileux de fabrication montrent une dégradation au long de la cuisson, entraînant une formation de pores saturées en air à faible diffusivité. L'augmentation de la porosité des produits suscite aussi une diminution de la part en matière argileuse, entretenant la propagation de chaleur, et conduit à une amélioration du caractère isolant. Les pores se formant à la dégradation des résidus représentent un défaut toutefois de matière et consentent une amélioration des propriétés thermiques au détriment des propriétés mécaniques. L'incorporation de matières végétales à fines particules semblerait entraîner une augmentation néanmoins de la consistance à la mise en forme et un frittage de la matière à des températures inférieures. L'ajout de résidus organiques ayant pu subir une réduction granulométrique au préalable entraînerait en somme une amélioration des propriétés thermiques des produits en préservant, au moins, les propriétés mécaniques. La dégradation exothermique des résidus organiques offre encore une contribution calorifique au procédé de cuisson nécessitant, en raison des pertes et de la mise en température à quelques 1000°C, une importante quantité d'énergie. L'incorporation de résidus inorganiques au sein des mélanges argileux de fabrication pourrait en revanche assurer une fonction de squelette granulaire et faciliter le séchage des produits sans entraîner, à la manière des granulats de quartz, aucun retrait différentiel au long du refroidissement. Une combinaison de résidus organiques et inorganiques laisserait, en conclusion de cet état de l'art, imaginer un dépassement du compromis entre propriétés mécaniques et thermiques avec une amélioration des deux à la fois.