

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
UNIVERSITE DE YAOUNDE I
Faculté des Sciences



REPUBLIC OF CAMEROON
UNIVERSITY OF YAOUNDE I
Faculty of Science

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES
POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET APPLICATIONS
DOCTORAL RESEARCH UNIT IN CHEMISTRY AND APPLICATIONS

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE
APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

**Matériaux argileux de l'Ombella M'Poko (Centrafrique) :
Caractérisation et étude des propriétés physiques,
mécaniques et microstructurales des produits de cuisson.**

THESE

Présentée et Soutenue publiquement par :

GONIDANGA Bruno Serge

Matricule : 09T0797

DEA en Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Option : Physico-Chimie des Matériaux Minéraux



Devant le jury d'examen composé de :

Président : Antoine ELIMBI, Professeur, Université de Yaoundé I ;

Rapporteur : Daniel NJOPWOUO, Prof-Emérite, Université de Yaoundé I ;

Membres : Arlin Bruno TCHAMBA, Maître de Recherche, MIPROMALO/MINRESI ;

Chantale NJIOMOU épouse DJANGANG, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I ;

Georges KAMGANG YOUNBI, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I.

28 Août 2020

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
FACULTE DES SCIENCES

B.P. 812 Yaoundé

Département de Chimie Inorganique

Phone: (237) 22 10 81 29



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCES

P.O. Box 812 Yaoundé

Department of Inorganic Chemistry

Tel: (237) 22 10 81 29

ATTESTATION DE CORRECTION DE THESE

DE DOCTORAT/Ph. D DE

Monsieur GONIDANGA Bruno Serge

Nous soussignés, **ELIMBI Antoine**, Professeur, **NJOPWOUO Daniel**, Professeur Emérite **NJIOMOU Chantale**, ép. **DJANGANG**, Maître de Conférences et **KAMGANG YOUNBI Georges**, Maître de Conférences ; enseignants de l'Université de Yaoundé I et **TCHAMBA Arlin Bruno**, Maître de Recherche à la Mission de Promotion des Matériaux Locaux (MIPROMALO), respectivement Président, Rapporteur et Examineurs du Jury de soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de **M. GONIDANGA Bruno Serge**, Matricule **09T0797**; attestons que ladite thèse a été effectivement corrigée conformément aux recommandations du Jury devant lequel le travail intitulé : «*Matériaux argileux de l'Ombella M'Poko (Centrafrique) : Caractérisation et étude des propriétés physiques, mécaniques et microstructurales des produits de cuisson.*» a été soutenu le **Vendredi 28 Août 2020** à **11 heures**, dans la salle **S0₁/S0₂** du nouveau Bloc Pédagogique de l'Université de Yaoundé I.

En foi de quoi la présente Attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit

Fait à Yaoundé le 04 Septembre 2020

Le Jury

Président

Pr ELIMBI Antoine

Rapporteur

Pr Emerite NJOPWOUO Daniel

Examineurs

Dr TCHAMBA Arlin Bruno

Pr NJIOMOU Chantale, épse NDJANGANG

Pr KAMGANG YOUNBI Georges

DEDICACE

*Je dédie cette thèse à la mémoire de mon feu père **Maurice GONIDANGA.***

Que son âme repose en paix.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectif grâce au soutien financier du Ministère Français des Affaires Etrangères par le biais du Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) de l'Ambassade de France en Centrafrique auquel j'exprime toute ma gratitude. Je suis particulièrement reconnaissant à l'endroit de l'Attaché de Coopération Mr. Bruno WILS qui n'a ménagé aucun effort pour la promotion des Assistants de l'Université de Bangui.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I (Cameroun).

Je voudrais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus sincères au Professeur-Émérite Daniel NJOPWOUO et au Professeur Antoine ELIMBI pour m'avoir accueilli dans le laboratoire et qui ont su me faire profiter de leur riche expérience dans le domaine de la céramique. Je remercie particulièrement le Professeur-Émérite Daniel NJOPWOUO pour son attitude toujours bienveillante à mon égard, pour ses précieux conseils, son encadrement et son dévouement.

Une partie de ce travail a été effectuée à l'Institut de Recherche sur les Céramiques de la Faculté des Sciences de l'Université de Limoges en France. Je remercie très sincèrement Madame Gisèle LECOMTE-NANA, Maître de conférences, pour avoir accepté de m'accueillir dans cet institut et pour toutes les initiatives entreprises pour la bonne réalisation de mes travaux. Je présente toute ma gratitude à l'endroit de M. DOYEN-TESSIER et tous les techniciens des différents laboratoires pour leurs conseils et appuis techniques.

Que le Professeur Dayirou NJOYA et le Docteur Aimé MBEY de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I trouvent ici le témoignage sincère de ma reconnaissance pour avoir prêté main forte dans la réalisation de ce travail.

Je remercie tous les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

Il m'est particulièrement agréable de remercier très vivement Messieurs les Professeurs Jean-Laurent SYSSA-MAGALÉ et Silla SEMBALLA respectivement, Recteur de l'Université de Bangui et Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Bangui pour l'intérêt bienveillant qu'ils ont toujours porté au développement de la recherche et à la promotion des Enseignants de l'Université de Bangui en général et celle de la Faculté des Sciences en particulier.

Au Professeur Émérite Joseph MABINGUI, Responsable du Laboratoire d'Hydrosciences Lavoisier Chair-UNESCO de la Faculté des Sciences de l'Université de Bangui et à tous les membres de l'équipe dudit Laboratoire, je leur présente toute ma reconnaissance pour leur encouragement.

Que le Professeur Serge Florent BOLEVANE, le Docteur Francial Giscard LIBENGUE, Benoit KOSSINGOU et Bertrand MBASSANGAO trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur appui financier.

Ma reconnaissance va à l'endroit du Docteur Salomon MALENGUINZA pour son appui dans le traitement des données sur le plan d'expériences. Egalement merci à Messieurs José KPEOU-KOLENGUE, Hubert François-d'Assise MAPOKA, David VONTO et Marius NGBATOUKA pour leur assistance dans la collecte des échantillons et la cartographie de la zone d'études. Toute ma gratitude au Docteur Thierry KOUAGOU-BANGASSI pour ses conseils et encouragements.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à tous les membres de la famille GONIDANGA, particulièrement mon épouse Ida Bénédicte CONDOMAT-WOSSIBOUYA, mes enfants chéris Wendye, Adora, Abraham et Ashley pour leur soutien et leur patience durant tous mes séjours à l'extérieur du pays.

Que tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

TABLE DE MATIERES

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DE MATIERES.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xi
LISTE DES SYMBOLES	xii
Résumé.....	xiii
Abstract	xiv
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE.....	4
Introduction	4
I.1. Argiles et Minéraux argileux	4
I.1.1. Définitions des argiles.....	4
I.1.2. Définitions et classification des minéraux argileux	4
I.1.2.1. Structures des minéraux phylliteux.....	5
I.1.2.1.1. Structure idéale	7
I.1.2.1.2. Structure réelle	7
I.1.2.2. Classification des minéraux phylliteux	7
I.1.2.3. Minéraux phylliteux interstratifiés.....	13
I.1.2.4. Minéraux fibreux	14
I.1.2.5. Minéraux amorphes	16
I.1.3. Principaux minéraux associés aux argiles.....	16
I.1.3.1. Minéraux ferrifères	16
I.1.3.2. Minéraux alumineux	17
I.1.3.3. Silice	17
I.1.3.4. Feldspaths	17
I.1.3.5. Carbonates.....	17
I.2. Utilisation des matières premières argileuses dans l'industrie céramique.....	18
I.2.1. Céramiques traditionnelles.....	18
I.2.2. Céramiques pour l'environnement.....	20
I.2.3. Biocéramiques.....	20
I.2.4. Céramiques réfractaires	20
I.2.5. Composition des pâtes céramiques	21
I.3. Frittage des céramiques silicatées	23
I.3.1. Définition	23
I.3.2. Frittage en phase solide.....	24
I.3.3. Vitrification.....	24
I.3.4. Frittage en phase liquide	24
I.3.5. Notion de frittage rapide	24
I.3.6. Principales phases résultant du frittage d'une argile kaolinitique	25
I.3.6.1. Mullite.....	25
I.3.6.2. Cristobalite.....	26
I.4. Etat des lieux sur des travaux réalisés sur les matériaux argileux de la Centrafrique	26
I.4.1. Travaux de BOULLIER (1962).....	27
I.4.2. Travaux de AURIOL (1963).....	28
I.4.3. Travaux de CORNACCHIA et GIORGI (1986)	28

I.4.4. Travaux de NDEPETE et al., (2015)	29
Conclusion.....	30
CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES.....	31
Introduction	31
II.1. Matériaux.....	31
II. 2. Méthodes expérimentales	34
II.2.1. Préparation des échantillons : broyage et tamisage	34
II.2.2. Etude des propriétés physiques des matériaux bruts	34
II.2.2.1. Analyse granulométrique.....	34
II.2.2.2. Mesure de la surface spécifique.....	35
II.2.2.3. Mesure de la masse volumique absolue	36
II.2.3. Analyse Chimique par Fluorescence des rayons X	36
II.2.4. Caractérisation minéralogique	37
II.2.4.1. Diffractométrie des rayons X	37
II.2.4.2. Spectrométrie infrarouge	38
II.2.5. Bilan minéralogique quantitatif	38
II.2.6. Etude du comportement thermique des matériaux étudiés	39
II.2.6.1. Analyses thermiques différentielle et gravimétrique.....	39
II.2.6.2. Comportement dilatométrique : Etude du frittage.....	40
II.2.7. Méthodologie de la Recherche Expérimentale (MRE).....	41
II.2.7.1. Intérêt et objectif.....	41
II.2.7.2. Terminologie	41
II.2.7.3. Matrice d'expériences et plan d'expérimentation	43
II.2.7.4. Modèle mathématique	43
II.2.7.4.1. Calcul des coefficients du modèle	44
II.2.7.4.2. Interprétation des résultats	45
II.2.7.4.3 Erreur expérimentale	46
II.2.8. Mesure des propriétés physiques et mécaniques des céramiques.....	46
II.2.8.1. Fabrication et cuisson des éprouvettes	46
II.2.8.2. Mesure des propriétés physiques	47
II.2.8.3. Propriétés mécaniques : Résistance mécanique à la flexion 3 points.....	48
II.2.9. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Spectrométrie à Dispersion d'Energie (EDS).....	49
Conclusion.....	49
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	51
III.1. Caractéristiques des matières premières argileuses utilisées	51
Introduction	51
III.1.1. Propriétés physiques des matériaux bruts	51
III.1.1.1. Caractéristiques granulométriques	51
III.1.1.2. Masse volumique absolue et surface spécifique	55
III.1.2. Composition Chimique	56
III.1.3. Caractéristiques minéralogiques	57
III.1.3.1. Diffractogrammes des rayons X.....	57
III.1.3.2. Analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD-TG).....	59
III.1.3.3. Spectres infrarouge des matériaux bruts	62
III.1.3.4. Comportement dilatométrique des matériaux argileux étudiés : Etude du frittage... 65	
III.1.4. Bilan et calculs minéralogiques.....	68
III.1.4.1. Bilan minéralogique qualitatif.....	68
III.1.4.2. Calculs minéralogiques	68
Conclusion.....	70

III.2. Caractéristiques minéralogiques, physiques, mécaniques et microstructurales des produits de cuisson des matériaux étudiés	71
Introduction	71
III.2.1. Caractéristiques minéralogiques des produits de cuisson	71
III.2.2. Caractéristiques physiques des produits de cuisson	74
III.2.3. Caractéristiques mécaniques des produits de cuisson : Résistance à la flexion trois points	79
III.2.4. Microstructure des produits de cuisson des matériaux étudiés	80
Conclusion.....	84
III.3. Effet de la dolomite sur les propriétés technologiques des produits de cuisson : Application de la Méthodologie de la Recherche Expérimentale (MRE).....	85
Introduction	85
III.3.1. Caractéristiques du matériau dolomitique (DO)	85
III.3.2. Choix des facteurs et des réponses	88
III.3.2.1. Facteurs et leur domaine de variation	88
III.3.2.2. Choix des réponses.....	89
III.3.3. Matrice d'expériences et plan d'expérimentation	90
III.3.4. Analyse et interprétations des résultats du plan d'expérimentation.....	91
III.3.4.1. Effets des facteurs sur l'absorption d'eau (Y_1)	94
III.3.4.2. Effets des facteurs sur le retrait à la cuisson (Y_2)	97
III.3.4.3. Effets des facteurs sur la masse volumique apparente (Y_3)	99
III.3.4.4. Effets des facteurs sur la résistance à la flexion (Y_4).....	101
Conclusion.....	113
III.4. Transformations de phases et microstructure dans un mélange matériau argileux – dolomie.....	113
Introduction	113
III.4.1. Caractéristiques thermo-dilatométriques du mélange	114
III.4.2. Transformations de phases au cours du traitement thermique	116
III.4.3. Propriétés Physique et Mécanique des produits de cuisson du mélange.....	118
III.4.4. Microstructure des produits de cuisson	121
Conclusion.....	123
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	125
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	128
ARTICLES ISSUS DE LA THESE.....	140

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Représentations d'un tétraèdre (a) et d'une couche tétraédrique (b).....	5
Figure I.2 : Représentations d'un octaèdre (a) et d'une couche octaédrique (b).....	5
Figure I.3 : Représentation schématique des plans anioniques X, Y et Z constituant les environnements octaédriques et tétraédriques des minéraux argileux.	6
Figure I.4 : Modèle structural de la kaolinite d'après Calvet.....	9
Figure I.5 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral du type 2/1 (Boudchicha, 2010).....	10
Figure I.6 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral du type 2/1/1 (Boudchicha, 2010)	11
Figure I.7 : Structure des minéraux à pseudo feuillets et à faciès fibreux	15
Figure I.8 : Corrélation lithostratigraphique des forages SU1, SU2 et SU3	29
Figure II.1 : Carte géologique de la Préfecture de l'Ombella M'Poko	33
Figure II.2 : Carte de localisation des sites de prélèvements des matériaux étudiés.....	34
Figure II.3 : Domaine du facteur	42
Figure II.4 : Diagramme d'interaction entre les facteurs i et j	45
Figure III.1 : Distribution granulométrique des matériaux argileux bruts du site de l'ASECNA : (a) ASEC-1 et (b) ASEC-2	52
Figure III.2 : Distribution granulométrique des matériaux argileux bruts du site de Bimbo : (c) BIM-1 et (d) BIM-2.....	53
Figure III.3 : Diffractogrammes des matériaux argileux bruts : (a) site ASECNA et (b) site de Bimbo	58
Figure III.4 : Courbes : (a) ATD-TG et (b) dérivées par rapport à la température du signal d'ATG du matériau argileux ASEC-1.....	59
Figure III.5 : Courbes : (a) ATD-TD et (b) dérivées par rapport à la température du signal d'ATG du matériau argileux ASEC-2.....	60
Figure III.6 : Thermogrammes d'ATD-TG des matériaux argileux BIM-1 et BIM-2.....	60
Figure III.7 : Spectres infrarouge des matériaux argileux : (a) ASEC-1 ; (b) ASEC-2	63
Figure III.8 : Spectres infrarouge des matériaux argileux : (a) BIM-1 ; (b) BIM-2.....	63
Figure III.9 : Courbes dilatométriques des matériaux du site de l'ASECNA	65
.....	65
Figure III.10 : Courbes dilatométriques des matériaux argileux du site de Bimbo	65
Figure III.11 : Courbes dilatométriques dérivées par rapport à la température des matériaux argileux étudiés : (a) ASEC-1 ; (b) ASEC-2 ; (c) BIM-1 et (d) BIM-2	66
Figure III.12 : Diffractogrammes des céramiques des matériaux argileux du site de l'ASECNA : (a) à 900 °C ; (b) à 1000 °C et (c) à 1100 °C	72
Figure III.13 : Diffractogrammes des céramiques des matériaux argileux du site de Bimbo : a) à 900 °C ; b) à 1000 °C et c) 1100 °C	73
Figure III.14 : Diagrammes de variation du retrait linéaire en fonction de la température de cuisson des matériaux argileux étudiés : (a) site ASECNA et (b) site de Bimbo	76
Figure III.15 : Diagrammes de variation de la porosité ouverte en fonction de la température de cuisson des matériaux argileux étudiés : (a) site ASECNA et (b) site de Bimbo	77
Figure III.16 : Diagrammes de variation de l'absorption d'eau en fonction de la température de cuisson des matériaux argileux étudiés : (a) site ASECNA et (b) site de Bimbo	77
Figure III.17 : Diagrammes de variation de la masse volumique apparente en fonction de la température de cuisson des matériaux argileux étudiés : (a) site ASECNA et (b) site de Bimbo	77

Figure III.18 : Diagrammes de variation de la résistance mécanique à la flexion en fonction de la température de cuisson des matériaux argileux étudiés : (a) site ASECNA et (b) site de Bimbo	79
Figure III.19 : Microstructure des matériaux argileux traités à 1000 °C : (a) ASEC-1 et (b) ASEC-2	81
Figure III.20 : Microstructure des matériaux argileux traités à 1100 °C : (a) ASEC-1 et (b) ASEC-2	81
Figure III.21 : Microstructure des matériaux argileux BIM-1 et BIM-2 traités à 1000 °C et les microanalyses chimiques par EDS	82
Figure III.22 : Microstructure des deux matériaux argileux BIM-1 et BIM-2 traités à 1100 °C et les microanalyses chimiques par EDS.....	83
Figure III.23 : Diffractogramme du matériau dolomitique	86
Figure III.24 : Spectre infrarouge du matériau dolomitique	86
Figure III.25 : Courbes d'ATD-TG du matériau dolomitique	87
Figure III.26 : Diagrammes de l'interaction température – vitesse de chauffe pour Y ₁	96
Figure III.27 : Diagrammes de l'interaction température – taux en dolomite pour Y ₁	96
Figure III.28 : Diagrammes de l'interaction vitesse de chauffe – taux en dolomite pour Y ₁ ..	97
Figure III.29 : Diagrammes de l'interaction température – taux en dolomite pour Y ₂	98
Figure III.30 : Diagrammes de l'interaction vitesse de chauffe – taux en dolomite pour Y ₂ ..	99
Figure III.31 : Diagrammes de l'interaction température – vitesse de chauffe pour Y ₂	99
Figure III.32 : Diagrammes de l'interaction température – taux en dolomite pour Y ₃	100
Figure III.33 : Diagrammes de l'interaction taux en dolomite – vitesse de chauffe pour Y ₃	100
Figure III.34 : Diagrammes de l'interaction température – vitesse de chauffe pour Y ₃	101
Figure III.35 : Diagrammes de l'interaction température – taux en dolomite pour Y ₄	102
Figure III.36 : Diagrammes de l'interaction température – vitesse de chauffe pour Y ₄	102
Figure III.37 : Diagrammes de l'interaction vitesse de chauffe – taux en dolomite pour Y ₄	102
Figure III.38 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) pour la réponse Y ₁ en fonction de X ₁ (taux en dolomite) et X ₂ (température)	104
Figure III.39 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) pour la réponse Y ₁ en fonction de X ₂ (température) et X ₃ (vitesse de chauffe)	105
Figure III.40 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) pour la réponse Y ₁ en fonction de X ₁ (taux en dolomite) et X ₃ (vitesse de chauffe).....	106
Figure III.41 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) pour la réponse Y ₂ en fonction de X ₁ (taux en dolomite) et X ₂ (température)	107
Figure III.42 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) pour la réponse Y ₂ en fonction de X ₂ (température) et X ₃ (vitesse de chauffe)	108
Figure III.43 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) pour la réponse Y ₃ en fonction de X ₁ (taux en dolomite) et X ₂ (température)	109
Figure III.44 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) pour la réponse Y ₃ en fonction de X ₂ (température) et X ₃ (vitesse de chauffe)	110
Figure III.45 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) pour la réponse Y ₄ en fonction de X ₁ (taux en dolomite) et X ₂ (température)	111
Figure III.46 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) pour la réponse Y ₄ en fonction de X ₂ (température) et X ₃ (vitesse de chauffe)	112
Figure III.47 : Coubes d'ATD-TG du mélange M-8.....	114
Figure III.48 : Courbes dilatométriques du matériau argileux (BIM-1) et du mélange (M-8)	115
Figure III.49 : Diffractogrammes des produits de cuisson de M-8 : (a) à 920 °C (b) à 1050 °C (c) à 1150 °C (d) à 1200 °C (e) à 1250 °C	116

Figure III.50 : Diagrammes de variation de : (a) Retrait linéaire de cuisson ; (b) Absorption d'eau ; (c) Porosité ouverte et (d) Résistance à la flexion de M-8 en fonction de la température	119
Figure III.51 : Images MEB du mélange cuit à 1150 °C et trois microanalyses chimiques par EDS : A et B-phase amorphe, C-periclasé	121
Figure III.52 : Images MEB du mélange cuit à 1200 °C et cinq microanalyses chimiques par EDS : FI-Agrégats granulaires de mullite ; G-Aiguilles de mullite et E-Phase vitreuse.	122

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates (Guggenheim et al, 2006).....	12
Tableau I.2 : Minéraux interstratifiés naturels (Castelein O, 2000)	13
Tableau I.3 : Domaine de composition des céramiques silicatées et types de céramiques et de produits manufacturés (Boch, 2001 ; Blanchart, 2014)	19
Tableau I.4 : Part des argiles (% massique) dans les mélanges de matières premières utilisées en technologie céramique (Castelein, 2000)	22
Tableau I.5 : Coordonnées géographiques des sites de prélèvements	29
Tableau II.1 : Couleurs et coordonnées géographiques des matériaux étudiés.	32
Tableau III.1 : Paramètres granulométriques	54
Tableau III.2 : Masse volumique et surface spécifique des matériaux argileux étudiés	55
Tableau III.3 : Composition chimique des matériaux argileux étudiés exprimés en % massique d'oxyde par rapport au matériau séché à 105 °C (l.d = limite de détection).....	56
Tableau III.4 : Formules calculées de l'illite.....	69
Tableau III.5 : Compositions minéralogiques qualitative et quantitative des matériaux argileux étudiés	69
Tableau III.6 : Phases cristallines des produits de cuisson.....	74
Tableau III.7 : Variation de la couleur des matériaux argileux et leurs céramiques	75
Tableau III.8 : Caractéristiques physiques des produits de cuisson des matériaux argileux étudiés.....	76
Tableau III.10 : Facteurs et leur domaine de variation.....	89
Tableau III.11 : Matrice d'expériences	90
Tableau III.12 : Plan d'expérimentation.....	91
Tableau III.13 : Expériences réalisées et valeurs expérimentales des réponses étudiées.....	91
Tableau III.14 : Effets des facteurs et leurs interactions sur les réponses étudiées.....	92
Tableau III.15 : Valeurs expérimentales et calculées des réponses.....	93
Tableau III.16 : Coefficient de corrélation entre les réponses expérimentales et calculées...	94
Tableau III.17 : Evolution des phases cristallines au cours du traitement thermique.....	117

LISTE DES ABREVIATIONS

- AIPEA** : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles
- ASECNA** : Agence pour la Sécurité et de Navigation Aérienne
- ATD** : Analyse Thermique Différentielle
- ATG** : Analyse Thermique Gravimétrique
- ATIB** : Art Technique et Industriel Bianda
- BET** : Brunauer Emmett et Teller
- BRICERAM** : Briqueterie et Céramique
- CMS** : Clay Mineral Society
- DRX** : Diffraction ou Diffractométrie des Rayons X
- EDS** : Energy Dispersive Spectrometry
- ENSCI** : Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle
- IR** : Infrarouge
- IRCer** : Institut de Recherche sur les Céramiques
- LCIA** : Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée
- MEB/SEM** : Microscopie Electronique à Balayage/Scanning Electronic Microscopy
- MIPROMALO** : Mission de Promotion des Matériaux Locaux
- MRE** : Méthodologie de la Recherche Expérimentale
- RACMAU** : Réseau Afrique Centrale des Matériaux Argileux et leurs Utilisations
- RCA** : République Centrafricaine
- SPCTS** : Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

LISTE DES SYMBOLES

Ab : Absorption d'eau

α, β, λ : Angles entre les axes cristallographiques

Å : Angström

cm : Centimètre

cm³ : Centimètre cube

°C : Degré Celcius

eq/eqs : Equation

F : Force

σ_F : Résistance mécanique à la flexion

γ : Fréquence du rayonnement

g : Gramme

kg/m³ : Kilogramme par mètre cube

KV : Kilovolt

L/l : Longueur

λ : longueur d'onde

ρ_a : Masse volumique apparente

MPa : Méga Pascal

m : Mètre

μm : Micromètre

mbar : Millibar

mg : Milligramme

mm : Millimètre

min : Minute

nm : Nanomètre

PF : Perte au Feu

π : Porosité ouverte

% : Pourcentage

Pa : Pression atmosphérique

Rc : Retrait de cuisson

s : seconde

Résumé

Le travail décrit dans ce mémoire constitue une contribution à la valorisation des deux grands sites d'argiles de la Région de l'Ombélla M'Poko à savoir ceux de Bimbo (BIM) et de l'ASECNA (ASEC).

La caractérisation et l'étude de l'aptitude de ces matériaux argileux et d'un mélange matériau argileux-dolomite pour la fabrication des produits de terre cuite a constitué l'objectif de ce travail. Pour cela, quatre échantillons argileux représentatifs des deux sites dénommés ASEC-1 – ASEC-2 – BIM-1 et BIM-2 ont fait l'objet des travaux.

Les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques ont été préalablement déterminées par recoupement des résultats issus des différentes techniques de caractérisation. Ces quatre échantillons présentent une composition minéralogique qualitative similaire à savoir la kaolinite, l'illite, le quartz et la goethite. Cette composition minéralogique associée aux propriétés d'usage des produits frittés ont montré que le matériau BIM-1, riche en espèces argileuses, possède des caractéristiques satisfaisantes pour la production des produits de terre cuite (briques, tuiles,...). Les matériaux ASEC-1 et ASEC-2 se prêtent mieux à la production des briques cuites. L'échantillon BIM-2, riche en quartz peut servir de dégraissant dans certaines compositions des pâtes céramiques ou nécessite un apport en fondant pouvant faciliter la cohésion des particules.

L'étude de l'influence de certains facteurs (taux en dolomite, température, vitesse de chauffe) intervenant dans le processus du traitement thermique d'un mélange (BIM-1)-dolomite sur les propriétés technologiques des produits de cuisson a été effectuée en tenant compte à la fois de leurs effets propres et de leurs interactions. Il ressort de cette étude que pour obtenir des produits de terre cuite présentant des propriétés physiques et mécaniques satisfaisantes, il faut un faible taux en dolomite (5 – 10 %), une température élevée (1100 – 1150 °C) et une vitesse de chauffe lente (< 10 °C/min).

Enfin, un regard a également été porté sur l'influence des caractéristiques chimiques et minéralogiques du mélange précédent sur les transformations de phases au cours du traitement thermique. Il ressort que les transformations de phases au cours du traitement thermique sont fortement influencées par la composition initiale des matériaux. Dans notre cas, la présence de l'illite et de quantité importante d'impuretés (oxyde de fer) a généré au cours du chauffage une quantité importante de phase visqueuse qui est préférentiellement favorable à la formation de la mullite et de la cristobalite au détriment de certaines phases minéralogiques (gehlenite, anorthite, spinelle,...). L'abondance de la phase liquide associée à l'hétérogénéité du milieu contribuent à la baisse de la résistance mécanique des produits de cuisson lorsqu'on élève la température ($T > 1150$ °C).

Mots clés : Matériaux argileux, Minéralogie, Plan d'expériences, frittage, céramique.

Abstract

The work presented in this thesis is a contribution for the valorization of two clay deposits (Bimbo (BIM) and ASECNA (ASEC)) of clay materials in the Ombélla M'Poko Region in Central African Republic (CAR). The characterization, the evaluation of fired products properties of clay and clay-carbonate mixture for fired clay bricks making is the aim of this study. To this end, four sample representatives of these deposits and named ASEC-1, ASEC-2, BIM-1 and BIM2, was used in this study.

At first physico-chemical and mineralogical characterization of the raw samples was done using several techniques. The mineralogical composition of the four samples was similar and made of kaolinite, illite, quartz and goethite and main minerals. The fired product of these materials has shown that BIM-1, because of its high content in clay minerals, in comparison to the other, exhibits sufficient mechanical and physicochemical properties that make it usable for fired bricks and tiles making. ASEC-1 and ASEC-2 are only usable for fired brick production while BIM-2, because of its high quartz content, can be used as degreaser in the formulation of ceramic pastes from fraction richer in clay minerals for structural control.

In the view of improving ceramic products properties, dolomite was mixed to BIM-1 at various dosages and subject to thermal treatment under variable temperature and heating rates to assess the influence of these parameters on the technological properties of the resulting products. It was found that to obtain mechanical and physical properties of interest, the dolomite addition should not exceed 10 % (mass basis) and the heating rate should be maximum 10 °C/min.

A mixture of BIM-1 with 8 % dolomite (mass basis) was further analyzed in order to evaluate the influence of Dolomite-Clay mixture chemical composition on the mineralogical evolution during firing. The phase transformation was found to be influenced by the raw material composition. In these cases, the presence of illite and a considerable amount of iron oxide (goethite), led to the formation of large amount of glassy phase during firing. This liquid phase was favorable to mullite and cristobalite formation at temperature between 1050 and 1150 °C, which induce improved mechanical response. Anorthite, gehlenite and spinell are dissolved in the liquid phase as the temperature increases. Beyond 1150 °C, the large amount of glassy phase together with increase heterogeneity of the medium induces a brittle behavior that reduces the mechanical performance of the product.

Keywords: Clayey materials, Mineralogy, Experimental design, sintering, ceramic.

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux argileux connaissent de nos jours un regain d'intérêt en raison des applications diverses dont ils font l'objet, applications liées à leurs variétés structurales et à leurs compositions (Caillere et al., 1982 ; Murray, 2000; Nyakairu et al., 2002; Njoya et al., 2012; Touogam et al., 2014; Ndjigui et al., 2016).

En effet, qu'il s'agisse du domaine de construction, de la pharmacie ou de celui de la papeterie, les argiles jouent un rôle économique prépondérant dans différents pays. Beaucoup d'ouvrages, plusieurs sociétés, groupes et centres de recherche ont été constitués pour l'étude et la valorisation des argiles, on peut citer entre autres les Groupes Français des Argiles, le Centre Européen des Céramiques, American Ceramic Society, le Groupe Camerounais des Argiles, le Réseau Afrique Centrale des Matériaux Argileux et leurs Utilisations (RACMAU), l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCer) etc.

En Afrique Centrale en général, l'utilisation des matériaux argileux dans l'habitat reste encore traditionnelle, d'où la nécessité d'investigations scientifiques et rationnelles. Des nombreux travaux (Nkoumbou et al., 2009; Dicko et al., 2011; Moutou et al., 2012; Nzeugang et al., 2013; Fadil et al., 2015; Boulingui et al., 2015; Mache et al., 2015; Onana et al., 2016) sont à ce titre réalisés ou en cours de réalisation afin d'identifier des applications dans le domaine du bâtiment.

Les travaux de Ekosse (2010) ont révélé la prédominance des matériaux argileux kaolinitiques au niveau de la sous-région d'Afrique Centrale notamment au Cameroun et au Tchad. Cette prédominance des matériaux kaolinitiques dans les pays frontaliers à la Centrafrique indiquerait que des gisements d'argiles kaolinitiques pourraient également exister en République Centrafricaine (RCA). Cependant, très peu de travaux scientifiques ont été consacrés à l'étude et à la valorisation des matériaux argileux de la RCA. Des études récentes (Dehou et al., 2012a; Dehou et al., 2012b; Dehou et al., 2012c; Bangoua et al., 2016) ont porté sur la potentialité d'une argile kaolinitique de la ville de Bangui (Capitale de la RCA), utilisée comme support de filtration d'eau et d'élimination des polluants dans l'eau.

En Centrafrique, les terres argileuses sont essentiellement utilisées dans la poterie et pour la fabrication des matériaux de construction (briques) mais cette utilisation reste en général empirique.

Le pays est confronté aujourd'hui à un besoin en logements et au coût très élevé de leur construction. Cette crise de logements est accentuée dans les centres urbains (Bangui

surtout) où se manifeste une pression démographique sans cesse croissante. La pauvreté et le manque de revenus expliquent en grande partie le non accès des certaines couches de la population à l'habitat décent.

Des discussions menées auprès de certaines unités de production des matériaux à base d'argile montrent que celles-ci connaissent des difficultés à promouvoir et à maintenir un label de qualité, ces unités étant confrontées à des problèmes qui sont essentiellement liées à l'inexistence d'un encadrement scientifique, technique et technologique.

On s'aperçoit aussi que parmi les raisons de fermeture des unités de fabrication des matériaux de construction figure souvent l'absence d'investigations rationnelles sur la nature des matériaux utilisés et sur les procédés de fabrication : la composition des mélanges des matières premières est empirique, les cycles thermiques de cuisson ne sont pas contrôlés et la température maximale atteinte est au mieux aux alentours de 600 °C (Dehou et al., 2012a). La quasi-totalité des producteurs artisanaux des briques cuites utilisent des fours traditionnels qui sont alimentés par du bois de chauffe.

Dans ces conditions, les matériaux élaborés sont souvent d'une qualité médiocre. Les couches aisées et moyennes des populations en général et celles de la ville de Bangui en particulier préfèrent les matériaux importés car, à tort ou à raison, ces matériaux comporteraient des garanties de qualité à plusieurs niveaux ; ce qui occasionne d'importantes sorties de devises pour la Centrafrique.

L'élaboration de matériaux de qualité, compétitifs et performants exige une bonne connaissance de la nature des matières premières minérales.

C'est dans ce contexte de la Centrafrique et dans les conditions où se trouve poser la problématique, que nous nous proposons d'effectuer des travaux de recherche sur deux sites d'argiles situés dans la Préfecture de l'Ombella M'Poko en vue d'avoir une meilleure connaissance de ces matières premières argileuses et de favoriser leur meilleure utilisation. Il s'agit des matériaux argileux de Bimbo et de ceux du site de l'ASECNA situé autour de l'aéroport M'Poko. Les deux sites sont de nos jours exploités artisanalement par la population riveraine pour la production des briques crues séchées et cuites.

Par ailleurs, des travaux antérieurs ont montré que la Région de Bangui et ses environs sont formés de carbonates, de grès, de conglomérats, ... et toutes ces formations sont d'origine sédimentaire (Doyemet, 2006 ; Ouabégo, 2013 ; Ndépété et al., 2015). A cela s'ajoute l'existence d'un affleurement de la dolomite très proche des sites argileux étudiés. Dans l'hypothèse d'un mélange matériaux argileux-dolomite, un effort a également été porté dans ce travail sur l'étude des effets de certains facteurs intervenant lors du traitement thermique de

ces matériaux. Pour cela, nous avons fait recours à la Méthodologie de la Recherche Expérimentale qui permet une étude optimisée de l'influence de tous les facteurs et leurs interactions mutuelles moyennant un nombre réduit d'expériences.

Le travail présenté dans cette thèse a pour objectif essentiel, l'étude de l'aptitude des matières premières argileuses et d'un mélange matériaux argileux-dolomite pour la fabrication des produits de terre cuite (briques, tuiles, carreaux de sol,...).

En plus d'une introduction générale, d'une conclusion générale et perspectives et d'une annexe, cette thèse s'articule autour de trois (3) chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique qui résume les généralités sur les argiles et les minéraux argileux, leurs applications suivies de la synthèse des travaux antérieurs effectués sur les matériaux argileux de la Centrafrique;
- Dans le second chapitre sont présentés les matériaux étudiés ainsi que les différentes techniques expérimentales de caractérisation et d'étude mises en œuvre ;
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Introduction

Ce chapitre comprend deux parties ; la première porte sur des généralités relatives aux minéraux argileux et associés, les céramiques ainsi que les différents types de frittage intervenant au cours du traitement thermique des matériaux argileux. La seconde partie est consacrée aux travaux antérieurs réalisés sur les matériaux argileux de la République Centrafricaine.

I.1. Argiles et Minéraux argileux

I.1.1. Définitions des argiles

Les argiles sont les constituants principaux de la couche superficielle de l'écorce terrestre que nous foulons tous les jours de nos pieds. Ces matières premières ont été utilisées depuis l'antiquité, d'abord pour la poterie ("argilla" qui désigne en latin "terre du potier"), puis pour la faïence ou la porcelaine ("argilos", soit argile en grec, ayant pour racine "argos" qui veut dire "blanc") ainsi que pour la construction d'habitats en terre compactée et séchée et dans la fabrication des tuiles.

I.1.2. Définitions et classification des minéraux argileux

Selon une ancienne définition rappelée par Caillère et al., 1982, **les minéraux argileux** sont des minéraux à grains fins qui constituent un ensemble de particules ayant moins de 2 μm de diamètre apparent. Ces minéraux peuvent, du fait de leur structure lamellaire, glisser les uns par rapport aux autres. Leur dispersion dans l'eau conduit à la formation de suspensions colloïdales plus ou moins stables, voire des gels.

Plus récemment, un rapport conjoint des comités de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et de la "Clay Mineral Society" américaine (CMS) a donné une nouvelle définition du terme « minéraux argileux » et la distinction avec le terme « argile » a été établie (AIPEA, 1996). Ainsi :

- le terme « **minéraux argileux** » se rapporte principalement aux **phyllosilicates** minéraux qui confèrent une plasticité à l'argile et qui durcissent lorsqu'ils sont séchés ou cuits ;

- le terme « **argile** » se réfère au **matériau naturel**. Ce matériau est généralement plastique au contact de l'eau et devient dur lorsqu'il est séché ou cuit. En plus des minéraux argileux que renferme l'argile, celle-ci peut contenir des minéraux qui n'induisent aucune plasticité comme le quartz par exemple.

Les argiles kaoliniques sont des matériaux argileux dont la kaolinite est le minéral prédominant. A l'état naturel, ces matériaux peuvent renfermer en plus de la kaolinite d'autres phyllosilicates (micas, smectites, etc.) et des minéraux non argileux tels que les oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium, de silice, etc.

I.1.2.1. Structures des minéraux phylliteux

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates plus ou moins hydratés, structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres (T) siliciques et d'octaèdres (O) aluminiques et/ou magnésiens (figures I.1 et I.2).

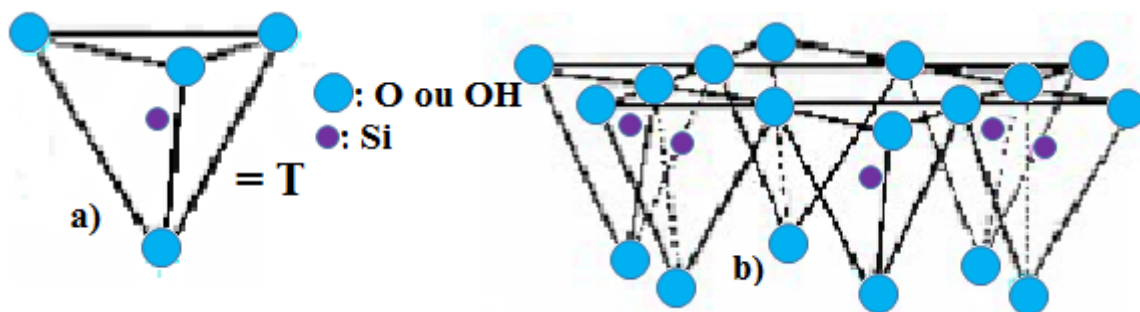


Figure I.1 : Représentations d'un tétraèdre (a) et d'une couche tétraédrique (b)

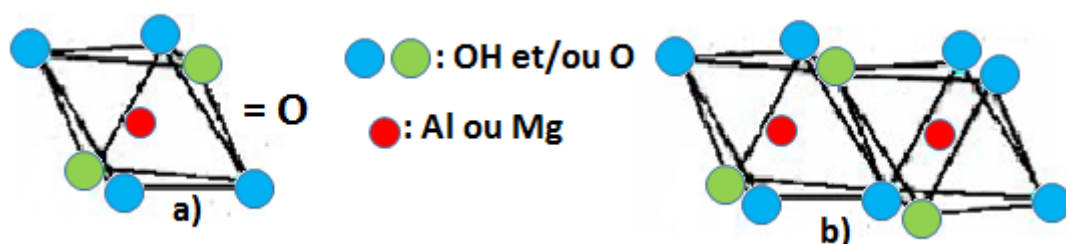
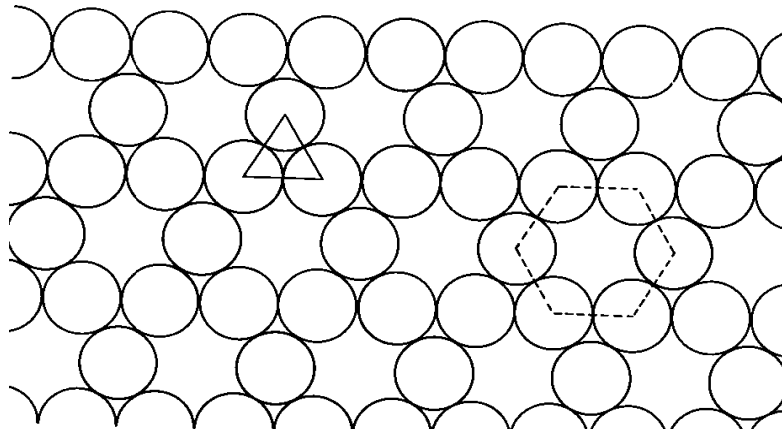
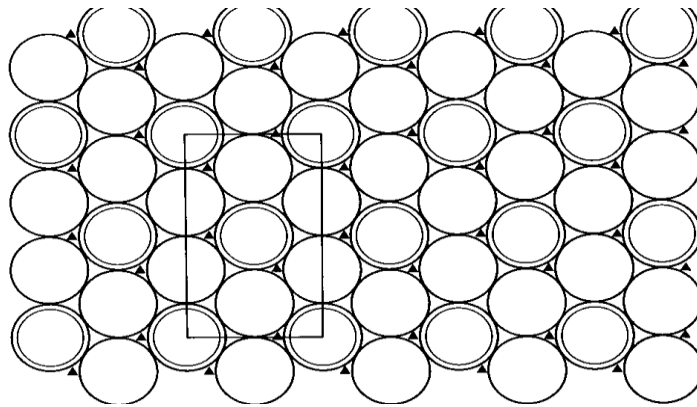


Figure I.2 : Représentations d'un octaèdre (a) et d'une couche octaédrique (b)

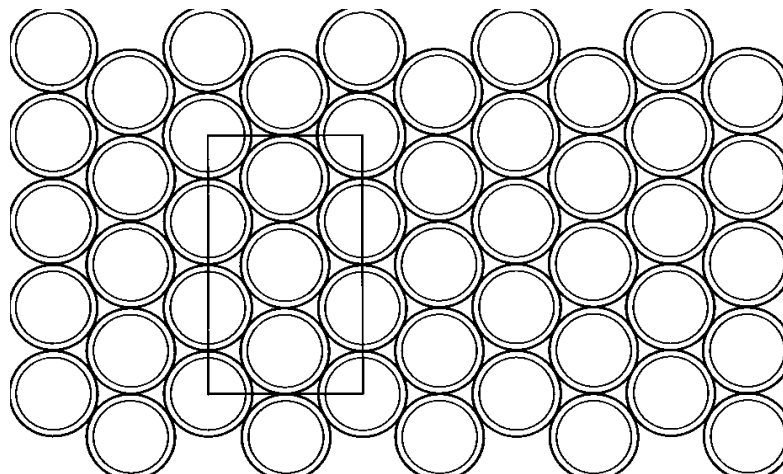
Ces tétraèdres et octaèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène (O^{2-}) et hydroxyles (OH). Ces plans dénommés X, Y et Z, sont représentés à la figure I.3.



Plan anionique X



Plan anionique Y



Plan anionique Z

Figure I.3 : Représentation schématique des plans anioniques X, Y et Z constituant les environnements octaédriques et tétraédriques des minéraux argileux.

I.1.2.1.1. Structure idéale

Le plan X est constitué uniquement d'anions oxygène en contact. Il correspond à une alternance de colonnes pleines et de colonnes à moitié remplies qui définissent le plan des lacunes hexagonales. Le plan Y contient à la fois des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles. Sur chaque ligne, un ion oxygène sur trois est remplacé par un ion OH⁻. Le plan Z est un plan compact de groupements hydroxyles.

L'empilement d'un plan compact (Y ou Z) et d'un plan à cavité hexagonale (X) forme des sites tétraédriques et celui de deux plans compacts (Y ou Z) donne des sites octaédriques. La superposition des plans X et Y se fait de telle sorte que l'ion OH⁻ du plan Y soit à l'aplomb de la cavité hexagonale du plan X. Cette disposition conduit à la formation de cavités tétraédriques (entre les deux plans) où peuvent se loger des cations tels que Al³⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺ ou Cr³⁺. Le plan Z, en se plaçant au-dessous de Y, définit des sites octaédriques susceptibles d'être occupés par des cations tels que Al³⁺, Fe³⁺ ou Mg²⁺. L'unité structurale de cet assemblage, qui contient les 6 OH⁻ de Z, les 2 OH⁻ et les 4 O²⁻ de Y, définit 6 octaèdres. Quand ceux-ci sont occupés par des cations divalents, leur taux d'occupation est de 6/6 et le minéral est dit trioctaédrique. Si les cations contenus dans les sites octaédriques sont trivalents, leur taux d'occupation est 4/6 et le minéral est dit dioctaédrique.

I.1.2.1.2. Structure réelle

La structure réelle correspond à une déformation des cavités hexagonales. Elle est obtenue par rotation, alternativement à gauche et à droite, dans le plan (a, b) des tétraèdres. L'axe vertical de ces tétraèdres n'est plus perpendiculaire à ce plan et la surface de la couche à cavité hexagonale n'est plus parfaitement plane. Cette rotation des tétraèdres transforme la symétrie hexagonale des cavités du plan anionique X en symétrie trigonale.

La classification des minéraux argileux est très délicate dans la mesure où elle peut faire intervenir plusieurs critères différents. Sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue :

- les minéraux phylliteux ;
- les minéraux interstratifiés ;
- les minéraux fibreux ;

I.1.2.2. Classification des minéraux phylliteux

La famille des phyllosilicates est celle à laquelle appartient le plus grand nombre d'espèces. Ce sont des silicates plus ou moins hydratés et structurés en feuillets. Ces feuillets

sont formés par la superposition de trois types de plans anioniques (X, Y et Z) disposés parallèlement. Selon la séquence d'empilement de ces trois plans, cette famille peut se décomposer en trois sous-groupes :

- les minéraux à 3 plans anioniques (X, Y, Z), appelés minéraux 1/1, dont le motif élémentaire a une épaisseur d'environ 7 Å ;
- les minéraux à 4 plans anioniques (X₁, Y₁, Y₂, X₂), appelés minéraux 2/1, dont le motif élémentaire a une épaisseur d'environ 10 Å ;
- les minéraux à 6 plans anioniques (X₁, Y₁, Y₂, X₂, Z₁, Z₂), appelés minéraux 2/1/1, dont le motif élémentaire a une épaisseur voisine de 14 Å.

La substitution de certains cations des sites tétraédriques ou octaédriques par des espèces moins chargées conduit à un déficit de charge (z) qui doit être compensé par des ions extérieurs, positionnés entre les feuillets.

a) Minéraux de type 1/1 ou T-O

Les minéraux de type 1/1 sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique accolée à une couche octaédrique. Le motif élémentaire peut être considéré comme un empilement de cinq plans dont trois anioniques (X, Y et Z) et deux cationiques, selon la séquence suivante :

- un plan X d'anions oxygène, qui forme la base des tétraèdres SiO₄ ;
- un plan de cations silicium ;
- un plan compact Y d'anions oxygène et de groupements hydroxyles (dits hydroxyles internes) ;
- un plan de cations aluminium ;
- un plan compact Z de groupements hydroxyles (dits hydroxyles externes).

Dans la couche tétraédrique (T), chaque tétraèdre SiO₄ est lié à trois tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième ion oxygène assure le lien avec le cation de la couche octaédrique. Cette dernière qui résulte de l'empilement des deux plans anioniques Y et Z définit trois sites octaédriques (A, B ou C) non équivalents disposés suivant une géométrie hexagonale. L'un de ces sites reste vacant pour que la neutralité électrique du feuillet soit assurée. La position des sites vacants est caractéristique du minéral à l'intérieur. Ainsi, une kaolinite bien cristallisée a tous ses sites B vides, tandis que la dickite est caractérisée par une alternance de sites B et C inoccupés.

Les cristallites des minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'anions oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements hydroxyles du feuillet voisin (figure I.4). Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement.

La kaolinite de formule chimique $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$, constitue un exemple représentatif de ce type de minéraux. En l'absence de défauts, sa maille cristalline élémentaire, qui contient deux motifs, appartient au système triclinique et son groupe spatial est C_1 . Ses paramètres cristallographiques (Bish et al., 1989 ; Castelein, 2000) sont : $a = 5,155 \text{ \AA}$ $b = 8,945 \text{ \AA}$ $c = 7,405 \text{ \AA}$; $\alpha = 91,70^\circ$ $\beta = 104,86^\circ$ $\gamma = 89,82^\circ$.

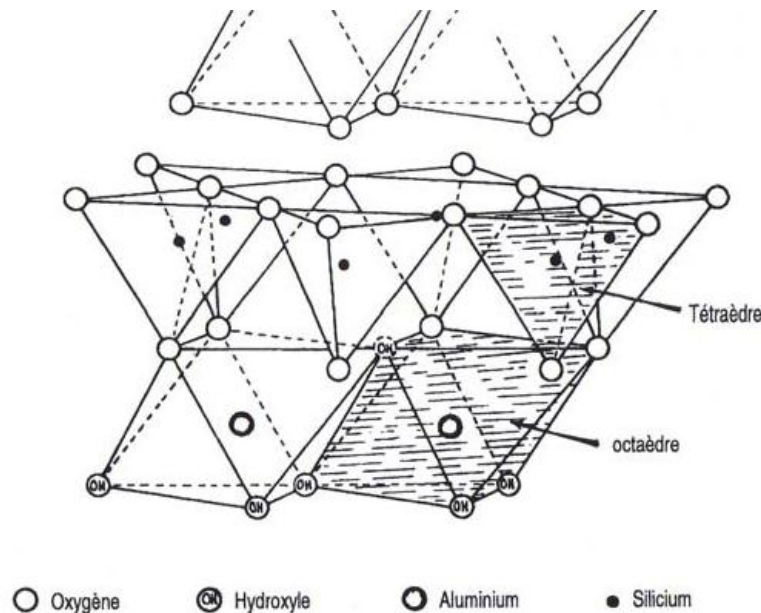


Figure I.4 : Modèle structural de la kaolinite d'après Calvet

b) Minéraux de type 2/1 ou T-O-T

Les minéraux de type 2/1 sont constitués d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques. Chaque couche tétraédrique forme un pavage bidimensionnel constitué d'un arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins. Le quatrième atome d'oxygène de chaque tétraèdre fait le lien avec un cation de la couche octaédrique. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène apicaux et de deux groupements OH^- (figure I.5).

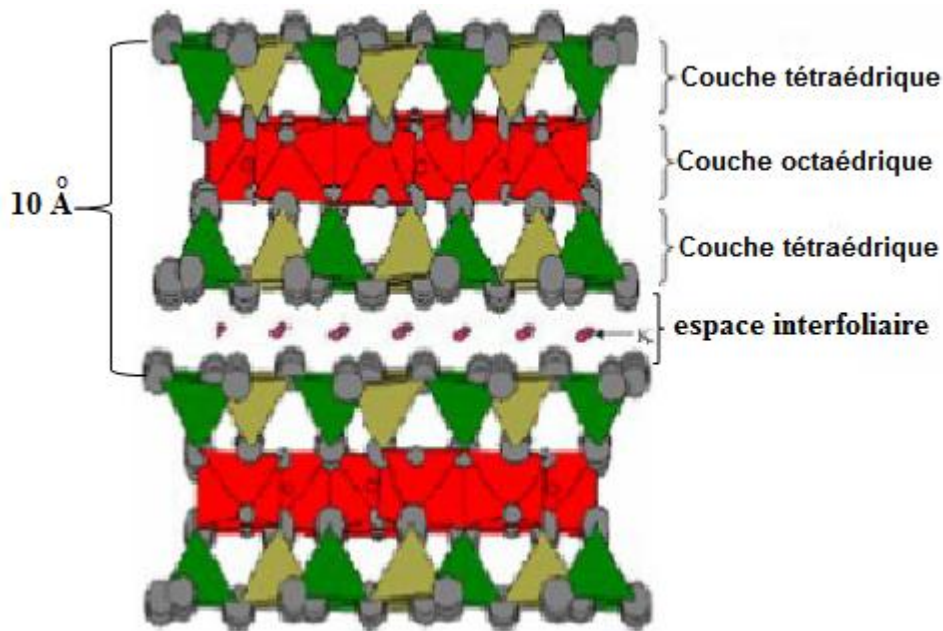


Figure I.5 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral du type 2/1 (Boudchicha, 2010)

Dans les minéraux 2/1, des substitutions cationiques sont souvent observées. Elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} dans les tétraèdres ou à celui de Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+} dans les octaèdres. Il peut éventuellement s'agir de la substitution de Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^{+} dans ces derniers sites. Ces substitutions cationiques créent un déficit de charge compensé par la présence dans l'espace interfoliaire de cations (K^{+} , Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}), éventuellement hydratés (figure I.5). Selon l'importance de cette substitution, il est possible de distinguer différentes familles des phyllosilicates de type 2/1. Ainsi, l'illite diffère de la muscovite idéale par une substitution plus faible dans les sites tétraédriques et par une présence plus importante de Mg et H_2O et par une teneur plus faible en cations K^{+} interfoliaires.

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire. La distance basale est alors minimale et comprise entre 9,1 et 9,4 Å. Lorsque le déficit de charge est alors maximum, les cations compensateurs ne sont pas hydratés et la distance basale varie de 9,6 à 10,1 Å. Un déficit intermédiaire est compensé par des cations interfoliaires hydratés. Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à chacun de ces cations.

Dans ce type de minéraux, on en rencontre d'autres dont le feuillet est composite. A un feuillet de type 2/1 vient se greffer une intercouche octaédrique de cation aluminium ou de

magnésium (Holtzapffel, 1985). La distance basale est de 14,0 Å. C'est typiquement le cas des minéraux de la famille des chlorites (figure I.6).

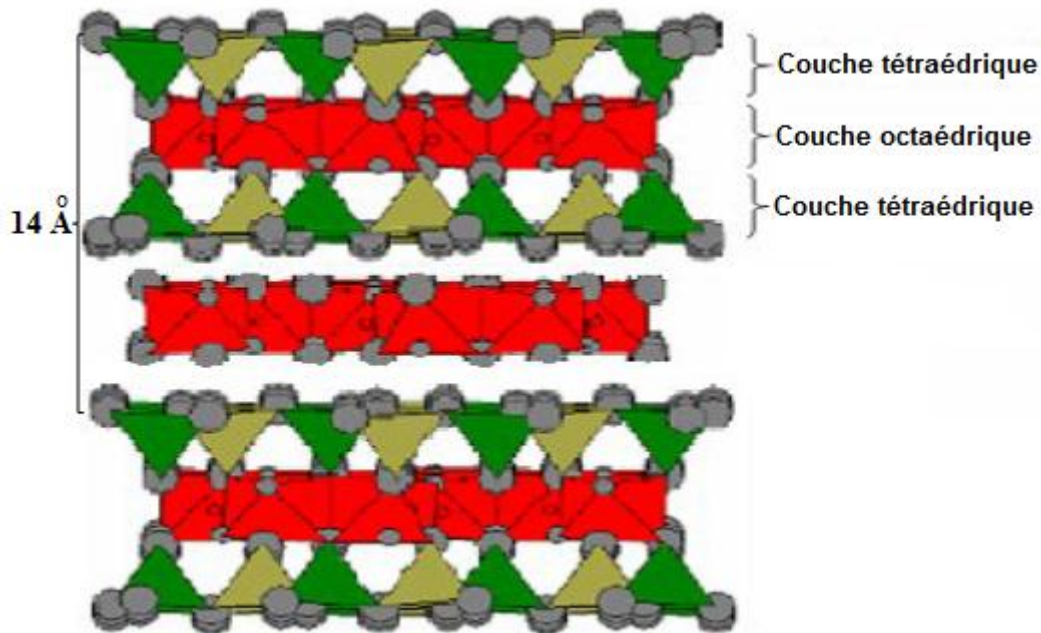


Figure I.6 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral du type 2/1/1 (Boudchicha, 2010)

Les minéraux argileux sont généralement classés en deux sous-groupes : Les minéraux dioctaédriques et les minéraux trioctaédriques. Les minéraux dioctaédriques sont ceux dont les six valences négatives du site octaédrique sont compensées par deux cations trivalents comme Fe^{3+} ou Al^{3+} . Enfin, les minéraux trioctaédriques sont ceux dont les six valences négatives du site octaédrique sont compensées par trois cations divalents comme Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Au sein des feuillets, des substitutions peuvent avoir lieu conduisant ainsi à un déficit de charges. Dans ce cas, la neutralité électrique est assurée par des ions captés dans les espaces interfoliaires. Ainsi, d'après le rapport de la « Clay Minerals Society », trois critères sont à prendre en compte pour la classification des minéraux argileux : l'arrangement des couches (1 : 1 ou 2 : 1), la charge du feuillet et les éléments qui compensent la charge du feuillet. Cela permet de distinguer sept groupes. Le tableau I.1 suivant donne un résumé de la classification des phyllosilicates.

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates (Guggenheim et al, 2006)

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

I.1.2.3. Minéraux phylliteux interstratifiés

A tous ces groupes de minéraux précédemment examinés, s'ajoutent les minéraux interstratifiés. Leur caractéristique essentielle réside dans la nature polyphylétique des empilements qui constituent des grains argileux (Baron et al., 1971). Ainsi distingue-t-on :

- des interstratifications régulières où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB...);
- des minéraux à interstratifications irrégulières où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets ;
- des minéraux à interstratifications avec ségrégation de paquets pouvant eux-mêmes alterner avec des feuillets interstratifiés.

Le tableau I.2 présente les minéraux interstratifiés naturels les plus courants.

Tableau I.2 : Minéraux interstratifiés naturels (Castelein O, 2000)

Type d'interstratification	
Alternance régulière : Système à deux composés	Muscovite-montmorillonite
	Illite-smectite
	Glauconite-smectite
	Chlorite-smectite
	Chlorite-vermiculite
	Mica-vermiculite
	Serpentine-chlorite
	Kaolinite-smectite
Alternance de type ABAA : Système à deux composés	Illite-smectite
	Glauconite-smectite
Alternance aléatoire : Système à deux composés	Illite-smectite
	Glauconite-smectite
	Mica-vermiculite
	Mica-chlorite
	Smectite-chlorite
	Kaolinite-smectite
Système à trois composés	Illite-chlorite-smectite
	Illite-smectite-vermiculite

I.1.2.4. Minéraux fibreux

Les minéraux argileux à faciès fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets constitués de plans continus d'atomes d'oxygène (plans anioniques X) séparés entre eux par deux plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles (plans anioniques Y). L'empilement de ces plans Y forme un long ruban d'octaèdres dont la croissance est limitée à une seule dimension. Ces rubans étant disposés au-dessus et au-dessous du plan continu de type X, les feuillets sont continus dans la direction de l'axe commun et discontinus dans les directions perpendiculaires (a et b). Sur une coupe parallèle au plan (a, b), la structure se présente sous forme de rubans discontinus, séparés entre eux par des canaux parallèles à l'axe commun et occupés par des molécules d'eau. Suivant la longueur du ruban dans la direction b, on distingue deux familles de minéraux fibreux :

- les palygorskites, comprenant des rubans à 5 octaèdres et dont la maille cristalline monoclinique contient deux motifs de composition : $[\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$;
- Les sépiolites, comprenant des rubans à 8 octaèdres et qui diffèrent des palygorskites non seulement par la longueur du ruban mais aussi par le nombre de molécules zéolithique présentes dans les canaux. Leur maille cristalline contient 2 motifs de composition $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$. La figure I.7 présente la structure des argiles fibreuses.

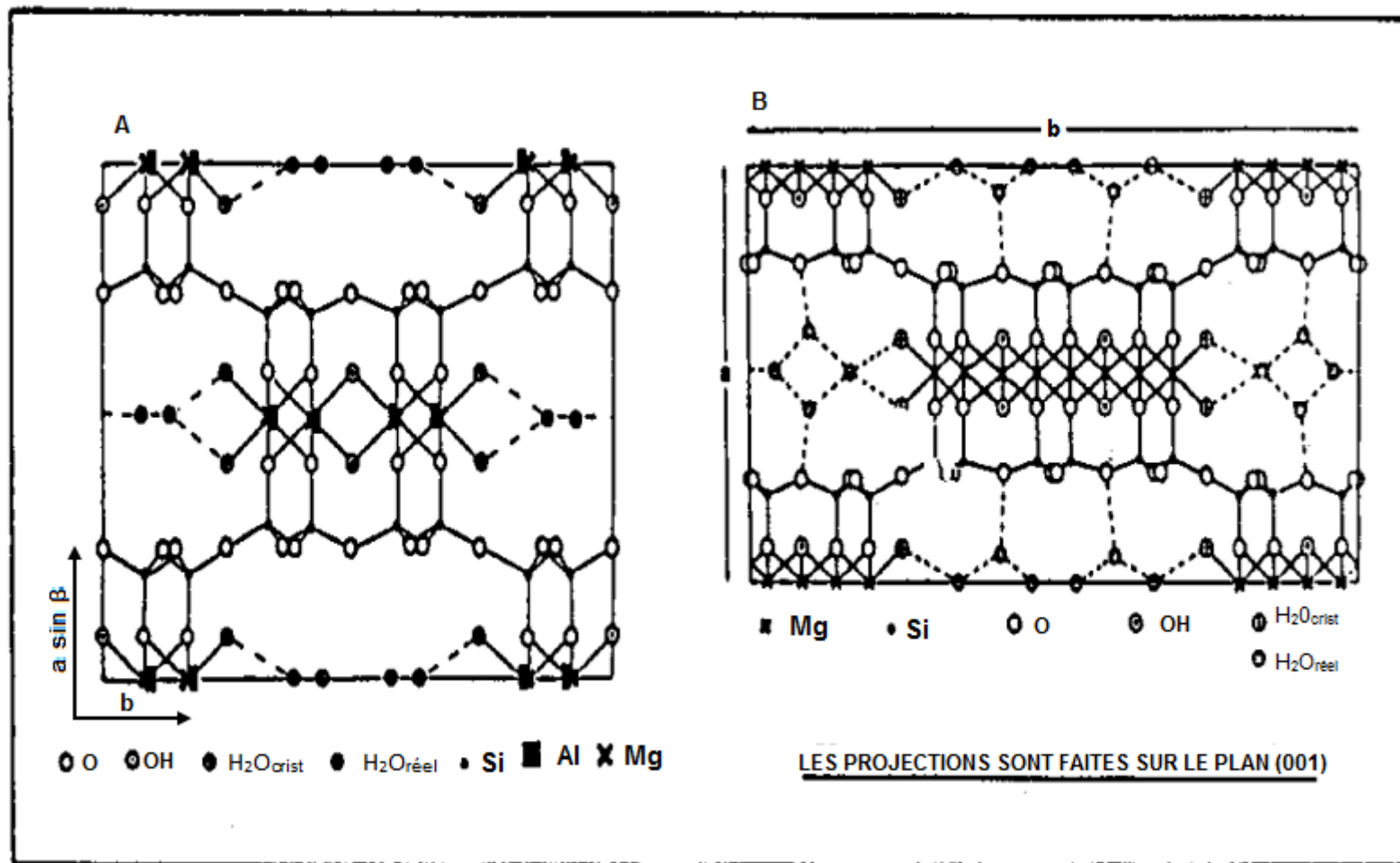


Figure I.7 : Structure des minéraux à pseudo feuillets et à faciès fibreux

A : Palygorskite ; B : Sépiolite

I.1.2.5. Minéraux amorphes

Les minéraux amorphes sont essentiellement constitués par des gels qui sont de trois types à savoir : Les gels silico-alumineux, les gels silico-ferriques et les gels de silice. Comme minéraux amorphes nous pouvons citer par exemple l'imogolite.

I.1.3. Principaux minéraux associés aux argiles

Les argiles kaolinitiques renferment en plus de la kaolinite et des autres phyllosilicates (micas, smectite,...) des minéraux tels que les oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium, la silice, les carbonates, les sulfates. Ces impuretés dont les plus couramment rencontrées sont les composés du fer et la silice ne sont pas sans influence sur les propriétés des argiles.

I.1.3.1. Minéraux ferrifères

Le fer est très répandu dans le milieu naturel et constitue l'une des impuretés les plus fréquemment associées aux matériaux argileux.

Dans les argiles, le fer est répandu essentiellement sous forme d'oxyhydroxyde et/ou d'oxydes. Même si l'oxyhydroxyde le plus fréquemment rencontré est la goethite ($\text{FeOOH } \alpha$), il n'est pas rare d'observer la présence de la lépidocrocite ($\text{FeOOH } \gamma$), d'akaganéite ($\text{FeOOH } \beta$) ou de feroxyhydroxyde ($\text{FeOOH } \delta$). Les principaux oxydes anhydres contenus dans les argiles sont l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$), et des composés de la série maghémite-magnétite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$). La wustite (Fe_{1-x}O) n'est jamais présente à l'état naturel dans les argiles. Lors du frittage des matériaux argileux, les différents composés du fer tendent à se transformer en hématite ou à se combiner partiellement avec les phases silico-alumineuses majoritaires (Traoré, 2003). En outre, les travaux de Johnson et Pask (1982) ont révélé que les composés du fer ont une influence sur les transformations thermiques et la mullitisation.

La présence de l'oxyde de fer est importante au niveau de la couleur des produits céramiques. Avec les terres sans calcaire ou pauvres en CaO, la couleur produite par l'hématite dépend avant tout de la température, et passe du rose au rouge de 800 à 1000 °C. Ensuite elle a tendance à devenir brunâtre à haute température, avec la formation de silicates de fer du type (Fe_2SiO_4).

Les oxydes de fer et les hydroxydes, agissent comme élément fondant (ou flux) au cours de la cuisson, en formant des eutectiques fondant à plus basse température (Kornmann, 2009).

I.1.3.2. Minéraux alumineux

La gibbsite $\gamma\text{Al}(\text{OH})_3$ est la plus répandue dans les argiles alors que la présence du diaspre $\alpha\text{Al-O-OH}$ est exceptionnelle. Aussi on peut trouver le boehmite $\gamma\text{Al-O-OH}$.

I.1.3.3. Silice

Dans les argiles kaolinitiques, la silice se rencontre essentiellement sous forme de quartz. Ces particules, beaucoup plus grosses (20 à 60 μm) que celles des argiles (< 2 μm), contribuent significativement à la résistance mécanique des pièces crues. La forme sous laquelle se trouve la silice après cuisson conditionne les propriétés thermiques des céramiques silicatées. Ainsi, le quartz et la cristobalite n'ont pas la même influence sur la dilatation de la pièce. Le quartz peut aussi être à l'origine d'une détérioration des propriétés mécaniques du produit fini du fait de la brusque variation de dimension ($\Delta L/L \approx -0,35\%$) associée à la transformation réversible quartz $\beta \rightarrow$ quartz α observée vers 573 °C. La transformation cristobalite $\beta \rightarrow$ cristobalite α s'avère moins dommageable pour le produit fini.

I.1.3.4. Feldspaths

Les feldspaths font partie des principaux constituants des roches éruptives (granites, pegmatites). Ce sont des tectosilicates avec remplacement partiel des ions Si^{4+} par Al^{3+} dans les tétraèdres. Ce qui entraîne un déficit de charges qui est compensé par l'insertion dans leur structure des ions K^+ , Na^+ et Ca^{2+} . Ce qui conduit donc à la formation des feldspaths du type potassique de composition chimique $\text{K}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]$, (ex : orthose, microcline et sanidine), sodique de composition chimique $\text{Na}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]$, (ex : albite) et calcique $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ (ex : anorthite). Les feldspaths sont d'un aspect brillant, de texture et de cassure lamelleuses.

I.1.3.5. Carbonates

Il existe plusieurs types de carbonate dont les plus connus sont : la calcite (CaCO_3), la magnésite (MgCO_3), la dolomie $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, la rhodochrosite (MnCO_3). La calcite et la dolomie sont les plus fréquemment rencontrées dans les argiles.

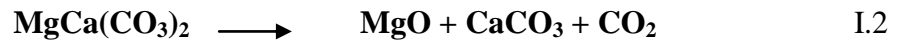
Au cours du traitement thermique d'une pâte céramique, la calcite se décompose entre 900 et 1100 °C selon l'équation :



Au cours de cette décomposition, il y a dégagement du dioxyde de carbone alors que l'oxyde de calcium réagit dans la matrice de la formulation favorisant ainsi la fusion de

certaines constituants, en particulier celle de la silice à 1050 °C, ce qui induit la vitrification du produit céramique.

La dolomie correspond au carbonate double de calcium et de magnésium et d'après la littérature (Samtani et al., 2001), il existe plusieurs mécanismes de décomposition thermique de la dolomie. Elle se fait en deux temps en atmosphère de dioxyde de carbone ; le carbonate de magnésium se décompose d'abord de 500 à 750 °C, puis la décomposition du carbonate de calcium a lieu pour se terminer à 920 °C (Guedras et al., 1957).



La libération de l'anhydride carbonique s'accompagne d'une accentuation marquée de porosité. La recristallisation intervient avec le départ de cet anhydride.

En présence de silice ou de silicates d'alumine des argiles, la décomposition a lieu à des températures inférieures, les deux stades précédents n'étant plus apparents. Dans les pâtes céramiques, l'apport de la dolomie permet par réaction des oxydes CaO et MgO avec les silicates des feldspaths et des argiles, une liaison céramique par la formation de phase vitreuse (Rigaud, 1978). La concentration maximale d'additions porosantes est cependant limitée par la baisse associée des propriétés mécaniques de la brique.

I.2. Utilisation des matières premières argileuses dans l'industrie céramique

L'utilisation des argiles dans l'industrie céramique est multiple et varie d'un domaine d'exploitation à un autre. On distingue :

- les céramiques traditionnelles,
- les céramiques pour l'environnement,
- les biocéramiques,
- les céramiques réfractaires,...

I.2.1. Céramiques traditionnelles

Sur la base des critères prenant principalement en compte la porosité ouverte et/ou la coloration du tesson, on distingue parmi les céramiques traditionnelles, les terres cuites, les faïences, les grès, les vitreux et les porcelaines dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau I.3 (Baïlon et al., 2000 ; Bonnet et al., 2001 ; Blanchart, 2014).

Tableau I.3 : Domaine de composition des céramiques silicatées et types de céramiques et de produits manufacturés (Boch, 2001 ; Blanchart, 2014)

Types de céramiques traditionnelles	Température de cuisson (°C)	Porosité ouverte (%)	Exemples d'utilisation
Terres cuites	950 - 1150	10 - 30	Briques, tuiles, conduits de fumées, tuyaux de drainage, revêtements des sols et des murs et poterie
Faïences	950 - 1200	5 - 20	Equipements sanitaires, vaisselle et carreaux
Grès	1100 - 1300	2 – 5 Valeur normalisée : < 3 %	Carreaux de sols, tuyaux, appareils de chimie et équipements sanitaires
Vitreous	1200 - 1280	< 0,5 %	produits sanitaires et de la vaisselle très robustes (cuvette de lavabo, vaisselle pour les collectivités)
Porcelaines	1100 - 1400	0 – 1 Valeur normalisée : 0,5 %	Vaisselle, appareils de chimie et isolateurs électriques

Les terres cuites sont utilisées en poterie et surtout dans le bâtiment pour la fabrication des briques, tuiles, tuyaux de drainage, les conduites de fumée, les carreaux de dallage etc. Les compositions des terres cuites sont complexes comportant des argiles (kaolino-illitiques) avec des additifs, tels que les dégraissants, les oxydes colorants, les fondants, les agents porogènes, qui permettent d'améliorer le comportement en fabrication ou les caractéristiques finales.

Les faïences comme les terres cuites sont caractérisées par un tesson poreux recouvert d'un email (glaçure) qui permet de masquer la couleur du tesson et surtout de remédier au problème de perméabilité. Elles sont généralement obtenues à partir d'argiles modifiées par des ajouts de quartz, de craie, de feldspath ou de verre pilé et sont utilisées comme carreaux de revêtements des murs.

Les grès sont caractérisés par un tesson fortement vitrifié, opaque, plus coloré et pratiquement imperméable. Ils sont obtenus à partir d'un mélange d'argiles plastiques parfois additionné de sable ou de chamotte. Les grès peuvent faire l'objet d'un émaillage ou de vernissage. Ils sont connus pour leur inaltérabilité, leurs excellentes performances mécaniques

et leur résistance à l'érosion et aux agents chimiques. Les grès sont utilisés dans les produits sanitaires, les carreaux de revêtement de murs ou de sol, les dalles antiacides et les tuyaux d'assainissement.

Les vitreous constituent un groupe intermédiaire entre les grès à pâte blanche et les porcelaines. Ce sont des produits denses obtenus à partir des pâtes voisines de celles destinées à la fabrication des faïences feldspathiques. Utilisés plus particulièrement comme articles pour sanitaires et de vaisselles, les vitreous présentent de bonnes performances mécaniques et leur structure est constituée d'une phase cristalline (quartz, mullite) noyée dans une phase vitreuse bien développée qui lie solidement les minéraux non fondus et assure la consolidation du tesson.

Les porcelaines présentent des tessons blancs et translucides sous faible épaisseur (< 5 mm). Elles ont une porosité ouverte négligeable mais peuvent présenter de la porosité fermée. Les porcelaines sont utilisées dans le domaine de la vaisselle, du médical (implants dentaires), de l'électronique (isolateurs, sélectionneurs, bougies d'allumage, diélectriques haute tension...).

I.2.2. Céramiques pour l'environnement

Il s'agit donc de la production des filtres, des membranes, des adsorbants et des catalyseurs (Fanozzi et al., 2013 ; Ayrat et al., 2014 ; Haussonne et al., 2015).

I.2.3. Biocéramiques

Il s'agit des céramiques utilisées dans le domaine de la médecine notamment les céramiques pour la réalisation d'implants orthopédiques, les revêtements des prothèses ou de substitution des os (Hench, 1998 ; Gremillard et al., 2016).

I.2.4. Céramiques réfractaires

Selon les normes ISO/R836 ou AFNOR NFB40-001, les matériaux réfractaires sont des matières et produits autres que les métaux et alliages dont la résistance pyroscopique est équivalente à 1500 °C au minimum. Ils sont constitués majoritairement d'oxydes, quelquefois de carbures, nitrures dont la température de fusion est très élevée.

On distingue trois familles de céramiques réfractaires :

- Les réfractaires du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ appelés « réfractaires acides », ils sont constitués d'argiles, de matières premières de silice, d'andalousite (Al_2SiO_5), de mullite ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$), d'alumine (Al_2O_3) ;

- Les réfractaires basiques élaborés à partir de matières premières de magnésie (MgO), dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), chromite (FeCr_2O_4). Ces réfractaires ont une température de début de fusion beaucoup plus élevée que celle des réfractaires de la famille SiO_2 - Al_2O_3 ;
- Les réfractaires spéciaux, constitués de matières premières très variées telles que la zircone ZrO_2 , le zircon ZrO_2 - SiO_2 , les carbures, les nitrures, les spinelles, sans oublier les matériaux ultra réfractaires tels que le thorium oxyde pour les utilisations très spécifiques (applications nucléaires).

De nombreux secteurs économiques utilisent des réfractaires (Poirier, 2014) :

- les secteurs traditionnels tels que la métallurgie, la cimenterie. La sidérurgie à elle seule, représente plus de la moitié de l'utilisation totale des réfractaires ;
- les secteurs de la thermique, de la chimie, de la pétrochimie ;
- le secteur de la production de l'énergie ;
- le secteur de l'environnement et plus particulièrement les unités de traitement et de valorisation des déchets ;
- les industries de l'aérospatial, de l'armement, de l'aéronautique.

I.2.5. Composition des pâtes céramiques

Les matières premières argileuses sont les composants essentiels des produits céramiques silicatés, tels que, les produits du sanitaire, les tuiles, les carreaux, les porcelaines, les faïences, les grès à usage domestique et certains réfractaires (tableau I.4).

Tableau I.4 : Part des argiles (% massique) dans les mélanges de matières premières utilisées en technologie céramique (Castelein, 2000)

Produits	Température de cuisson (°C)	Kaolin	Argile réfractaire	Argile kaolinique blanche	Argile kaolino-illitique	Argile à grès et poteries	Chamotte
Réfractaires	1400 - 1600		50-60				10 - 50
Porcelaine	1300 - 1400	30 - 50					
Carreaux	1000 - 1250				40 - 80		
Sanitaire	1200 - 1280				10 - 30	10 - 30	20 - 50
Vitreous	1200 - 1280	15 - 25		20 - 30			
Faïence	900 - 1200	0 - 25			20 - 60		
Poterie	900 - 1100				0 - 25	20 - 60	0 - 50

Le mélange argile-eau donne une pâte plastique, malléable et facile à mettre en œuvre. Cette pâte se contracte fortement pendant le frittage. Pour limiter les effets du retrait sur les produits finaux, des produits non plastiques dits dégraissants sont souvent ajoutés à la pâte. Ils forment alors un squelette inerte et rigide qui améliore la résistance mécanique de la préforme, favorise l'élimination de l'eau pendant l'étape de séchage et limite le retrait de frittage. Parmi les dégraissants communément employés, on peut citer le sable, certains carbonates et des tessons de poteries broyés désignés sous le terme chamottes.

Du fait de la complexité de la composition des matières premières argileuses, l'apparition, au moins transitoire, d'un liquide pendant la cuisson peut être observée. L'ajout de fondants dans le mélange de départ amplifie ce phénomène. Ces composés, qui se comportent aussi comme des dégraissants, contiennent le plus souvent des ions alcalins (Na^+ , K^+ , Li^+).

Dans certaines conditions de température et de composition, les oxydes de fer et quelques composés riches en calcium, tels la craie, peuvent aussi contribuer à la formation d'une phase liquide. Si la quantité de matière fondue est suffisante, le traitement thermique diminue la porosité de la pièce et augmente ses propriétés mécaniques (Traoré, 2003).

La plupart des argiles utilisées dans l'industrie céramique contiennent de la kaolinite. Ce minéral est particulièrement recherché du fait de ses propriétés assez constantes et bien connues, de sa plasticité souvent appréciable, de son faible retrait au séchage, de son absence de gonflement interfoliaire et de son aptitude à donner des tessons peu colorés. Les argiles kaoliniques sont particulièrement bien adaptées à la fabrication de produits céramiques de qualité.

La composition d'une pâte pour céramique silicatée est variable. En général, elle contient :

- de l'argile kaolinitique contenant plus de 50 % de kaolinite ;
- jusqu'à 25 % en masse de quartz ;
- les fondants tels que les feldspaths et les minéraux du groupe illite/mica. Leur teneur peut atteindre 25 % en masse dans le cas d'applications qui nécessitent l'apparition de phase liquide à basse température. Des carbonates alcalino-terreux peuvent aussi être utilisés ;
- des argiles très plastiques comme les smectites et l'halloysite. Leur rôle consiste à améliorer les propriétés rhéologiques des pâtes et la tenue mécanique des pièces crues. Leur teneur peut atteindre 5 % en masse ;
- les adjuvants organiques. Ce sont des agents utilisés pour faciliter la mise en forme ;
- des éléments colorants. Il s'agit le plus souvent du fer et du titane contenus dans les argiles.

Les différentes étapes du procédé de fabrication des céramiques à base de matières premières argileuses dépendent de la méthode de mise en forme utilisée (pressage, calibrage, extrusion ou coulage).

I.3. Frittage des céramiques silicatées

I.3.1. Définition

On définit le frittage comme étant le passage d'un compact pulvérisant à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur. C'est l'étape du traitement thermique qui est responsable de la consolidation du matériau. Plusieurs réactions physico-chimiques et mécanismes de transfert de matière peuvent intervenir. Le frittage proprement dit est précédé d'une étape de préfrittage pendant laquelle les matières organiques sont éliminées et certains minéraux décomposés en oxydes. A plus haute température, la consolidation s'accompagne très souvent d'une densification du matériau.

Du point de vue physico-chimique, on distingue trois types de frittage suivant les réactions qui se produisent à l'intérieur du comprimé : **le frittage en phase solide, la vitrification** et **le frittage en phase liquide** (Bernache, 1993 ; Boch, 2001 ; Bernache et Bonnet, 2005).

I.3.2. Frittage en phase solide

Au cours du frittage en phase solide, tous les constituants restent à l'état solide. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé. On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usages thermomécaniques (outils de coupe,...), électriques ou magnétiques, optiques voire biologiques.

I.3.3. Vitrification

Elle correspond à l'apparition d'une phase vitreuse importante lors du chauffage, la quantité est alors importante pour combler la porosité. Ce procédé est largement utilisé pour densifier les céramiques dites traditionnelles telles que les porcelaines.

I.3.4. Frittage en phase liquide

L'origine de la phase liquide est multiple : la fusion non congruente d'un produit pur, l'addition d'un composé à bas point de fusion qui sert de liant et la présence d'impuretés telles que les oxydes alcalins, alcalino-terreux, de fer etc. Le liquide qui apparaît favorise la réorganisation des grains (lubrification et effet capillaire) et la mobilité des pores (diffusion des gaz plus aisée). Lorsqu'une partie du matériau se dissout dans la phase liquide, comme dans le cas de nombreux produits argileux, les flux de transport de matière dépendent des caractéristiques du liquide. La dissolution intervient préférentiellement dans les zones à forte courbure convexe, c'est-à-dire sur les arêtes vives et les petits grains. Certaines phases nouvelles peuvent apparaître par recristallisation. L'intervention d'un liquide est parfois difficile à mettre en évidence, notamment quand la qualité de cette phase reste faible.

I.3.5. Notion de frittage rapide

La volonté des industriels d'accroître les fréquences de production et de réduire la consommation d'énergie a suscité le développement d'une ingénierie adaptée à la réalisation de cycles de frittage de plus en plus courts. Cette technologie qui tend à se généraliser pour les carreaux céramiques, concerne aussi depuis peu la vaisselle et des projets sont en cours de développement dans le domaine des tuiles, de terre cuite. Le terme de frittage rapide prend tout son sens dans le cas des carreaux, pour lesquels la durée du cycle thermique de froid à

froid peut ne pas excéder 30 à 60 min. Des vitesses de montée en température de 40 à 60 °C/min sont alors couramment utilisées (Sladek, 1996 ; Castelein, 2000).

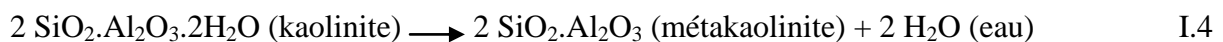
I.3.6. Principales phases résultant du frittage d'une argile kaolinique

I.3.6.1. Mullite

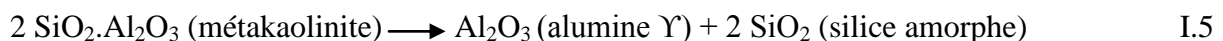
La mullite ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$) peut être obtenue à partir des matières premières peu onéreuses telles que la kaolinite ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$), la sillimanite, la cyanite ou l'anadalousite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), étant donné que la mullite est l'unique composé cristallin stable dans le diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sous pression atmosphérique normale. Les propriétés de la mullite telles que la haute résistance aux chocs thermiques, la refractarité et la morphologie des cristaux ont une influence significative sur les propriétés du produit fini.

La voie de synthèse de la mullite la plus commune est la réaction des oxydes silice et alumine à haute température. La transformation de la kaolinite en mullite est une réaction particulièrement importante puisqu'elle est à l'origine de la consolidation des produits céramiques silicatés lors du frittage par la formation d'un squelette rigide de mullite. Dans ce cas, la recristallisation de la mullite (Torres Sanchez et al., 1999 ; Chen et al., 2000 et Chen et al., 2004) se produit en plusieurs étapes et les transformations de phase sont généralement exprimées sous la forme de réactions chimiques simplifiées. Ce sont des réactions en phase solide, mais la présence d'impuretés dans la composition initiale favorise la formation d'une phase liquide, ce qui modifie la température et la cinétique de formation de chaque phase ainsi que leur quantité.

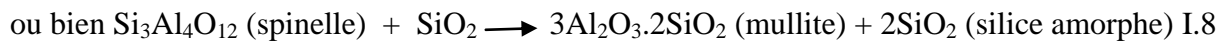
Dans l'intervalle de température 450 – 550 °C, la kaolinite se transforme en métakaolinite par un processus de deshydroxylation. Le départ des groupements hydroxydes s'effectue par condensation, c'est-à-dire par regroupement de 2 OH en H_2O , et par diffusion, notamment dans les plans des feuillets. Ce processus perturbe profondément l'organisation structurale des feuillets octaédriques $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$. La réaction globale est la suivante :



A une température d'environ 980 °C, le début de la recristallisation de la métakaolinite forme soit une structure spinelle (mullite sur-stoechiométrique en Al_2O_3) (Srikrishna et al., 1990) soit une phase alumine Υ , suivant les réactions suivantes :

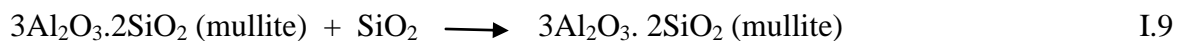


Aux températures supérieures à 1100 °C, le nombre et la taille des cristaux de la mullite évoluent continuellement et progressivement. La structure de la mullite est en relation avec les structures des phases de réaction et notamment de la phase spinelle. Les réactions de transformation sont alors :



A plus haute température (> 1300 °C), SiO₂ contribue au développement de la phase liquide et donc de la phase vitreuse présente après refroidissement. Simultanément, la mullite subit une transformation morphologique. La mullite dite « primaire », sous la forme de petits cristaux aciculaires évolue vers une mullite dite « secondaire » dont les cristaux sont plus grands et de forme plus accentuées. La transformation morphologique est accompagnée d'une évolution stoechiométrique. Seules les aiguilles de la mullite secondaire peuvent grossir et être observables au microscope optique, tandis que la mullite dite « primaire » est constituée d'agrégats de cristaux aciculaires de l'ordre de 100 Å (Lundin, 1964 ; Lee et al., 2008).

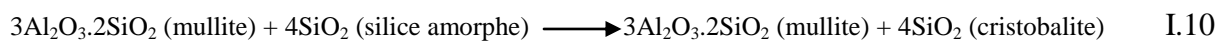
La transformation de la mullite primaire en mullite secondaire se fait par un apport de silice depuis la phase amorphe environnante.



L'avancement de la réaction dépend de la température et du palier de cuisson ainsi que de la pureté initiale de la kaolinite. On observe ainsi que le taux de transformation en mullite augmente lorsque la taille des particules des poudres initiales diminue (Brient, 1987).

I.3.6.2. Cristobalite

Simultanément à la formation de la mullite, l'excès de la silice amorphe se transforme progressivement en cristobalite (Alper, 1971) et le taux de conversion dépend aussi de la présence d'impuretés dans la kaolinite comme les oxydes de fer et les composés alcalins qui se combinent avec la silice et forment ainsi une phase liquide.



I.4. Etat des lieux sur des travaux réalisés sur les matériaux argileux de la Centrafrique

D'après les travaux antérieurs rapportés par Ndépété et al., (2015), l'utilisation des matériaux argileux de la région de Bangui et ses environs date de 1958 par le français Dujardin dans la production artisanale des briques.

En 1960, deux briqueteries (CUBINI et CARREIRA), implantées au poste de Bimbo utilisent les argiles de la localité pour la fabrication des briques dont la qualité de production était jugée intéressante.

Entre 1962 et 1975, l'Etat Centrafricain prendra la relève par l'implantation d'une briqueterie industrielle BRICERAM (Briqueterie et Céramique).

A partir de 1975, Boujut prendra la place de l'Etat dans la production des produits céramiques

Enfin, la société ATIB (Art Technique et Industriel Bianda) pour la production artisanale des briques de 1986 à 2010.

I.4.1. Travaux de BOULLIER (1962)

Ces travaux qui sont essentiellement consacrés aux travaux de reconnaissance de l'argile de Bimbo ont commencé le 21 Mars 1963 par un quadrillage à la maille de 50 m, mis en place par la Direction des Mines et de la Géologie. La zone quadrillée s'étend sur une surface de 120.000 m² environ limitée :

- au Nord, par la route du poste de Bimbo ;
- à l'Est, par la briqueterie CUGUINI ;
- au Sud, par la rivière M'Poko ;
- à l'Ouest, par la route desservant l'ancienne carrière.

Des sondages ont été effectués à la tarière en suivant des layons Nord – Sud. Les résultats obtenus par les sondages sur cinq (5) layons (A, B, Z, Y et X) ont conduit aux conclusions suivantes :

- 1- Toute la zone reconnue est recouverte d'une couche d'argile d'une épaisseur de 1 m, très légèrement sableuse ou graveleuse par endroits.
- 2- En bordure de la rivière M'Poko nous trouvons une bande de sables ou d'argile très sableuse. Cette bande assez étroite au Sud de la briqueterie CUGUINI s'élargit beaucoup vers le Sud-Ouest jusqu'à atteindre une largeur de plus de 100 m (à 3 m de profondeur) sur le layon Y.
- 3- Au Nord de la zone prospectée sous la couche d'argile se trouve un important banc de graviers ou d'argile très graveleuse sensiblement parallèle à la M'Poko et en pente douce vers elle (l'épaisseur de 3 m de ce banc de gravier est située à environ 150 m de la rivière).
- 4- Entre le banc de gravier et la bande sableuse s'étend une forte couche d'argile. C'est la zone qui a été exploitée en surface (1,5 m de profondeur maximum.) et par endroits

par Monsieur CUGUINI. L'argile rouge en surface présente une épaisseur de plus de 6 m par endroits ; elle a environ 140 m de large de la briqueterie (layon B), mais se rétrécit à 100 m sur le layon Y et peut être moins par la suite. De même elle devient moins profonde vers l'Ouest.

- 5- Le niveau de la nappe phréatique s'établit très régulièrement dans la saison (début avril) à 3,5 m de profondeur.

En résumé de ces travaux, l'argile trouvée en profondeur paraît à priori et de l'avis de Monsieur CUGUINI meilleure encore que celle trouvée en surface déjà jugée acceptable par le centre d'étude des tuiles et briqueterie. Monsieur CUGUINI estime qu'un mélange de ces argiles donnerait un produit excellent. Par ailleurs, si, comme il est probable, l'argile de profondeur permet d'obtenir un meilleur produit, il faudra concevoir une exploitation sur une forte épaisseur (4 à 5 m), donc envisager la mécanisation de cette exploitation. Elle permettrait le mélange des produits et une extraction en dessous du niveau hydrostatique.

I.4.2. Travaux de AURIOL (1963)

Ils portent sur des études granulométriques par tamisage réalisées au Laboratoire des Travaux Publics à l'issue des travaux de Boullier réalisés précédemment. Les analyses effectuées sur des échantillons prélevés lors des travaux de sondage avaient pour but de localiser les différentes qualités d'argiles (grasses et maigres), en surface et en profondeur, en vue d'obtenir une première notion des mélanges à réaliser.

En somme, ces analyses granulométriques qui complètent et terminent les études en vue de la création de la briqueterie, ont permis de localiser et limiter avec précision les zones d'argiles grasses et maigres aux différents niveaux du gisement, donnant ainsi une première notion des mélanges à réaliser.

I.4.3. Travaux de CORNACCHIA et GIORGI (1986)

Une corrélation lithostratigraphique des forages (puits) SU1, SU2 et SU3 (figure I.8) a été réalisée dans la zone hébergeant le site de l'ASECNA par Cornacchia et Giorgi. Le toit des carbonates, recouvert par d'épaisses couches de gravier et argile a été atteint à 153 m et à 145 m dans SU2, très proche du forage SU1. Par contre dans le forage SU3, il existe une intercalation de roche siliceuse épaisse de 8 m entre la couverture (altérites) et les roches carbonatées de base dont le toit se situe à 125 m de profondeur.

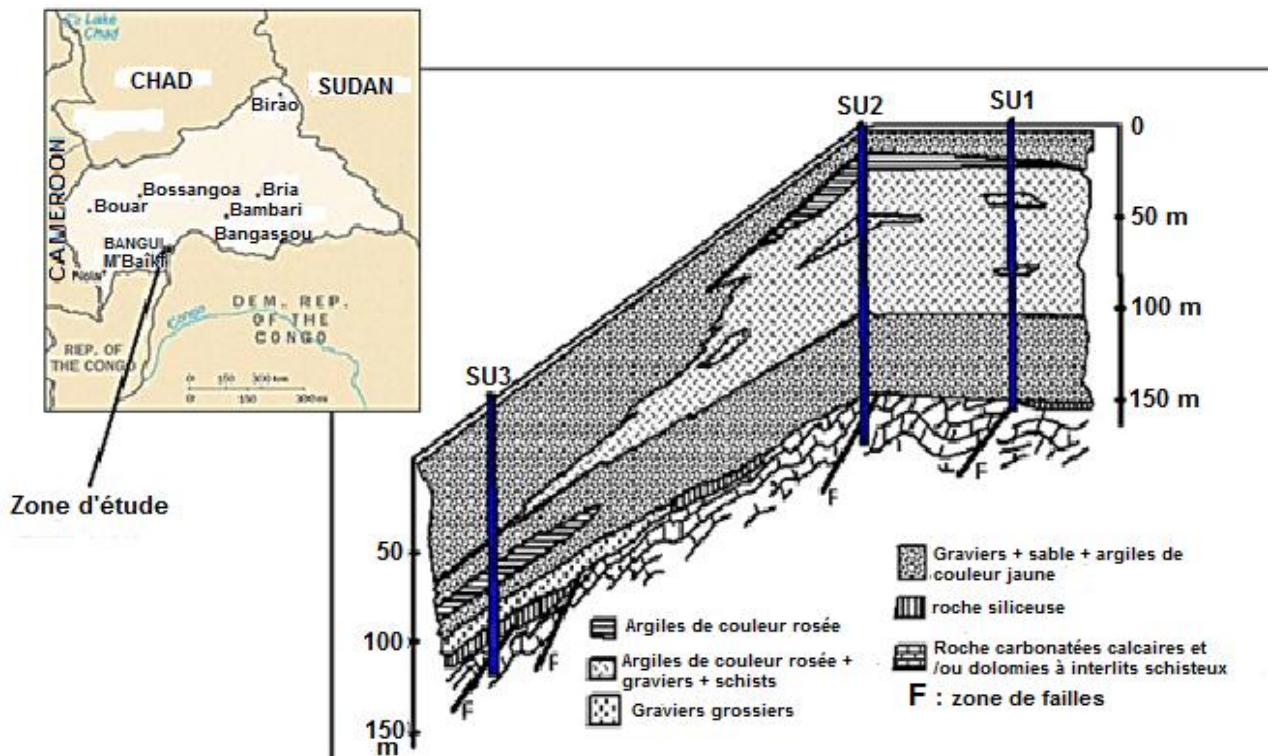


Figure I.8 : Corrélation lithostratigraphique des forages SU1, SU2 et SU3

I.4.4. Travaux de NDEPETE et al., (2015)

Le travaux de Ndépété et al., ont mis en évidence la présence des formations argileuses sur presque toutes les zones de basses altitudes (340 à 360 m) telle que le site de l'ASECNA, situé à coté de l'aéroport Bangui M'Poko.

Des études géotechniques et des essais cartographiques ont porté sur les matériaux argileux de Bangui dont les coordonnées géographiques sont consignées dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Coordonnées géographiques des sites de prélèvements

Sites	Coordonnées géographiques
1 : Cité ASECNA	4°23'N et 18°31'E
2 : Villa Kolongo	4°20'N et 18°32'E
3 : Pont SŌ	4°27'N et 18°30'E
4 : Ouango-Bangui	4°22'N et 18°30'E

Ces travaux ont permis de cartographier la zone d'études et de ressortir quelques caractéristiques géotechniques (physique et mécanique) des matériaux étudiés. Cette étude montre que les résultats des essais sont peu dispersés pour tous les sites et révèle que les matériaux sont des silts argileux (Sites 1 et 3) et des sables argileux (sites 2 et 4), moyennement plastiques ($14 \leq I_p \leq 23$), peu gonflants avec une faible perméabilité.

Conclusion

Il ressort de cette revue bibliographique que les matières argileuses ont une structure complexe et malgré cette complexité, leurs applications dans l'industrie céramique restent très variées. Ces applications sont tributaires des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des matières premières de départ. En outre cette étude a révélé que très peu de travaux ont été consacrés à l'étude et à la valorisation des matières premières argileuses de la République Centrafricaine.

L'objectif de ce travail est donc d'étudier quelques matériaux argileux de la Centrafrique afin de ressortir leurs applications céramiques. A ce titre, plusieurs méthodes d'investigation décrites au chapitre suivant ont été utilisées pour mieux caractériser ces matériaux. Ces techniques sont précédées de la présentation des sites hébergeant les matériaux étudiés.

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

Introduction

Le second chapitre présente l'origine des matériaux faisant l'objet de ces travaux de thèse ainsi que les différents moyens d'investigation utilisés. La caractérisation des matériaux argileux ainsi que celle des produits de cuisson élaborés ont nécessité l'utilisation concurrente des techniques d'investigation.

Ces investigations ont été réalisées dans les différentes structures suivantes :

- le Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée (LCIA) de l'Université de Yaoundé I (Cameroun) ;
- la Mission de Promotion des Matériaux Locaux (MIPROMALO) de Yaoundé (Cameroun) ;
- L'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCer), ex-Laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS) et l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de l'Université de Limoges (France).

II.1. Matériaux

Les matériaux argileux étudiés proviennent de la région de l'Ombella M'Poko, une des seize (16) préfectures située au Sud-Ouest de la République Centrafricaine.

Les travaux de Cornacchia et Giorgi rapportés par Ndépété et al., (2015) ont montré que la région de Bangui et ses environs (Bimbo) sont constitués par des carbonates, des grés, des conglomérats, des schistes, des quartzites, des micachistes et des amphiboles et selon la lithologie, les matériaux argileux de la zone d'étude sont formés sur une couche de carbonates (Doyemet, 2006 ; Ouabégo, 2013) (figure II.1). Toutes ces formations géologiques sont d'origine sédimentaire (Doyemet, 2006).

Du fait que la nature des sols peut varier notablement d'un point à un autre d'un même gisement (Doat et al., 1995) et d'après la littérature et des enquêtes menées auprès des producteurs artisanaux des briques, deux puits distants au moins de 300 m ont été réalisés sur chaque site hébergeant les matériaux étudiés. Un échantillon a été prélevé par puits à environ 2 m de profondeur à cause de l'homogénéité de la partie creusée. Les prélèvements à des profondeurs plus importantes n'ont pas été possibles du fait soit de l'affleurement de la nappe phréatique soit de la présence du gravier ou des latérites.

Ces matériaux au nombre de quatre (4), proviennent de deux sites distants de 10 km environ à savoir le site de Bimbo et le site de l’ASECNA. Les noms ou codes des échantillons ainsi que les coordonnées géographiques des sites de prélèvements sont inscrites dans le tableau II.1 suivi de la carte de localisation (figure II.2).

Tableau II.1 : Couleurs et coordonnées géographiques des matériaux étudiés.

Sites de prélèvements des matériaux	Couleur (Code Munsel, 2000)	Références	Coordonnées géographiques
ASECNA 1 (matériaux argileux)	Jaune Pâle	ASEC-1	04°24' N et 18°31' E
ASECNA 2 (matériaux argileux)		ASEC-2	
BIMBO 1 (matériaux argileux)	Rouge-Jaunâtre	BIM-1	04°19' N et 18°31' E
BIMBO 2 (matériaux argileux)	Jaune Pâle	BIM-2	

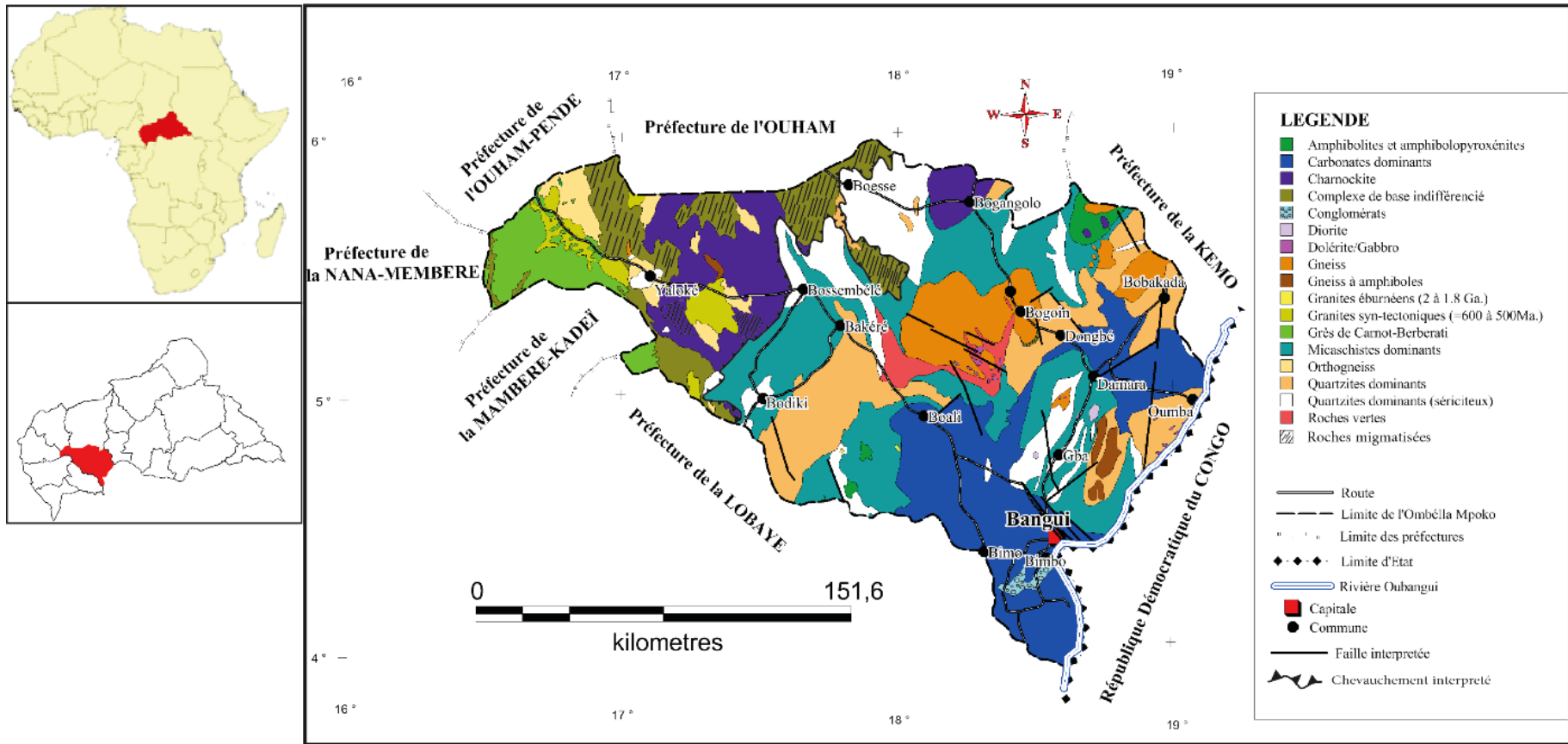


Figure II.1 : Carte géologique de la Préfecture de l'Ombella M'Poko

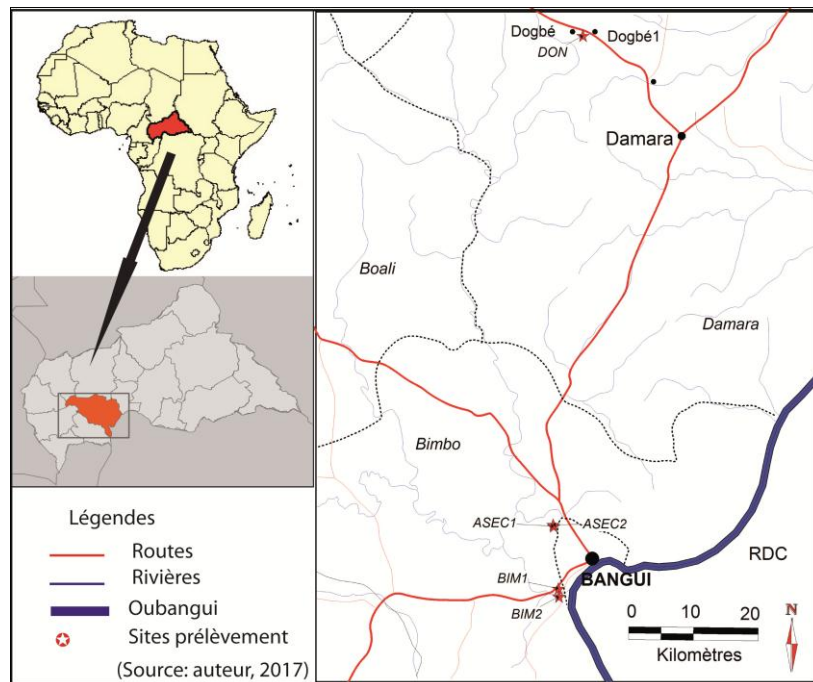


Figure II.2 : Carte de localisation des sites de prélèvements des matériaux étudiés

II. 2. Méthodes expérimentales

II.2.1. Préparation des échantillons : broyage et tamisage

Le broyage et le tamisage sont des étapes préliminaires importantes car ils permettent de disposer d'une poudre d'échantillon homogène qui sera par la suite soumise aux différentes investigations.

En pratique, une quantité d'échantillon concassé et jugée suffisante pour les différents tests prévus, a été pulvérisée par broyage manuel dans un mortier en porcelaine. Elle est par la suite tamisée (tamis ISO 3310 -1 : 2000, toile et monture en acier inoxydable) jusqu'au passage intégral au tamis d'ouverture de maille 100 μm . Les poudres obtenues sont conservées dans des boîtes étanches en plastiques.

II.2.2. Etude des propriétés physiques des matériaux bruts

II.2.2.1. Analyse granulométrique

Il existe diverses techniques de mesure des distributions granulométriques des matériaux argileux. Les principales méthodes sont : le tamisage, la sédimentométrie, le

compteur Coulter, la microscopie associée à l'analyse d'image et le granulomètre laser. C'est la technique par granulométrie laser qui est aujourd'hui la plus couramment utilisée.

Afin de déterminer la répartition granulométrique d'un matériau argileux, une mise en suspension est nécessaire. A ce titre, une quantité adéquate de poudre est placée dans un volume d'eau distillée ne contenant aucun défloculant (dans notre cas). La suspension est ensuite soumise aux ultrasons pendant cinq (5) minutes pour désagglomération avant d'être introduite (quelques gouttes) dans un granulomètre laser du type Mastersizer 2000.

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement incident. En effet, le rayon laser traverse le liquide et les particules sphériques présentes dans la zone de détection, ce qui crée une extinction et une rétrodiffusion caractéristiques de leur taille et de leur nombre. La distribution granulométrique a été déterminée sur la fraction inférieure à 80 μm , obtenue après tamisage humide et séchage à l'air libre puis à l'étuve pendant 24 heures. Les mesures ont été faites à température ambiante, par voie liquide avec un indice de réfraction de la silice de 1,54.

Cette analyse a été réalisée à l'ENSCI de la Faculté des Sciences de l'Université de Limoges (France).

II.2.2.2. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique, correspond à la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle régit des propriétés d'échanges et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des matériaux argileux.

La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van Der Waals) à la surface de la poudre. Ces forces agissent sur des molécules de gaz qui entourent l'échantillon à analyser. A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit BET (Brunauer, Emmett et Teller).

La méthode BET nécessite un prétraitement au préalable des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150 et 400 °C) afin d'évacuer toutes les molécules d'eau ou de CO₂ qui se sont adsorbées sur les poudres.

Cette analyse a été réalisée à l'ENSCI de la Faculté des Sciences de Limoges (France) et l'appareil utilisé est du type Micromeritics Vac Prep061. Il faut signaler que par cette méthode seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbât est prise en compte.

II.2.2.3. Mesure de la masse volumique absolue

La masse volumique absolue des poudres des matériaux argileux étudiés a été mesurée au pycnomètre à hélium qui permet de déterminer de façon précise le volume d'un échantillon de masse connue, étuvée à 105 °C, permettant ainsi d'accéder à sa masse volumique. Cette dernière peut alors se définir comme étant une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume.

L'échantillon à analyser est introduit dans la cellule du pycnomètre à gaz. Puis le gaz est confiné à la pression P_1 dans une cellule de volume V_{cell} connu. Le gaz est ensuite libéré dans un volume de détente ou d'expansion V_{exp} , on obtient alors une nouvelle pression P_2 . Le volume $V_{\text{éch}}$ de la masse connue d'échantillon m est déterminé selon la loi de Mariotte par les équations suivantes :

$$(P_1 - P_a) \cdot V_1 = (P_2 - P_a) \cdot V_2 \text{ avec } V_1 = V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}}, \quad \text{II.1}$$

$$\text{On obtient : } V_{\text{éch}} = V_{\text{cell}} - [(P_2 - P_a) \cdot V_{\text{exp}}] / (P_1 - P_a) \quad \text{II.2}$$

La masse volumique ρ est déduite ainsi :

$$\rho = m / V_{\text{éch}} \quad \text{II.3}$$

P_1 : Pression de gaz dans le volume V_{cell} de la cellule (en Pa) ;

P_2 : Pression de gaz dans le volume $V_{\text{éch}}$ de la cellule et le volume d'expansion (en Pa) ;

P_a : Pression atmosphérique (en Pa) ;

V_{exp} : Volume d'expansion (en cm^3) ;

m : masse de l'échantillon (en g) ;

$V_{\text{éch}}$: Volume d'échantillon de masse m (en cm^3) ;

ρ : masse volumique (en kg/m^3).

II.2.3. Analyse Chimique par Fluorescence des rayons X

Elle est effectuée dans le but de déterminer les pourcentages massiques des différents éléments chimiques d'un échantillon par rapport à la masse du produit à 105 °C. Elle a deux aspects : qualitatif car elle donne la nature des différentes espèces chimiques se trouvant dans le matériau et quantitatif car elle permet la détermination des éléments majeurs en pourcentage massique de leurs oxydes les plus stables.

Le principe de cette analyse consiste à irradier par un rayonnement X l'échantillon à analyser. L'énergie des protons X incidents permet d'extraire des électrons des couches les plus proches du noyau. Ensuite, les électrons des couches supérieures redescendent sur les places vacantes afin que l'atome se désexcite. Ce processus est accompagné par l'émission de photons X dont les énergies sont équivalentes aux différences d'énergies des niveaux considérés et constituent ainsi le rayonnement de fluorescence X détecté. Chaque photon X est donc caractéristique de l'élément dont il est issu (Valette S., 2015).

L'analyse chimique élémentaire a été effectuée sur un spectromètre de marque PANalyticalZetium. La mise en solution des matériaux a été effectuée par fusion de l'échantillon (1 g) dans le lithium métaborate, LiBO_2 (10 g) à partir duquel on obtient une perle (pastille) qui est soumise par la suite à l'analyse. La fusion a été réalisée à l'aide d'un four de marque DISK-WROXI à la température de 1065 °C pendant 26 min. La perte au feu (P.F) est obtenue par pesée entre 105 et 1050 °C. L'analyse a été réalisée au laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface de l'Université de Limoges.

II.2.4. Caractérisation minéralogique

Deux techniques de caractérisation minéralogique ont été utilisées au cours de ces travaux à savoir la diffractométrie des rayons X et la spectroscopie infrarouge

II.2.4.1. Diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X est une technique couramment utilisée pour déterminer les phases minérales argileuses. Elle ne s'applique qu'à des composés cristallisés, c'est-à-dire présentant un arrangement périodique ordonné. Les phases amorphes ou très mal cristallisées telles, le métakaolin issu de la déshydroxylation de la kaolinite et certains hydroxydes de fer présents naturellement dans les kaolins, ne sont pas identifiables par cette méthode.

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargées électriquement et principalement les électrons. Dans les solides cristallins, où les objets diffusants sont disposés de façon périodique, la quantité du rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On parle alors de diffraction.

Les conditions relatives à l'existence d'interférences constructives peuvent être exprimées par la loi de Bragg :

$$2 d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

II.4

Avec λ : longueur d'onde du rayonnement incident utilisé,

θ : angle d'incidence,

d : distance interréticulaire,

n : nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

Cette formule permet de déterminer les équidistances d caractéristiques du réseau cristallin du matériau analysé.

Les examens par la diffraction des rayons X ont été réalisés au laboratoire des Sciences des procédés céramiques et de Traitements de Surface à l'aide d'un diffractomètre de marque BRUKER D8 Advance, équipé d'une anticathode en cuivre ($K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) et le domaine angulaire de balayage est $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

II.2.4.2. Spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge est l'une des techniques utilisée pour l'étude des minéraux argileux. Elle complète les résultats d'analyses chimiques et de diffractométrie des rayons X. C'est une technique basée sur les interactions rayonnement – matière qui permet l'étude de la nature et de l'environnement local des liaisons chimiques.

Le principe repose sur l'irradiation d'un échantillon par un rayonnement infrarouge ; le rayonnement et l'absorption pour certaines longueurs d'onde permet de détecter différents types de liaisons caractéristiques du composé étudié. Par ailleurs, cette technique permet aussi d'évaluer en général l'indice de cristallinité des minéraux argileux et en particulier celui de la kaolinite (Cases et al., 1982).

Les analyses ont été effectuées au laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface dans le domaine $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ sur des poudres, en utilisant un spectrophotomètre de marque Bruker Spectro ALPHA.

II.2.5. Bilan minéralogique quantitatif

La qualité d'un matériau ne saurait être appréciée sans la connaissance de la teneur des différentes phases minérales qui le constituent. Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode basée sur les calculs et bilans à partir des données d'analyses chimiques et minéralogiques qualitatives en utilisant la relation suivante (Yvon et al., 1982 ; Njopwouo, 1984) :

$$T_a = \sum M_i P_i (a) \quad \text{II.5}$$

T_a : Teneur en pourcent de l'élément «a » dans le matériau

M_i : Teneur en pourcent du minéral «i » dans le matériau (valeur à déterminer)

$P_i(a)$: Proportion de l'élément «a» dans le minéral « i » donnée par la relation suivante :

$$P_i(a) = \frac{\text{Masse de P moles de l'élément " a " (ramené en oxyde)}}{\text{Masse molaire du minéral " i " contenant P moles de " a "}} \quad \text{II.6}$$

II.2.6. Etude du comportement thermique des matériaux étudiés

II.2.6.1. Analyses thermiques différentielle et gravimétrique

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques. On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température exploré. Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement. Cette différence atteint son maximum quand la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus au moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint.

L'Analyse Thermique Gravimétrique (ATG) est une technique qui permet de suivre les pertes de masse que subit un matériau lors de son traitement thermique. En effet, le chauffage d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc... Il est ainsi possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermique Gravimétrique.

L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de températures correspondantes aux pertes de masse apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

Pour les matériaux du site de l'ASECNA, les analyses thermiques différentielle et gravimétrique ont été effectuées simultanément entre la température ambiante et 1200 °C à

l'aide d'un appareil Setaram TG-DSC Labsys Evolution, fonctionnant sous air et à la vitesse de 5 °C/min. Le matériau de référence est le creuset en alumine vide et la masse de matériau utilisé est en moyenne de 25 mg.

Pour les matériaux du site de Bimbo (BIM-1 et BIM-2), un montage couplé ATD-ATG de type SETARAM Scientific & Industrial Equipment a été utilisé sous balayage d'air jusqu'à 1000 °C. L'alumine précalcinée à 1500 °C a servi de matériau de référence et la vitesse de chauffe est de 5 °C/min.

II.2.6.2. Comportement dilatométrique : Etude du frittage

L'analyse dilatométrique consiste à mesurer les variations dimensionnelles d'un échantillon avec la température. Dans le cas des céramiques, l'analyse dilatométrique d'un échantillon de poudre compressée rend compte à la fois de la dilatation thermique de la poudre et de la réduction volumique due aux phénomènes de frittage.

D'autres applications de l'analyse dilatométrique concernant les céramiques sont :

- le suivi des transformations à l'état solide en fonction de la température ;
- le suivi des réactions, notamment dans le cas de la déshydratation et déshydroxylation thermiques des matériaux argileux ;
- la détermination des coefficients de dilatation pour la réalisation d'assemblages de plusieurs céramiques ou des céramiques avec les métaux.

Le principe de fonctionnement consiste en l'enregistrement des variations dimensionnelles longitudinales d'échantillon en fonction de la température, mesurées au plus près par un thermocouple. L'échantillon de forme cylindrique est placé entre deux calles d'alumine le tout fixé par un palpeur et l'ensemble est placé dans la chambre d'analyse dilatométrique.

Dans notre cas, l'analyse dilatométrique a été effectuée sur des éprouvettes (pastilles) cylindriques (10 mm de diamètre et 10 mm en moyenne de hauteur) à l'aide d'un dispositif de marque Setaram TMA SetsysEvo fonctionnant sous air et à la vitesse de 5 °C/min et 10 °C/min pour la descente sans palier. Ces pastilles sont obtenues en tassant 2 g de matériau dans un moule métallique cylindrique, matériau soumis par la suite unidirectionnellement à une pression verticale de 30 MPa à l'aide d'une presse hydraulique de marque SPECAC.

II.2.7. Méthodologie de la Recherche Expérimentale (MRE)

II.2.7.1. Intérêt et objectif

Les essais classiques qui consistent à faire varier un paramètre dans un temps en fixant les autres nécessitent un grand nombre d'expériences et ne mettent pas en évidence les interactions entre les différents paramètres du système. Ces essais exigent une durée parfois très longue de campagne expérimentale et donnent une connaissance relative des influences des paramètres. Il est donc nécessaire de faire recours à une approche méthodologique dont l'intérêt a été justifié dans de nombreuses disciplines et dans les industries (Salhi, 1995 ; Goupy, 1996 ; Baçaoui, 2000 ; Karam, 2004 ; Goupy, 2006 ; Goupy et al., 2009 ; Njoya et al., 2010).

La méthodologie de la recherche expérimentale encore appelée méthode des plans d'expériences, permet d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles (Goupy, 2001 ; Goupy, 2005). Elle permet une étude satisfaisante de l'influence des différents paramètres sur un phénomène donné en tenant compte à la fois de leurs effets propres, leurs interactions et leur optimisation. Son utilisation vise à déterminer les paramètres clés qui ont une influence sur un procédé de production, de les optimiser et de prédire par un modèle mathématique le comportement du procédé.

II.2.7.2. Terminologie

Lorsqu'un expérimentateur lance une étude, il s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette **grandeur d'intérêt** s'appelle la **réponse**. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables appelés **facteurs**. Un facteur est défini comme tout ce qui a, ou est supposé avoir une influence sur le phénomène étudié. Il peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable.

Un facteur qualitatif ne peut avoir que des niveaux discontinus (atmosphère du four, nature d'un solvant,...) alors qu'un facteur quantitatif est celui qui peut prendre tous les niveaux possibles dans son domaine de variation (température de cuisson, vitesse de chauffe,...). Un facteur est continu lorsque, entre deux niveaux donnés, il peut prendre une infinité de niveaux et il est au contraire discontinu s'il n'est pas toujours possible d'obtenir des niveaux intermédiaires. Les facteurs contrôlables dépendent directement du choix de l'expérimentateur (température, matériau, pression,...) et les facteurs non contrôlables sont ceux qui varient indépendamment du choix de l'expérimentateur (conditions climatiques, environnement d'utilisation,...). Les facteurs continus sont les plus couramment utilisés. Par

ailleurs, on parle **d'interactions** l'effet pour lequel l'influence apparente d'un facteur sur une valeur de réponse dépend d'un ou plusieurs facteurs.

a) Domaine de variation des facteurs

C'est l'espace dans lequel peuvent varier les facteurs. En effet, lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, on limite, en général ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas (noté -1) et la borne supérieure est le niveau haut (noté +1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre un facteur entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le **domaine de variation du facteur** ou plus simplement le **domaine du facteur** (figure II.3). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée **niveau**.

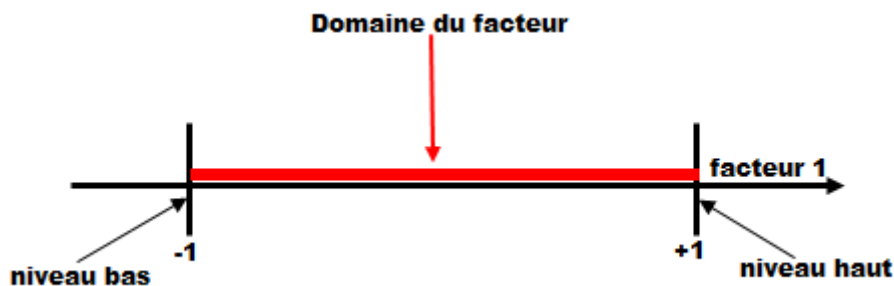


Figure II.3 : Domaine du facteur

b) Variables naturelles et variables codées

Les variables naturelles (température (°C), vitesse (°C/min), etc.) sont définies algébriquement pour quantifier les divers facteurs et ne sont pas exprimées dans le même système d'unités ; ce qui rend difficile la comparaison des effets. Pour cela, elles sont transformées en **variables codées** sans dimension afin d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer entre eux l'effet des facteurs.

Le passage de la variable naturelle (U_{ij}) à la variable codée (X_{ij}) est établi par l'équation suivante :

$$X_{ij} = \frac{U_{ij} - U_j^0}{\Delta U_j} \quad \text{II.7}$$

X_{ij} : valeur de la variable codée j à l'expérience i

U_{ij} : valeur de la variable naturelle j à l'expérience i

U_j^0 : valeur de la variable naturelle j au centre du domaine d'intérêt, elle correspond à

$$X_j = 0$$

ΔU_j : pas de la variation de la variable naturelle j, correspondant à une variation de la variable codée j égale à +1.

De même, la transformation d'une variable codée en variable naturelle correspondante est obtenue par la relation suivante :

$$U_{ij} = U_j^0 + X_{ij} \times \Delta U_j \quad \text{II.8}$$

c) Domaine expérimental

C'est l'ensemble de points des variables naturelles pour lequel une expérience est possible. Il est en général très vaste et peut être réduit, dans la pratique, au domaine expérimental d'intérêt ou région d'intérêt.

II.2.7.3. Matrice d'expériences et plan d'expérimentation

Les expériences nécessaires à la détermination des coefficients du modèle mathématique, sont choisies dans le domaine expérimental et constituent une matrice d'expériences. Elle est constituée donc de toutes les combinaisons possibles des niveaux de chaque facteur. C'est un tableau de N lignes correspondant aux N expériences et de K colonnes correspondant aux K variables (facteurs) codées étudiées. L'élément X_{ij} de la matrice ainsi formée, correspond au niveau que prend la $j^{\text{ème}}$ variable codée à la $i^{\text{ème}}$ expérience.

Un plan d'expérimentation est la traduction d'une matrice d'expériences en variables naturelles.

Il faut noter que le nombre d'expériences à réaliser pour un plan factoriel complet intégrant toutes les interactions est donné par la relation 2^k ; ou k désigne le nombre de facteurs étudiés et 2, indique le nombre de niveaux de ces facteurs (Goupy et al., 2009).

II.2.7.4. Modèle mathématique

Le modèle mathématique le plus utilisé est en général sous la forme polynomiale. Cette dernière se développe en série de Taylor et peut être exprimée de la manière suivante :

$$y = a_0 + \sum_i a_i X_i + \sum_i \sum_j a_{ij} X_i X_j + \sum_i \sum_j \sum_l a_{ijl} X_i X_j X_l + \dots \quad \text{II.9}$$

$$1 \leq i \leq k \quad 1 \leq i < j \leq k \quad 1 \leq i < j < l \leq k$$

$$Y = y + \Delta \quad \text{II.10}$$

y : réponse du modèle théorique ;

Y : réponse expérimentale ;

X_i : variable explicative du paramètre i , prend la valeur -1 ou +1 ;

a_0 : valeur théorique de y au centre du domaine expérimental, ou valeur moyenne des réponses ;

a_i : coefficient mesurant l'effet du facteur i ;

a_{ij} : coefficient mesurant l'effet de l'interaction entre les facteurs i et j ;

k : nombre de facteurs étudiés ;

Δ : erreur expérimentale de la mesure.

Le processus étudié doit être un phénomène reproductible dans le domaine expérimental défini.

II.2.7.4.1. Calcul des coefficients du modèle

La valeur de chacun des coefficients a_i est une évaluation quantitative de l'effet direct du facteur i sur la réponse considérée. Les coefficients a_{ij} , a_{ijl} , ... reflètent l'influence des interactions des différents facteurs X_i , X_j , X_l , ... sur les réponses considérées. Ces coefficients sont calculés par des équations simples de la forme :

$$a_i = \sum_n X_{in} Y_n / N \quad a_{ij} = \sum_n X_{in} X_{jn} Y_n / N \quad \text{II.11}$$

$$1 \leq n \leq N$$

a_i : coefficient quantifiant l'effet du facteur i ;

a_{ij} : coefficient quantifiant l'interaction entre les facteurs i et j ;

X_{in} : valeur de la variable codée X_i (-1 ou +1) pour l'expérience n ;

Y_n : valeur de la réponse expérimentale Y pour l'expérience n ;

N : nombre total d'expériences.

Il n'y a pas de limite théorique au nombre k de facteurs étudiés, seul le nombre d'essais devient très grand lorsque k augmente, ce qui est souvent peu compatible avec les moyens que l'on met généralement en œuvre pour une étude industrielle ou de recherche.

Pour résoudre ce problème, on fait appel aux plans factoriels fractionnaires qui permettent de diminuer le nombre d'expériences sans diminuer le nombre de facteurs étudiés (Goupy, 2006).

Les calculs de ces coefficients ont été effectués à l'aide du logiciel MODDE 5.0 disponible.

II.2.7.4.2. Interprétation des résultats

Les réponses expérimentales obtenues sont exprimées sous la forme polynomiale décrite au paragraphe II.2.7.4.

Pour un plan d'expériences à trois facteurs :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + \Delta \quad \text{II.12}$$

Notons que le coefficient a_0 est la valeur théorique de la réponse au centre du domaine expérimental. Les coefficients a_i représentent la variation moyenne de la réponse quand la variable codée X_i passe de 0 à 1. Autrement dit, la réponse varie de $2a_i$ quand le facteur correspondant passe d'une extrémité à l'autre du domaine expérimental.

Les interactions les plus importantes sont représentées sur la figure II.4 sous forme de diagrammes appelés **diagrammes d'interactions**. Chaque valeur du diagramme correspond à la moyenne calculée sur toutes les expériences réalisées avec X_i et X_j fixes. Par exemple, la valeur (b) est la moyenne calculée sur toutes les expériences correspondant à $X_i = (+1)$ et $X_j = (+1)$ ou plus simplement on remplace, dans l'équation du modèle, X_i et X_j par +1 ; les autres facteurs sont égaux à zéro.

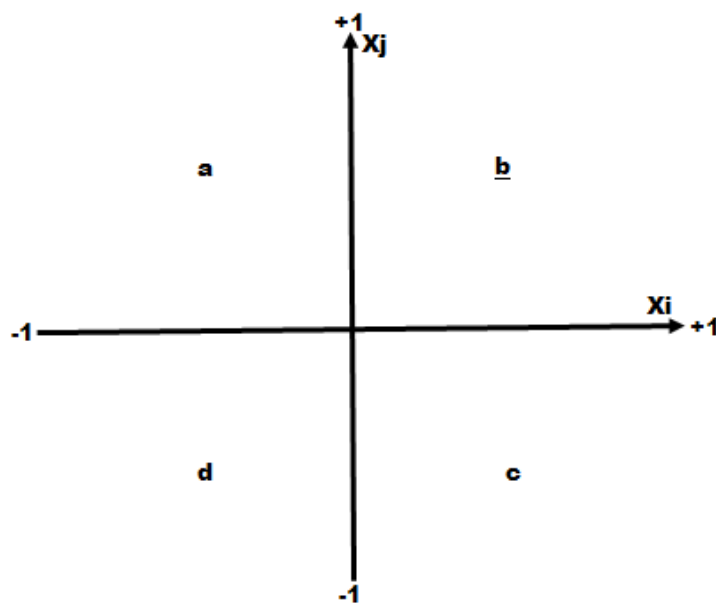


Figure II.4 : Diagramme d'interaction entre les facteurs i et j

Dans l'étude de l'optimisation des paramètres, les interactions sont représentées en utilisant les diagrammes des surfaces de réponses. Ces surfaces de réponses peuvent être représentées sous forme de graphique. Les courbes d'isoreponses sont obtenues en coupant les surfaces de réponses par les plans $Y = \text{constante}$ et en projetant sur les plans (X_i, X_j) . On peut obtenir autant de digrammes qu'il y a de couples possibles (X_i, X_j) , les autres variables X_l sont fixées à des valeurs constantes C_l .

II.2.7.4.3 Erreur expérimentale

La répétition d'une expérience dans les mêmes conditions conduit rarement à des valeurs identiques de la réponse. Cette différence est due à des perturbations que l'on ne peut pas maîtriser. L'erreur expérimentale est la variation produite sur une réponse expérimentale par des facteurs perturbants, connus ou non. Elle est inévitable et incontrôlable. Elle n'est pas mesurable et ne pourra qu'être estimée.

II.2.8. Mesure des propriétés physiques et mécaniques des céramiques

II.2.8.1. Fabrication et cuisson des éprouvettes

Les propriétés technologiques des produits de cuisson ont été réalisées sur deux types d'éprouvettes : le premier type est constitué de pastilles cylindriques (10 mm de diamètre et 10 mm en moyenne de hauteur) pour la mesure des propriétés physiques (porosité ouverte, masse volumique apparente et absorption d'eau). Le second, celui des éprouvettes parallélépipédiques, est destiné pour la mesure du retrait de cuisson et de la résistance à la flexion trois points. Ces éprouvettes sont confectionnées en utilisant 60 g de matériau aspergés d'eau distillée (5 à 7 ml) et tassés dans un moule parallélépipédique. L'ensemble est soumis à la pression de 15 MPa. Les éprouvettes ont été préalablement séchées pendant 24 heures à l'étuve avant d'être thermiquement traité à 900, 1000 et 1100 °C dans des fours programmables de marques CERADEL et NABERTHERM respectivement pour les pastilles et les éprouvettes parallélépipédiques. Les vitesses de chauffe et de refroidissement pour le premier four (CERADEL) sont respectivement de 5 et 10 °C/min. Pour le deuxième four (NABERTHERM), la cuisson a été réalisée avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min avec un temps de maintien au palier de deux heures suivi d'un refroidissement naturel. Cinq (5) essais en moyenne ont été effectués à chaque température et la valeur moyenne a été prise en compte.

II.2.8.2. Mesure des propriétés physiques

En céramique, la couleur d'un matériau peut permettre de présumer de la nature minéralogique du matériau (Njiomou, 2007). C'est aussi un paramètre de classification de la matière première par rapport à l'usage (Njoya, 2004).

La lecture de la couleur est faite sur les matériaux bruts et aussi sur leurs produits de cuisson par comparaison des couleurs avec celles données par le code Munsell (Munsell color charts, 2000).

La détermination des autres propriétés physiques des céramiques (absorption d'eau (A_b), porosité (π), masse volumique apparente (ρ_a) et le retrait linéaire de cuisson (R_c)), permet d'apprécier les performances des produits céramiques obtenus. Ces propriétés physiques ont été mesurées en nous appuyant sur la norme NF EN ISO 10545-3, 1997-12.

En pratique, les pastilles cylindriques sont séchées dans une étuve à 110 °C jusqu'à la masse constante. Elles sont aussitôt pesées après refroidissement au dessiccateur ; on note M_1 cette masse sèche. Ces pastilles sont par la suite placées en position verticale, sans contact entre elles, dans la chambre à vide (dessiccateur muni d'une pompe) ; on établit un vide qui est maintenu à la pression de 30 mbar. Puis, tout en maintenant ce vide, on laisse couler l'eau sur les échantillons goutte à goutte pour les recouvrir sur une hauteur de 2 à 3 cm. Au bout de 30 mn d'immersion, on effectue la pesée hydrostatique en plaçant chacune des pastilles dans un anneau métallique suspendu à un bras de la balance. Cette opération permet de déterminer la masse M_2 de chaque pastille immergée. Enfin, à l'aide de la peau de chamois mouillée et essorée à la main, on éponge légèrement chacune des pastilles extraite du liquide, avant d'effectuer une dernière pesée qui permet de déterminer la masse M_3 de l'échantillon encore imprégné du liquide d'imbibition.

L'absorption d'eau est la masse d'eau qu'une pastille peut absorber à saturation. Pour chaque pastille, le coefficient d'absorption d'eau A_b (%), exprimé en pourcentage de la masse sèche, est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$A_b (\%) = \frac{M_3 - M_1}{M_1} \times 100 \quad \text{II.13}$$

La porosité ouverte π (%) est le rapport du volume des pores ouverts au volume apparent du corps. Elle est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\pi (\%) = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \times 100 \quad \text{II.14}$$

La masse volumique apparente ρ_a (g/cm³) d'un corps poreux est le rapport de la masse de la pastille sèche sur son volume apparent. Elle est déterminée par la relation suivante :

$$\rho_a \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{M_1}{M_1 - M_2} \times \rho_e \quad \text{II.15}$$

où ρ_e est la masse volumique de l'eau à la température ambiante ($\approx 1 \text{ g/cm}^3$)

Le retrait de cuisson (R_c) a été effectué sur des éprouvettes parallélépipédiques portées à la cuisson entre 900 et 1100 °C. La dimension (longueur) des éprouvettes confectionnées est mesurée (L_1) après séchage à l'étuve réglée à 105 °C pendant 24 heures.

Ces éprouvettes séchées, sont par la suite portées à la cuisson entre 900 et 1100 °C. On mesure à nouveau leur dimension (L_2) après refroidissement au dessiccateur.

Le retrait de cuisson R_c (%) qui représente la diminution de la longueur de l'éprouvette après traitement thermique, est donné par la relation suivante :

$$R_c \text{ (\%)} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \quad \text{II.16}$$

II.2.8.3. Propriétés mécaniques : Résistance mécanique à la flexion 3 points

L'essai de flexion trois points permet de déterminer la résistance mécanique à la flexion correspondant à la charge limite avant la rupture en flexion d'un matériau (Aliprandi, 1979).

Les produits de cuisson obtenus après traitement thermique dans le domaine de température exploré ont été soumis à des tests de rupture par la méthode de trois points. L'éprouvette parallélépipédique est placée sur deux appuis fixés sur le plateau de la presse électro-hydraulique (M&O, type 11.50 N° 21). Ces appuis sont cylindriques, parallèles, horizontaux et le plateau est fixé sur un piston mobile selon un plan vertical. Au-dessus de cette éprouvette, un troisième cylindre, par rapport auquel les deux autres sont symétriques, est monté sur une traverse reliée à un anneau dynamométrique. Au cours de l'essai, on applique verticalement la charge par montée du piston à une vitesse d'environ 3 mm/mn sur l'éprouvette jusqu'à rupture.

Cette mesure a été effectuée en nous appuyant sur la norme NF EN ISO 10545-4, 2014-10.

La résistance mécanique à la flexion σ_F , exprimée en mégapascals (MPa) est calculée en se servant de l'équation suivante :

$$\sigma_F = \frac{3Fl}{2be^2} \quad \text{II.17}$$

où F : désigne la force maximale de rupture exprimée en Newtons;

l : la distance entre les deux appuis exprimée en millimètres ;

b : la largeur de l'éprouvette, en millimètres et enfin

e : la hauteur ou l'épaisseur de l'éprouvette en millimètres.

Les mesures des propriétés physiques (absorption d'eau, retrait linéaire, masse volumique apparente, porosité ouverte) et la résistance mécanique à la flexion trois points ont été respectivement effectuées à l'ENSCI de Limoges et au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Minéraux de l'Université de Yaoundé I.

II.2.9. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Spectrométrie à Dispersion d'Energie (EDS)

La microscopie électronique à balayage, MEB ou SEM (Scanning Electronic, Microscopy) produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres et une très grande profondeur de champ.

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image point par point de la surface.

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisées à l'aide d'un appareil de marque FEI-QUANTA FEG ESEM 450 opérant sous une tension de travail de 15 kV. Ces observations ont été faites sur des produits de cuisson préalablement imprégnés de résine et métallisés avec du platine pendant 15 s afin de rendre la surface observée conductrice d'électrons.

En combinaison au MEB, on utilise généralement un Spectromètre à Dispersion d'Energie (EDS), dans le but d'avoir une analyse chimique qualitative locale. Le mode de fonctionnement en balayage fournit rapidement des renseignements qualitatifs sur la répartition des éléments à la surface d'un matériau.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter les sites de prélèvements des matières premières étudiées ainsi que les différentes techniques d'investigations mises en œuvre pour la détermination de leurs compositions chimiques et minéralogiques, la détermination des propriétés physiques, mécaniques et microscopiques des produits de cuisson. L'ensemble des données expérimentales obtenues et les interprétations y afférentes font l'objet du chapitre suivant qui présente les caractéristiques des matières premières utilisées, les propriétés

technologiques des produits céramiques ainsi que celles des formulations à base de ces matériaux argileux dans le cadre d'un plan d'expérimentation.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Caractéristiques des matières premières argileuses utilisées

Introduction

Suite à la présentation des matériaux étudiés, aux différentes techniques d'investigations présentées et dans un souci d'utilisation industrielle de ces matériaux, il nous a paru important de nous intéresser à leurs caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques. Le présent sous-chapitre va porter sur les caractéristiques granulométriques des matériaux argileux étudiés, la densité, la masse volumique absolue, les compositions chimiques et minéralogiques.

III.1.1. Propriétés physiques des matériaux bruts

III.1.1.1. Caractéristiques granulométriques

A partir des courbes de distribution granulométrique (figures III.1 et III.2), on peut évaluer le diamètre maximum qui correspond aux volumes cumulés de 10 % (d_{10}), 50 % (d_{50}) et 90 % (d_{90}) du volume total des particules. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau III.1 ci-après :

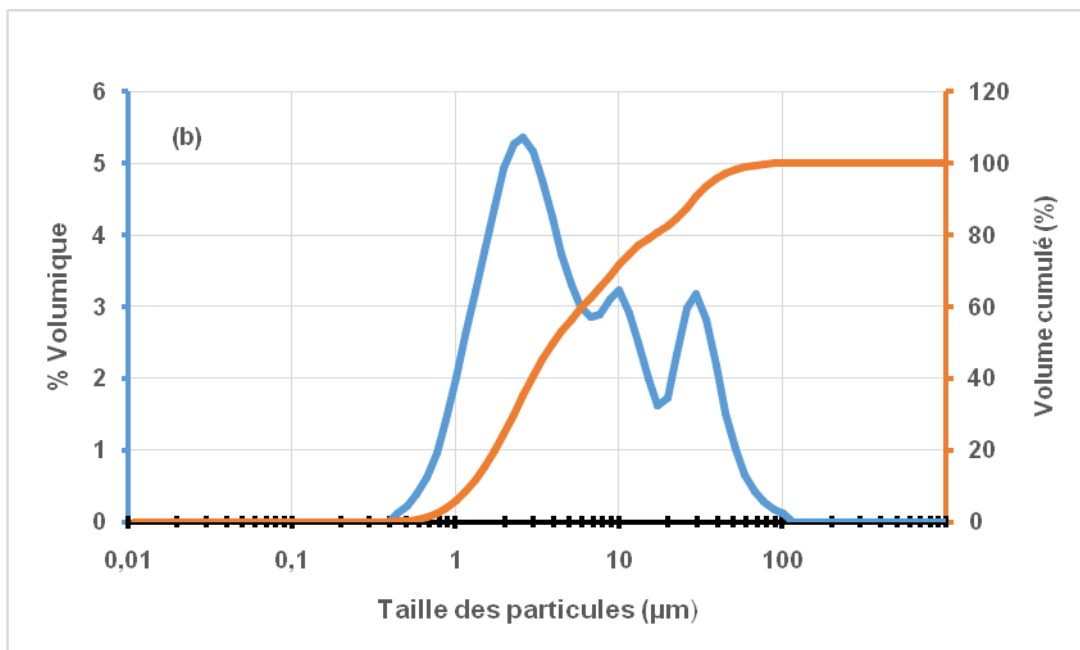
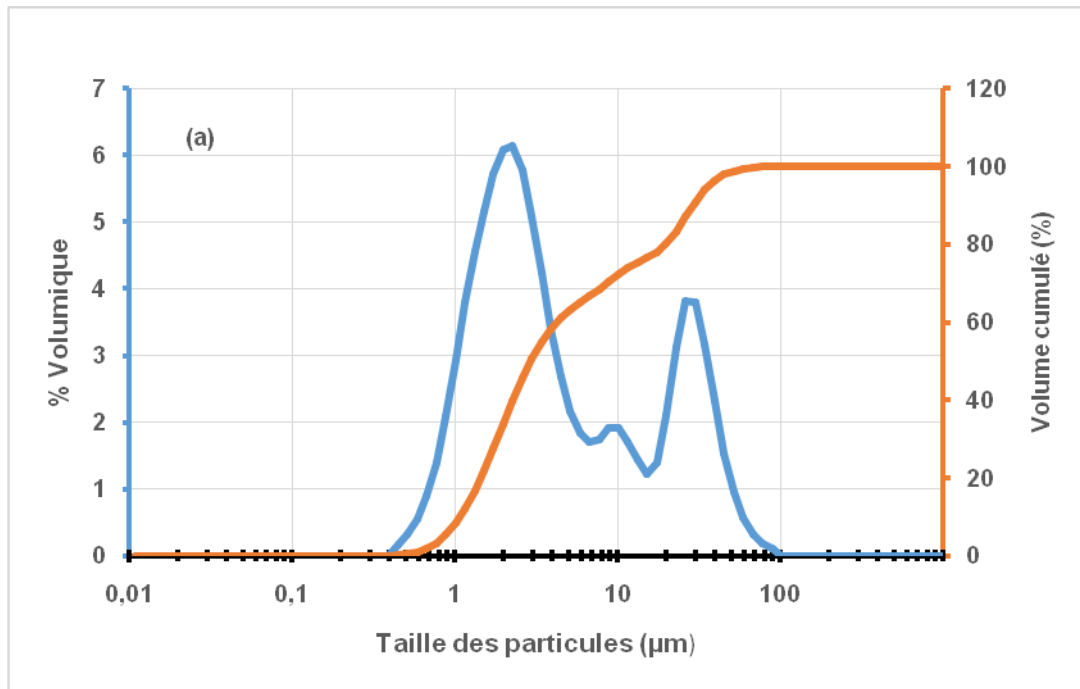


Figure III.1 : Distribution granulométrique des matériaux argileux bruts du site de l'ASECNA : (a) ASEC-1et (b) ASEC-2

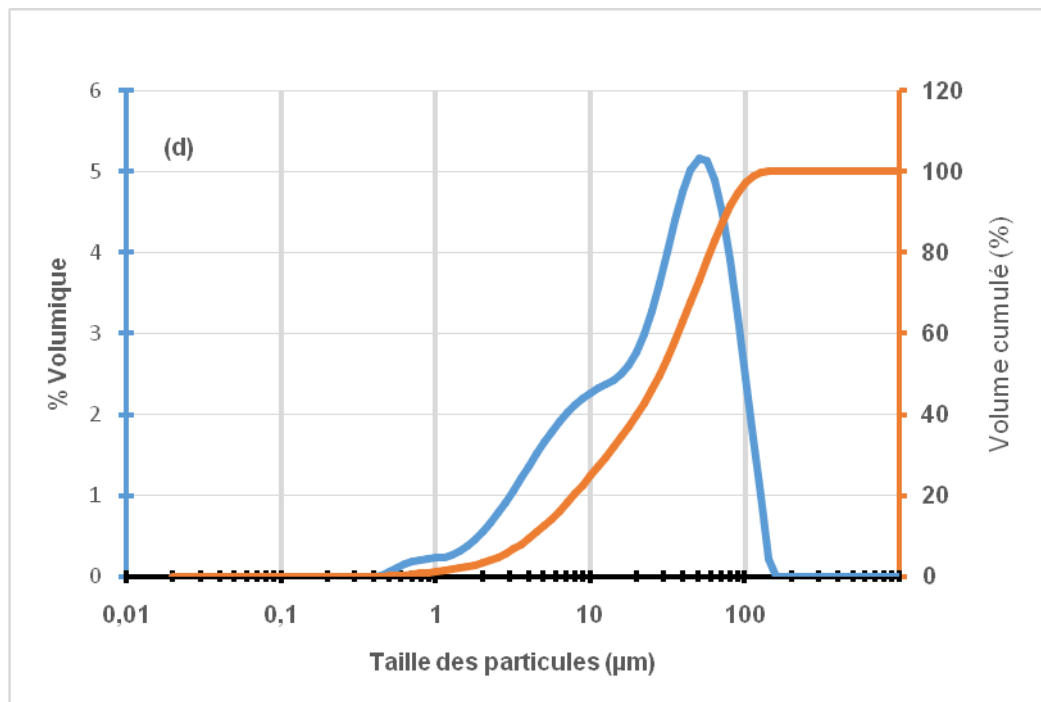
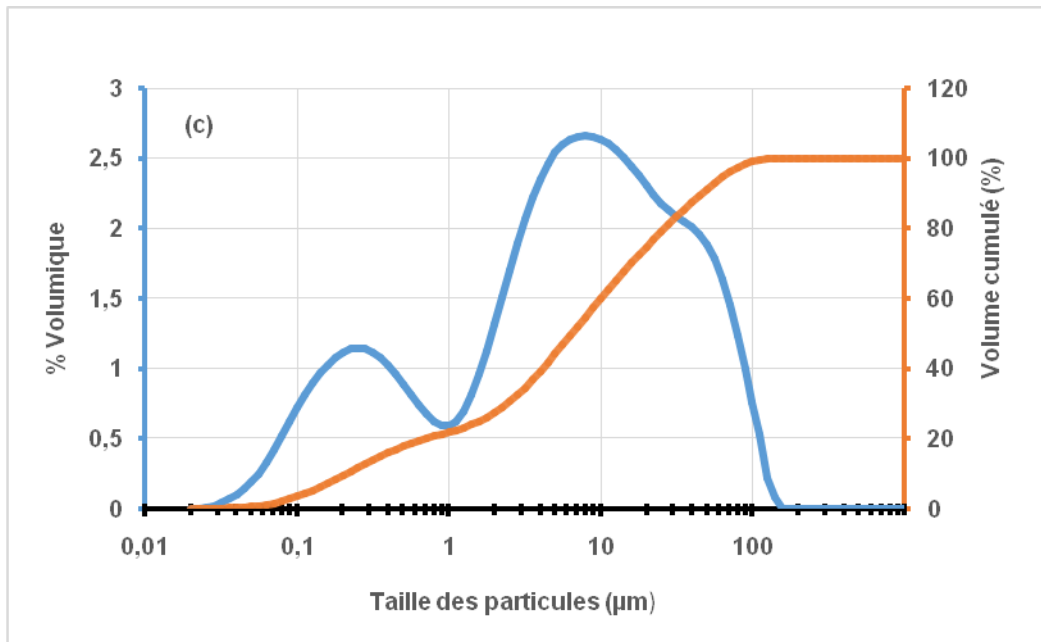


Figure III.2 : Distribution granulométrique des matériaux argileux bruts du site de Bimbo : (c) BIM-1 et (d) BIM-2

Tableau III.1 : Paramètres granulométriques

Echantillon	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
ASEC-1	1,06	2,92	28,99
ASEC-2	1,23	3,97	28,84
BIM-1	0,24	7,29	51,90
BIM-2	3,44	16,29	58,58

Il ressort des courbes que :

- Les deux matériaux argileux du site de l’ASECNA présentent une distribution granulaire presque analogue mais qui diffère par leur contribution en volume par rapport au volume analysé (figure III.1). Ces matériaux ont une distribution trimodale. On distingue ainsi trois populations : une dominante dont les particules présentent un diamètre centré à 2,20 µm, suivie d’une deuxième dont les particules ont un diamètre centré à 29,9 µm et enfin, la troisième dont les particules présentent un diamètre centré à 10 µm. La contribution pour cette troisième population est plus importante pour ASEC-2 que pour ASEC-1.
- Pour ce qui est des matériaux du site de Bimbo, on remarque que la répartition granulométrique du matériau argileux BIM-1 est plus étendue que celle de BIM-2 qui est plus étroite (figure III.2). Le matériau argileux BIM-1 présente une distribution trimodale. On distingue trois populations : une dominante dont les particules possèdent un diamètre centré à 8,5 µm, une deuxième un peu discrète dont les particules présentent un diamètre centré à 45 µm et une troisième constituée des particules ayant un diamètre de 0,3 µm environ. Le matériau argileux BIM-2 présente une distribution bimodale. On distingue ainsi deux populations majoritaires qui sont centrées respectivement à 56 µm et 12 µm. La fraction des particules inférieures à 2 µm (la fine) est très faible pour ce matériau.
- Les résultats de la granulométrie ont montré également que les diamètres médians (d₅₀) des matériaux argileux ASEC-1, ASEC-2, BIM-1 et BIM-2 sont respectivement de 2,92 ; 3,97 ; 7, 29 et 16,29 µm.

Les matériaux argileux du site de Bimbo et surtout ceux de BIM-2 présentent une valeur de d_{50} très élevée, ce qui laisse penser à la présence des gros grains de particules tels que le quartz et/ou à une forte agglomération des particules qui serait la conséquence d'une mauvaise dispersion. L'utilisation d'un dispersant autre que l'eau (par exemple l'hexamétaphosphate de sodium) pourrait permettre une meilleure dispersion de la suspension.

III.1.1.2. Masse volumique absolue et surface spécifique

Dans le tableau III.2 sont présentés les résultats des masses volumiques mesurées par pycnomètre à mercure et des surfaces spécifiques par la méthode BET des matériaux argileux étudiés.

Tableau III.2 : Masse volumique et surface spécifique des matériaux argileux étudiés

Echantillon	Masse volumique (g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g)
ASEC-1	2,63	14,90
ASEC-2	2,62	19,00
BIM-1	2,67	40,00
BIM-2	2,68	13,20

Il ressort de ce tableau que la valeur de la masse volumique est presque la même (en moyenne 2,6 g/cm³) alors qu'on note une différence significative au niveau de la surface spécifique des matériaux argileux étudiés. Les valeurs de la masse volumique peuvent être comparées à celles de la littérature (Jastrzebski, 1977 ; Callister, 1994) qui donne pour la kaolinite (2,4 à 2,6 g/cm³) ou du quartz (2,5 à 2,7 g/cm³).

D'après la littérature (Jouenne, 1990 ; Kornmann, 2009 ; Pialy, 2009 ; Diatta, 2016), les matériaux étudiés contiendraient de la kaolinite (10 à 20 m²/g de surface spécifique) qui serait associée à l'illite (cas de BIM-1).

Plus le matériau argileux contient des particules fines, plus sa surface spécifique est grande. Par ailleurs, la forte valeur de la surface spécifique pour le matériau BIM-1 par rapport aux autres échantillons (tableau III.2) pourrait-être liée à une teneur élevée en fer dans ce matériau (Sei, 1998).

III.1.2. Composition Chimique

Le tableau III.3 présente les résultats d'analyse chimique des éléments majeurs des matériaux argileux étudiés.

Tableau III.3 : Composition chimique des matériaux argileux étudiés exprimés en % massique d'oxyde par rapport au matériau séché à 105 °C (l.d = limite de détection)

Eléments	Echantillons			
	ASEC-1	ASEC-2	BIM-1	BIM-2
SiO ₂	79,97	75,94	50,20	72,47
Al ₂ O ₃	10,71	12,20	25,42	12,51
Fe ₂ O ₃	01,78	02,07	09,33	05,62
MnO	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
MgO	0,21	0,25	0,38	0,31
CaO	0,11	0,14	0,07	0,14
Na ₂ O	0,10	0,12	0,08	0,12
K ₂ O	01,33	01,47	01,00	0,92
TiO ₂	01,85	01,69	02,03	01,50
P ₂ O ₅	0,03	0,02	0,06	0,05
NiO	0,04	0,02	0,02	<l.d
P.F à 1050 °C	03,68	05,85	11,24	06,18
Total	99,81	99,77	99,83	99,82
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	07,46	06,22	01,97	05,79

Ces résultats montrent que les matériaux argileux étudiés sont chimiquement caractérisés par :

- une faible valeur de perte au feu, pour les matériaux argileux ASEC-1 (3,68 %), ASEC-2 (5,85 %) et BIM-2 (6,18 %) comparée à celle de BIM-1 (11,24 %). Le matériau BIM-1 a la valeur de la perte au feu plus proche de celle attribuée aux minéraux argileux du type kaolinitique (13 à 15 %) (Abba Touré et al., 2001). De même, la valeur du rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ relativement élevé montre une richesse probable en quartz même si la perte au feu et la teneur en alumine confirment la nature argileuse de cet échantillon. La faible perte au feu observée sur les matériaux ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2 serait due aux faibles teneurs en minéraux hydroxylés et/ou amorphes qui sont du reste associés au quartz.

- une forte prédominance de la silice, SiO₂ (> 70%) dans les échantillons ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2 et une faible teneur en alumine, Al₂O₃ (10 - 15 %) avec une forte valeur du rapport

molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les valeurs relativement élevées de ce rapport présume de la présence d'une quantité importante de silice libre (quartz, silice amorphe,...) dans ces matériaux. Ils pourraient-être classés, selon certains auteurs (Caillere et al., 1982 ; Lambercy, 1993), parmi les matériaux argileux dits maigres. Par ailleurs, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ permet également de classer les matériaux ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2 parmi les argiles réfractaires très siliceuses et argile réfractaire pour le matériau BIM-1 (Ogbukagu, 1980 ; Thomas et al., 1981).

- une faible teneur en alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 25\%$) dans tous les matériaux argileux étudiés, ce qui les prédisposent pour la fabrication des produits de terre cuite (Blanchart, 2014).

- des quantités importantes d'oxydes colorants, ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) comprises entre 6 et 11 % pour les échantillons BIM-1 et BIM-2, ce qui laisse présumer que les céramiques obtenues à partir de ces matériaux argileux seront plus colorées que celles obtenues à partir des matériaux ASEC-1 et ASEC-2 qui contiennent des teneurs plus faibles en ces oxydes. Ces impuretés notamment l'oxyde de fer pourraient favoriser lors du traitement thermique la formation de la mullite (Soro, 2003) surtout dans le matériau BIM-1 qui contient un taux assez élevé en fer mais qui peut être acceptable pour l'utilisation en céramique (en moyenne 8 %).

III.1.3. Caractéristiques minéralogiques

III.1.3.1. Diffractogrammes des rayons X

Le dépouillement des diffractogrammes des Rayons X (figure III.3) montre que les matériaux argileux étudiés contiennent presque les mêmes phases minérales mais qui diffèrent par leurs intensités. On note la présence de la kaolinite, du quartz, de l'illite auxquelles sont associées la goethite et l'anatase. Les fiches utilisées pour le dépouillement sont tirées du site webmineral.com (2017).

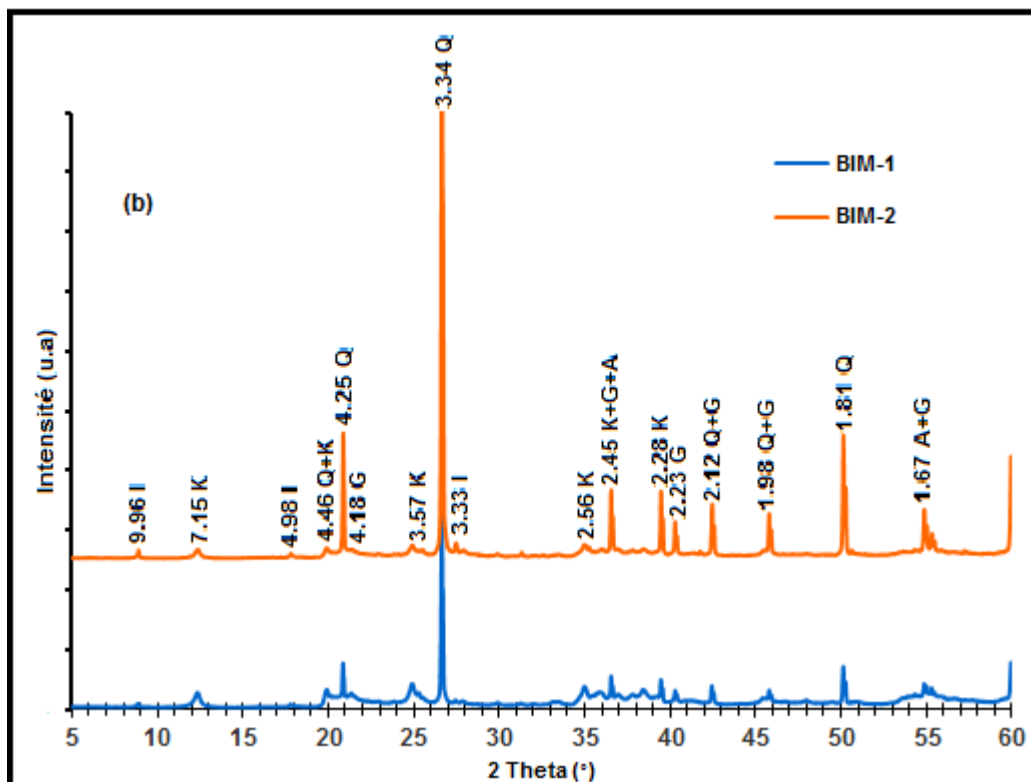
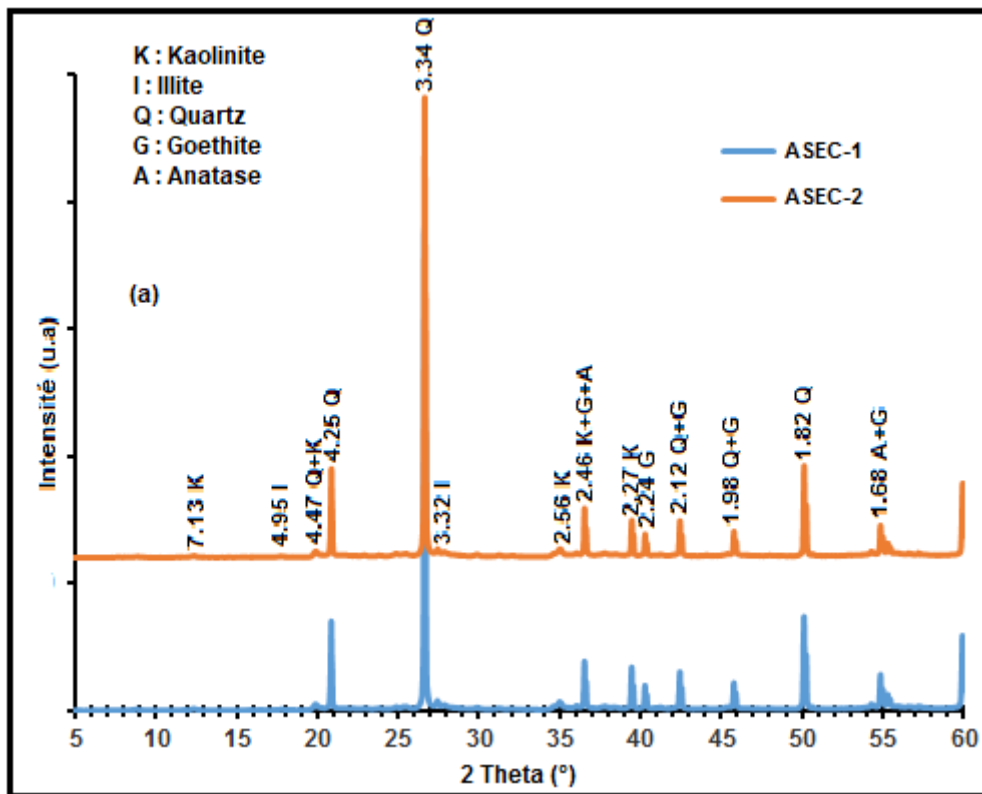


Figure III.3 : Diffractogrammes des matériaux argileux bruts : (a) site ASECNA et (b) site de Bimbo

III.1.3.2. Analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD-TG)

Les thermogrammes obtenus (figures III.4, III.5 et III.6) sont presque semblables. Ils présentent les accidents thermiques caractéristiques des argiles de type kaolinitique (Rollet, 1972 ; Aliprandi, 1996 et Jouenne, 2001).

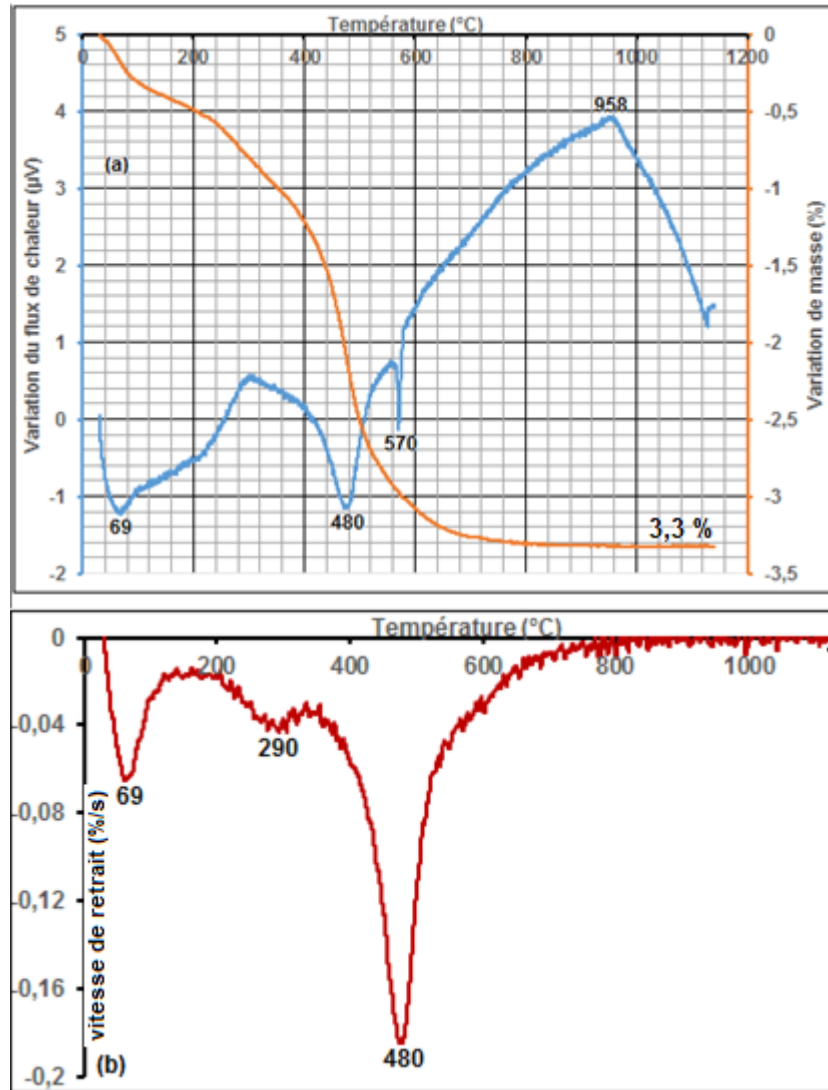


Figure III.4 : Courbes : (a) ATD-TG et (b) dérivées par rapport à la température du signal d'ATG du matériau argileux ASEC-1

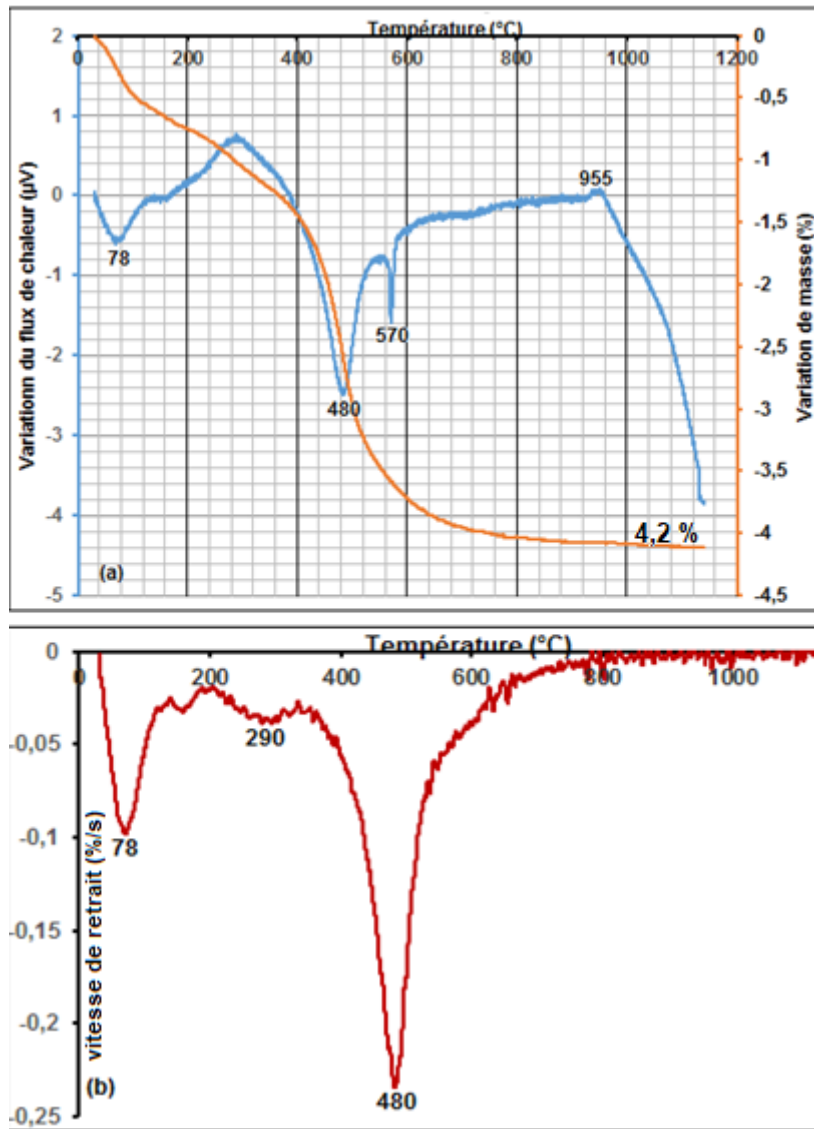


Figure III.5 : Courbes : (a) ATD-TD et (b) dérivées par rapport à la température du signal d'ATG du matériau argileux ASEC-2

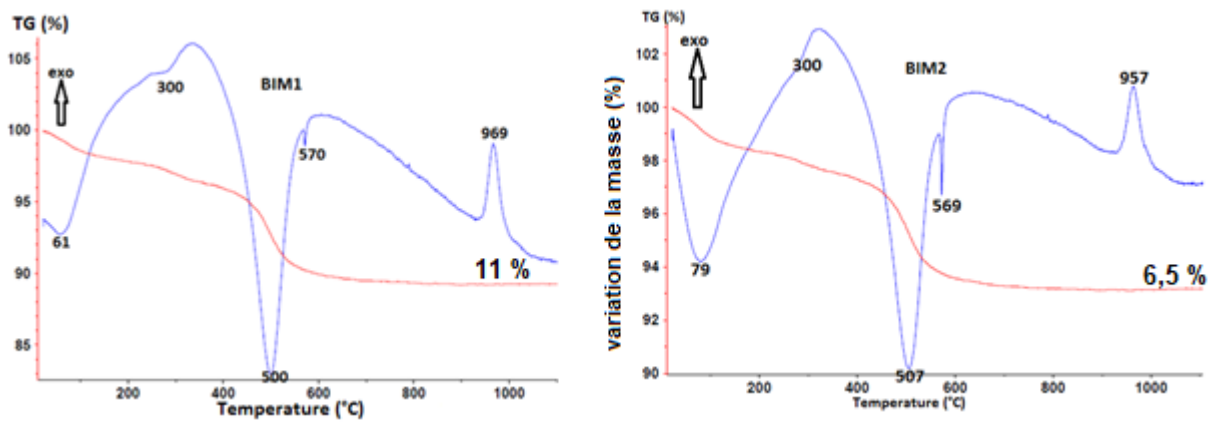


Figure III.6 : Thermogrammes d'ATD-TG des matériaux argileux BIM-1 et BIM-2

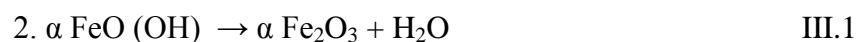
a) En ATD :

- un accident endothermique entre 50 et 100 °C traduisant la perte d'eau absorbée par les particules fines.
- un accident endothermique très accentué pour les matériaux argileux ASEC-2 et BIM-1 entre 460 et 600 °C dont le maximum du pic se situe autour de 500 °C. Ce phénomène traduit la réaction de la déshydroxylation de la kaolinite et la formation d'un produit amorphe, la métakaolinite (cf. eq I.4, page 25).
- un crochet exothermique entre 900 et 1000 °C ayant le maximum de pic autour de 955 °C et qui correspond à la réorganisation structurale de la métakaolinite conduisant à la formation d'un composé pseudo-spinelle alumineux (Srikrishna et al., 1990) soit une phase alumine Υ en plus de la silice amorphe suivant les réactions (cf. eqs I.5 et I.6, page 25).

En plus des trois pics caractéristiques décrits, on observe :

- un pic endothermique au voisinage de 570 °C, qui traduit la transformation du quartz α en quartz β . Ce phénomène qui est très prononcé sur les thermogrammes des échantillons ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2 traduirait leur richesse en quartz.

Par ailleurs, les thermogrammes des échantillons BIM-1 et BIM-2 présentent un phénomène endothermique qui se manifeste par un épaulement endothermique au voisinage de 300 °C. Cet accident traduit la décomposition de l'oxyhydroxyde de fer (Guedras et al., 1957) notamment de la goethite dont la présence a été mise en évidence par DRX (figure III.3).



Ce phénomène qui n'a pas été observé sur les thermogrammes d'ATG des matériaux ASEC-1 et ASEC-2 a pu être décelé sur les courbes dérivées qui présentent une inflexion au voisinage de 290 °C qui traduirait également la présence de cette espèce dans ces matériaux.

b) En ATG :

Les thermogrammes présentent une allure qui traduit également le comportement d'une argile kaolinitique. Sur chaque courbe apparaît :

- une faible perte de masse entre 50 et 100 °C traduisant le départ d'eau physisorbée ;

- une légère perte de masse observée sur les thermogrammes aux alentours de 300 °C, perte liée à la décomposition de la goethite ;
- une importante perte de masse entre 450 et 600 °C correspondant au départ d'eau de constitution.

Sur les courbes d'ATG, on observe une importante perte de masse graphiquement évaluée à 11 % pour le matériau BIM-1 comparativement aux matériaux argileux ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2 dont les pertes de masse sont respectivement évaluées à 3,3 ; 4,2 et 6,5 % sur le graphe. Ce résultat corrobore bien les taux de perte au feu à 1050 °C des matériaux étudiés justifiant ainsi la teneur importante en espèces argileuses dans le matériau BIM-1.

De ce qui précède, il existe une bonne corrélation entre les deux types de courbes (ATD et ATG) :

- au premier accident endothermique des courbes d'ATD correspond la première inflexion des courbes d'ATG ;
- au second accident endothermique des courbes d'ATD correspond la seconde inflexion sur la courbe d'ATG.
- le crochet endothermique relatif à la décomposition de la goethite est traduit également par une perte de masse un peu discrète.

Les accidents relatifs aux transformations du quartz α et de la métakaolinite n'ont pas de correspondance sur les courbes d'ATG car ces transformations se produisent sans variation de masse.

III.1.3.3. Spectres infrarouge des matériaux bruts

Les spectres infrarouges des matériaux argileux étudiés (figures III.7 et III.8) sont presque similaires et confirment ainsi l'analogie de la composition minéralogique qualitative.

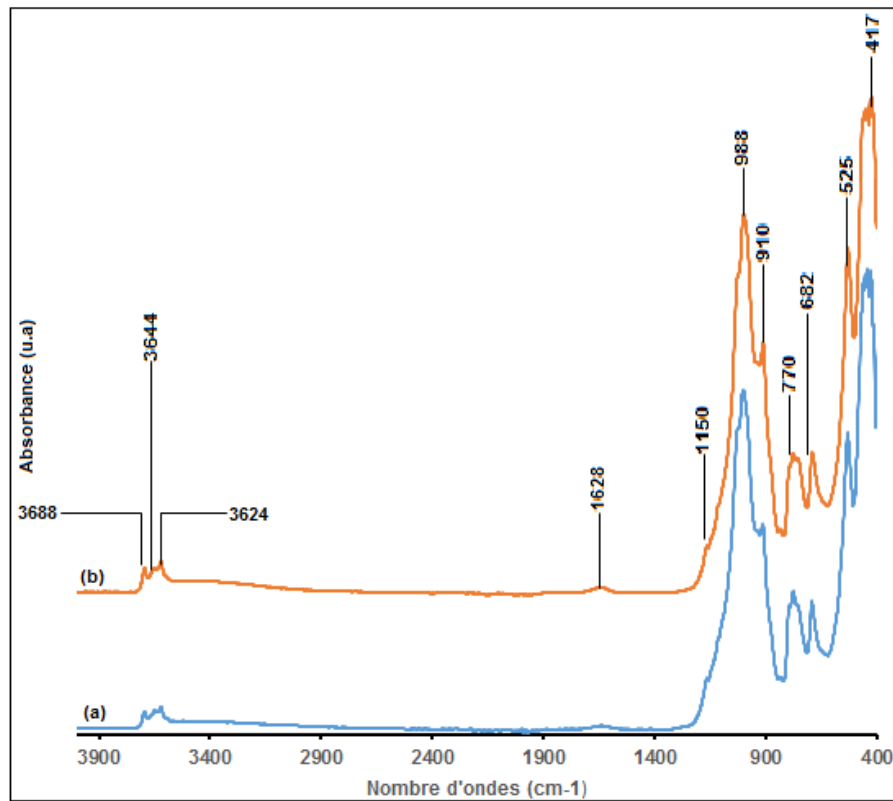


Figure III.7 : Spectres infrarouge des matériaux argileux : (a) ASEC-1 ; (b) ASEC-2

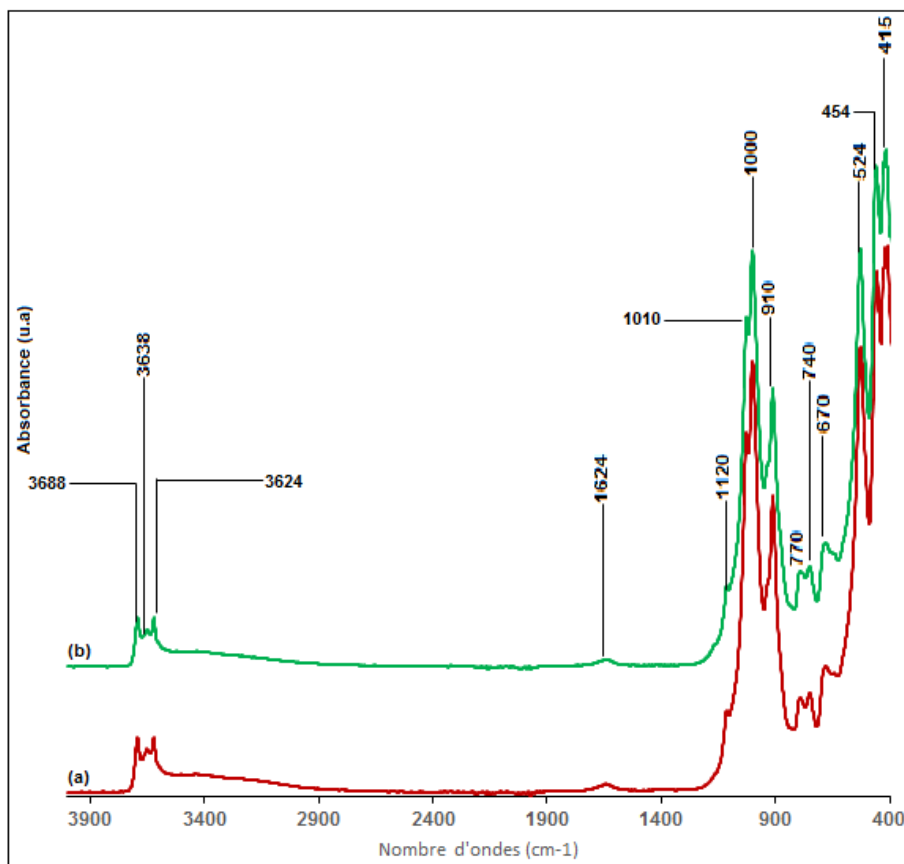


Figure III.8 : Spectres infrarouge des matériaux argileux : (a) BIM-1 ; (b) BIM-2

- Entre 3700 et 3500 cm^{-1} , on observe les vibrations de valence de la liaison O-H. En effet, dans la kaolinite, la demi-maille a quatre hydroxyles parmi lesquels un OH se trouve sur la couche interne et est responsable de l'absorption autour de 3620 cm^{-1} . Les trois autres hydroxyles sont sur la couche externe. Parmi ces trois OH, deux sont à peu près perpendiculaires au feuillet tandis que le troisième fait un angle de 14 ° avec le plan du feuillet, ce dernier est responsable de l'absorption autour de 3650 cm^{-1} . Le couplage entre les deux autres hydroxyles entraîne la présence des absorptions autour de 3696 et 3668 cm^{-1} (Farmer, 1974).
- La bande apparaissant autour de 1630 cm^{-1} est due à la présence de l'eau physisorbée dans les matériaux et peut être attribuée à la vibration de déformation des O-H (Farmer, 1974 ; Fernandez-Jimenez et al., 2008 ; Panda et al., 2010 ; San Cristobal et al., 2010).
- Entre 1100 et 900 cm^{-1} , les bandes de vibration des liaisons Si-O généralement observées dans les silicates apparaissent. Dans la même zone, apparaissent les bandes de vibration du quartz et les bandes de vibrations de déformation du groupe O-H, représentant le mouvement des protons par rapport aux liaisons Al-O, qui se traduisent par la présence d'une bande à 915 cm^{-1} (Petit et al., 1995).
- Entre 900 et 650 cm^{-1} , apparaissent les bandes de déformation des liaisons O-H. La bande à 743 cm^{-1} couplée à celle à 3624 cm^{-1} indique la présence de l'illite dans ces matériaux argileux (Wilson, 1996).
- Les bandes d'intensités faibles et pratiquement égales situées à 772 et 743 cm^{-1} traduiraient également la présence de la kaolinite (Russel et Fraser, 1996).
- Les bandes observées à 524 et 454 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O (Hayashi et al., 1965 ; Hayachi et Oinuma, 1969 ; Farmer et Palmieri, 1975 ; Caillere et al., 1982a ; Madejova et Komadel, 2001).

La similitude des spectres Infrarouge des matériaux étudiés montre qu'ils se composent pratiquement des mêmes minéraux, ce qui est en accord avec les autres analyses minéralogiques qualitatives déduites de l'analyse par diffraction des rayons X (figure III.3).

III.1.3.4. Comportement dilatométrique des matériaux argileux étudiés : Etude du frittage

Les courbes dilatométriques des matériaux argileux étudiés ainsi que leurs dérivées sont représentées sur les figures III.9, III.10 et III.11 ci-après.

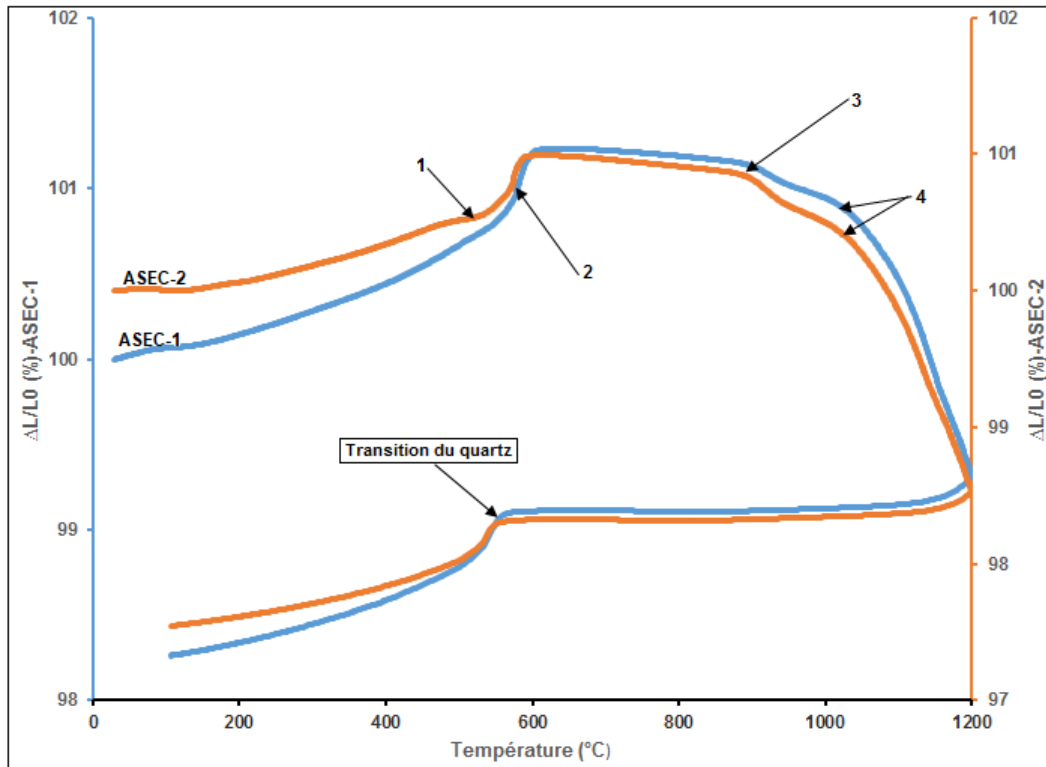


Figure III.9 : Courbes dilatométriques des matériaux du site de l'ASECNA

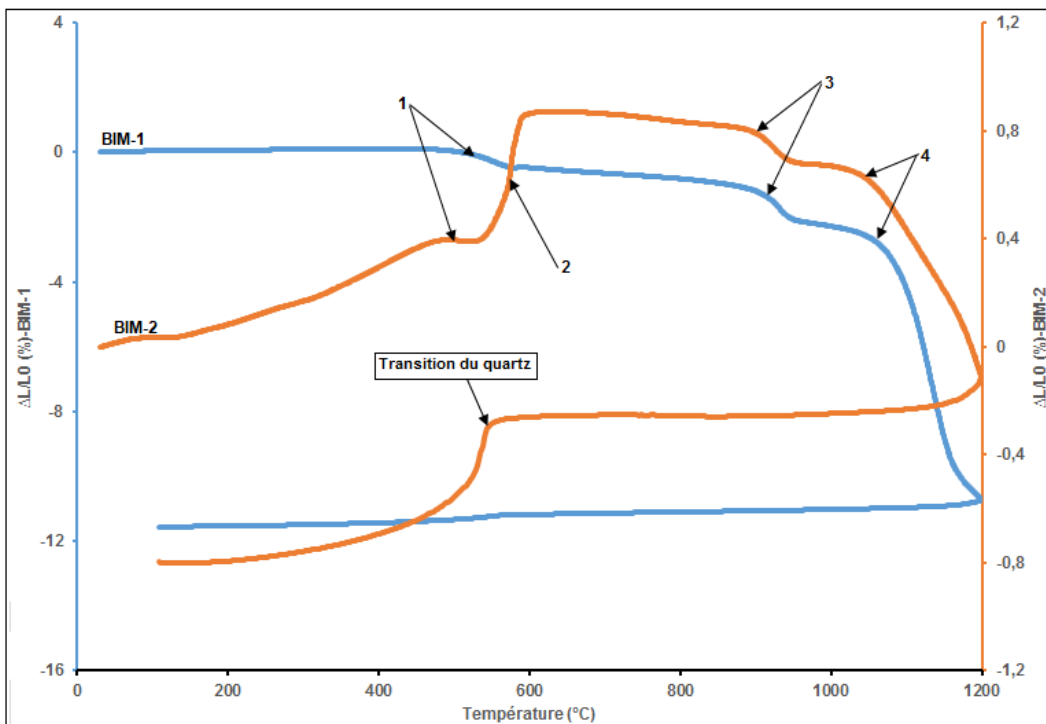


Figure III.10 : Courbes dilatométriques des matériaux argileux du site de Bimbo

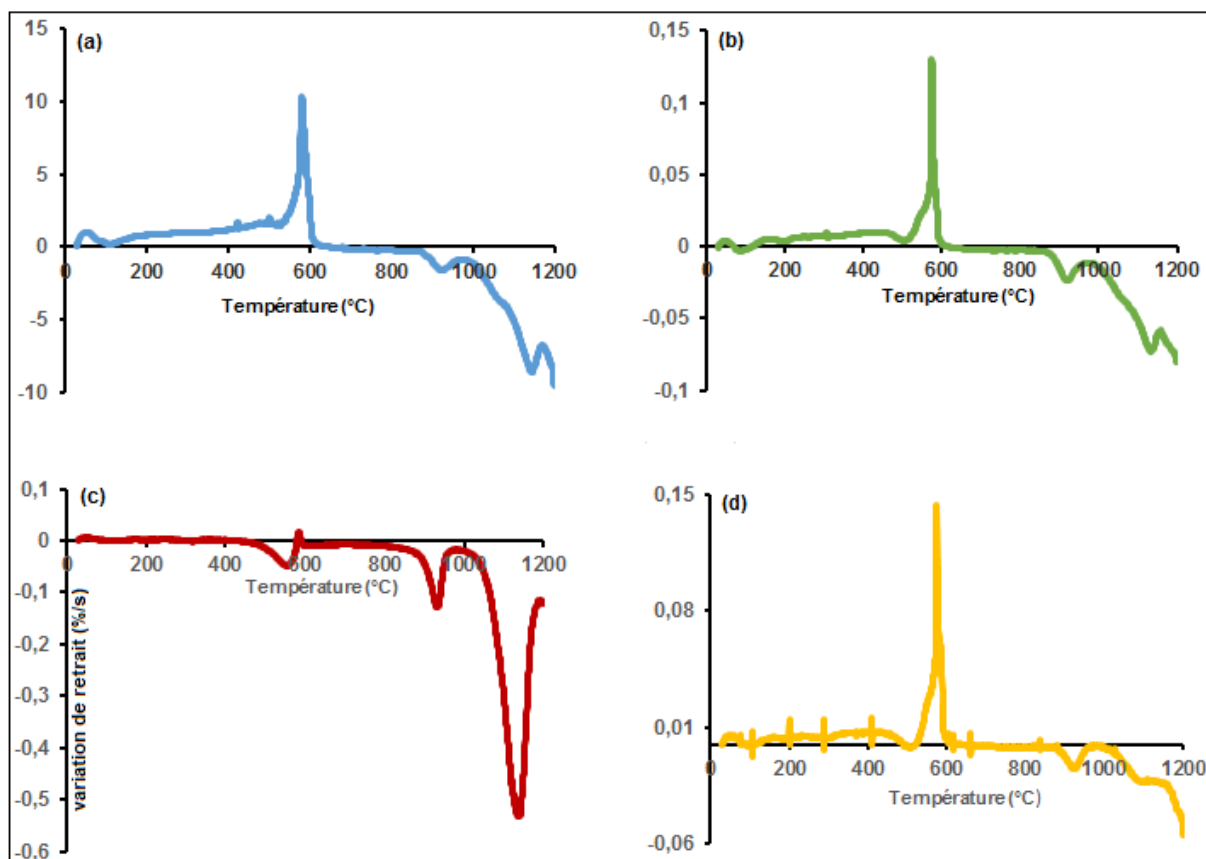


Figure III.11 : Courbes dilatométriques dérivées par rapport à la température des matériaux argileux étudiés : (a) ASEC-1 ; (b) ASEC-2 ; (c) BIM-1 et (d) BIM-2

Le matériau BIM-1 présente une courbe (figure III.9) similaire à celle des matériaux à base de la kaolinite (Caillere et Rauterau, 1963 ; Cizeron, 1985 ; Caillere et Rauterau, 1989 ; Jouenne, 2001). On observe, une lente et progressive expansion à partir de la température ambiante jusqu'aux alentours de 500 °C qui serait liée à l'activation du milieu sous l'effet de la chaleur. Le départ de l'eau de constitution entraîne l'effondrement de la structure du minéral argileux qui se traduit par une contraction (1) ou retrait entre 500 et 600 °C ; ce qui correspond à la réaction endothermique caractéristique de la kaolinite qui se transforme en métakaolinite (figure III.5). Le retrait (3) situé entre 900 et 950 °C est lié à la réorganisation structurale de la métakaolinite, phénomène qui est généralement couplé à une augmentation de la densification du matériau (Caillere et Rauterau, 1989 ; Valette, 2015). Ce dernier est suivi d'une forte densification (4) qui débute autour de 1050 °C et qui correspondrait au grésage de ce matériau.

Les trois matériaux ASEC-1, ASEC-2 (figure III.10) et BIM-2 (figure III.9) ont presque le même comportement dilatométrique. On observe à partir de la température ambiante, une augmentation de longueur qui correspond à la dilatation thermique de ces

échantillons. Le faible retrait (1) observé entre 450 et 500 °C, plus perceptible pour le matériau BIM-2 que pour ceux du site de l'ASECNA, lié à la déshydroxylation de la kaolinite est rapidement compensé par la présence du quartz qui provoque un gonflement (2) lors de la transformation allotropique (quartz α au quartz β) (figures III.4, III.5 et III.6) aux alentours de 570 °C ; l'inverse de cette transformation est observé sur les courbes de refroidissement (point quartz). La réorganisation structurale de la métakaolinite caractérisée par le retrait (3) est également décelée entre 900 et 950 °C. Elle est suivie par une faible densification (4) qui s'accroît progressivement avec la température. Cette faible densification serait due à la faible fraction argileuse dans ces matériaux.

Les courbes des matériaux du site de l'ASECNA (ASEC-1 et ASEC-2) et celui de BIM-2 présentent une dilatation négative respectivement à partir de 1100 °C et presque à 1200 °C alors que celle du matériau BIM-1 qui serait riche en espèces minérales argileuses montre ce phénomène à partir de 500 °C.

Les accidents liés aux différents phénomènes intervenant au cours du chauffage sont mieux observés sur les courbes dilatométriques dérivées qui sont représentées sur la figure III.11. L'accident caractéristique de la déshydroxylation des phyllosilicates est observé entre 500 et 600 °C. Il est plus prononcé pour le matériau BIM-1 que pour ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2. Le retrait situé entre 900 et 1000 °C et lié à la réorganisation structurale de la métakaolinite est plus important pour le matériau BIM-1. Ce phénomène serait en accord avec la richesse de cet échantillon en espèces argileuses contrairement aux matériaux ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2. On remarque une forte poussée dilatométrique autour de 570 °C correspondant au gonflement des grains de quartz. Ce phénomène est plus significatif sur les courbes dérivées des matériaux ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2 qui seraient riches en quartz contrairement au matériau BIM-1.

Par ailleurs, les valeurs de retrait des matériaux ASEC-1, ASEC-2, BIM-1 et BIM-2 après refroidissement sont respectivement de 1,7 ; 2,5 ; 11,5 et 0,8 %. Ces valeurs traduisent bien que le matériau BIM-1 est plus densifié que ceux de ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2. On note également pour toutes ces matières premières argileuses, l'absence d'un gonflement résiduel au refroidissement.

III.1.4. Bilan et calculs minéralogiques

III.1.4.1. Bilan minéralogique qualitatif

Par recouplement de l'ensemble des techniques de caractérisation minéralogique (DRX, ATD-TG, IR, Dilatométrie) mises en œuvre, il ressort que les matériaux argileux étudiés contiennent les phases minéralogiques suivantes : la kaolinite ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$), l'illite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), le quartz (SiO_2), la goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) et l'anatase (TiO_2).

III.1.4.2. Calculs minéralogiques

La séquence de calcul utilisée pour les échantillons en se servant de la relation II.5 (paragraphe II.2.5) est la suivante :

- Le titre de TiO_2 est attribué à l'anatase pour les matériaux étudiés.
- Le titre de Fe_2O_3 est utilisé pour déterminer la teneur en goethite pour les matériaux étudiés.
- K_2O est utilisé pour déterminer la teneur en illite sur la base de la formule générale $\text{K}_{(1+x)}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{Al}_{(2-x)}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ et les taux de SiO_2 et Al_2O_3 consommés par ce minéral sont déduits. En effet, si t_a désigne la teneur (en %) d'un oxyde du cation **a** dans le matériau et M_a la masse molaire de l'oxyde, le nombre de moles m_a de cet oxyde dans 100 g de matériau est calculé à partir de la relation suivante :

$$m_a = t_a / M_a \quad \text{III.2}$$

Et si on désigne par **n** le nombre de cations par mole d'oxyde, le nombre d'atomes N_a du cation **a** dans 100 g de matériau est donné par la relation suivante :

$$N_a = n \cdot m_a \quad \text{III.3}$$

Pour chacun des matériaux étudiés, le coefficient x doit vérifier la relation suivante :

$$(1+x) / x = N_K / N_{Mg} \quad \text{III.4}$$

Les formules calculées pour les matériaux argileux étudiés sont consignées dans le tableau III.4 ci-après :

Tableau III.4 : Formules calculées de l'illite

Matériau	Formule
ASEC-1	$K_{1,2}(Si_3Al)O_{10}Al_{1,8}Mg_{0,2}(OH)_2$
ASEC-2	$K_{1,3}(Si_3Al)O_{10}Al_{1,7}Mg_{0,3}(OH)_2$
BIM-1	$K_{1,6}(Si_3Al)O_{10}Al_{1,5}Mg_{0,5}(OH)_2$
BIM-2	$K_{1,6}(Si_3Al)O_{10}Al_{1,4}Mg_{0,6}(OH)_2$

- Al_2O_3 restant après calcul de l'illite est utilisé pour déterminer le titre de la kaolinite et le taux de SiO_2 consommé par ce dernier minéral est déduit.

- SiO_2 restant après les calculs de l'illite et de la kaolinite est attribué au quartz.

Si $\sum AC$ représente le total des résultats des analyses chimiques élémentaires et $\sum AM$ celui des analyses minéralogiques quantitatives, les indéterminés (Ind) par échantillon sont donnés par la relation suivante :

$$\text{Ind} = \sum AC - \sum AM \quad \text{III.5}$$

Les résultats du calcul minéralogique sont consignés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Compositions minéralogiques qualitative et quantitative des matériaux argileux étudiés

Echant.	Kaolinite	Illite	Quartz	Goethite	Anatase	Amorphes et indéterminés	Total
ASEC-1	19,00	09,50	67,00	01,78	01,88	0,65	99,81
ASEC-2	23,00	10,00	62,00	02,07	01,69	01,01	99,77
BIM-1	61,00	05,05	19,67	10,38	02,03	01,70	99,83
BIM-2	28,08	05,00	57,26	06,26	01,50	01,72	99,82

Ce tableau montre que le matériau argileux BIM-1 est majoritairement composé de la kaolinite (61,0 %) à laquelle sont associés le quartz (19,7 %), l'illite (5,1 %), la goethite (10,4 %) et de l'anatase (2,0 %). Le matériau BIM-2 par contre, est plus riche en quartz (57,3 %) auquel sont associés la kaolinite (28,1 %), l'illite (5 %), la goethite (6,3 %) et l'anatase (1,5 %).

Les matériaux argileux du site de l'ASECNA sont tous riches en quartz (> 60 %) auquel sont associées la kaolinite (19 - 23 %), l'illite (environ 10 %), la goethite et l'anatase. Ce qui est remarquable pour ce site, la teneur en illite représente presque le double de celle obtenue dans les matériaux du site de Bimbo, ce qui pourrait jouer le rôle de fondant au cours du traitement thermique.

Ces résultats d'analyses minéralogiques quantitatives sont en bonne cohérence avec les précédentes analyses effectuées (granulométrie, analyses chimiques et minéralogiques qualitatives).

Conclusion

L'objectif de ce sous-chapitre était de mieux connaître les matériaux bruts de départ. L'utilisation des différentes techniques d'investigations a montré que le BIM-1 contient plus de particules fines que les trois autres (ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2), ce qui est traduit par sa grande surface spécifique (tableau III.2). Tous les matériaux argileux étudiés présentent des compositions minéralogiques qualitatives similaires. L'échantillon BIM-1 est à base de la kaolinite à laquelle sont associés le quartz, la goethite et l'illite. Les échantillons du site de l'ASECNA (ASEC-1 et ASEC-2) et celui de BIM-2 sont essentiellement constitués du quartz au quel sont associées la kaolinite, la goethite et l'illite. Cette dernière, plus importante dans les matériaux du site de l'ASECNA pourrait jouer le rôle de fondant au cours du traitement thermique. La forte teneur en oxydes colorants ($\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) dans les matériaux du site de Bimbo permet de dire que leur traitement thermique peut conduire à des produits de cuisson colorés surtout pour le matériau argileux BIM-1. A ce titre, ces matières premières argileuses ne pourraient qu'être utilisés en céramique traditionnelle dans la fabrication des produits de terre cuite. L'étude des propriétés technologiques qui va suivre permettra de mettre en évidence les spécificités des matériaux argileux étudiés.

III.2. Caractéristiques minéralogiques, physiques, mécaniques et microstructurales des produits de cuisson des matériaux étudiés

Introduction

Les résultats des essais de comportement en température présentés dans ce sous-chapitre concernent les caractéristiques minéralogiques (DRX), physiques (couleurs, R_c , Ab , ρ_a , π), mécaniques (σ_F) et la microstructure.

III.2.1. Caractéristiques minéralogiques des produits de cuisson

Les figures III.12 et III.13 présentent les diffractogrammes DRX des produits de cuisson à différentes températures pour les matériaux argileux étudiés et les phases cristallines identifiées sont regroupées dans le tableau III.6 ci-après.

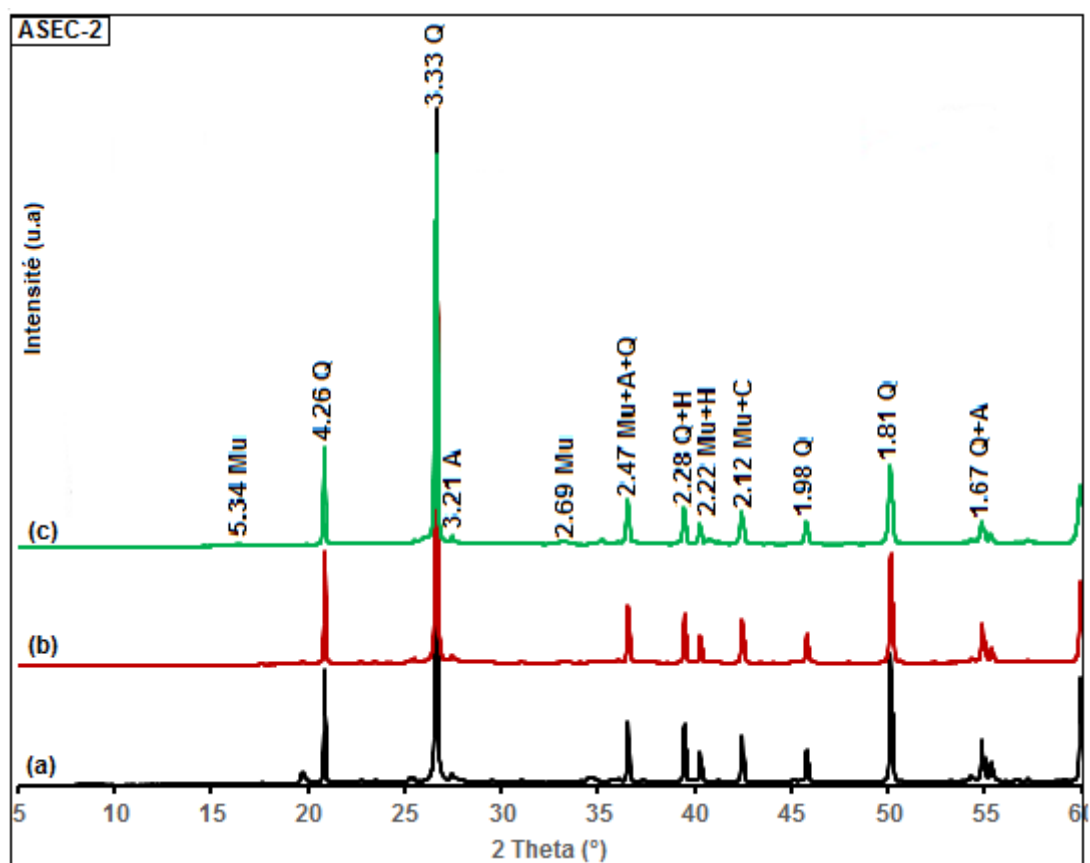
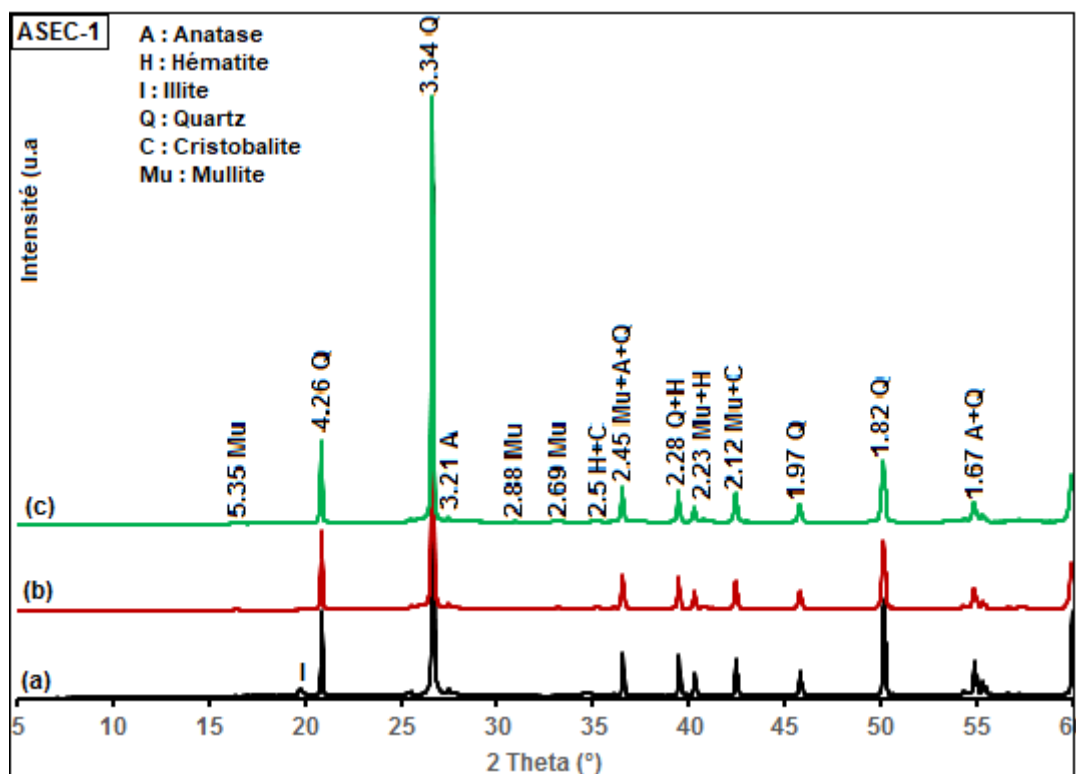


Figure III.12 : Diffractogrammes des céramiques des matériaux argileux du site de l'ASECNA : (a) à 900 °C ; (b) à 1000 °C et (c) à 1100 °C

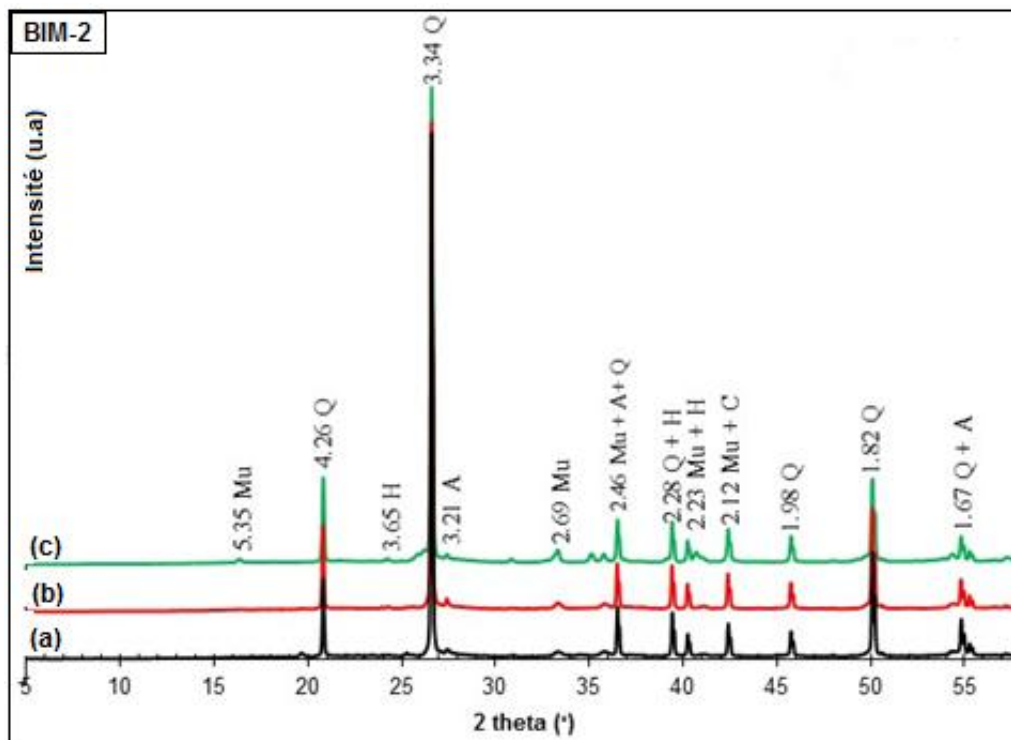
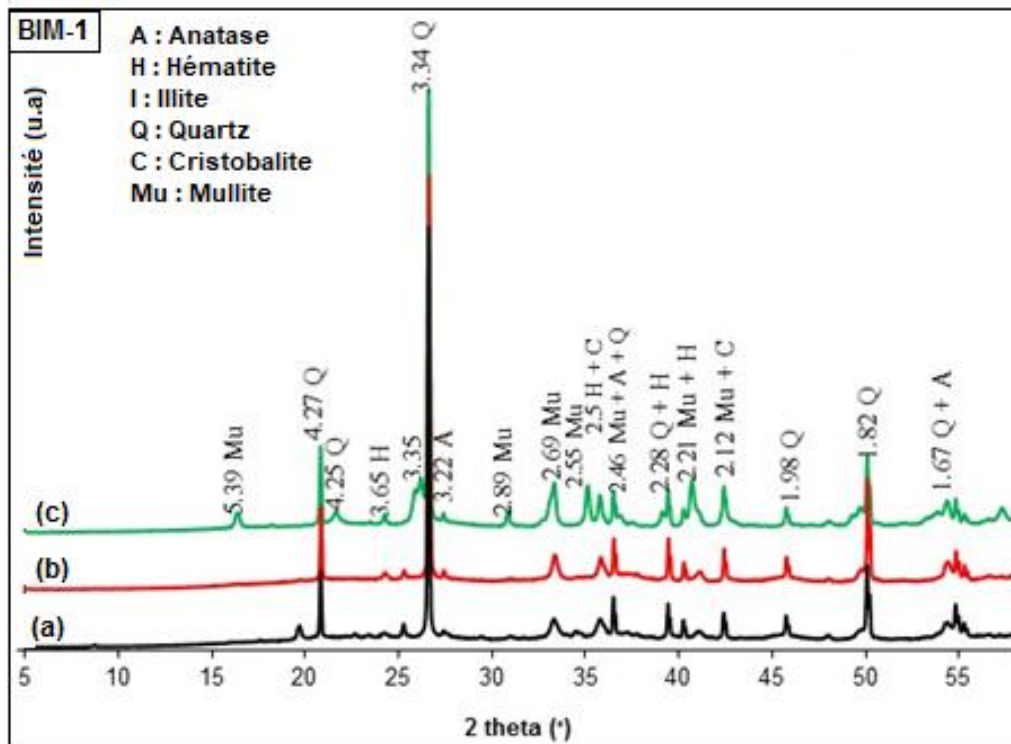


Figure III.13 : Diffractogrammes des céramiques des matériaux argileux du site de Bimbo : a) à 900 °C ; b) à 1000 °C et c) 1100 °C

Tableau III.6 : Phases cristallines des produits de cuisson

Echantillon	Espèces cristallines à 900 °C	Espèces cristallines à 1000 °C	Espèces cristallines à 1100 °C
ASEC-1	Quartz (Q), Illite (I), Anatase (A), Hématite (H)	Quartz (Q), Hématite (H), Anatase (A)	Quartz (Q), Hématite (H), Anatase (A), Mullite (Mu) (minoritaire), Cristobalite (C) (traces)
ASEC-2			Quartz (Q), Hématite (H), Mullite (Mu), Cristobalite (C), Anatase (A)
BIM-1			Quartz (Q), Hématite (H), Anatase (A), Mullite (Mu), Cristobalite (C) (traces)
BIM-2			Quartz (Q), Hématite (H), Anatase (A), Mullite (Mu) (minoritaire), Cristobalite (C) (traces)

Les différentes phases cristallines détectées sur les diffractogrammes des produits de cuisson à différentes températures sont les suivantes :

- A 900 °C, on note la présence du quartz, de l'illite, de l'hématite et de l'anatase dans les produits de cuisson de tous les matériaux étudiés.
- A 1000 °C, on observe que les raies du quartz, de l'hématite et du rutile. Les raies de l'illite ayant disparu.
- A 1100 °C, en plus des minéraux identifiés à 1000 °C, on a la mullite (très faible intensité des raies sur les diffractogrammes des matériaux du site de l'ASECNA et sur ceux de BIM-2) et de la cristobalite (présence des raies plus intenses sur le diffractogramme du matériau argileux BIM-1 que sur les autres). L'abondance de la mullite et de la silice amorphe à cette température liée à la présence des minéraux argileux en quantité importante dans le matériau BIM-1, justifierait la formation de la cristobalite.

III.2.2. Caractéristiques physiques des produits de cuisson

Les résultats relatifs à la variation de la couleur des céramiques au cours du traitement thermique, sont regroupés dans le tableau III.7 ci-après :

Tableau III.7 : Variation de la couleur des matériaux argileux et leurs céramiques

Echant.	Couleur à 28 °C		Couleur à 900 °C		Couleur à 1000 °C		Couleur à 1100 °C	
	Code Munsell	Couleur visuelle	Code Munsell	Couleur visuelle	Code Munsell	Couleur visuelle	Code Munsell	Couleur visuelle
ASEC-1 et ASEC-2	2,5Y8/2	Jaune Pâle	5YR8/4	Rose	5YR8/4	Rose	7,5YR6/6	Jaune Rougeâtre
BIM-1	5YR5/8	Rouge Jaunâtre	2,5YR6/8	Rouge Claire	2,5YR6/8	Rouge Claire	2,5YR6/8	Rouge Claire
BIM-2	2,5YR8/4	Jaune Pâle	5YR7/6	Jaune Rougeâtre	5YR7/6	Jaune Rougeâtre	5YR7/6	Jaune Rougeâtre

On constate que les produits de cuisson des deux matériaux argileux du site de l'ASECNA et celui de BIM-2 présentent une couleur qui varie de jaune pâle (28 °C) au jaune rougeâtre (1100 °C) en passant par la couleur rose (900 et 1000 °C) alors que ceux de BIM-1 restent rouges clairs sur toute la gamme de température explorée. Ces observations sont en parfait accord aux prévisions faites à partir de teneurs en oxydes colorants ($Fe_2O_3 + TiO_2$) (tableau III.3). En effet, la teneur en ces oxydes est plus importante dans le matériau BIM-1 (11,36 %) que dans ceux de ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2 qui est respectivement de 3,63 ; 3,76 et 7,12 %.

Les autres caractéristiques physiques (retrait linéaire de cuisson (R_c), porosité ouverte (π), absorption d'eau (A_b), masse volumique apparente (ρ_a) des produits de cuisson des matériaux étudiés sont consignées dans le tableau III.8 et traduites sur les figures III.14, III.15, III.16 et III.17 ci-après :

Tableau III.8 : Caractéristiques physiques des produits de cuisson des matériaux argileux étudiés

Echantillon	Température (°C)	900	1000	1100
ASEC-1	Rc (%)	-0,50	-0,50	1,20
	ρ_a (g/cm ³)	2,13	2,13	2,13
	Π (%)	20,44	19,92	18,82
	Ab (%)	9,60	9,40	8,80
ASEC-2	Rc (%)	-0,40	-0,40	1,30
	ρ_a (g/cm ³)	2,15	2,15	2,20
	Π (%)	19,32	18,90	17,30
	Ab (%)	10,00	9,60	7,80
BIM-1	Rc (%)	1,52	2,30	7,00
	ρ_a (g/cm ³)	1,67	1,75	2,03
	Π (%)	40,30	37,36	26,44
	Ab (%)	24,00	21,28	12,96
BIM-2	Rc (%)	-0,20	-0,20	0,40
	ρ_a (g/cm ³)	1,67	1,83	1,86
	Π (%)	37,61	32,22	30,69
	Ab (%)	22,49	17,56	16,52

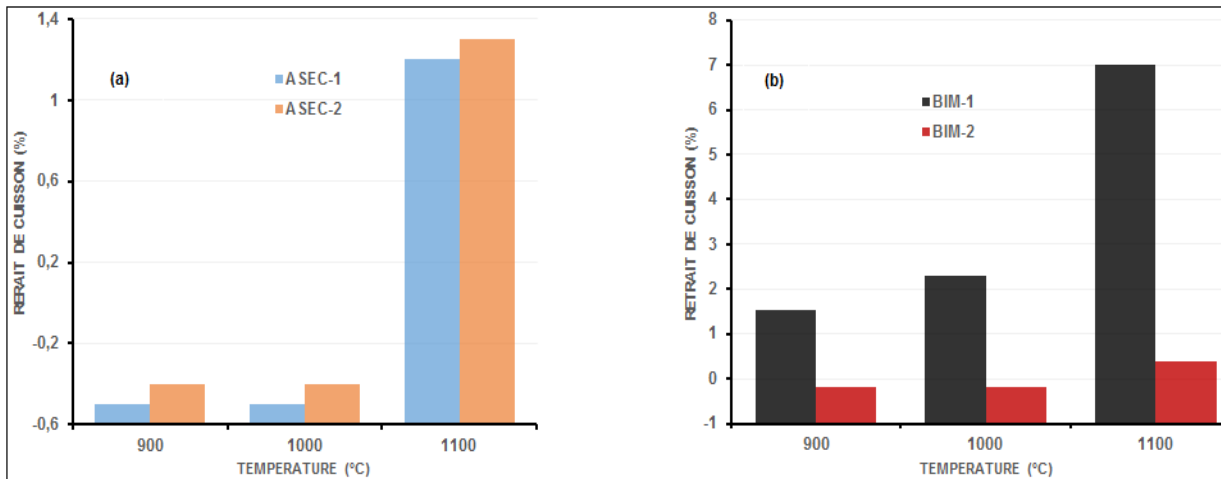


Figure III.14 : Diagrammes de variation du retrait linéaire en fonction de la température de cuisson des matériaux argileux étudiés : (a) site ASECNA et (b) site de Bimbo

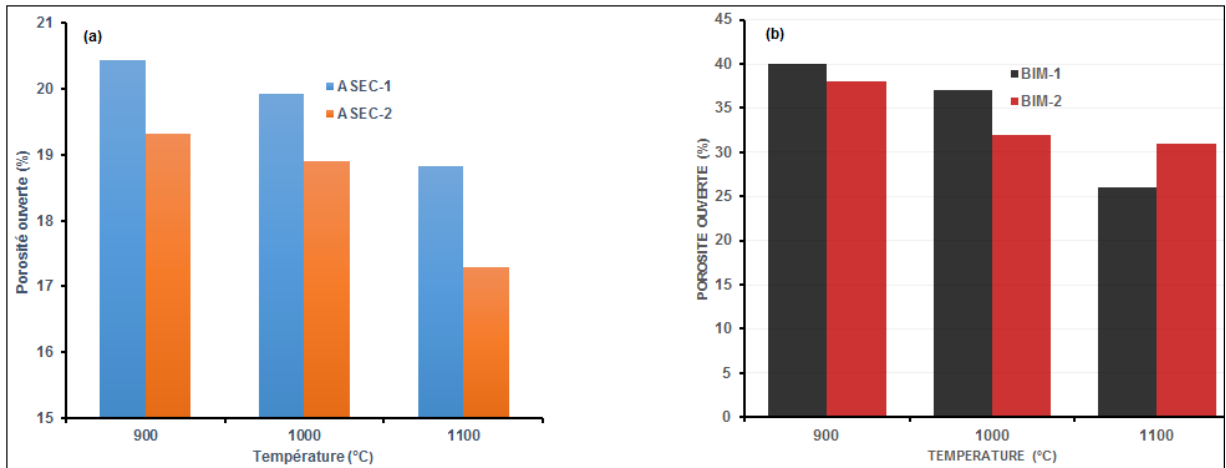


Figure III.15 : Diagrammes de variation de la porosité ouverte en fonction de la température de cuisson des matériaux argileux étudiés : (a) site ASECNA et (b) site de Bimbo

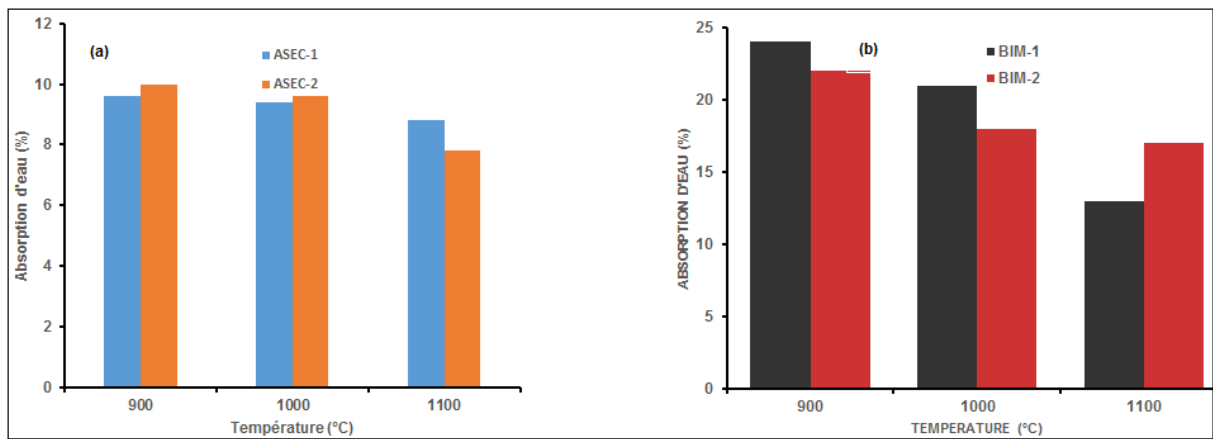


Figure III.16 : Diagrammes de variation de l'absorption d'eau en fonction de la température de cuisson des matériaux argileux étudiés : (a) site ASECNA et (b) site de Bimbo

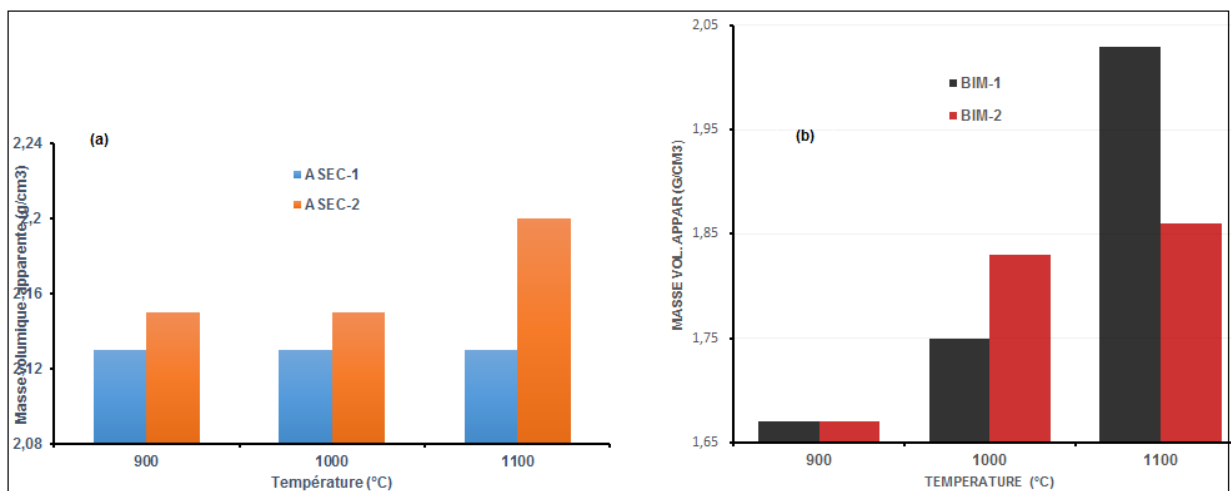


Figure III.17 : Diagrammes de variation de la masse volumique apparente en fonction de la température de cuisson des matériaux argileux étudiés : (a) site ASECNA et (b) site de Bimbo

On remarque qu'entre 900 et 1000 °C, la très faible augmentation du retrait de cuisson pour le matériau BIM-1 s'associe à des très faibles diminutions des taux d'absorption d'eau et de la porosité et partant une très faible augmentation de la masse volumique apparente (figures III.14 à III.17). Les matériaux ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2 présentent des valeurs négatives de retrait (figure III.14) qui traduiraient le phénomène de dilation observé en analyse dilatométrique (figures III.9 et III.10) dans cette gamme de température, phénomène justifié par leur richesse en quartz (tableau III.5).

Entre 1000 et 1100 °C, la forte augmentation du retrait linéaire s'accompagne de la forte diminution des taux d'absorption d'eau et de la porosité et partant une élévation significative de masse volumique apparente pour le matériau BIM-1 suivi de ceux de ASEC-2 et ASEC-1. La fusion des produits issus de la décomposition de l'illite dont la teneur est élevée (environ 10 %) dans les matériaux argileux du site de l'ASECNA justifierait en grande partie les valeurs de ces propriétés dans ces matériaux qui sont du moins riches en quartz. Le matériau BIM-2 n'a pas connu de variation importante de ces paramètres dans cette plage de température.

Entre 1000 et 1100 °C, la forte augmentation du retrait linéaire s'accompagne de la forte diminution des taux d'absorption d'eau et de la porosité et partant une élévation significative de masse volumique apparente pour les matériaux argileux BIM-1, ASEC-2 et ASEC-1.

En effet, pendant le traitement thermique d'un matériau argileux, il se produit généralement des réactions chimiques et l'élimination de certains constituants (Caillere et Rautureau, 1989). Le traitement thermique des matériaux entre 900 et 1000 °C correspond principalement à la déshydroxylation des minéraux argileux (kaolinite, illite) et de la goethite. Cette décomposition ne favorise pas l'agglomération des particules des produits céramiques des matériaux.

Au-delà de 1000 °C, le matériau BIM-1 dont la teneur en kaolinite est plus élevée (tableau III.5) conduit aux produits de cuisson ayant de plus grands retraits linéaires de cuisson et des taux d'absorption d'eau et de la porosité plus faibles que le matériau BIM-2 très riche en quartz. La réorganisation de la métakaolinite, la fusion du produit de transformation de l'illite et l'apparition des phases cristallines stables (mullite et cristobalite) justifieraient en grande partie l'évolution de ces paramètres dans le matériau BIM-1. L'augmentation de la masse volumique apparente en fonction de la température est donc la

conséquence de la diminution du taux d'absorption d'eau et de la porosité. Les matériaux du site de l'ASECNA (ASEC-1 et ASEC-2) et surtout celui de BIM-2 présentent des faibles retraits linéaires (moins de 2 %) qui s'associent également à des faibles diminutions du taux d'absorption d'eau ; ce qui pourrait se justifier par la présence du quartz (minéral dégraissant) qui se trouve en quantité importante dans ces matériaux (tableau III.5).

III.2.3. Caractéristiques mécaniques des produits de cuisson : Résistance à la flexion trois points

La variation de la résistance à la flexion σ_F des matériaux argileux étudiés en fonction de la température de cuisson est représentée sur la figure III.18 suivante :

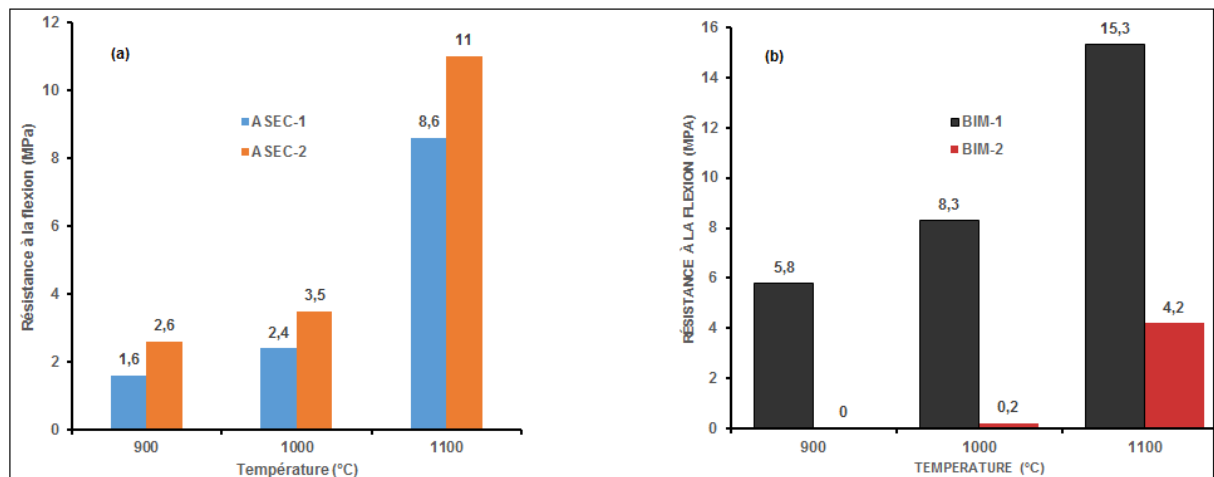


Figure III.18 : Diagrammes de variation de la résistance mécanique à la flexion en fonction de la température de cuisson des matériaux argileux étudiés : (a) site ASECNA et (b) site de Bimbo

- entre 900 et 1000 °C, les valeurs de σ_F augmentent très faiblement pour les céramiques de BIM-1, ASEC-1 et ASEC-2. Le matériau BIM-2 présente une résistance presque nulle qui serait due à la forte dilatation de ces céramiques (figure III.10) entre 900 et 1000 °C avant de subir une légère augmentation à 1100 °C (environ 4 MPa).
- la résistance à la flexion des produits de cuisson des matériaux argileux BIM-1, ASEC-1 et ASEC-2 augmente fortement entre 1000 et 1100 °C. Pour le matériau BIM-1 cette augmentation serait due à l'apparition d'une phase vitreuse suite à la fusion de certains composés du milieu (Fe_2O_3 , illite...) et l'apparition des phases cristallines stables (mullite et cristobalite). Il en est de même pour les matériaux du

site de l'ASECNA riches en illite (10 %) et dont la fusion servirait de joints entre les particules de quartz.

De ce qui précède, on constate que les propriétés mécaniques d'un matériau en cuisson sont variables dans les domaines de températures. En effet, les propriétés à la cuisson dépendent d'une part, de la réactivité de chaque constituant à la chaleur et, d'autre part, de la réactivité entre les constituants. Au niveau des transformations de chaque constituant pris individuellement, on observe les réactions de décomposition des hydroxydes tels que la goethite ainsi que celle de la kaolinite. Ces réactions qui sont toutes des réactions de décomposition, ne favorisent pas l'agglomération des particules ; ce qui justifierait en grande partie les valeurs très faibles de σ_F entre 900 et 1000 °C. Entre 1000 et 1100 °C, dans les produits de cuisson de BIM-1, ASEC-1 et ASEC-2, la formation d'une phase vitreuse due à la fusion de certains constituants (illite, Fe_2O_3 ,...) du milieu, la transformation de la métakaolinite qui commence aux alentours de 960 °C conduit à la densification et au développement des phases cristallines plus stables (mullite et cristobalite), ce qui rend plus rigide les produits de cuisson et partant, une augmentation de la résistance à la flexion. Pour les produits de cuisson des matériaux BIM-2, on observe une faible augmentation de la résistance à la flexion ; ce qui serait due au faible frittage. L'effet dégraissant du quartz et la faible teneur (raies très faibles) en phases cristallines plus stables dans les produits de cuisson ne favorisent pas un resserrement important des particules, ce qui conduit à une faible croissance de σ_F dans le domaine de température exploré.

III.2.4. Microstructure des produits de cuisson des matériaux étudiés

a) Matériaux du site de l'ASECNA

Les images MEB des produits de cuisson des matériaux argileux du site de l'ASECNA à 1000 °C et 1100 °C sont présentées sur les figures III.19 et III.20. Ces images confirment bien les résultats des mesures des propriétés physiques et mécaniques (figures III.14 à III.18) des produits de cuisson.

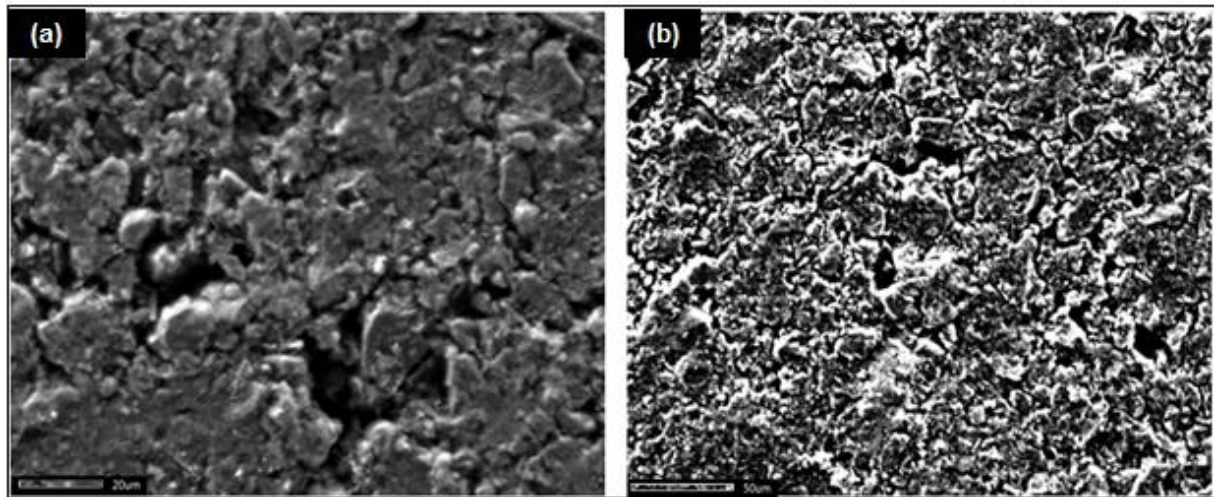


Figure III.19 : Microstructure des matériaux argileux traités à 1000 °C : (a) ASEC-1 et (b) ASEC-2

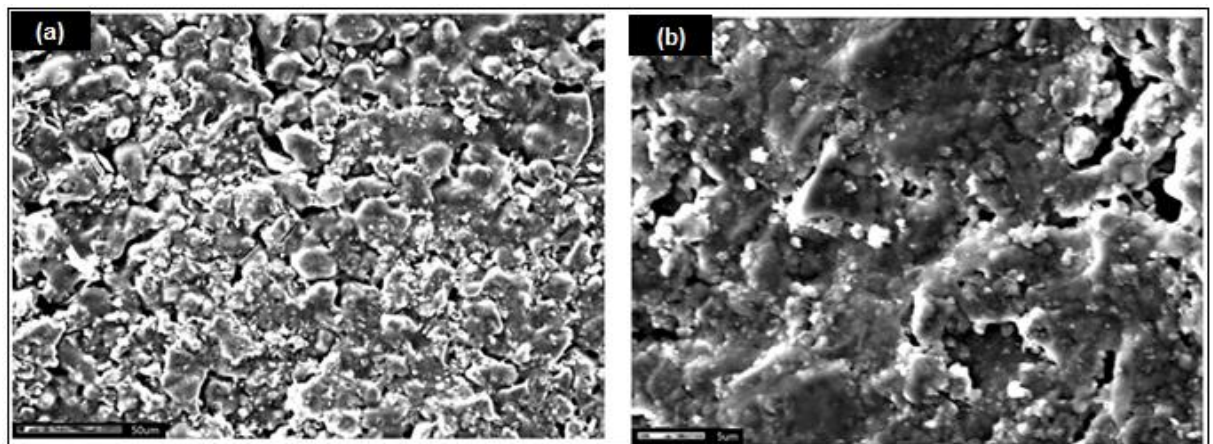


Figure III.20 : Microstructure des matériaux argileux traités à 1100 °C : (a) ASEC-1 et (b) ASEC-2

A 1000 °C, le matériau argileux ASEC-1 semble être composé des particules isolées sans phase liquide avec des pores connectés contrairement au matériau ASEC-2 qui présente moins de pores traduisant ainsi un début de densification de ce matériau.

A 1100 °C, toutes les particules sont emprisonnées dans une phase vitreuse (plus abondante pour ASEC-2), ce qui conduit à des produits céramiques consolidés liés à la réduction des pores interconnectés.

b) Matériaux du site de Bimbo

Les images MEB des produits de cuisson des matériaux argileux du site de Bimbo et les microanalyses chimiques par Analyse dispersive en Energie (EDS) à 1000 et 1100 °C sont présentées sur les figures III.21 et III.22 ci-après :

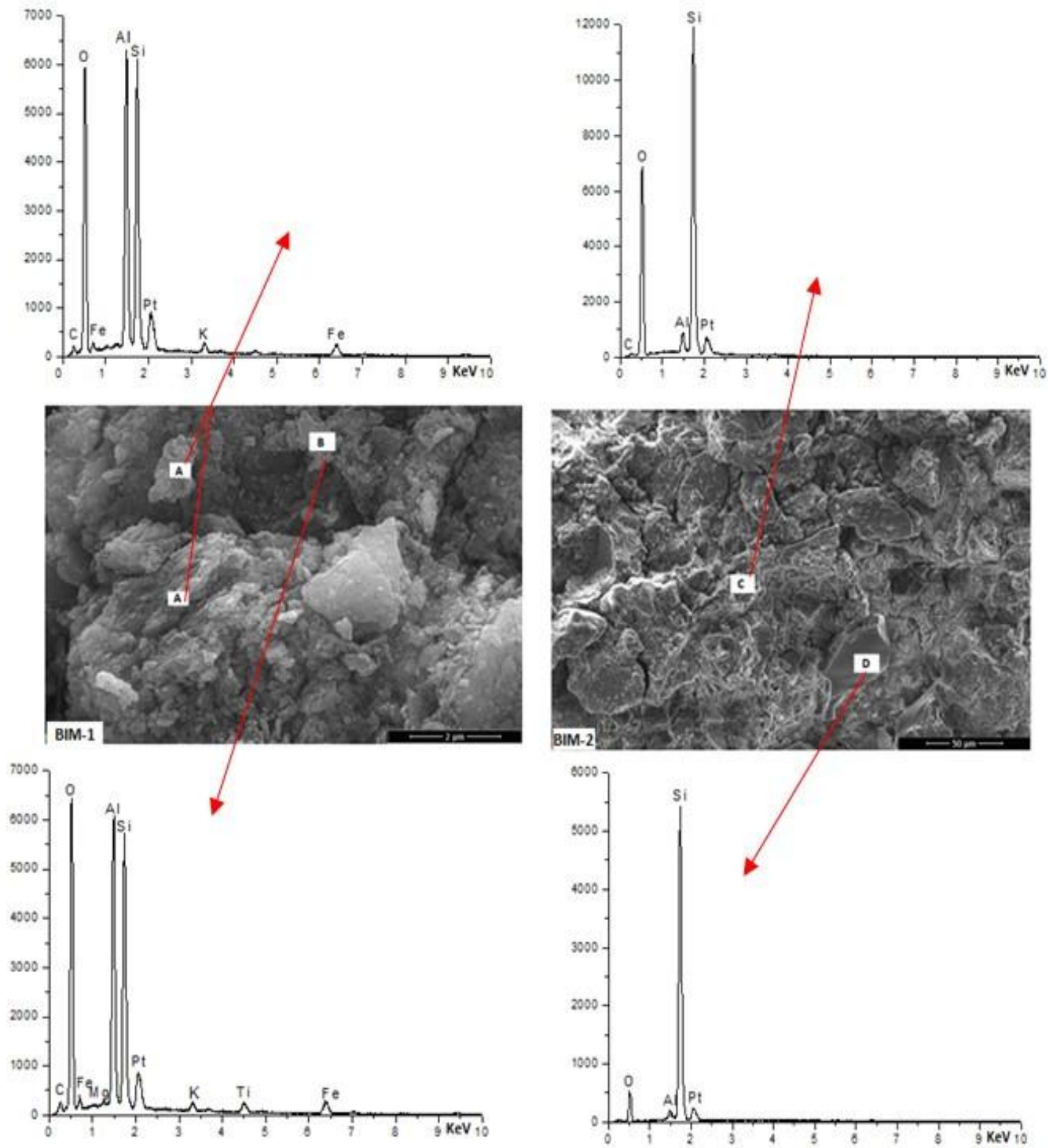


Figure III.21 : Microstructure des matériaux argileux BIM-1 et BIM-2 traités à 1000 °C et les microanalyses chimiques par EDS

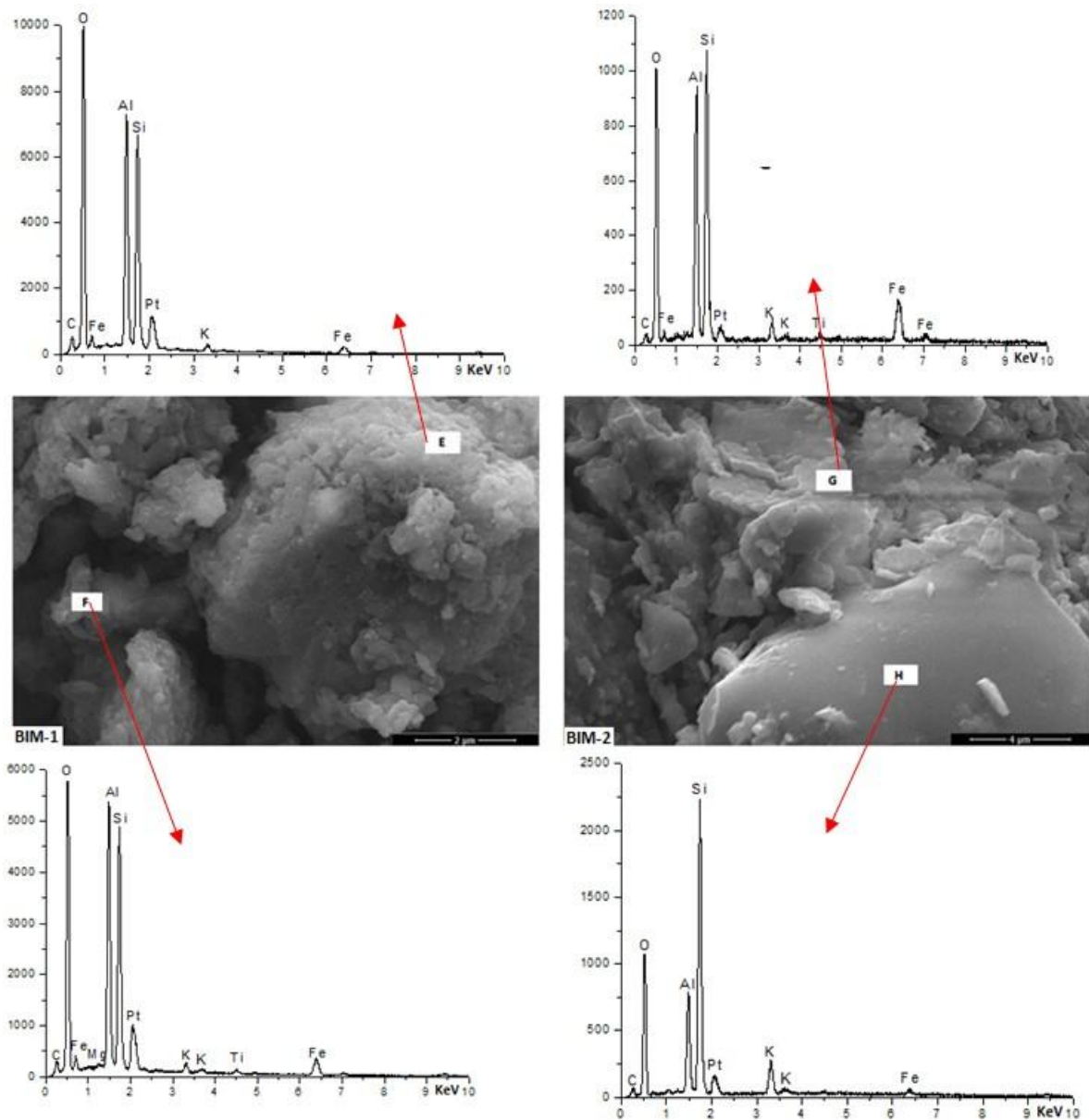


Figure III.22 : Microstructure des deux matériaux argileux BIM-1 et BIM-2 traités à 1100 °C et les microanalyses chimiques par EDS.

A 1000 °C (figure III.20), les images MEB des deux matériaux argileux montrent une microstructure moins dense comme indiquent les résultats de la porosité (> 30 %) (figure III.15). Les produits céramiques de BIM-1 semblent présenter un début de mullitisation (EDS-A&B) caractérisé par des fortes intensités en éléments Al, Si et O (EDS-A et B). Les produits céramiques du matériau argileux BIM-2 sont constitués de particules de quartz isolés sans phase liquide (EDS-C et D).

A 1100 °C, la densification augmente pour le matériau BIM-1 avec la formation d'importante phase vitreuse constituée d'éléments Al, Si et O qui pourraient être attribués à la

mullite (EDS-E et F) qui est observée sur le diffractogramme des produits de cuisson (figure III.13). Cette phase vitreuse serait à l'origine de la réduction significative de la porosité qui passe de 37 % (1000 °C) à 26 % (1100 °C) (figure III.15) soit un abattement de plus de 10 %. L'image MEB du matériau BIM-2 montre une phase vitreuse qui a la même constitution que celle de BIM-1 mais plus siliceuse (EDS-G) et qui servirait de joints entre les grosses particules de quartz (EDS-H). La faible densification de ce matériau liée à la teneur élevée du quartz a entraîné une diminution non significative de la porosité qui passe de 32 % (1000 °C) à 31 % (1100 °C) (figure III.15).

Conclusion

En conclusion sur les propriétés des produits de cuisson, il ressort que :

Le matériau BIM-1 présente un retrait à la cuisson assez considérable (7 %), une porosité relativement faible (26 %) et une résistance à la flexion élevée à 1100 °C (15 MPa) suite au frittage et à la formation des phases cristallines stables (mullite et cristobalite). Il n'en est pas de même pour l'échantillon BIM-2, riche en quartz, qui présente un retrait presque nul et une porosité élevée à 1100 °C qui serait due à la présence des gros grains de quartz entraînant ainsi une faible résistance mécanique.

Malgré leur richesse en quartz, les matériaux argileux du site de l'ASECNA (ASEC-1 et ASEC-2) présentent une porosité ($\pi < 20\%$) et une résistance mécanique ($\sigma_F > 6$ MPa) qui répondent à la norme en usage pour les briques de murs (Diatta, 2016). Cette propriété est liée à la teneur en illite dans ces matériaux dont les produits de transformation auraient joué le rôle de joints (présence de la phase vitreuse) entre les grains de quartz.

En somme, la composition chimique associée aux propriétés mécaniques justifient une possibilité d'utilisation des matériaux argileux du site de l'ASECNA pour la fabrication des briques de murs, le matériau argileux BIM-1 dans les applications en terres cuites (briques, poterie, tuiles,...) (Blanchart, 2014). Le matériau argileux BIM-2 dont la résistance à la flexion (< 6 MPa) reste très inférieure à la norme en usage (Diatta, 2016) pour les produits de terres cuites, pourrait être utilisé comme isolant de remplissage (Bonnet et Gaillard, 2001) ou alors nécessite un apport en fondant pouvant donc faciliter la cohésion des particules au cours du frittage. Il pourrait également être utilisé comme matériaux dégraissants dans les formulations de certaines pattes céramiques.

III.3. Effet de la dolomite sur les propriétés technologiques des produits de cuisson : Application de la Méthodologie de la Recherche Expérimentale (MRE)

Introduction

De plus en plus, des additifs sont ajoutés à la composition des pâtes céramiques en vue de donner ou de renforcer des caractéristiques aux produits finis (Boch, 2001 ; Konmann, 2009). Parmi ces additifs utilisés, nous pouvons citer, les carbonates (Darweesh, 2001 ; Traoré et al., 2003 ; Sedmale et al., 2006 ; Trindale et al., 2009 ; Kurama et Ozel, 2009 ; Andji et al., 2009 ; Boudchicha, 2010 ; Ptacek et al., 2013 ; Ke et al., 2013 ; Abdelhamid et al., 2014), les feldspaths (Elimbi, 2004 ; Njoya et al., 2010a ; Njoya et al., 2010b), les composés déjà poreux, inertes et stables thermiquement et les composés organiques (Njiomou, 2007 ; Hajjaji et Khalifaoui, 2009 ; Diatta, 2016...). Les carbonates qui sont des éléments dits porosants exigent un ajout approprié à la pâte afin de garantir la résistance mécanique des produits finis.

Dans ce sous-chapitre, nous nous proposons d'étudier les effets de certains facteurs intervenant lors du traitement thermique des matériaux contenant de la dolomite par la méthodologie de la recherche expérimentale. La matière première argileuse utilisée est le matériau BIM-1 qui est le plus étendu du site de Bimbo (paragraphe I.5.1) et riche en espèces argileuses (tableau III.5).

III.3.1. Caractéristiques du matériau dolomitique (DO)

Il s'agit des résultats de l'analyse chimique élémentaire (tableau III.9), de la diffraction aux rayons X (figure III.23), de la spectroscopie infrarouge (figure III.24) et de l'analyse thermique différentielle (figure III.25).

Tableau III.9 : Composition chimique du matériau dolomitique (DO)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	NiO	P.F à 1050°C	Total
DO	08,13	0,37	0,63	0,06	19,10	28,5	< l.d	0,14	< l.d	0,08	< l.d	43,00	100,1

l.d = limite de détection

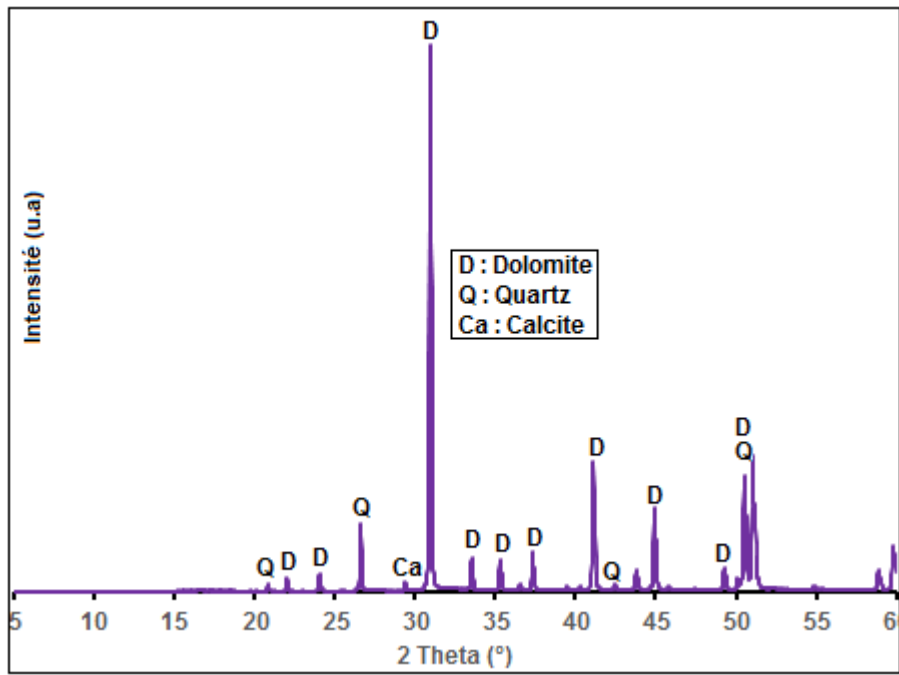


Figure III.23 : Diffractogramme du matériau dolomitique

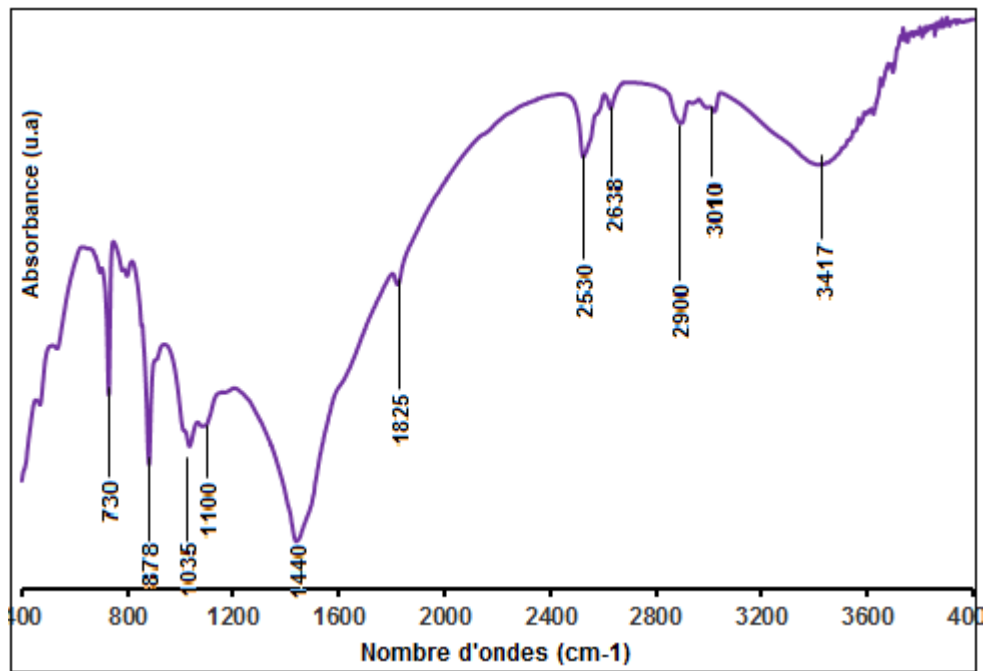


Figure III.24 : Spectre infrarouge du matériau dolomitique

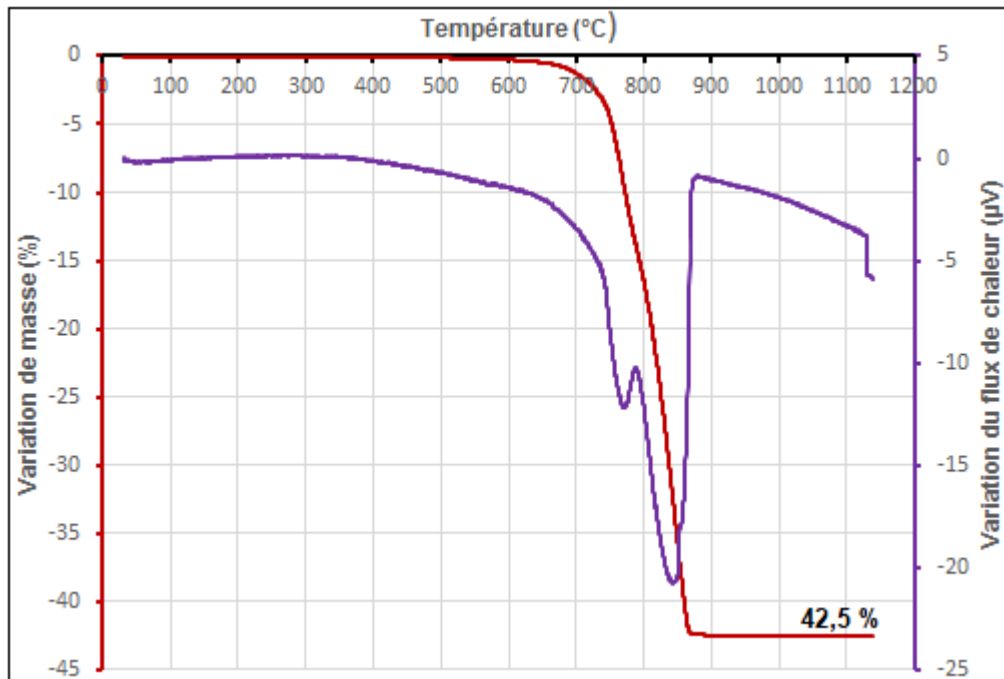


Figure III.25 : Courbes d'ATD-TG du matériau dolomitique

On note au niveau du tableau III.9 que le matériau dolomitique est chimiquement caractérisé par des quantités importantes de CaO et MgO auxquelles est associée celle de la silice. Ce matériau présente également un taux important de la perte au feu (43 %) qui est proche de celui rencontré dans la littérature (Darweesh, 2001 ; Sedmale et al, 2006 ; Ke et al, 2013).

L'analyse par diffraction aux rayons X (figure III.23) montre que le matériau dolomitique est essentiellement constitué de la dolomie à laquelle sont associés le quartz et des traces de la calcite.

Sur le spectre infrarouge (figure III.24) on relève les bandes de la dolomie à 3417-3010-2900-2638-2530-1825-1440-1100-1035-878 et 730 cm^{-1} (Huang et Keer, 1960 ; Hajjaji, 2014). Les bandes entre 1100 et 900 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibration des liaisons Si-O.

Le thermogramme de la dolomie (figure III.25) présente deux accidents endothermiques très proches qui sont traduits par deux pertes de masse qui se superposent. Ces deux accidents correspondent à la décomposition de la dolomite en deux étapes (eqs. I.2 et I.3, page 18). Par ailleurs, la perte de masse est graphiquement évaluée à 42,5 % (figure

III.25), ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale obtenue par analyse chimique (tableau III.9).

III.3.2. Choix des facteurs et des réponses

III.3.2.1. Facteurs et leur domaine de variation

Les propriétés physiques et mécaniques des produits céramiques sont liées entre autres aux caractéristiques chimiques et minéralogiques, les interactions entre les différents constituants, le cycle thermique (Elimbi et al., 2004) et les additifs pour l'amélioration de certaines propriétés. Dans le cadre de ce travail et compte tenu de la problématique posée, nous allons nous limiter à trois facteurs à savoir, le taux en carbonate, la température et la vitesse de chauffe qui ont pour la plupart fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. En effet, le mélange d'un carbonate tel que la dolomite dans des formulations céramiques à base de matériaux argileux nécessite un ajout approprié afin de garantir les propriétés technologiques des produits céramiques. La température est le paramètre le plus important en céramique car son élévation permet d'assurer la consolidation des particules au cours du traitement thermique consécutive à la réduction de la porosité. Enfin, la tendance aujourd'hui pour les industriels est celle d'accroître les fréquences de production par réduction du temps de cuisson et de consommation d'énergie, la vitesse de chauffe permet donc de satisfaire à cette exigence. Plusieurs travaux ont été réalisés pour étudier l'influence de la vitesse de chauffe sur les transformations structurales, le rendement de production, les propriétés technologiques des céramiques, la microstructure des produits céramiques (Castelein, 2000 ; Castelein et al., 2002 ; Dikko et al., 2015 ; Njoya et al., 2017).

Les domaines de variation des trois facteurs sus-mentionnés (taux en carbonate, température, vitesse de chauffe) ont été adoptés en nous référant aux résultats d'analyses thermiques différentielles et dilatométrique des matériaux (BIM-1 et DO) devant constituer le mélange (figures III.9 ; III.10 et III.25) et aux données de la littérature (Castelein et al., 2002 ; Dikko et al., 2015 ; Njoya et al., 2017). Dans le tableau III.10 sont présentés les domaines de variation de ces facteurs.

Tableau III.10 : Facteurs et leur domaine de variation

Facteurs	Variables codées	Domaine de variation
τ : Taux en dolomite (%)	X_1	5 – 20
T : Température (°C)	X_2	900 – 1100
v : Vitesse de chauffe (°C/min)	X_3	5 – 20

Les résultats d'analyses thermiques différentielles (figures III.9 et III.25) ont mis en évidence les différentes réactions de décomposition des deux matériaux (BIM-1 et DO) du mélange sous l'influence de la température. La limite inférieure (900 °C) est la température à partir de laquelle nous estimons que toutes les espèces minérales en compétition ont été toutes décomposées. La température maximale (1100 °C) a été prise sur la base de l'analyse dilatométrique (figure III.10) du matériau argileux (BIM-1) dont le frittage commence à partir de 1050 °C. Par ailleurs, le domaine de variation de la température adoptée entre bel et bien dans la gamme des températures de cuisson des produits de terre cuite (paragraphe I.2.1).

Les domaines du taux en carbonate et de la vitesse de chauffe couvrent ceux généralement rencontrés dans la littérature pour les produits céramiques à base de matériaux argileux (Traoré et al., 2001 ; Castelein et al., 2002 ; Traoré, 2003 ; Andji et al., 2009 ; Ardestani et al., 2009 ; Sokolâr et al., 2012 ; Dikko et al., 2015 ; Kadir et Mohajerami, 2015 ; Njaya et al., 2017,...). Concernant la vitesse de chauffe, la limite inférieure a été fixée à 5 °C/min dans un souci d'économie d'énergie, la limite supérieure étant de 20 °C/min, vitesse maximale que peut atteindre l'appareillage dont nous disposons. Le taux en carbonate utilisé dans la littérature varie d'un chercheur à l'autre en fonction de l'objectif recherché par rapport aux caractéristiques du produit à élaborer et se situe entre 5 à 10 % (Andji et al., 2009 ; Blanchart, 2014).

III.3.2.2. Choix des réponses

L'évaluation de la qualité d'un produit céramique peut être effectuée par différents tests. Les mesures des paramètres de grésification (densité, porosité, absorption d'eau et retrait de cuisson) ainsi que de la résistance à la traction, à la compression, à la flexion et le module d'élasticité sont communément effectués. Toutefois, en raison de la simplicité de leurs mesures, leur sensibilité à la nature de la formulation de départ, aux changements provoqués par la cuisson ainsi que leur importance au niveau pratique, l'absorption d'eau

(Y_1), le retrait à la cuisson (Y_2), la masse volumique apparente (Y_3) et la résistance à la flexion (Y_4) sont les quatre réponses les plus examinées (Khalafaoui et al., 2006 ; Khalafaoui, 2008 ; Njoya, 2010).

III.3.3. Matrice d'expériences et plan d'expérimentation

Dans ce travail, nous avons opté pour un plan factoriel complet comportant huit (8) expériences (2^3) qui permettent de déterminer les effets directs des trois facteurs étudiés ainsi que les interactions possibles entre eux.

Le tableau III.11 représente la matrice d'expériences en variables codées (X_i). La transformation des variables codées (X_1, X_2, X_3) en variables naturelles (respectivement τ, T, v) correspondantes conduit au plan d'expérimentation donné dans le tableau III.12. Chaque ligne du tableau correspond à une expérience.

Tableau III.11 : Matrice d'expériences

N° Expérience	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Tableau III.12 : Plan d'expérimentation

N° Expérience	τ (%)	T (°C)	v (°C/min)
1	5	900	5
2	20	900	5
3	5	1100	5
4	20	1100	5
5	5	900	20
6	20	900	20
7	5	1100	20
8	20	1100	20

III.3.4. Analyse et interprétations des résultats du plan d'expérimentation

Les moyennes des valeurs expérimentales des réponses étudiées sont rassemblées dans le tableau III.13.

Tableau III.13 : Expériences réalisées et valeurs expérimentales des réponses étudiées.

N° Exp.	τ (%)	T (°C)	v (°C/min)	Y ₁ (%)	Y ₂ (%)	Y ₃ (g/cm ³)	Y ₄ (MPa)
1	5	900	5	22,43	02,00	01,66	04,50
2	20	900	5	23,39	01,60	01,70	04,00
3	5	1100	5	12,65	06,70	02,04	11,50
4	20	1100	5	19,50	03,60	01,80	06,50
5	5	900	20	26,47	02,00	01,58	03,60
6	20	900	20	29,52	01,50	01,52	03,00
7	5	1100	20	27,24	06,70	01,59	09,60
8	20	1100	20	26,38	03,50	01,61	05,75

Les valeurs des coefficients estimateurs des effets des différents facteurs sur les réponses et leurs interactions sont données dans le tableau III.14 ci-dessous. Rappelons que le coefficient a_0 est la valeur théorique de la réponse au centre du domaine expérimental.

Tableau III.14 : Effets des facteurs et leurs interactions sur les réponses étudiées.

Coefficient	Y₁	Y₂	Y₃	Y₄
a₀	23,198	3,450	1,677	6,056
a₁	1,368	- 0,950	- 0,045	- 1,318
a₂	- 2,459	1,783	0,081	2,462
a₃	3,870	- 0,040	- 0,128	- 0,597
a₁₂	0,780	- 0,806	- 0,025	- 1,066
a₁₃	- 0,880	- 0,013	0,029	0,108
a₂₃	1,435	0,041	- 0,047	- 0,155

Pour l'interprétation des résultats, nous avons analysé, pour chaque réponse, les coefficients des effets (tableau III.14) et nous avons fait appel par la suite aux diagrammes d'interactions. Mais bien avant cela, nous avons procédé à la validation du modèle mathématique postulé par la détermination du coefficient de corrélation r^2 .

Les valeurs expérimentales (exp.) et calculées (calc.) ainsi que les résidus (rés.) de l'absorption d'eau (Y_1), du retrait de cuisson (Y_2), de la masse volumique apparente (Y_3) et de la résistance à la flexion (Y_4) sont consignées dans le tableau III.15 et le coefficient de corrélation entre les réponses expérimentales et calculées pour chaque réponse est donné dans le tableau III.16.

Il ressort de ces deux tableaux que :

- la différence entre les valeurs expérimentales et calculées pour chacune des réponses considérées (tableau III.15) est faible.
- les corrélations entre les valeurs théoriques et expérimentales des quatre réponses sont satisfaisantes. En effet, le coefficient de corrélation r^2 (tableau III.16) étant supérieur ou égal à 0,9. Cela explique que plus de 90 % des variables sont expliqués par le modèle.

Tableau III.15 : Valeurs expérimentales et calculées des réponses

N° Expérience	Facteurs			Réponses											
				Y ₁ (%)			Y ₂ (%)			Y ₃ (g/cm ³)			Y ₄ (MPa)		
	τ (%)	T (°C)	V (°C/min)	exp.	calc.	rés.	exp.	calc.	rés.	exp.	calc.	rés.	exp.	calc.	rés.
1	5	900	5	22,43	21,76	0,64	2,00	2,24	-0,24	1,66	1,73	-0,07	4,50	4,40	0,10
2	20	900	5	23,39	24,70	-1,31	1,60	2,02	-0,42	1,70	1,63	0,07	4,00	3,68	0,32
3	5	1100	5	12,65	12,40	0,25	6,70	6,62	0,08	2,04	2,05	-0,01	11,50	11,78	-0,28
4	20	1100	5	19,50	18,46	1,04	3,60	3,12	0,48	1,80	1,83	-0,03	6,50	6,78	-0,28
5	5	900	20	26,47	28,38	-1,91	2,00	1,38	0,62	1,58	1,51	0,07	3,60	3,30	0,30
6	20	900	20	29,52	28,20	1,32	1,50	1,10	0,4	1,52	1,47	0,05	3,00	2,80	0,20
7	5	1100	20	27,24	24,58	2,66	6,70	7,36	-0,66	1,59	1,63	-0,04	9,60	10,04	-0,44
8	20	1100	20	26,38	27,32	-0,94	3,50	3,82	-0,32	1,61	1,53	0,08	5,75	5,48	0,27

Tableau III.16 : Coefficient de corrélation entre les réponses expérimentales et calculées

Réponse	Absorption d'eau	Retrait de cuisson	Masse volumique apparente	Résistance à la flexion
r^2	0,93	0,99	0,91	0,98

III.3.4.1. Effets des facteurs sur l'absorption d'eau (Y_1)

D'après les résultats du tableau III.14, le modèle mathématique relatif au taux d'absorption d'eau (Y_1) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$Y_1 (\%) = 23.20 + 1.37 X_1 - 2.46 X_2 + 3.87 X_3 + 0.78 X_1X_2 - 0.88 X_1X_3 + 1.44 X_2X_3 \quad \text{III.9}$$

Les valeurs des coefficients des effets (tableau III.14) montrent que la vitesse de chauffe (v) est le facteur le plus influent sur le taux d'absorption d'eau (Y_1). La valeur de l'effet observé ($a_3 = 3,87$) est plus élevée par rapport aux effets des autres facteurs ($a_1 = 1,37$ et $|a_2| = 2,46$). La diminution de la vitesse de chauffe ($a_3 > 0$) entrainerait une réduction du taux d'absorption d'eau. La température (T) a un effet négatif non négligeable sur l'absorption d'eau, son augmentation ($a_2 < 0$) favoriserait la réduction du taux d'absorption d'eau.

Il est à signaler que la température présente une interaction ($a_{23} = 1,44$) avec la vitesse de chauffe. L'analyse de cette interaction (figures III.26a et III.26b) montre que si la température de cuisson est fixée à 900 °C, le taux d'absorption d'eau varie de 23,22 % (à 5 °C/min) à 28,10 % (20 °C/min), soit une demi-variation de **2,44**. Par contre, lorsque la température de cuisson est fixée à 1100 °C, le taux d'absorption d'eau varie de 15,43 % (à 5 °C/min) à 26,04 % (à 20 °C/min) soit une demi-variation de **5,3**. Il ressort donc que la demi-variation du taux d'absorption d'eau sous l'effet de la vitesse de chauffe n'est pas la même lorsqu'on change le niveau du facteur température (T). Ce qui montre que les deux facteurs sont dépendants ; il y a donc interaction entre les deux. Cette interaction est observée sur la figure III.26b où l'évolution des deux segments en pointillés n'est pas parallèle. Le niveau du facteur T est dépendant du niveau du facteur v . Une élévation de la température et une diminution de la vitesse de chauffe réduiraient la valeur du taux d'absorption d'eau. Cette diminution est consécutive au resserrement des particules du matériau au cours du traitement thermique et l'apparition d'une quantité de phase visqueuse consécutive à l'interaction entre les produits de transformation de la kaolinite, l'illite et les oxydes colorants, ce qui favorise le

processus de densification et donc la diminution du taux d'absorption d'eau (Elimbi, 2004 ; Lecomte et al., 2004 ; Njiomou, 2007 ; Echajia et al., 2007). Par ailleurs, on remarque sur la figure III.28a que lorsque la température de cuisson est à 900 °C (niveau inférieur), la vitesse de chauffe (v) influence moins sur le taux d'absorption d'eau. En effet, cette dernière varie de 23,22 à 28,10 % lorsque la vitesse varie de 5 °C/min à 20 °C/min. Par contre à 1100 °C, le taux d'absorption d'eau passe de 15,43 à 26,04 %.

L'effet de la teneur en dolomite (τ) sur le taux d'absorption d'eau est moins important par rapport à ceux de la température (T) et de la vitesse de chauffe (v) ($|a_1| < |a_2| < |a_3|$). Toutefois, sa diminution ($a_1 > 0$) conduit à une baisse du taux d'absorption d'eau. Ces trois facteurs ne peuvent être interprétés indépendamment à cause des interactions qui existent entre le taux en dolomite et la température de cuisson ($a_{12} = 0,78$) d'une part et du taux en dolomite et de la vitesse de chauffe ($a_{13} = - 0,88$) d'autre part. Ces interactions sont illustrées sur les figures III.27a, III.27b, III.28a et III.28b.

L'analyse de la figure III.27a montre que lorsque la température est fixée à 900 °C, le taux d'absorption d'eau varie de 25,07 (taux en dolomite = 5 %) à 26,25 (taux en dolomite = 20 %), soit une demi-variation de **0,59**. Par contre, lorsque la température est fixée à 1100 °C (niveau supérieur), le taux d'absorption d'eau varie de 18,59 % (taux en dolomite = 5 %) à 22,88 (taux en dolomite = 20 %), soit une demi-variation de **2,15**. Il apparaît donc que la demi-variation du taux d'absorption d'eau avec le taux en dolomite (τ) n'est pas identique lorsqu'on change le niveau du facteur (T). Ces deux facteurs sont donc dépendants ; il y'a interactions entre eux. Ce qui précède est illustré sur la figure III.27b où l'évolution des deux segments en pointillés n'est pas parallèle.

L'augmentation de la température de cuisson et la diminution du taux en dolomite diminue les valeurs du taux d'absorption d'eau. La réduction de la teneur en carbonate permet de limiter la présence des pores qui sont générés par la libération du CO_2 . En outre, la formation d'une phase liquide vitreuse permet à la fois la fermeture des pores et aussi le resserrement des particules du fait de l'existence des tensions superficielles. On remarque par ailleurs sur la figure III.27a que lorsque la température de cuisson est à 900 °C (niveau bas), le taux en dolomite (τ) a une faible influence sur le taux d'absorption d'eau qui varie de 25,07 à 26,25 % lorsque τ passe de 5 à 20 %. Par contre à 1100 °C (niveau supérieur), cette propriété varie de 18,59 à 22,88 % lorsque le taux en dolomite varie de 5 à 20 %.

L'examen de la figure III.28a montre que lorsque la vitesse de chauffe est fixée à 5 °C/min, le taux d'absorption d'eau varie de 17,10 (taux en dolomite = 5 %) à 21,6 (taux en dolomite de 20 %), soit une demi-variation de **2,25**. Par contre, lorsque la vitesse de chauffe

est fixée à 20 °C/min, l'absorption d'eau passe de 26,6 (taux en dolomite de 5 %) à 27,6 (taux en dolomite de 20 %) soit une demi-variation de **0,5**. Il apparaît donc que la demi-variation de l'absorption d'eau avec le taux en dolomite n'est pas la même lorsqu'on change le niveau du facteur (v). Ces deux facteurs sont donc dépendants ; il y a interactions entre eux. Ce qui précède est illustré sur la figure III.28b où l'évolution des deux segments en pointillés n'est pas parallèle. Le niveau du facteur τ est dépendant du facteur v. Il est intéressant de souligner que lorsque la vitesse de chauffe est au niveau supérieur (20 °C/min), le taux en dolomite a une faible influence sur le taux d'absorption d'eau qui passe de 26,60 à 27,60 % lorsque τ varie de 5 à 20 %. Par contre pour une vitesse de 5 °C/min (niveau bas), le taux d'absorption d'eau varie de 17,10 à 21,60 % lorsque τ varie de 5 à 20 %.

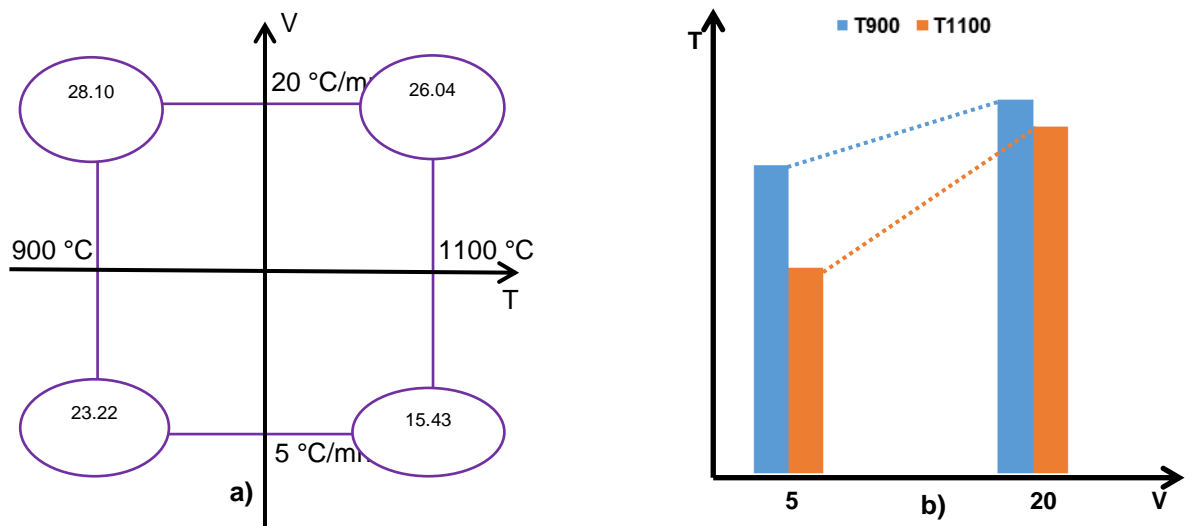


Figure III.26 : Diagrammes de l'interaction température – vitesse de chauffe pour Y_1

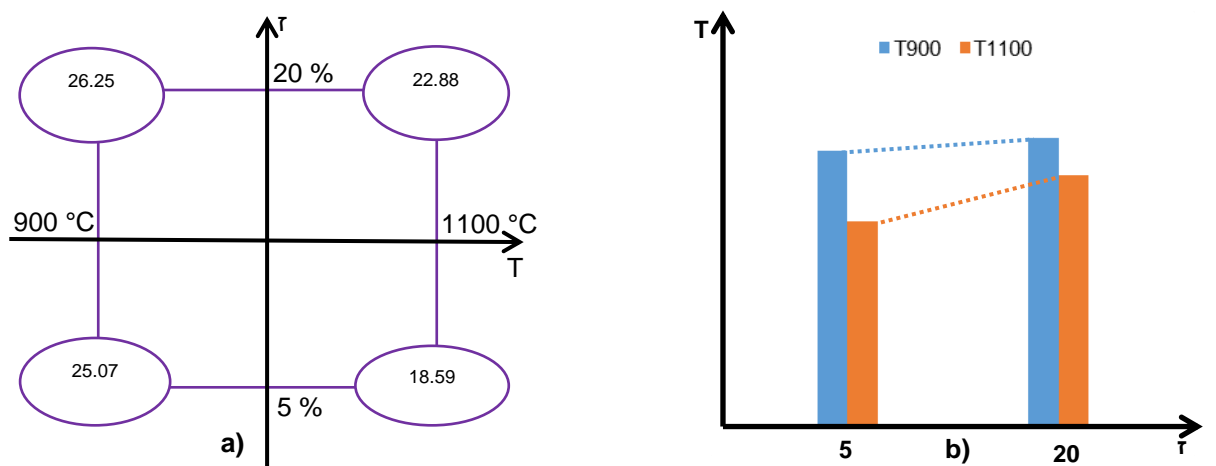


Figure III.27 : Diagrammes de l'interaction température – taux en dolomite pour Y_1

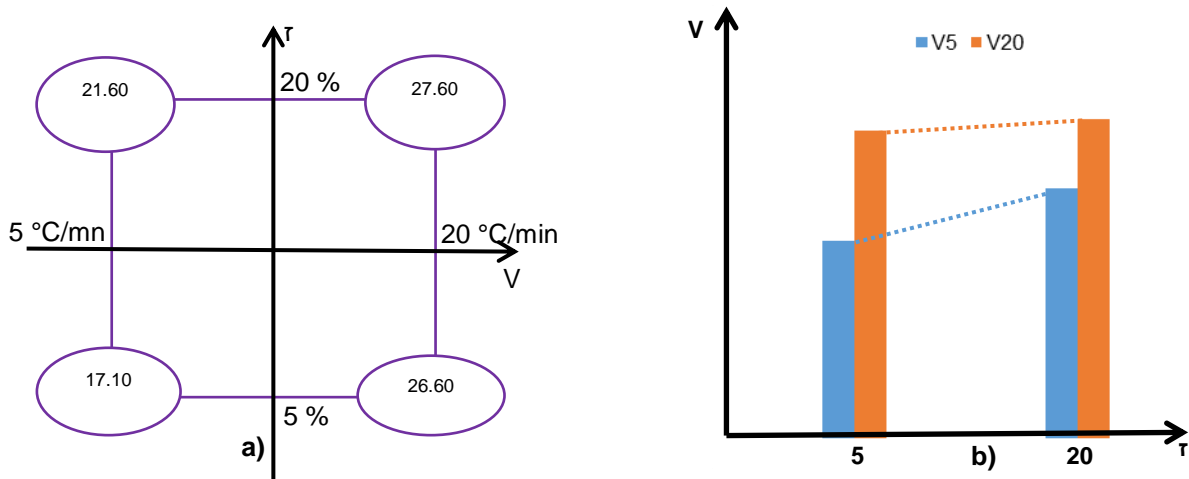


Figure III.28 : Diagrammes de l'interaction vitesse de chauffe – taux en dolomite pour Y_1

III.3.4.2. Effets des facteurs sur le retrait à la cuisson (Y_2)

D'après les résultats du tableau III.14, le modèle mathématique relatif au retrait de cuisson (Y_2) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$Y_2 (\%) = 3.45 - 0.95 X_1 + 1.78 X_2 - 0.04 X_3 - 0.81 X_1 X_2 - 0.01 X_1 X_3 + 0.4 X_2 X_3 \quad \text{III.10}$$

Les résultats du tableau III.14 montrent que la température (T) est le facteur le plus influent sur le retrait à la cuisson (Y_2). La valeur de l'effet observé ($a_2 = 1,78$) étant élevée par rapport aux effets des autres facteurs ($|a_2| > |a_1| > |a_3|$). L'augmentation de la température favorise l'augmentation du retrait à la cuisson ($a_2 > 0$). Ce facteur ne peut être interprété indépendamment à cause de l'interaction entre la température et le taux en dolomite ($a_{12} = -0,8$). L'analyse de cette interaction (figures III.29a et III.29b) montre que lorsque le taux en dolomite est fixé à 5 %, le retrait à la cuisson varie de 1,81 (température de cuisson = 900 °C) à 7 (température de cuisson = 1100 °C) soit une demi-variation de **2,59**. Par contre lorsque le taux en dolomite est fixée à 20 %, le retrait à la cuisson varie de 1.52 (température de cuisson = 900 °C) à 3,5 (température de cuisson = 1100 °C), soit une demi-variation de **0,99**. Il apparaît que la demi-variation du retrait de cuisson avec la température de cuisson n'est pas la même lorsqu'on change le niveau du facteur (τ). Ces deux facteurs sont donc dépendants ; il y a interaction entre les deux facteurs. Cette interaction est illustrée sur la figure III.29b où l'évolution des deux segments en pointillés n'est pas parallèle.

Une augmentation de la température et un faible taux en dolomite augmentent la valeur du retrait à la cuisson. En effet, le retrait à la cuisson est fonction des différentes transformations thermiques qui ont lieu par élévation de la température de cuisson. Ces

transformations peuvent modifier la dimension des éprouvettes du fait de la variation du volume molaire. Le système évolue vers un état plus stable, le réarrangement optimal et progressif des particules se traduit par un taux de retrait croissant (Castelein, 2000). Cependant, la valeur du retrait à la cuisson peut être influencée par la présence de la calcite (Sokôlar et al., 2012) et aussi par la transformation allotropique du quartz qui pour ce dernier peut conduire à une expansion du matériau. Il faut signaler par ailleurs que, lorsque la température est au niveau bas (900 °C), le taux en dolomite a une faible influence sur le retrait à la cuisson qui passe de 1,81 à 1,52 % lorsque τ varie de 5 à 20 %. Par contre, lorsque la température est au niveau supérieur (1100 °C), cette propriété varie de 7 à 3,5 % lorsque τ varie de 5 à 20 %.

L'effet du taux en dolomite (τ) est moins important que celui de la température de cuisson ($|a_1| < |a_2|$). Sa diminution conduit à un faible retrait à la cuisson ($a_1 < 0$).

L'interaction entre le taux en dolomite et de la vitesse de chauffe est négligeable ($a_{13} = -0,01$). En effet, l'analyse de la figure III.30a montre que lorsque le taux en dolomite est fixée à 5 %, le taux d'absorption d'eau varie de 4,43 (vitesse de chauffe = 5 °C/min) à 4,37 (vitesse de chauffe = 20 °C/min) soit une demi-variation presque nulle. Il en est de même lorsque le taux en dolomite est fixé à 20 %. Ce qui précède est illustré sur la figure III.30b où les deux segments en pointillés sont parallèles. Ces observations sont presque les mêmes lorsqu'il s'agit de l'interaction entre la vitesse de chauffe et la température (figures III.31a et III.31b). Ainsi, le niveau de la température de cuisson ou du taux en dolomite n'est pas trop lié à la vitesse de chauffe. Autrement dit, pour une température de cuisson donnée ou un taux en dolomite, la marge de la vitesse de chauffe est réduite pour favoriser l'augmentation du retrait à la cuisson.

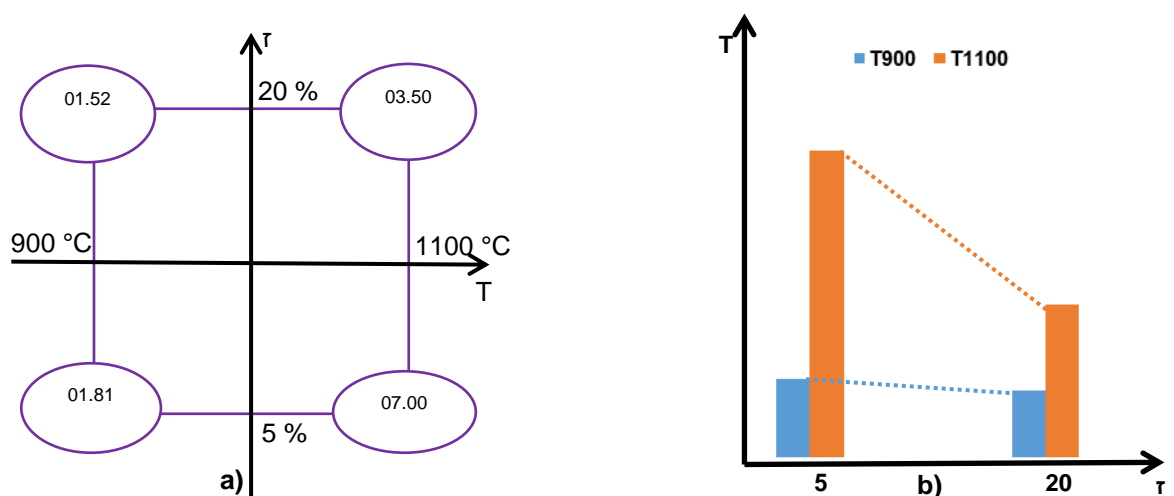


Figure III.29 : Diagrammes de l'interaction température – taux en dolomite pour Y₂

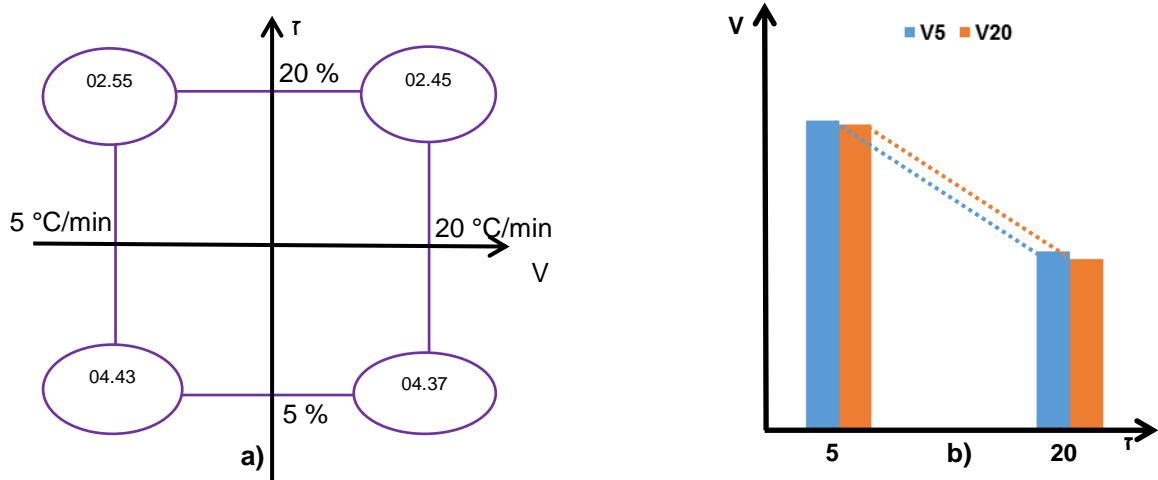


Figure III.30 : Diagrammes de l'interaction vitesse de chauffe – taux en dolomite pour Y_2

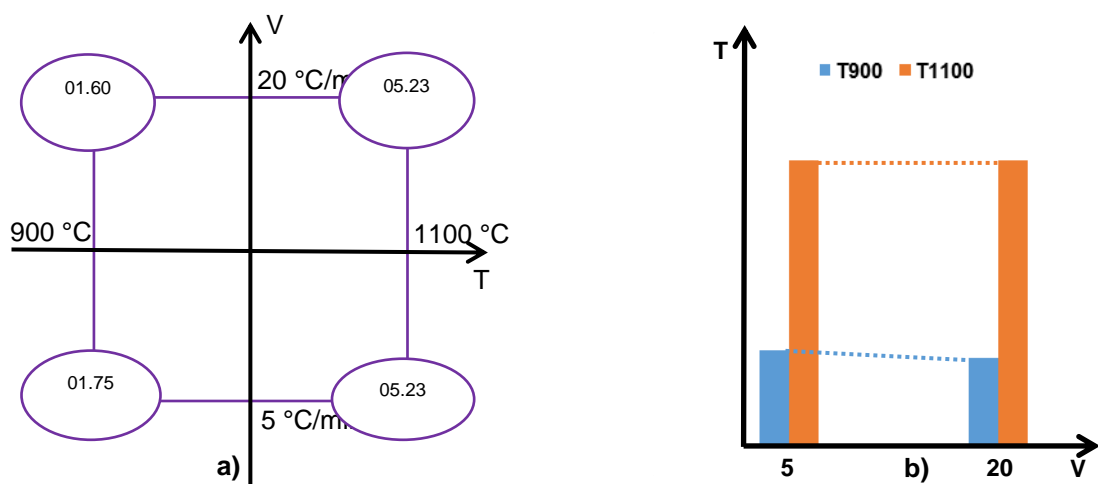


Figure III.31 : Diagrammes de l'interaction température – vitesse de chauffe pour Y_2

III.3.4.3. Effets des facteurs sur la masse volumique apparente (Y_3)

D'après les résultats du tableau III.14, le modèle mathématique relatif à la masse volumique apparente (Y_3) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$Y_3 (\text{g/cm}^3) = 1.68 - 0.05 X_1 + 0.08 X_2 - 0.13 X_3 - 0.03 X_1 X_2 + 0.03 X_1 X_3 - 0.05 X_2 X_3 \quad \text{III.11}$$

L'examen des différents effets (tableau III.14), montre que la vitesse de chauffe est le facteur le plus influent sur la masse volumique apparente ($|a_3| = 0,13 > |a_2| > |a_1|$). En plus de la vitesse de chauffe, la température a aussi une action non négligeable sur la masse volumique apparente ($a_2 = 0,08$). Ces deux facteurs ne peuvent pas être interprétés indépendamment à cause des interactions taux en dolomite – température ($a_{12} = - 0,03$, figures III.32a et III.32b), taux en dolomite – vitesse de chauffe ($a_{13} = 0,03$, figures III.33a et III.33b)

et vitesse de chauffe - température ($a_{23} = -0,05$, figures III.34a et III.34b). Cette dernière est plus significative par rapport aux autres interactions.

Une augmentation de la température et une faible vitesse de chauffe font augmenter la masse volumique du produit de cuisson. L'augmentation de cette propriété physique est en bon accord avec le taux d'absorption d'eau. En effet, une augmentation de la masse volumique est traduite par une diminution du taux d'absorption d'eau (Boch, 2001).

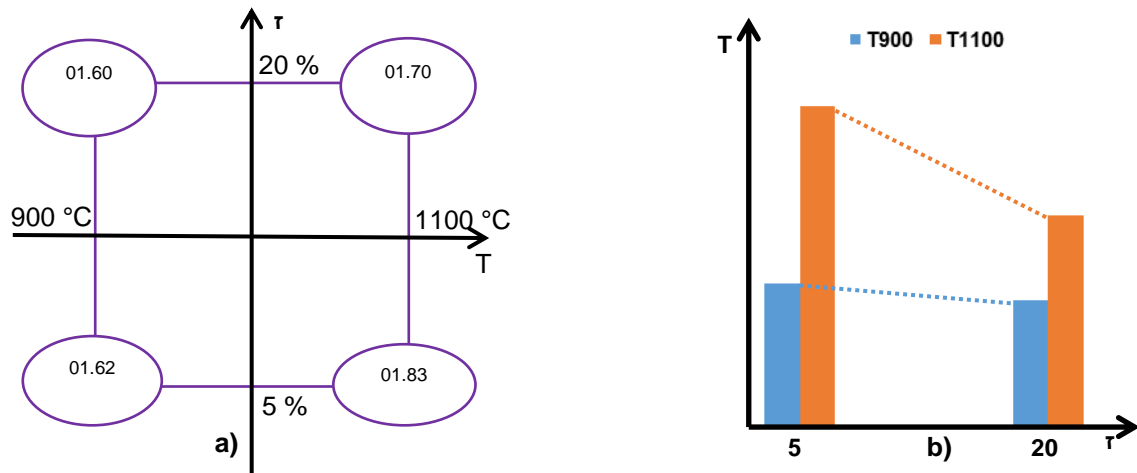


Figure III.32 : Diagrammes de l'interaction température - taux en dolomite pour Y_3

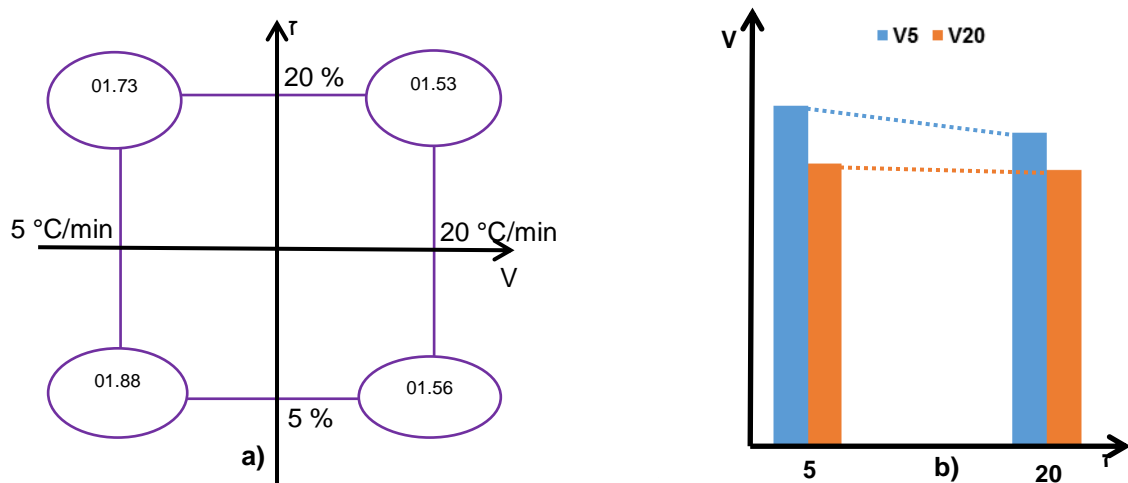


Figure III.33 : Diagrammes de l'interaction taux en dolomite - vitesse de chauffe pour Y_3

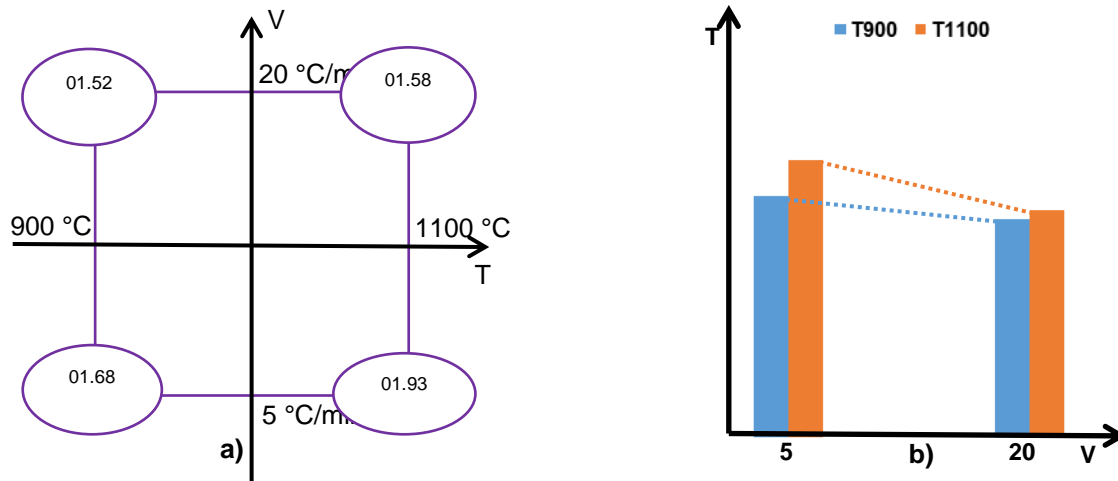


Figure III.34 : Diagrammes de l'interaction température – vitesse de chauffe pour Y_3

III.3.4.4. Effets des facteurs sur la résistance à la flexion (Y_4)

D'après les résultats du tableau III.14, le modèle mathématique relatif à la résistance à la flexion (Y_4) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$Y_4 \text{ (MPa)} = 6.06 - 1.32 X_1 + 2.46 X_2 - 0.60 X_3 - 1.07 X_1X_2 + 0.11 X_1X_3 - 0.16 X_2X_3 \quad \text{III.12}$$

La température de cuisson est de loin le facteur le plus influent sur la résistance à la flexion trois (3) points ($a_2 = 2,46$). Elle est suivie du taux en dolomite ($|a_1| = 1,32$). Une élévation de la température et une diminution du taux en dolomite auront un effet positif sur la résistance à la flexion. Cependant, ces facteurs ne peuvent être interprétés indépendamment à cause des interactions taux en dolomite – température (figures III.35a et III.35b) et température – vitesse de chauffe (figures III.36a et III.36b). L'interaction taux en dolomite – vitesse de chauffe (figures III.37a et III.37b) est très faible ($a_{13} = 0,12$). Elle est illustrée sur la figure III.36b où les deux segments en pointillés sont presque parallèles.

La figure III.35a montre que lorsque la température est au niveau bas (900 °C), le taux en dolomite a une faible influence sur la résistance à la flexion. En effet, la déshydroxylation de la kaolinite associée à la libération du CO_2 consécutive à la décomposition de la dolomite ne favorise pas la cohésion des particules à cette température. Par contre lorsque la température est à 1100 °C, la teneur en dolomite a une importante influence sur la résistance à la flexion. Une élévation de la température avec un faible taux en dolomite augmentent la valeur de la résistance à la flexion. L'examen des figures III.36a et III.36b montre que la vitesse de chauffe est moins influente sur la réponse considérée lorsque T varie de 900 à 1100 °C.

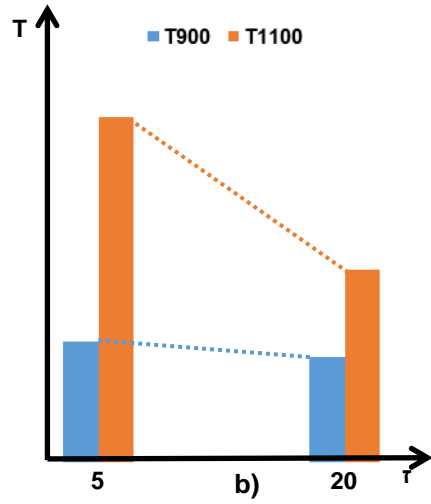
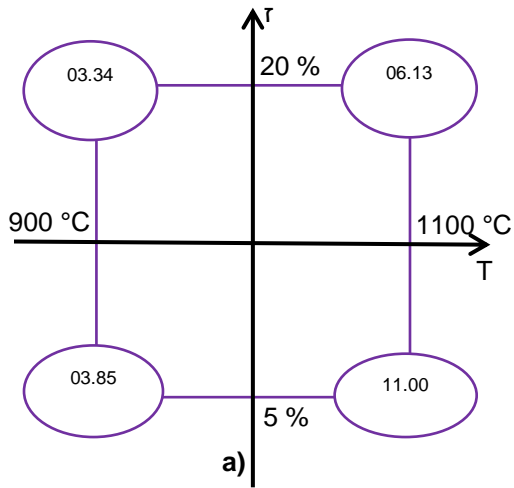


Figure III.35 : Diagrammes de l'interaction température – taux en dolomite pour Y_4

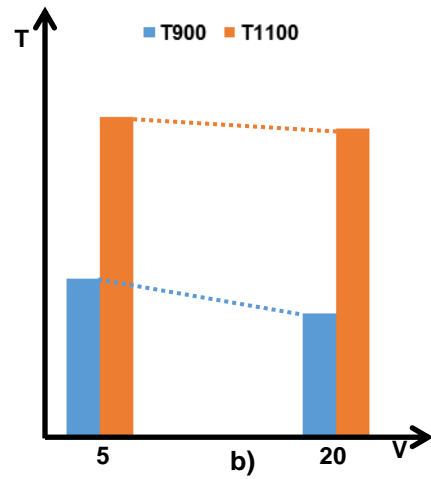
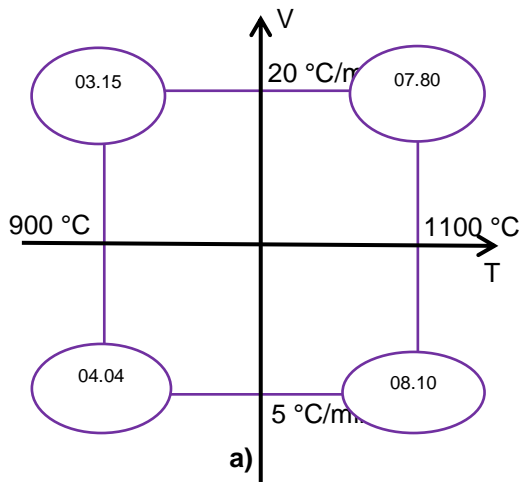


Figure III.36 : Diagrammes de l'interaction température – vitesse de chauffe pour Y_4

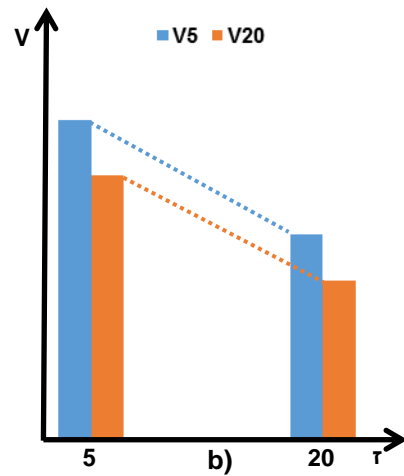
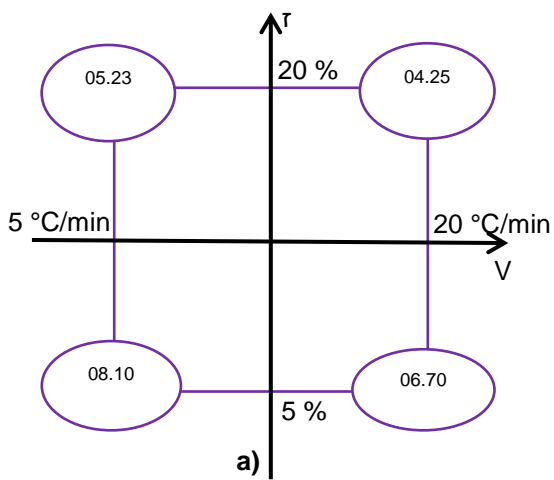
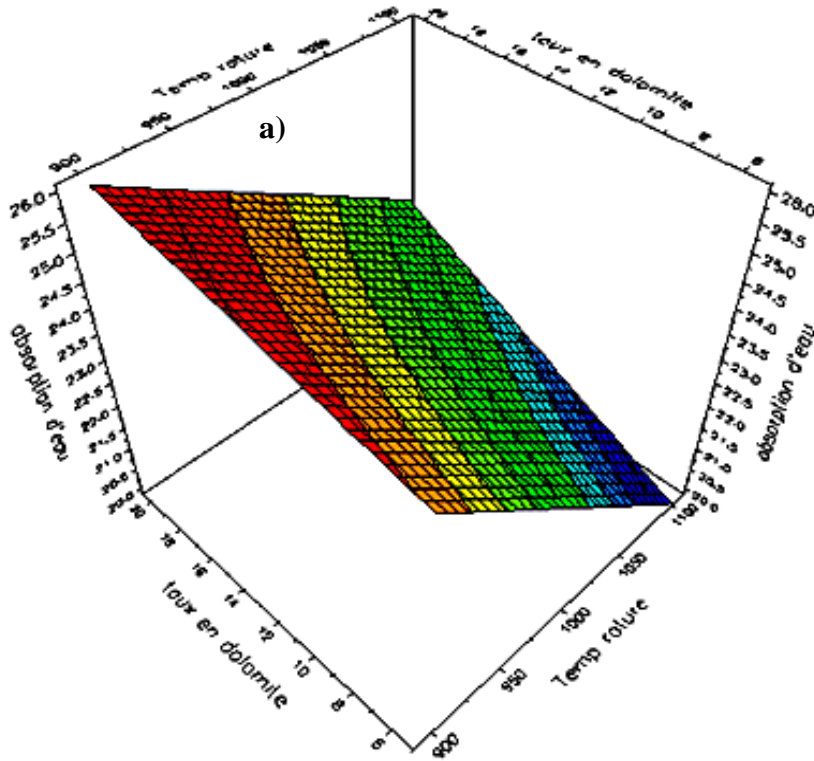


Figure III.37 : Diagrammes de l'interaction vitesse de chauffe – taux en dolomite pour Y_4

Les modèles mathématiques permettent également de tracer les courbes ou surfaces de réponse correspondantes ainsi que leurs courbes d'isorréponses. Ces courbes obtenues avec leurs contours permettent de dégager les positions des extremums ou au moins les directions privilégiées ou zones d'intérêt des facteurs.

On note à partir de la figure III.38 à la figure III.46 ci-dessous que les trois facteurs (taux en dolomite, température, vitesse de chauffe) ont une influence sur les quatre réponses étudiées (Absorption d'eau, retrait de cuisson, masse volumique apparente, résistance à la flexion). Il se dégage globalement de toutes ces figures que pour obtenir des produits de terre cuite (briques et tuiles) avec des propriétés technologiques satisfaisantes, il faut un faible taux en dolomite (5 – 10 %), une température élevée (1100 °C) et une vitesse de chauffe faible (< 10 °C).

Absorption d'eau



Absorption d'eau

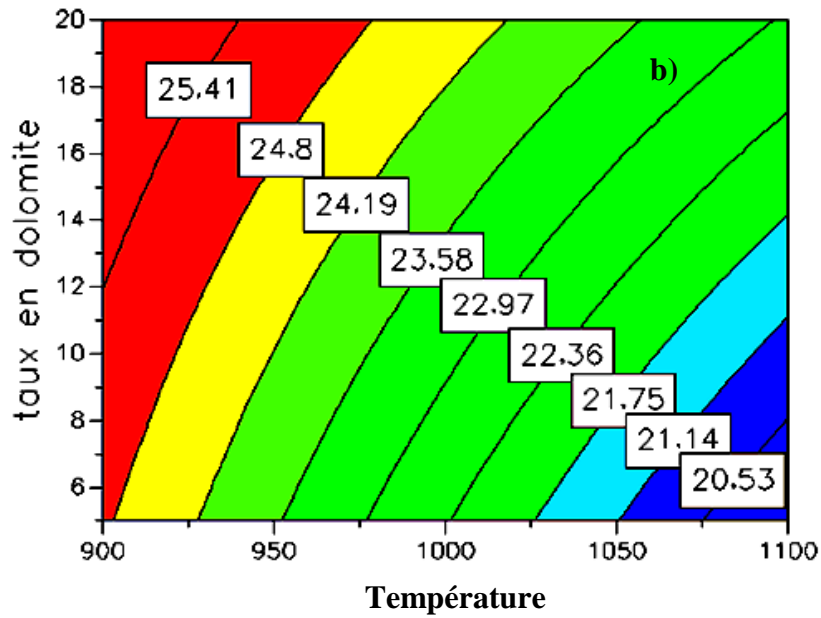
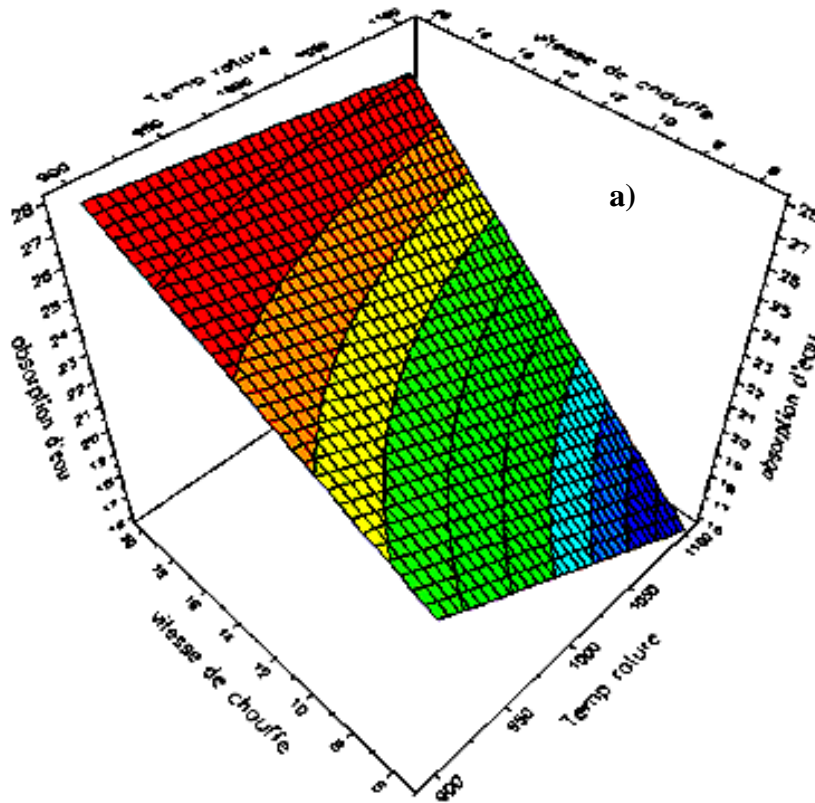


Figure III.38 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) pour la réponse Y₁ en fonction de X₁ (taux en dolomite) et X₂ (température)

Absorption d'eau



Absorption d'eau

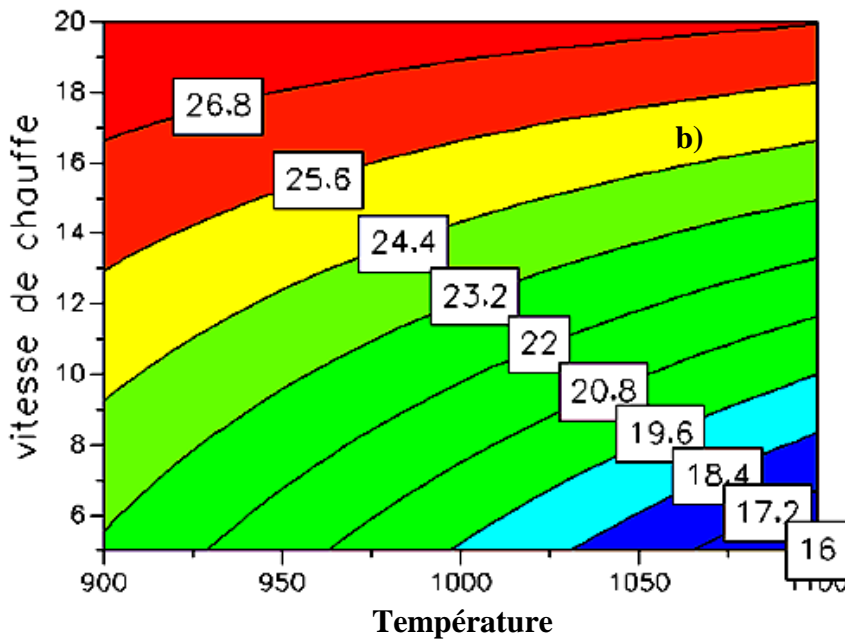
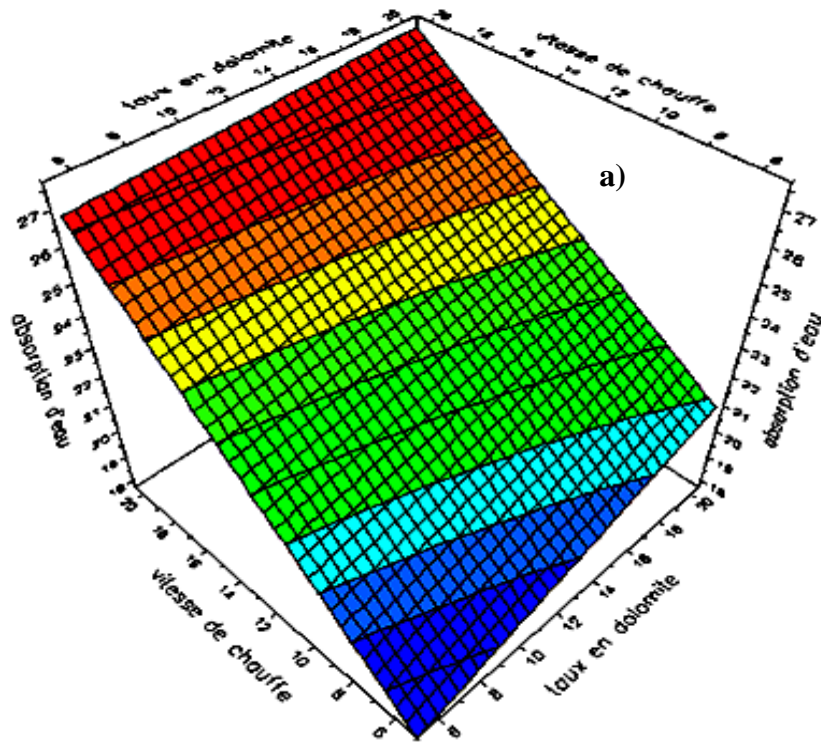


Figure III.39 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoresponses (b) pour la réponse Y₁ en fonction de X₂ (température) et X₃ (vitesse de chauffe)

Absorption d'eau



Absorption d'eau

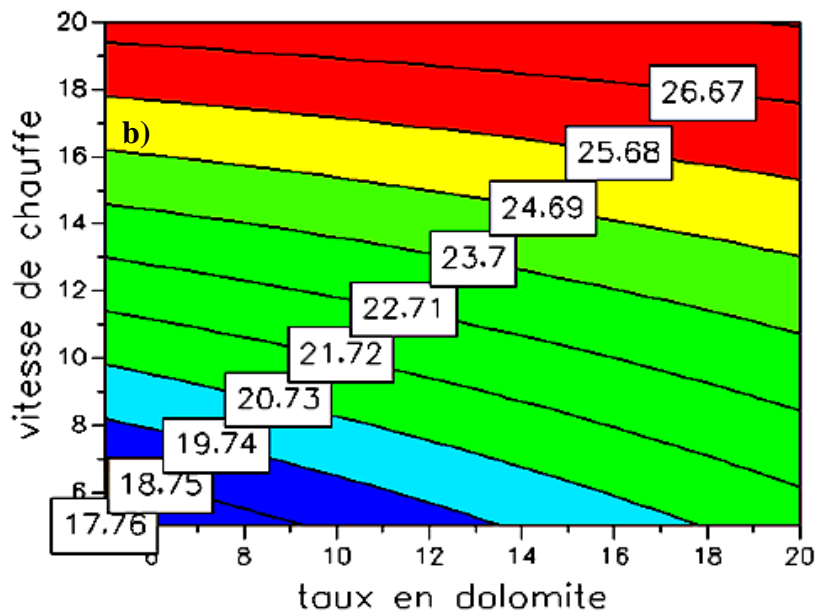
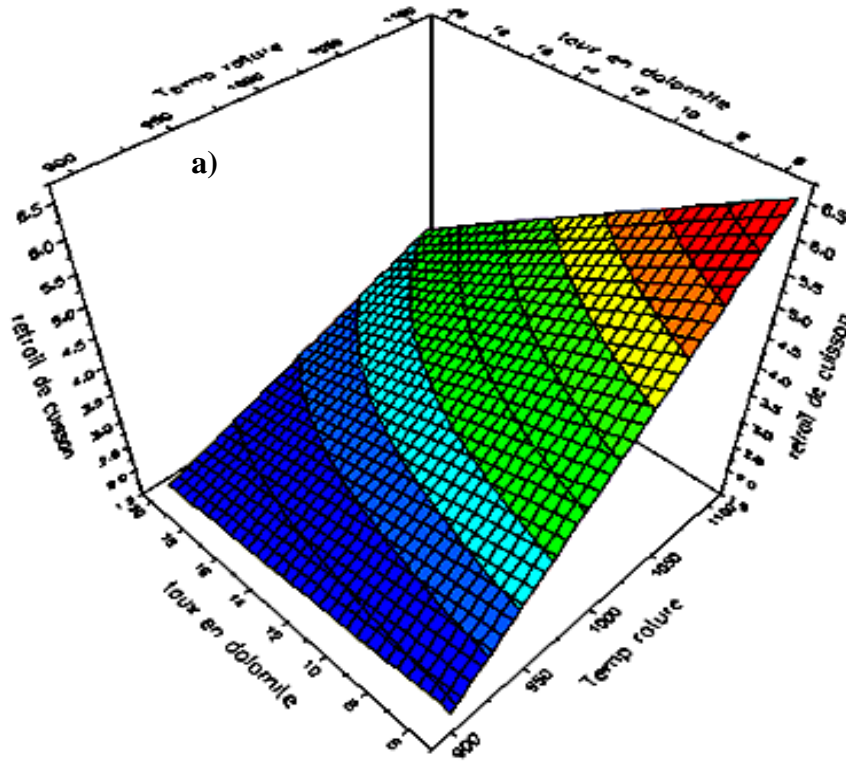


Figure III.40 : Surface de réponse (a) et courbes d'isorréponses (b) pour la réponse Y₁ en fonction de X₁ (taux en dolomite) et X₃ (vitesse de chauffe)

Retrait de cuisson



Retrait de cuisson

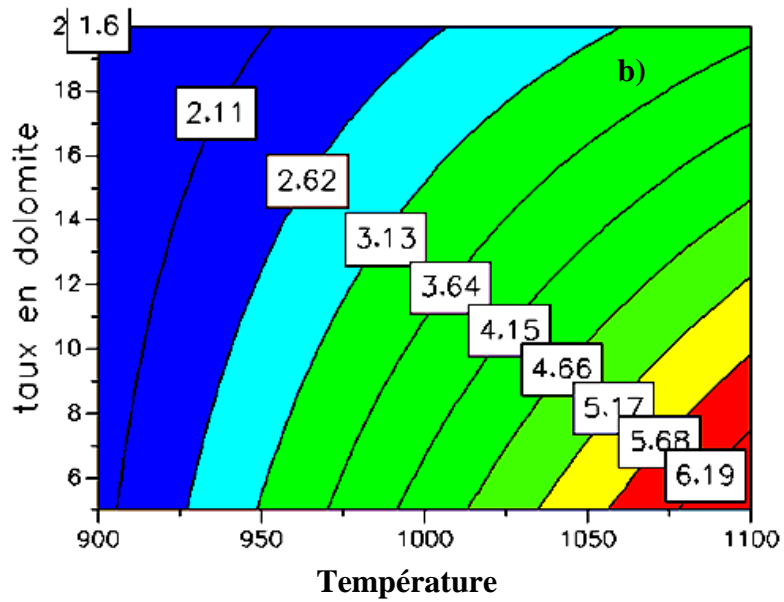
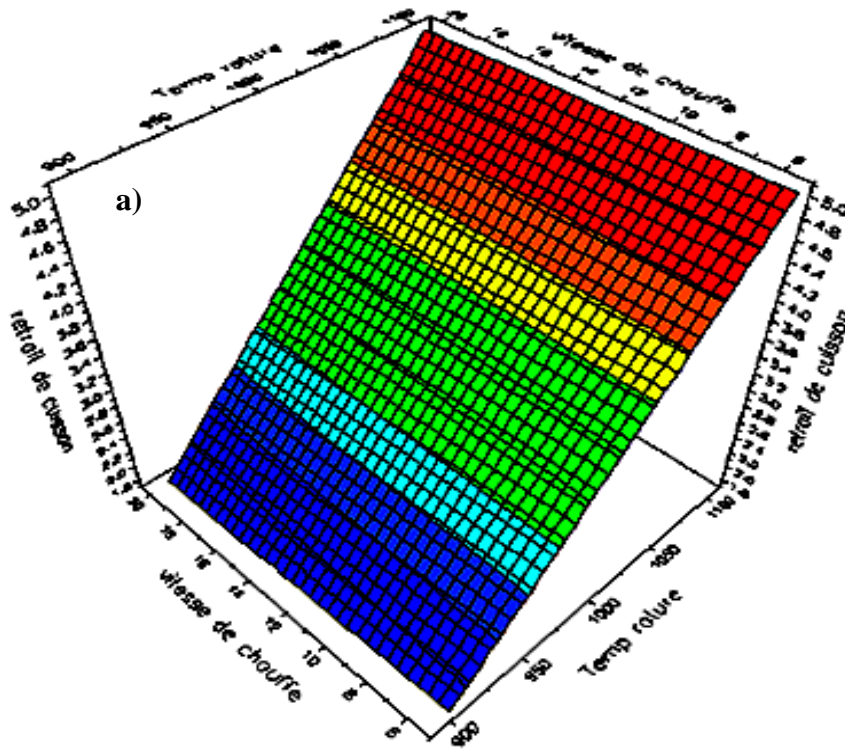


Figure III.41 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoresponses (b) pour la réponse Y₂ en fonction de X₁ (taux en dolomite) et X₂ (température)

Retrait de cuisson



Retrait de cuisson

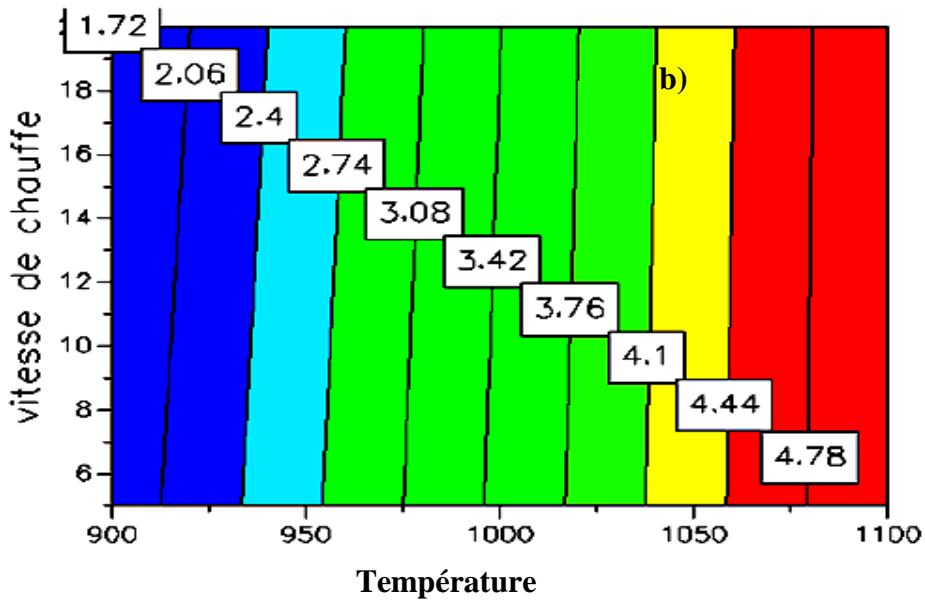
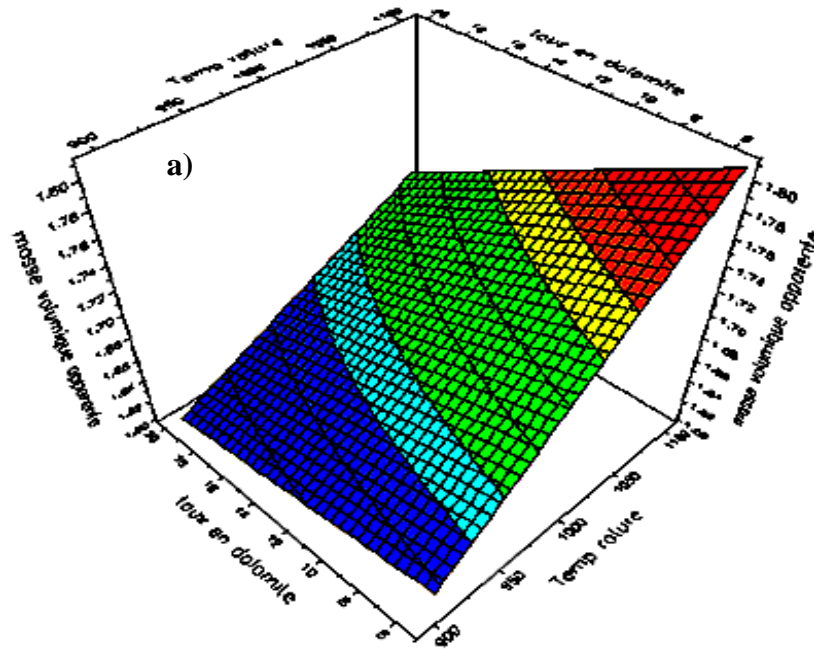


Figure III.42 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoresponses (b) pour la réponse Y_2 en fonction de X_2 (température) et X_3 (vitesse de chauffe)

Masse volumique apparente



Masse volumique apparente

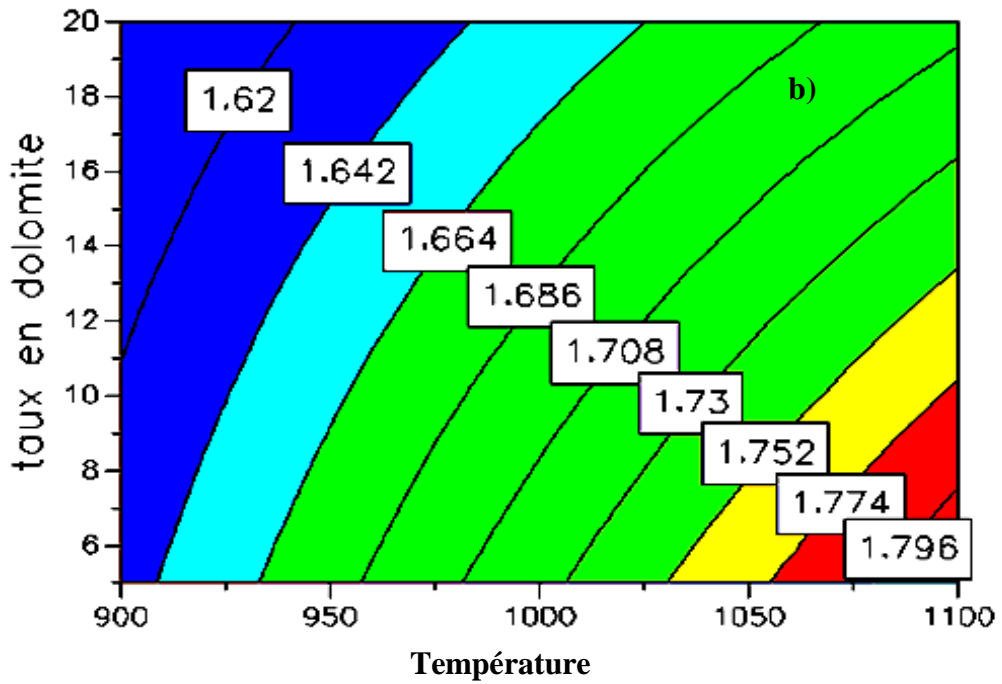
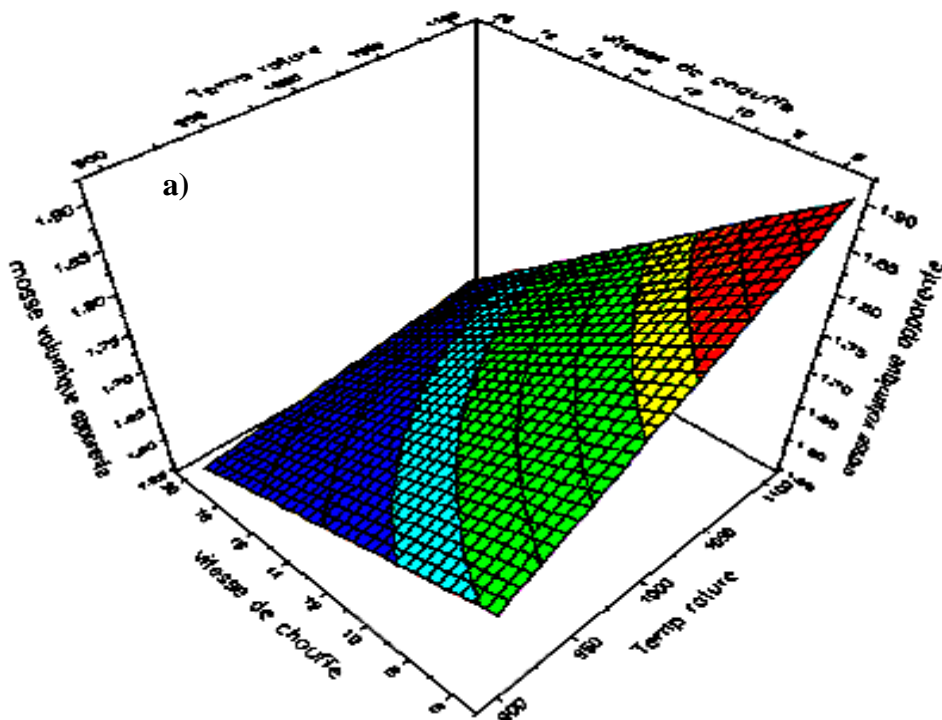


Figure III.43 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) pour la réponse Y_3 en fonction de X_1 (taux en dolomite) et X_2 (température)

Masse volumique apparente



Masse volumique apparente

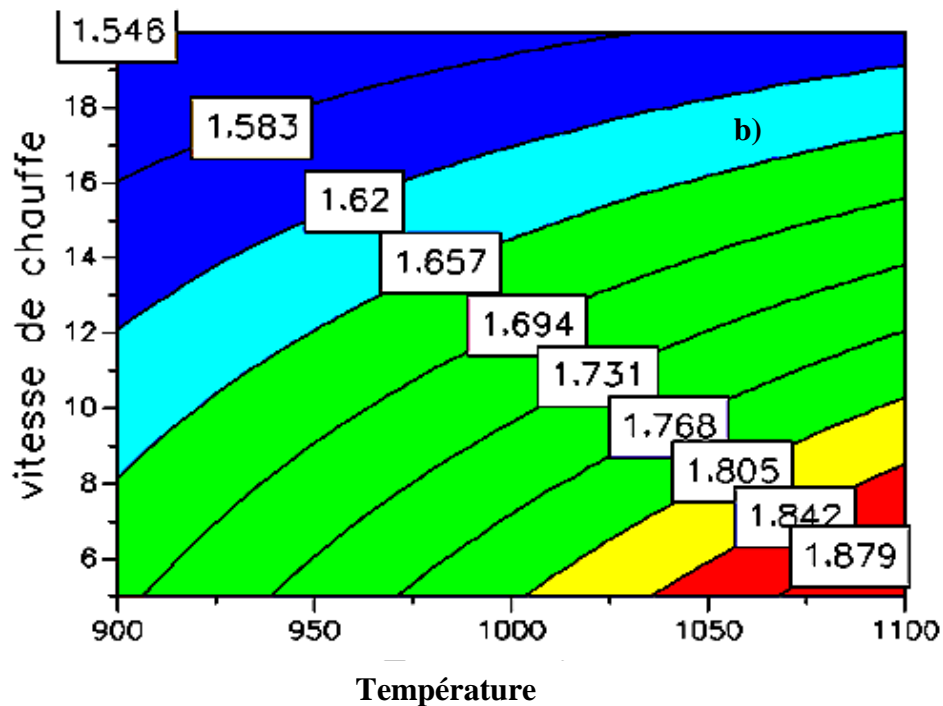
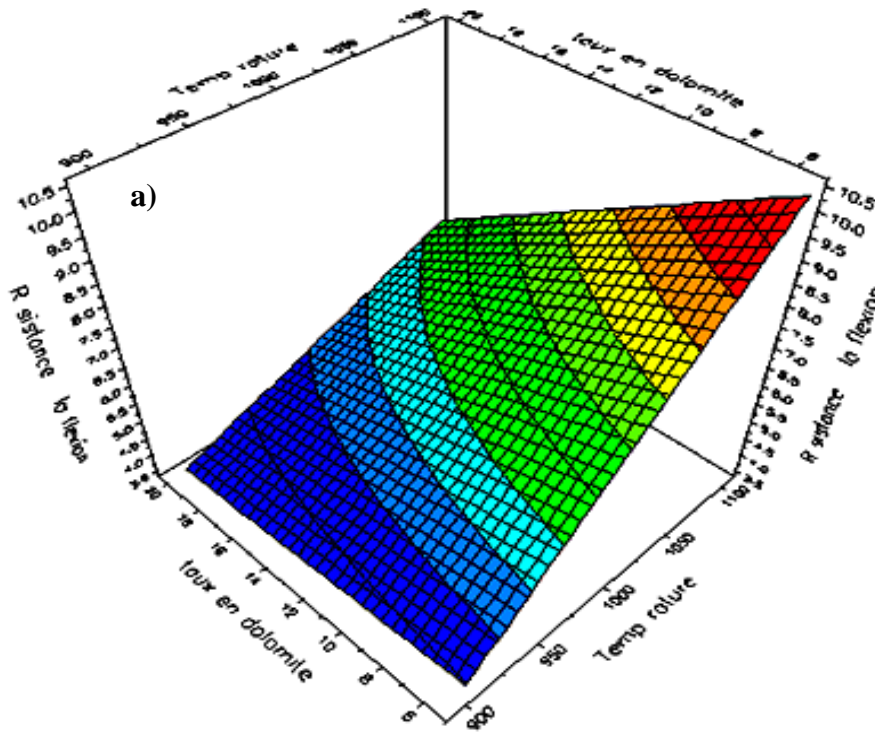


Figure III.44 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoréponses (b) pour la réponse Y_3 en fonction de X_2 (température) et X_3 (vitesse de chauffe)

Résistance à la flexion



Résistance à la flexion

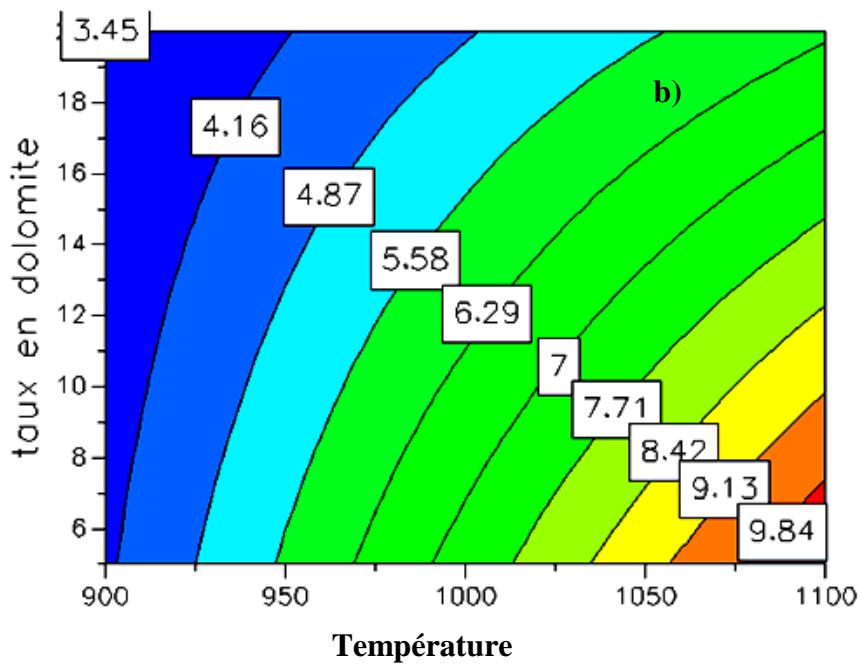
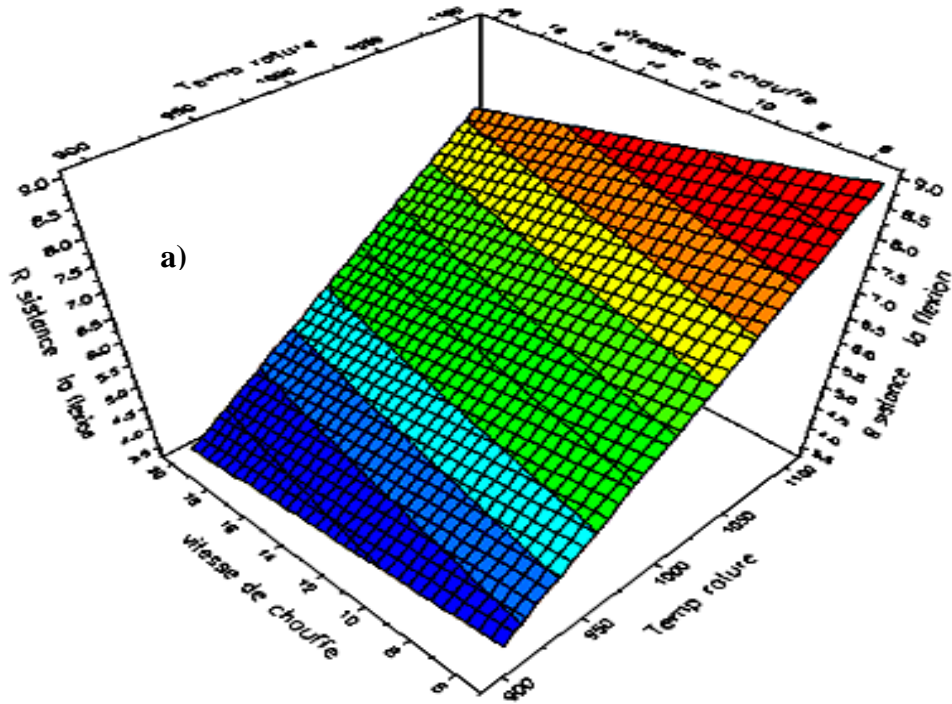


Figure III.45 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoresponses (b) pour la réponse Y_4 en fonction de X_1 (taux en dolomite) et X_2 (température)

Résistance à la flexion



Résistance à la flexion

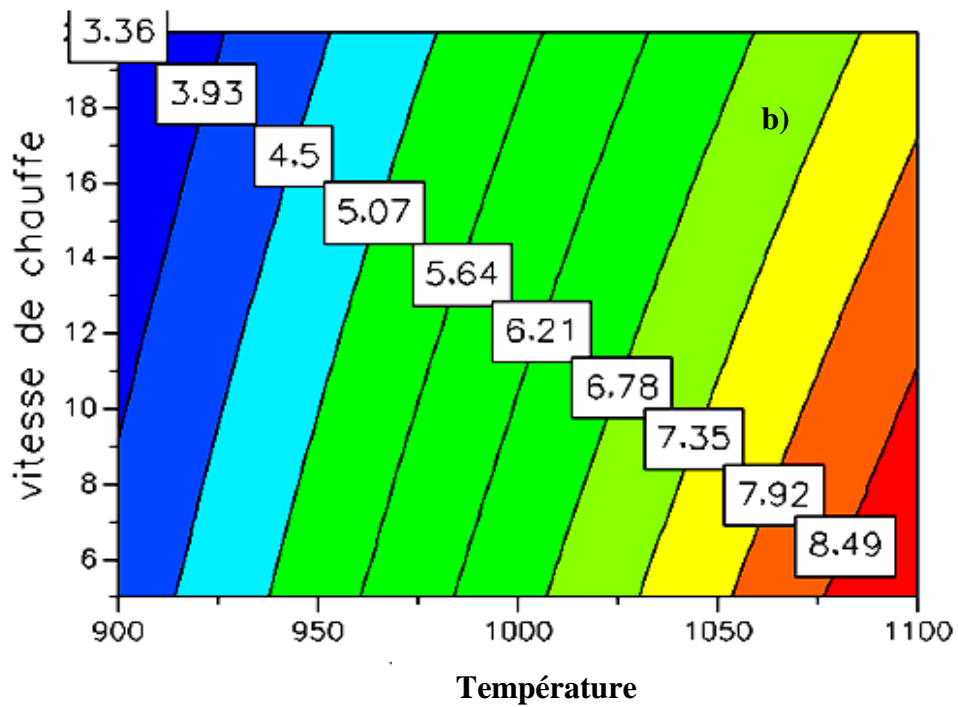


Figure III.46 : Surface de réponse (a) et courbes d'isoresponses (b) pour la réponse Y_4 en fonction de X_2 (température) et X_3 (vitesse de chauffe)

Conclusion

Ce sous-chapitre a été consacré à l'étude des effets de certains facteurs influençant les propriétés physico-mécaniques des produits de cuisson par la méthodologie de la recherche expérimentale. Cette dernière nous a permis de dégager les facteurs les plus influents ainsi que leurs interactions mutuelles.

Les résultats de l'application de cette méthodologie ont montré que pour obtenir des produits céramiques présentant des caractéristiques physico-mécaniques satisfaisantes, il faut un faible taux en carbonate (5 %), une température élevée (1100 °C) et une vitesse de chauffe faible (5 °C/min).

III.4. Transformations de phases et microstructure dans un mélange matériau argileux – dolomie

Introduction

Au cours du traitement thermique, les matériaux argileux subissent des modifications chimiques et structurales (déshydratation, déshydroxylation, décomposition et formation des nouvelles phases). Ces transformations minéralogiques sont fortement influencées par la composition chimique et minéralogique des constituants de départ, la granulométrie, la température de cuisson, la vitesse de chauffe, la durée de cuisson (Elimbi et al., 2004 ; Njoya et al., 2010 ; Diffo et al., 2015).

Plusieurs auteurs ont étudié les transformations minéralogiques des argiles contenant de la calcite (Riccardi et al., 1999 ; Cultrone et al., 2001 ; Traoré et al., 2003 ; Andji et al., 2009 ; Trindade et al., 2009 ; Ptacek et al., 2013). Les nouvelles phases généralement rapportées sont la gehlénite, la wollastonite, l'anorthite, la cordiérite, la larnite, le périclase, l'akermamite, la forstérite, le spinelle et la monticellite à partir des matériaux argileux contenant moins d'impuretés ($Fe < 5\%$) avec 50 % de SiO_2 , 15 % de Al_2O_3 et 10 % de carbonate.

La matière première argileuse utilisée dans cette partie du travail est le matériau argileux dénommé BIM-1 riche en fer (9 %) avec 50 % de SiO_2 , 25 % de Al_2O_3 et 8 % de dolomie. Le taux de 8 % en dolomite a été adopté sur la base de la littérature (8 à 10 % de carbonate) (Blanchart, 2014) et en plus il correspond presque au centre du domaine de variation du taux en dolomie exploré au paragraphe III.3.2.1.

Cette partie du travail vise d'une part à contribuer à une meilleure compréhension de l'influence des caractéristiques chimiques et minéralogiques de matériaux argileux riches en fer et contenant du carbonate sur les transformations de phases lors du traitement thermique et

d'autre part d'étudier cette influence sur la densification du matériau ; un ensemble de phénomènes qui régit la microstructure et les propriétés du produit final.

III.4.1. Caractéristiques thermo-dilatométriques du mélange

La figure III.47 représente le thermogramme du mélange.

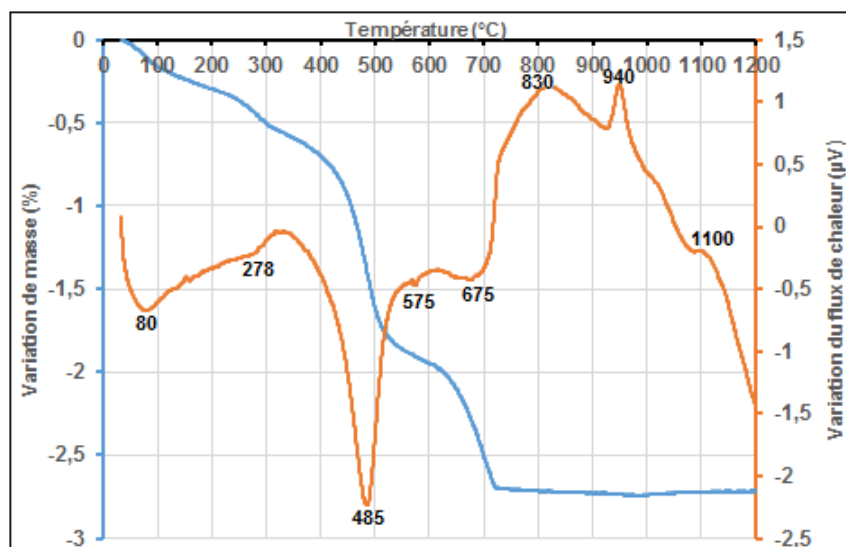


Figure III.47 : Coubes d'ATD-TG du mélange M-8

A $T < 800$ °C, les accidents thermiques observés correspondent à la destruction des structures de la kaolinite (eq. I.4, page 25) et de la dolomite (eqs. I.2 & I.3, page 18). Dans cet intervalle de températures, on remarque que les deux matériaux subissent des accidents thermiques comme s'ils étaient seuls. La seule différence est que ces accidents ont lieu à des températures inférieures à celles observées sur les thermogrammes des figures III.8 et III.25. La présence d'impuretés dans le mélange serait donc à l'origine de ce décalage (Sei, 1998). Le faible crochet endothermique qui traduit la transformation allotropique du quartz α en quartz β a été observé à 573 °C.

L'accident exothermique centré à 830 °C pourrait être attribué à la formation de nouveaux cristaux issus de la réaction entre la métakaolinite et les produits de la décomposition de la dolomite (Ke et al., 2013). L'accident à 940 °C correspondrait à la réorganisation structurale de la métakaolinite qui conduit à la formation d'une phase spinelle (eq. I.6, page 25).

Aux environs de 1100 °C, on enregistre un petit épaulement qui pourrait être attribué à la formation de la mullite.

Les courbes dilatométriques du matériau argileux BIM-1 et du mélange M-8 sont représentées sur la figure III.48.

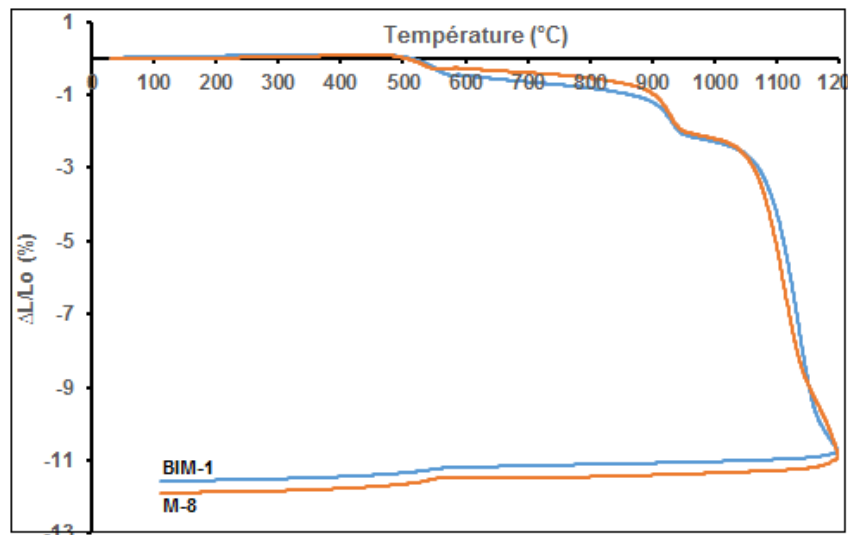


Figure III.48 : Courbes dilatométriques du matériau argileux (BIM-1) et du mélange (M-8)

Le comportement dilatométrique du matériau argileux BIM-1 et celui du mélange est presque similaire et caractéristique des matériaux phylliteux (Caillere et al., 1963 ; Caillere et al., 1989). On observe pour ce mélange un palier presque horizontal au début correspondant à une zone dans laquelle ne se produit aucune transformation. Entre 500 et 600 °C, on enregistre un léger retrait global des constituants du mélange. Dans cet intervalle de températures, il y a déshydroxylation de la kaolinite et décomposition du carbonate de magnésium ($MgCO_3$) qui se traduit par une contraction ou retrait ce qui contribue au tassement des particules. Le retrait situé entre 900 et 1000 °C est lié à la réorganisation structurale de la métakaolinite, phénomène qui est généralement couplé à une augmentation de la densification du matériau (Soro, 2003 ; Valette, 2015). Ce dernier retrait est suivi d'une forte densification qui débute au tour de 1050 °C. Par ailleurs, l'ajout de la dolomite au matériau argileux BIM-1 a entraîné une légère augmentation de la perte de masse qui passe de 11,5 % (BIM-1) à 11,9 % (mélange) graphiquement.

III.4.2. Transformations de phases au cours du traitement thermique

Les différentes transformations ont été suivies par la diffraction des rayons X. Les températures de cuisson ont été choisies sur la base de la courbe d'ATD-TG. Ces températures tiennent compte uniquement des accidents exothermiques qui correspondraient à la formation des nouvelles phases.

L'examen des diffractogrammes (figure III.49) des produits cuits du mélange ont permis d'identifier les phases cristallines qui apparaissent au cours du traitement thermique et qui sont présentées dans le tableau III.17.

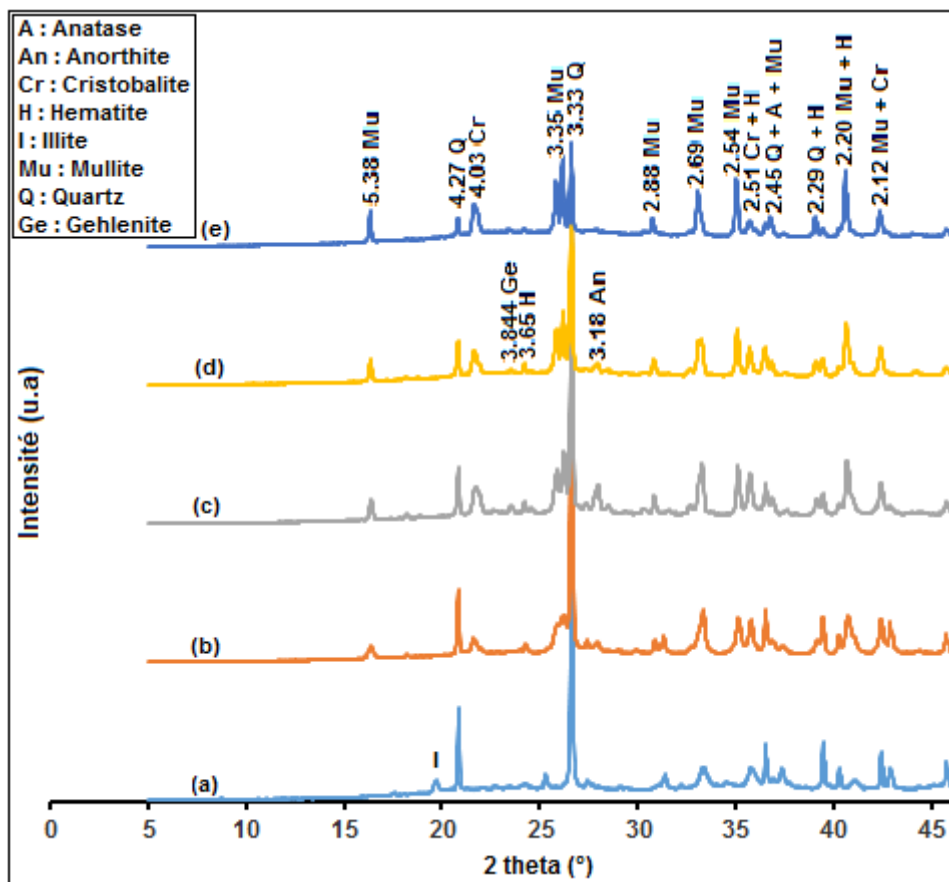
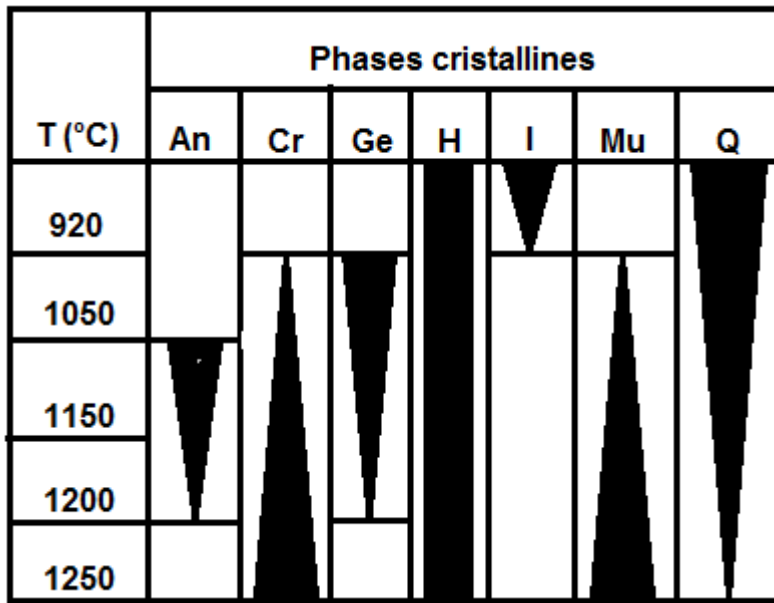


Figure III.49 : Diffractogrammes des produits de cuisson de M-8 : (a) à 920 °C (b) à 1050 °C (c) à 1150 °C (d) à 1200 °C (e) à 1250 °C

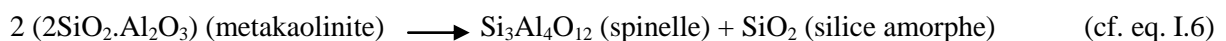
Tableau III.17 : Evolution des phases cristallines au cours du traitement thermique.



Il ressort de ce tableau qu'au fur et à mesure que la température de traitement thermique augmente, les intensités des raies principales du quartz (3,33 et 4,27 Å) diminuent alors que celles de la mullite (3,35 et 5,38 Å), de la cristobalite (4,03 Å) et de l'hématite (2,69 et 2,51 Å) augmentent. L'hématite est obtenue suite à la décomposition thermique de la goethite aux alentours de 300 °C. La géhlenite et l'anorthite qui apparaissent à 1050 °C et présentant de très faibles intensités, disparaissent toutes deux après le traitement thermique à 1200 °C. La présence d'impuretés (oxyde de fer) et l'abondance d'une phase liquide n'auraient pas permis aux différents constituants issus de la décomposition thermique de réagir entre eux afin de conduire à la formation de ces deux phases (gehlenite et anorthite). Il en serait de même pour d'autres espèces minérales (spinnelle, akermanite, monticellite, forstérite...) dont la présence n'a pas été observée dans cette étude. Le pic de l'illite disparaît complètement après le traitement à 1050 °C. Les phases qui sont décomposées et/ou disparaissent contribuent à la formation d'une phase vitreuse (Trindade et al., 2009).

En nous appuyant sur les travaux de Chen et al (2000) et Deniel (2010), les principales transformations de phases obtenues après décomposition des matières premières du mélange sont traduites sous forme d'équations chimiques ci-dessous.

Entre 900 et 1000 °C,



ou bien $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (metakaolinite) \longrightarrow $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + SiO_2 (silice amorphe) (cf. eq. I.5)

Quand $T \geq 1050$ °C,

$\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$ (spinelle) + SiO_2 (silice amorphe) \longrightarrow $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite) + 2SiO_2 (silice amorphe) (cf. eq I.8)

ou bien $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2$ (silice amorphe) \longrightarrow $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite) + 4SiO_2 (silice amorphe) (cf. eq I.7)

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite) + 4SiO_2 (silice amorphe) \longrightarrow $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite) + 4SiO_2 (cristobalite) III.2

La formation de la gehlenite et de l'anorthite découle de la réaction entre la métakaolinite et la chaux suite à la décomposition de la kaolinite (≈ 500 °C) et de la dolomite (≈ 700 °C) dans le mélange (Ptacek et al., 2013).

Pour $1050 \leq T \leq 1200$ °C

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (métakaolinite) + 2CaO (chaux) \longrightarrow $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (gehlénite) + SiO_2 (silice) III.3

Pour $1150 \leq T \leq 1200$ °C

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (gehlénite) + $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (métakaolinite) + SiO_2 (silice) \longrightarrow $2\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite) III.4

III.4.3. Propriétés Physique et Mécanique des produits de cuisson du mélange

Sur la figure III.50 sont représentés les résultats relatifs aux gradeurs physiques et mécaniques liées aux produits de cuisson du mélange en fonction de la température.

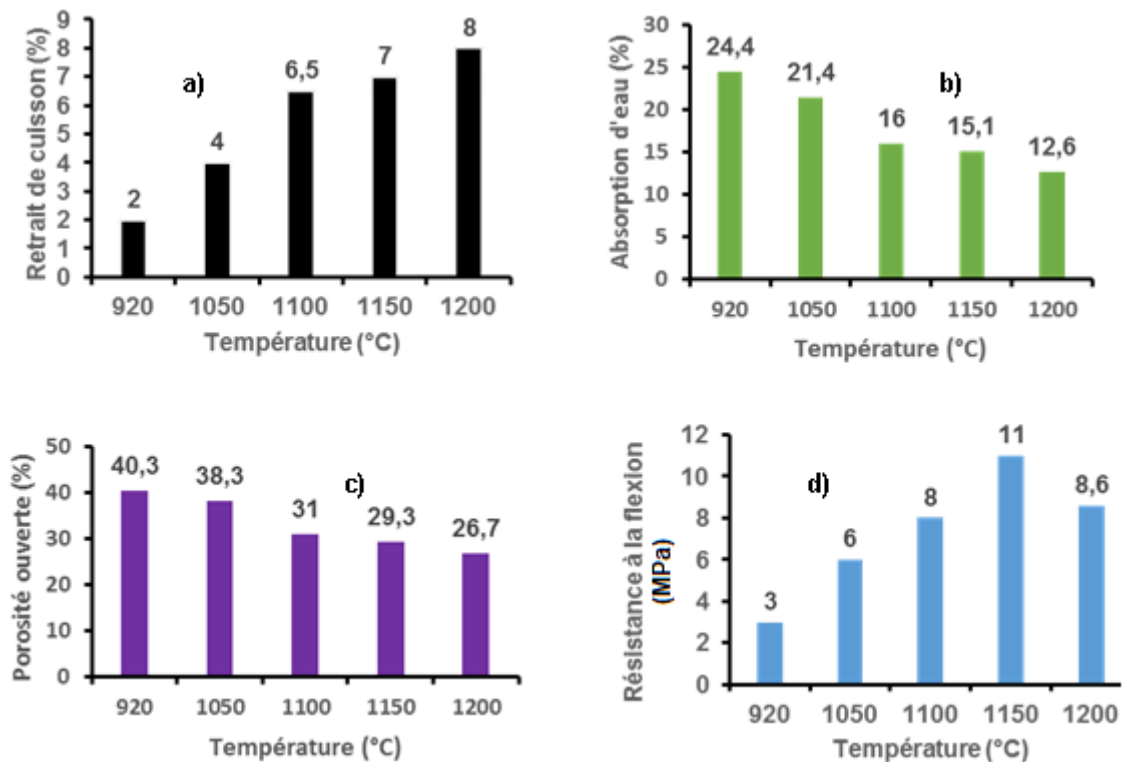


Figure III.50 : Diagrammes de variation de : (a) Retrait linéaire de cuisson ; (b) Absorption d'eau ; (c) Porosité ouverte et (d) Résistance à la flexion de M-8 en fonction de la température

Dans l'intervalle de température exploré, on constate que les valeurs du retrait (figure III.50a) augmentent rapidement entre 920 et 1100 °C et faiblement au-delà de 1100 °C. En effet, le retrait linéaire est fonction des différentes transformations thermiques (éliminations de certains constituants, réactions chimiques, transformations de structure, apparition des phases liquides ou visqueuses,...) qui se produisent au cours du traitement thermique et qui permettent d'obtenir un système plus stable par réarrangement progressif des particules ; ce qui se traduit par un taux de retrait croissant (Castelein, 2000). Au chauffage, le départ du CO₂ suit à la décomposition de la dolomite, la décomposition de la goéthite et de l'illite justifierait l'augmentation du retrait à basse température. Par ailleurs, la présence de la calcite dans le mélange aurait influencé la contraction de matériau pendant le frittage (Sokôlar et al., 2012).

Entre 920 et 1100 °C, la forte augmentation du retrait linéaire s'accompagne de la forte diminution des taux d'absorption d'eau (figure III.50b) et de la porosité (figure III.50c). La fusion des produits issus de la décomposition de l'illite justifierait en grande partie les valeurs de ces propriétés. Par ailleurs, il est bien connu que pendant la cuisson d'un matériau

argileux, aux températures élevées le quartz peut se transformer en cristobalite ou se dissoudre dans une phase vitreuse (Aliprandi, 1979).

D'après la figure III.49 et le tableau III.17 ci-dessus, les produits de cuisson du mélange contiennent de la cristobalite à partir de 1050 °C avec diminution de la hauteur de la raie du quartz à 4,27 Å lorsqu'on élève la température, ce qui traduirait la présence d'une phase vitreuse plus abondante. La vitrification qui en découle conduit à un bon frittage des grains et à la grésification, entraînant ainsi une réduction de la porosité.

Quant à la résistance à la flexion (figure III.50d), il ressort que cette grandeur augmente avec l'élévation de la température de cuisson des matériaux entre 920 et 1150 °C, cette tendance est inversée à 1200 °C où l'on observe une diminution de la résistance mécanique qui passe de 11 à 8,6 MPa. En effet, la résistance d'un produit céramique augmente généralement avec la réduction de la porosité qui dépend de la composition chimique (teneur en fondants) et de la nature des espèces minérales constitutives du matériau initiale (Aliprandi, 1979). L'augmentation de la résistance à la flexion serait évidemment due à la réduction de la porosité qui est consécutive à la formation d'une phase vitreuse dans la gamme de température allant de 920 à 1150 °C. Jusqu'à 1200 °C, les résultats de diffraction aux rayons X (figure III.49) ont révélé que les produits céramiques contiennent essentiellement de la mullite, de la cristobalite, du quartz et de l'hématite. La présence des cristallites d'hématite qui sont noyées dans la phase silico-aluminate accentue l'hétérogénéité du matériau et favorise la diminution de la résistance mécanique (Andji et al., 2009). Ce phénomène serait à l'origine de la baisse de la résistance mécanique observée à 1200 °C, ce qui justifie la baisse de cette propriété observée à 1200 °C. A cela pourrait s'ajouter l'abondance de la phase liquide conduisant ainsi à des produits céramiques qui se fragilisent à partir de 1200 °C (Aliprandi, 1979 ; Khalil et al., 1981).

III.4.4. Microstructure des produits de cuisson

Des images représentatives des microstructures des produits de cuisson issus du mélange M-8 sont présentées sur les figures III.51 et III.52.

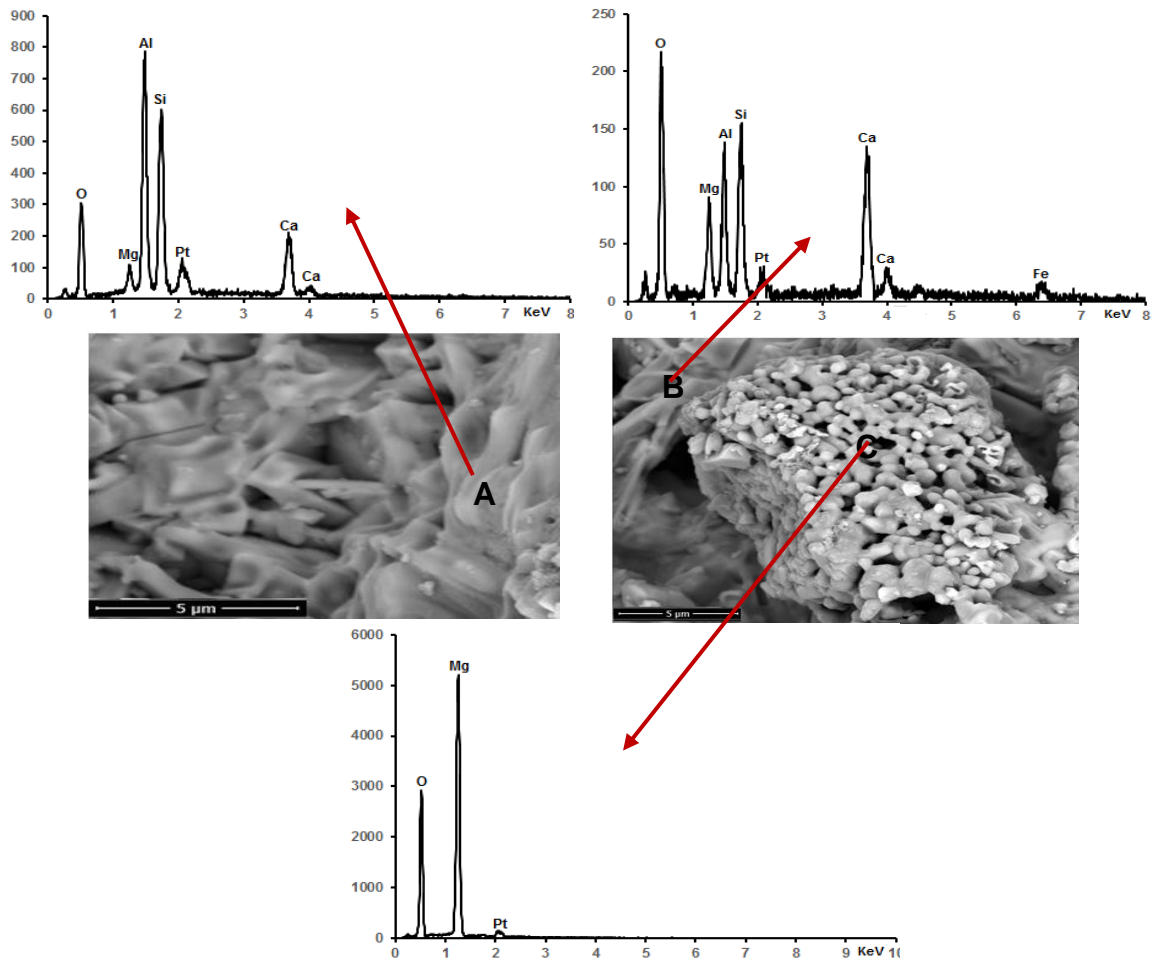


Figure III.51 : Images MEB du mélange cuit à 1150 °C et trois microanalyses chimiques par EDS : A et B-phase amorphe, C-periclase

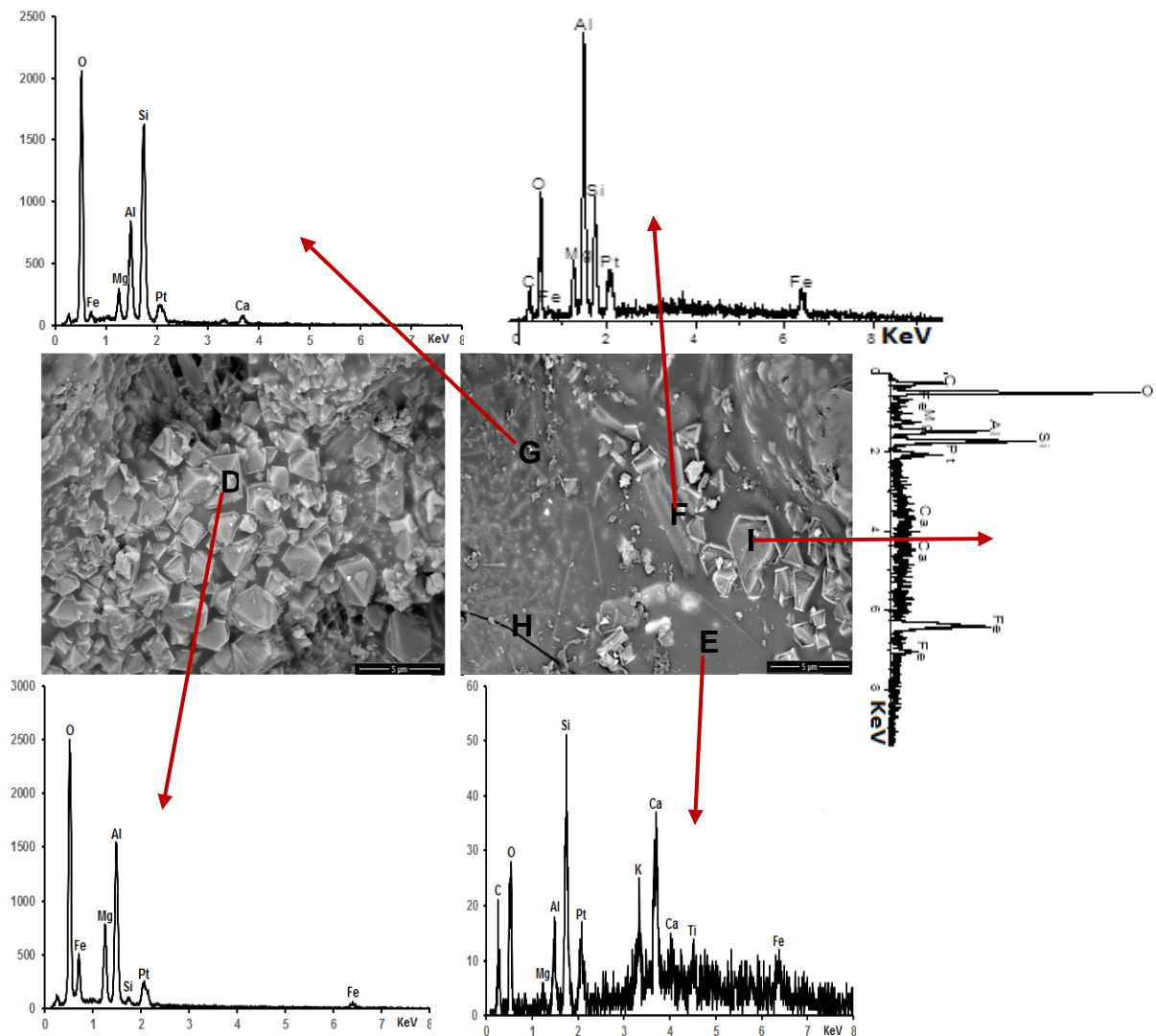


Figure III.52 : Images MEB du mélange cuit à 1200 °C et cinq microanalyses chimiques par EDS : FI-Agrégats granulaires de mullite ; G-Aiguilles de mullite et E-Phase vitreuse.

A 1150 °C, on observe un réseau de particules inactives de périclase (MgO) (EDS-C) en présence d'une importante phase visqueuse amorphe (EDS-A et B) constituée de Ca, Si, O, Al, Fe et Mg. Ces particules de MgO résultent de la décomposition de la dolomite lors du traitement thermique mais ne sont pas observées à cette température sur le diffractogramme (figure III.49) du fait que l'angle 2θ correspondant à la raie principale (2,1 Å) du périclase n'est pas pris en compte dans le domaine angulaire balayé ($10 \leq 2\theta \leq 40$). Les phases cristallines (mullite, gehlénite, anorthite...) détectées à cette température seraient probablement noyées dans la phase amorphe contenant les éléments chimiques constitutifs de ces phases.

A 1200 °C, il apparaît des nouvelles phases structurales sur l'image MEB qui seraient des agrégats granulaires de la mullite dite primaire (Castelein, 2000) (EDS-F,I) ainsi que des aiguilles de la mullite dite secondaire (EDS-G) et l'ensemble dans une abondante phase vitreuse de composition variable constituée de Ca, Mg, Al, Si, O, Fe, Ti et K (EDS-E) qui sont des éléments constitutifs des phases minérales identifiées par DRX. En effet, les travaux de Schüller (1963) ont montré que lorsque la température augmente, la mullite primaire croît pour donner de la mullite secondaire, mais qui est soumise simultanément à un processus de dissolution dans la phase vitreuse. En outre, la présence des ions fer favorisent le grossissement des grains de mullite (Soro, 2003). A cette température, toutes les particules sont noyées dans l'abondante phase vitreuse qui serait liée à la présence du fer (Tripathi et al., 1998), ce qui rend fragile les produits de cuisson et par conséquent une diminution de la résistance mécanique. A cela s'ajoute la présence de la microfissure (point H) observée sur le produit céramique à 1200 °C. On observe par ailleurs, la prédominance de O, Al et Si (forte intensité) dans les parties indexées qui traduirait à la fois la dissolution du quartz (EDS-E) et la formation de la mullite (EDS-G, F & I). Ces résultats sont en parfait accord avec les valeurs des propriétés physiques et mécaniques précédemment étudiées. On note par ailleurs, au point D, la prédominance de O, Al et Mg qui traduirait la formation d'une phase spinelle ($MgAl_2O_4$) dont la présence n'a pas été détectée sur le diffractogramme.

Conclusion

L'utilisation concurrente des techniques d'investigations (ATD-TG, DRX, MEB) a permis d'identifier les phases minérales formées au cours du traitement thermique du mélange (M-8). Le comportement au frittage par analyse dilatométrique des céramiques avec ou sans ajout de la dolomite est similaire avec des stades successifs de retraits et/ou de densification. Cette dernière est obtenue aussi bien pour le matériau argileux que pour le mélange aux alentours de 1100 °C.

Les transformations de phases au cours du traitement thermique sont fortement influencées par la composition initiale des matériaux argileux. La présence de l'illite et de quantité importante d'impuretés (oxyde de fer) dans le matériau argileux engendre au cours du chauffage une importante phase liquide favorable au développement de la mullite et de la cristobalite. Cette présence est cependant préjudiciable à la formation et au développement de certaines phases minéralogiques lorsqu'on élève la température.

On note par ailleurs qu'un traitement thermique à basse température du mélange garantirait les propriétés technologiques des produits de cuisson.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectif principal la détermination des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de quelques matériaux argileux de la région de l'Ombella M'Poko (Centrafrique) et l'étude des propriétés physico-mécaniques des produits de cuisson en vue d'en ressortir les applications céramiques.

A ce titre, nous avons sélectionné quatre échantillons argileux dont deux dénommés BIM-1 et BIM-2 représentatifs du site de Bimbo et deux désignés ASEC-1 et ASEC-2 en provenance du site de l'ASECNA situé aux alentours de l'aéroport international de Bangui M'Poko. La dolomie a été utilisée dans le cadre de la méthodologie de la recherche expérimentale en vue d'étudier l'influence de certains facteurs sur les propriétés physico-mécaniques des produits de cuisson.

Les résultats d'analyses granulométriques, chimiques, minéralogiques et structurales réalisées sur ces matériaux argileux ont montré que :

- ces matériaux peuvent être classés en terme de quantité de fines particules par ordre décroissant suivant : BIM-1, ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2 ;
- le matériau BIM-1 a comme minéral principal la kaolinite (61 %) à laquelle sont associés le quartz (17 %), et l'illite (5 %). les trois autres matériaux, ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2 contiennent plus de quartz, 67 ; 62 et 57 % respectivement. L'illite qui est le minéral associé est plus importante dans les matériaux du site de l'ASECNA (10 %) alors qu'elle l'est moins dans BIM-2 (5 %). La kaolinite représente 19 ; 23 et 28 % respectivement dans ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2 ;
- les matériaux du site de Bimbo sont plus riches en goethite (6 à 10 %) contrairement à ceux du site de l'ASECNA (2 %) ;
- Tous ces matériaux sont pauvres en oxydes fondants (alcalins et alcalino terreux). L'anatase l'est aussi mais à l'état de traces (2 %).

Le traitement thermique de ces argiles jusqu'à 1100 °C a révélé des accidents thermiques liés à la transformation de la kaolinite, du quartz et à la décomposition de la goethite (uniquement pour les matériaux du site de Bimbo). L'échantillon BIM-1 riche en espèces argileuses a un retrait linéaire de cuisson plus important (7 %) et donne des produits céramiques denses à 1100 °C contrairement aux matériaux ASEC-1, ASEC-2 et BIM-2 qui présentent de très faible retrait, 1,2 ; 1,3 et 0,4 respectivement. Les teneurs élevées en argiles dans le matériau BIM-1 associées aux impuretés auraient favorisé l'agglomération à basse

température des particules de ce matériau. Malgré leur richesse en quartz, le flux apporté par la fusion de l'illite en quantité importante (10 %) dans les matériaux du site de l'ASECNA a servi de pont entre les particules.

Les matériaux de BIM-1 et ceux du site de l'ESECNA qui présentent des propriétés technologiques intéressantes à 1100 °C peuvent donc être utilisés pour la fabrication des produits de terre cuite (briques, tuiles,...). L'échantillon BIM-2 riche en quartz montre un niveau de densification plus faible à 1100 °C.

Une étude a été également consacrée à l'étude des effets des différents facteurs qui ont une influence sur certaines propriétés technologiques des produits céramiques de la mixture matériaux argileux - dolomite. Afin de réduire le nombre d'expériences à réaliser, nous avons fait appel à la Méthodologie de la Recherche Expérimentale qui nous a permis de dégager l'influence des facteurs et leurs interactions. Trois facteurs ont été étudiés à savoir : le taux en dolomite, la température et la vitesse de chauffe. Nous avons choisi comme réponses, le taux d'absorption d'eau, le retrait linéaire de cuisson, la masse volumique apparente et la résistance à la flexion.

Les résultats de l'application de cette méthodologie ont montré que pour obtenir des produits céramiques (uniquement des briques de murs) présentant des caractéristiques physico-mécaniques satisfaisantes, il faut un faible taux en carbonate (5 – 10 %), une température élevée (1100 °C) et une vitesse de chauffe faible (< 10 °C/min).

Enfin, une contribution a été apportée sur une meilleure compréhension de l'influence des caractéristiques chimiques et minéralogiques des matériaux argileux riches en fer et contenant du carbonate dans les transformations de phases lors du traitement thermique. Il ressort de cette étude que les transformations de phases au cours du traitement thermique sont fortement influencées par la composition initiale des matériaux. La présence de l'illite et de quantité importante d'impuretés (oxyde de fer) dans le matériau argileux engendre au cours du chauffage une importante phase liquide favorable au développement de la mullite et de la cristobalite. Cette présence est cependant préjudiciable à la formation et au développement de certaines phases minéralogiques lorsqu'on élève la température.

On note par ailleurs qu'un traitement thermique à 1100 °C de la mixture garantirait les propriétés technologiques des produits de cuisson.

La composition chimique associée aux propriétés mécaniques justifie une possibilité d'utilisation des matériaux étudiés pour la fabrication des briques de murs. En plus de cette application, le matériau BIM-1 peut être utilisé pour la production des autres produits de terre cuite (tuiles, poterie, revêtements des sols et des murs,...).

En perspectives, les matériaux du site de l'ASECNA qui présentent une forte teneur en SiO_2 (75 - 80 %) une faible teneur en Al_2O_3 (< 15 %) et contenant moins d'impuretés pourront faire l'objet des essais pour l'élaboration des produits réfractaires. Le matériau BIM-2 dont la résistance à la flexion ($\sigma_F < 6$ MPa) reste très inférieure à la norme en usage pour les produits de terres cuites, nécessite d'être renforcé par un adjuvant ou fondant riche en éléments alcalins tels que les feldspaths pouvant donc faciliter la cohésion des particules au cours du frittage.

Les limites d'Attenberg des matériaux argileux ainsi que la conductivité thermique des briques de murs élaborés seront déterminées.

Par ailleurs, afin de conforter les résultats obtenus dans le cadre de la méthodologie de la recherche expérimentale, cette étude sera également poursuivie avec un plan plus performant qui est un plan composite centré réduit. Ce dernier permet, grâce à une modélisation mathématique du second ordre de préciser au mieux les réponses optimales pouvant être obtenues. La détermination de l'écart-type par la réalisation des essais expérimentaux au centre du domaine de variation de chaque facteur permettra en outre de confirmer le modèle mathématique adopté.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABBA TOURE A., ANDJI J.Y.Y., Sei J., KRA G., NJOPWOUO D., 2001. Minéralogie des argiles de Gounioubé (Cote-d'ivoire). Actes de la première conférence sur la valorisation des matériaux argileux au Cameroun, Yaoundé, 11 – 12, 57 - 69.
- ALIPRANDI G., 1979. Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Septima, Paris, 612P.
- ANDJI J.Y.Y., ABBA TOURE A., KRA G., BLANCHART P., 2009. Iron role on mechanical properties of ceramics with clays from Ivory Coast, *Ceramics International*, 35(2) 571-577.
- ARDESTANI M., REGAIE H.R., ARABI H., RAZAVIZADEH H., 2009. The effect of sintering temperature on densification of nanoscale dispersed W-20-40%wt Cu composite powders, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 27, 862-867.
- AYRAL A., HULEA V., JOULIN J-P., JULBE A., 2014. Techniques de l'ingénieur, Faculté des Sciences, Université de Limoges (France), Ref : N4805 V1.
- AURIOL M., 1963. Compte rendu des études granulométriques des argiles de CUGUINI (secteur de Bimbo).
- BAÇAOUÏ A., 2000. Optimisation et nouveau procédé de préparation de charbons actifs, thèse de doctorat d'Etat Es-Science, Université Cadi Ayyad, 256P.
- BANGOUA B., FOTO E., ALLAHDIN O., WARTEL M., MABINGUI J. and BOUGHRIET A., (2016). Comparative spectroscopic and electrokinetic studies on methylene-blue adsorption on to sand and brick from Central African Republic. *International Journal of Research in Engineering & Technology* 4(7)13-32. Impact Factor (JCC): 2.3128
- BAÏLON J. P., DORLOT J. M., (2000). Des matériaux. 3e éd. Montréal : Presses Internationales Polytechnique, 736P.
- BARON A.A., BERNARD F.X., DELOXO., LOUVRIER J., MILLOT J., SIERRA R., STRUILLO R., VOINOVITCH I.A., 1971. L'analyse minéralogique des sols argileux. Editions Eyrolles.
- BERNACHE-ASSOLLANT D., 1993. Le Frittage, in Bernache-Assollant D. Chimie-physique de frittage, Paris. Editions Hermès, pp 163-327.

- BERNACHE-ASSOLLANT D., BONNET J.P., 2005. Frittage : Aspects physico-chimiques-partie 1 : Frittage en phase solide. Article Technique de l'Ingénieur, Faculté des Sciences, Université de Limoges, Réf : AF6620 V1.
- BERNACHE-ASSOLLANT D., BONNET J.P., 2005. Frittage : Aspects physico-chimiques-partie 1 : Frittage en phase liquide. Article Technique de l'Ingénieur, Faculté des Sciences, Université de Limoges, Réf : AF6621 V1.
- BISH D.L., VONDREELE R.B., 1989. Reitveld refinement of non hydrogen atomic position in kaolinite, *Clays and clay minerals*, vol 37, 289-296.
- BLANCHART P., 2002. ^{57}Fe Mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: Influence of the temperature and the heating rate, *Journal of the Ceramic Society* 22, 1767-1773.
- BLANCHART P., 2014. Les céramiques silicatées, Article Technique de l'Ingénieur, Faculté des Sciences, Université de Limoges, Réf : N4800 V1.
- BOCH P., 2001. Matériaux et Processus céramiques. Ed. Hermès Science, Paris. 287P.
- BONNET J-P., GAILLARD J-M., 2001. Céramiques silicatées, dans Boch P., Matériaux et processus céramiques, Hermès Science. ISBN 2-7462-0191-7, 287P.
- BOUDCHICHA M.R., 2010. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques des céramiques préparées à partir de kaolin-dolomite, Thèse de doctorat, Université d'El-Hadj Lakhder-BATNA (Algérie), 142P.
- BOULINGUI J.E., NKOUMBOU C., NJOYA D., THOMAS F., YVON J., 2015. Characterization of clays from Mezafe and Mengono (Ne-Libreville, Gabon) for potential uses in fired products. *Applied Clay Science* 115, 132-144, doi: 10.1016/j.clay.2015.07.029.
- BOULLIER R., 1962. Compte rendu des travaux de sondage à Bimbo.
- BRIENT E., 1987. Synthèse de la mullite à partir d'alumine et de silice, Mise en forme par « tape casting », rapport de TP recherche 3^{ème} année à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 3-8.
- CAILLERE S., HENIN S., RAUTEREAU M., 1982. Minéralogie des argiles 1. Structure et Propriétés physico-chimiques. Masson, Paris, 184P.
- CAILLERE S., HENIN S., RAUTEREAU M., 1982. Minéralogie des argiles 2, Classification et nomenclature. Masson, Paris, 189P.
- CAILLERE S., HENIN S., RAUTUREAU M., 1989. Les argiles. Ed. Septima, Paris.

- CAILLERE S., HENIN S., RAUTUREAU M., 1963. *Minéralogie des Argiles*, Ed. Masson & Cie.
- CALLISTER W.D.J., 1994. *Materials science and engineering: An introduction*, Third Ed., John Wiley & Sons, Inc, New York.
- CASES J.M., LIETARD O., YVON J., DELON J.F., 1982. Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées. *Bul. Minéral 105*, 439-455.
- CASTELEIN O., 2000. Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (France), 142P.
- CASTELEIN O., ALDON L., OLIVIER-FOURCADE J., JUMAS J.C., BONNET J.P., CHEN C.Y., LAN G.S., TUAN W.H., 2000. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceramics International 26*, 715 – 720.
- CHEN Y-F., WANG M-C., HON M-H., 2004. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *Journal of the European Ceramic Society 24*, 715 – 720.
- CIZERON G., 1985. Analyse dilatométrique du comportement thermique des argiles, *l'Industrie céramique 795*, 405-410.
- CORNACCHIA M et GIORGI L., 1986. Les séries précambriennes d'origine sédimentaire et volcano-sédimentaire de la République Centrafricaine. *Ann. Mus. Roy. Afr. Centrale*, Tervuren, Belgique, sér. in-8, 93, *Sci. Géol.*, 51 P.
- CULTRONE G., RODRIGUEZ-N C., SEBASTIAN E., CAZALLA O., DE LA TORRE M.J., 2001. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *Eur. J. Mineral 13*, 621 – 634. *DIO:10.1127/0935-1221/2001/0013-0621*.
- DARWEESH HASSAN H.M., 2001. Building materials from siliceous clay and low grade dolomite rocks. *Ceramics International 27*, 45-50.
- DEHOU S-C., WARTEL M., RECOURT P., REVEL B., MABINGUI J., MONTIEL A. and BOUGHRIET A., 2012a. Physicochemical, crystalline and morphological characteristics of bricks used for ground waters purification in Bangui region (Central African Republic). *Applied Clay Science 59-60*, 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.009>.
- DEHOU S-C., WARTEL M., RECOURT P., REVEL B., BOUGHRIET A., 2012b. Acid treatment of crushed brick (from Central African Republic) and its ability (after FeOOH

coating) to adsorb ferrous ions from aqueous solutions. *Open Mater. Sci. J.* 6, 50-59. [DOI]: 10.2174/1874088XO1206010050.

DEHOU S-C., MABINGUI J., LESVEN J., WARTEL M., BOUGHRIET A., 2012c. Improvement of Fe(II)-adsorption capacity of FeOOH-coated brick in solutions, and kinetics aspects. *J. Water Resour. Prot.* 4, 464-473. DOI: 10.4236/jwarp.2012.47054.

DENIEL S., 2010. Elaboration et caractérisation de céramiques textures de mullite à partir de phyllosilicates, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (France), 204P.

DIATTA M.T., 2016. Matières premières argileuses du Sénégal : Caractéristiques et applications aux produits de grande diffusion. Thèse de doctorat des Universités Assane Seck de Ziguinchor et de Limoges, 158P.

DICKO M.L., EKOSSE G.E., AYONGHE S.N. and NTASIN E.E., 2011. Physical characterization of clayey materials from tertiary volcanic cones in Limbé (Cameroon) for ceramic applications. *Applied Clay Science* 51, 380-384. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.034>

DIFFO B.B.K., ELIMBI A., TCHAKOUTE H.K., KUMAR S., (2015). Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. *Journal of Asian Ceramic Societies* 3(1) 130-138.

DOAT P., HAYS A., HOUBEN H., MATUK S., VITOUX F., 1995. Construire en terre par le CRAterre, Ed. l'harmattan, Paris.

DOYEMET A., 2006. Le système aquifère de la région de Bangui (RCA) : Conséquences des caractéristiques géologiques du socle sur la dynamique, le système de recharge et la qualité des eaux souterraines. Thèse de doctorat de l'Université des sciences et technologies de Lille 1 (France).

ECHAJIA M., HAJJAJI M., KACIM S., TIRLOCQ J., GONON M., 2007. Effets du cycle thermique sur le processus de néominéralisation et les propriétés technologiques d'une argile illito-kaolinitique. *Silicates Industrielles*, 72 (1-2) 11-14.

EKOSSE G.E., 2010. Kaolin deposits and occurrences in Africa: Geology, mineralogy and utilization. *Applied Clay Science* 50, 212-236, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.003>.

ELIMBI A., FOUNYAPTE S. et NJOPWOUO D., 2004. Effet de la température de cuisson sur la composition minéralogique et les propriétés physiques et mécaniques de deux matériaux du gisement argileux de Bakong (Cameroun), *Ann. Chim. Sci. Mat* 29(2) 67 -77.

ELIMBI A., 2004. Etude du comportement thermique et des propriétés des produits de cuisson (1000 - 1450°C) des argiles kaolinitiques de Bomkoul (Cameroun). Effets de

l'incorporation des adjuvants minéraux locaux. Thèse de doctorat d'Etat, Fac. Sci. Univ. Ydé I. 189P.

FADIL-DJENABOU S., NDJINGUI P.D., MBEY J.A., 2015. Mineralogical and physicochemical characterization of Ngaye alluvial clays (Northern Cameroon) and assessment of its suitability in ceramic product, *Journal of Asian Ceramic Societies* 3, 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.10.008>.

FANOZZI G., NIEPCE J-C., BONNEFONT G., 2013. Les céramiques industrielles : Propriétés, mise en forme et applications, L'usine nouvelle Dunod, Paris.

FARMER V.C., 1974. The infrared spectra of minerals. Mineralogical society, London, 539P.

FARMER V.C., PALMIERI F., 1975. The characterization of soil minerals by infrared spectroscopy, In *Soils Components: inorganic components*, Editeur Gieseking J.E., Springer-Verlag, New York, USA 2, 573-670.

FERNANDEZ-JIMENEZ A., MONZO M., VINCENT M., BARBA A., PALOMO A (2008). Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures obtain of zeoceramics and zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials* 108, 41-49.

GOUPY J., 1996. La méthode des plans d'expériences : optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats, Ed., Dunod, Paris.

GOUPY J., 2006. Les plans d'expériences. *Revue Modulad* 34, 74-116

GOUPY J., CREIGHTON L., 2009. Introduction aux plans d'expériences, avec applications, l'Usine nouvelle, Ed., Dunod, 372P.

GOUPY J., 2001. Introduction aux plans d'expérience, Ed., Dunod, Paris.

GOUPY J., 2005. Pratiquer les plans d'expérience, Ed., Dunod, Paris.

GREMILLARD L., CHEVALIER J., 2016. Matériaux céramiques pour les prothèses orthopédiques, *Techniques de l'Ingénieur*, Université de Limoges, Ref : MED7100 V1.

GUEDRAS A et al., 1957. La chimie de la dolomite. Ed. Gauthier Villars, Paris 90p.

GUGGENHEIM S., ADAMS J.M., BAIN D.C., BERGAYA F., BRIGATTI M.F., DRITS V.A., FORMOSO M.L.L., GALAN E., KOGURE T. and STANJEK H., 2006. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the AIPEA, Nomenclature committee for 2006, *Clays and Clay Minerals* 54(6), 761 – 772.

- HAJJAJI M., 2014. Mineralogy and Thermal transformations of clayey materials from the district of Marrakech, Morocco, *Comunicações Geológicas* 101(1), 75-80.
- HAJJAJI M., KHALIFAOU A., 2009. Oil shale amended raw clay: Firing transformation and ceramics properties, *Construction and Building Materials* 23, 959-966.
- HAUSSONNE J.M., CARRY C., BROWEN P., BARTON J., 2015. *Traité des Matériaux Céramiques et Verres, Principes et Techniques d'élaboration*.
- HAYASHI H., OINUMA K., 1965. Relationship between infrared absorption spectra in the region of 450-900 cm^{-1} and chemical composition of chlorite. *American Mineralogist*, (50) 476-483.
- HAYASHI H., OTSUKA R., IMEI N., 1969. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. *American Mineralogist* 53, 1613-1624.
- HENCH L.L., 1998. Bioceramic, *Journal of the American Ceramic Society* 8, 1705-1727.
- HOLTZAPFFEL T., 1985. Les minéraux argileux ; Préparation, analyse diffractométrique et détermination.
- HUANG C.K., KEER P.F., 1960. Infrared study of the carbonate minerals. *American Mineralogist* 45, 311-324.
- JASTRZEBSKI Z.D., 1977. The natural and properties of engineering materials, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- JOHNSON S.M., PASK J.A., 1982. Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Al_2O_3 - SiO_2 mixtures, *Ceram. Bul* 61(8), 838-842.
- JOUENNE C.A., 1990. *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Ed. Septima, Paris, 657P.
- KADIR A.A., MOHAJERAMI A., 2015. Effect of heating rate on gas emissions and properties of fired clay bricks and fired clay bricks incorporated with cigarets bulls. *Applied clay Science* 104, 269-276.
- KARAM S., 2004. Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse des données à l'optimisation des processus de dépôt, thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 204P.

- KE S., CHENG X., WANG Y., WANG Q., WANG H., 2013. Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain. *Ceram. Int.* 39, 4953-4960.
- KHALFAOUI A., HAJJAJI M., KACIMS., BAÇAOUUI A. (2006). Evaluation of the simultaneous effects of firing cycle parameters on technological properties and ceramic suitability of raw clay using the response surface methodology. *Journal of the American Ceramic Society* 89(5), 1563-1567.
- KHALFAOUI A., 2008. Etude du comportement d'une argile locale et d'optimisation des effets de paramètres du cycle thermique par la méthodologie des surfaces de réponse. Thèse de Doctorat, Fac. Sci. Semlalia ; Uni.Caddi Ayyad Marrakech (Maroc), 125P.
- KHALIL A.A. and KABESH A.M., 1981. The use of Whadi Gharandel deposits for various ceramics products III, Physical and mechanical properties of the prepared ceramics bodies, *Sprechaal* 114, 414-417.
- KORNMAN M., 2009. Matériaux de construction en terre cuite, fabrication et propriétés, Editions Septima, 42P.
- KURAMA S., OZEL E., 2009. The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics, *Ceram. Int.* 35, 827-830.
- LAMBERCY E., 1993. Les matières céramiques et leur transformation par le feu. Ed. Argiles, Paris, 510P.
- LECOMPTE-NANA G. L., PATEYRON B., BLANCHART P., 2004. Experimental study and simulation of a vertical section mullite-ternary eutectic (985 °C) in the SiO₂-Al₂O₃-K₂O system, *Material Research Bulletin*, 39(10), 1469-1478.
- LEE W. E., SOUZA G.P., McLONVILLE C.J., TARVORNPANISH T., IQBAL Y., 2008. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 28, 465-471.
- LUNDIN S.T., 1964. Microstructure of procelain, NBS Misc. Publ. 257, 93-106.
- MADEJOVAJ., KOMADEL P., 2001. Base line studies of the clay minerals society source clays; infrared methods, *Clays and clay minerals* 49, 410-432.
- MACHE J.R.,SIGNING P.,MBEY J.A., RAZAFITIANAMAHARAVO A., NJOPWOUO D. and FAGEL N., 2015. Mineralogical and Physico-chemical characteristics of Cameroonian

smectitic clays after treatment with weakly sulfuric acid, *Clay Minerals* 50, 649-661. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.5.08>.

MOUTOU J.M., MBEDI R., ELIMBI A., NJOPWOUO D., YVON J., 2012. Barres O. and Ntékela H.R. Mineralogy and Thermal Behaviour of the Kaolinitic Clay of Loutété (Congo-Brazzaville), *Research Journal of Environmental and Earth Sciences* 4(3), 316-324.

MUNSELL COLOR CHARTS, 2000.

MURRAY H.H., 2000. Traditional and new application of kaolin, smectite and palygorskite: a general overview, *Applied Clay Science* 17, 207-221. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00016-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00016-8).

NDEPETE C.P., ZAGUI-GUEREMBO R.L., VONTO C.D., 2015. Etude géotechnique des matériaux argileux de Bangui. Presses Académiques Francophones.

NDJIGUI P.D., MBEY J.A., NZEUGANG NZEUKOU A., 2016. Mineralogical, physical and mechanical features of ceramic products of the alluvial clastic clays from the Ngog-Lituba region, Southern Cameroon. *Journal of Building Engineering* 5, 151-157. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2015.11.009>

NF EN ISO 10545-3, 1997-12 : Carreaux et dalles céramiques – Partie 3, Détermination de l'absorption d'eau, de la porosité ouverte, de la densité relative apparente et de la masse volumique globale.

NF EN ISO 10545-4, 2014-10 : Carreaux et dalles céramiques, Détermination de la résistance à la flexion et de la force de rupture.

NJIOMOU, C., 2007. Argiles kaolinitiques de Mayoum et de Mvan : Caractérisation et utilisation dans l'élaboration des matériaux réfractaires. Thèse de doctorat/PhD, Fac. Sci. Univ. Ydé I, 131P.

NJOPWOUO D., 2010a. Chemical and mineralogical characterization and ceramic suitability of raw feldspathic materials from Dschang (Cameroun), *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 24(1), 39-46.

NJOPWOUO, D., 1984. Minéralogie et physico-chimie des argiles de Bomkoul et de Balengou (Cameroun) : Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel. Thèse de doctorat d'Etat, Université de Yaoundé, Cameroun. 300P.

NJOYA, D., 2004. Minéralogie, Propriétés physiques et mécaniques des céramiques des argiles de Mayouom (Cameroun). Thèse doctorat 3^{ème} cycle. Université de Yaoundé I (Cameroun), 150P.

- NJOYA, D., 2010. Céramiques vitreuses obtenues à partir des matières premières camerounaises : caractérisation et optimisation des conditions d'élaboration. Thèse doctorat/ PhD, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I (Cameroun), 139P.
- NJOYA D., HAJJAJI M., Nkoumbou C., Elimbi A., KWEKAM M., NJOYA A., YVON J., NJOYA D., HAJJAJI M., BAÇAOUÏ A., NJOPWOUO D., 2010b. Microstructural characterization and influence of manufacturing parameters on technological properties of vitreous ceramic materials, *Materials Characterization* 61, 289-295.
- NJOYA D., HAJJAJI M. and NJOPWOUO D., 2012. Effects of some processing factors on technical properties of a clay-based ceramic material. *Applied Clay Science* 65-66, 106-113. <http://dx.doi.org/10.1016/J.Clay.2012.05.013>.
- NJOYA D., TADJINDJE F.S., NDZANA E.J.A., POUNTOUONCHI A., TESSIER-DOYEN N., LECOMTE-NANA G., 2017. Effect of flux content and heating rate on the microstructure and technological properties of Mayoum (Western-Cameroon) kaolinite clay based ceramics. *Journal of Asian Ceramic Societies* 5(4), 422-426.
- NKOUMBOU C., NJOYA A., GROSBOIS C., NJOPWOUO D., YVON J. and MARTIN F., 2009. Kaolin from Mayoum (Western Cameroon): Industrial suitability evaluation, *Applied Clay Science* 43, 118-124. doi:10.1016/j.clay.2008.07.019.
- NYAKAIRU G.W.A., KURWEIL H., KOEBERL C., 2002. Mineralogical, geochemical and sedimentological characteristics of clay deposits from central Uganda and their applications. *Journal of African Earth Sciences* 35, 123-134. [https://doi.org/10.1016/S0899-5362\(01\)00077-X](https://doi.org/10.1016/S0899-5362(01)00077-X).
- NZEUGANG NZEUKOU A., FAGEL N., NJOYA A., BEYALA KAMGANG V., EKO MEDJO R., CHINJE MELO U., 2013. Mineralogy and Physico-chemical properties of alluvial clays from Sanaga Valley (Center, Cameroon): Suitability for ceramic application, *Applied Clay Science* 83-84, 238- 243. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.038>.
- OGBUKAGU I. N., 1980. Refractory clays from the Ogwashi Asaba formation, south eastern Nigeria. *Nigeria Field* 45 (2-3), 76 – 82.
- ONANA V.L., NTOUALA R.F.D., NDOMÉ EFFOUDOU E., NGUEMBOU C.Y., NGUESSI A., KAMGANG KABAYENE V., 2016. Mineralogical, geochemical and geomechanical characterization of lateritic and alluvial clayey mixture products from Monatele-Ebebda, as building materials, *J. Cameroon Acad. Sci.* 13 (1&2), 23-38.
- OUABEGO K.M., 2013. Contribution à l'étude de la chaîne panafricaine des oubanguides en République Centrafricaine, Thèse de doctorat, Université d'Aix Marseille (France), 206P.

- PANDA A K., MISHRA B G., MISHRA D K., SINGH R K., 2010. Effect of sulphuric acid treatment on the physicochemical characteristic of kaolin clay, *Colloids and surfaces: Physicochemical and Engening Aspects* 363, 98-104.
- PETIT S., ROBERT J.L., DECARREAU A., BESSON G., GRAUSBY O., MARTIN F., 1995. Apport des méthodes spectrales à la caractérisation des phyllosilicates 2/1, *Bull. Centre Rech. Explo. Prod. Elf. Aquitaine* 19(1), 119-147.
- PIALY P., 2009. Etude de quelques matériaux argileux du site de Lémbo (Cameroun) : Minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (France), 130P.
- POIRIER J., 2014. Céramiques réfractaires, Article Techniques de l'Ingénieur, Faculté des Sciences, Université de Limoges, Réf : N4804 V1.
- PTACEK P., OPRAVIL T., SOUKAL F., HAVLICA J., HOLESINSKY R., 2013. Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al-Si spinel and anorthite from mixture of kaolinite and calcite, *Journal Solid State Sci.* 26, 53-58.
- RICCARDI M.P., MESSIGA B., DUMINUCO P., 1999. An approach to the dynamics of clay firing, *Applied Clay Science* 15, 393-409.
- RIGAUD, J., 1978. Matières intéressant les céramiques et les matériaux minéraux.
- ROLLET A., BOUAZIZ R., 1972. L'analyse thermique, tome 2 – L'examen des processus chimiques, éd. Gauthiers – Villas, Paris.
- RUSSEL J.D., FRASER A.R., 1996. Infrared methods. Ed. par M.J. Wilson, London: Chapman and Hall, p11-67.
- SALHI N., 1995. Application de la méthodologie de la recherche expérimentale à l'étude et à l'optimisation de la pyrolyse des schistes bitumeux marocains (Timahdit-M et Tarfaya-R), Thèse de doctorat d'Etat, Fac. Sci. Semlalia, Université Cadi Ayyad Marrakech (Maroc), 165P.
- SAMTANI M., DOLLIMORE D., WILBURN F.W., ALEXANDER K., 2001. Isolation and identification of the intermediaire and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide, *Thermochimica Acta* 367-368, 285-295.

SAN CRISTOBAL A G., CASTELLO R., MARTIN LUENGO M A., VIZCAYNO C., 2010. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolin: A comparative study, *Applied clay Science* 49, 239-246.

SCHÜLLER K.H., 1963. Reaction between mullite and glass phase in porcelain. Joint Meet with Soc. Of Glass Technol., Cambridge.

SEDMALE G., SPERBERGA I., SEDMALIS U., VALANCIUS Z., 2006. Formation of high-temperature crystalline phases in ceramic from illite clay and dolomite, *J. Euro. Ceram. Soc.* 26, 3351-3355.

SEI J., 1998. Etude de matériaux de dimensionnalité réduite : Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Cote d'Ivoire, Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier.

SLADEK R., 1996. Whitewares technology at the turn of the millenium, *Interceram*, vol 45, n°3, 147-152.

SOKÔLAR R., VODOVA L., GRYGAROVA S., STUBUA I., PETER S., 2012. Mechanical properties of ceramics bodies based on calcite waste, *Ceramic International*, 38(8) 6607-6612. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.046>.

SORO, N. S., 2003. Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (France),158P.

SRIKRISHNA K., THOMAS G., 1990. Kaolinite-mullite reaction series a TEM study, *Journal of Materials Science* 25, 607 – 612.

THOMA D., PILLAI P. K., LALITHAMIKA M., 1981. Evaluation of some clays from the Souther District of Kenya and their utilisation, *Transactions of Indian Ceramic Society* 40 (5), 183 – 187.

TORRES SANRCHEZ R. M., BASALDELLA E. I., MARCO J. F., 1999. The effect of thermal and mechanical treatments on kaolinite: Characterization by XPS and IEP measurements, *Journal of Colloid and Interface Science* 215, 339 – 344.

TOUOGAM TOUOLAK B. and TCHANGNWA NYA F., 2014. More value of Maroua Clay in the formulation of ceramic products (Terracotta, Earthenware, Stoneware, Porcelain), *Advances in Materials Physics and Chemistry*4, 284-299. <http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2014.412031>

- TRAORE, K., 2003. Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales. Thèse de doctorat des Universités de Limoges (France) et de Ouagadougou (Burkina Faso), 190P.
- TRAORE K, KABRE T.S., BLANCHART P., 2001. Sintering of a clay from Burkina Faso by dilatometry. Influence of the applied load and the pre-sintering heating rate, *Ceramics International* 27, 875-882.
- TRAORE K, KABRE T.S., BLANCHART P., 2003. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix, *Ceram. Int.* 29, 377-383.
- TRINDALE M.J., DIAS M.I., COROADO J., ROCHA F., 2009. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal, *Appl. Clay Sci.* 42, 345-355.
- TRIPATHI H.J., BANERJEE G., 1998. Synthesis, and mechanical properties of mullite developed from beach sand sillimanite: Effect of Fe₂O₃, Trans. *Indian Ceram. Soc.*, 57, 137-140.
- VALETTE S., 2015. Techniques de caractérisation des céramiques. Article, Techniques de l'Ingénieur, Université de Limoges, Ref : N4806 V1.
- WILSON M.J., 1996. Clay mineralogy: spectroscopy and chemical determinative methods. Éd. Chapman & Hall, London, 367P.
- YVON J., LIETARD O., CASES J.M., DELON J-F., 1982. Minéralogie des argiles kaoliniques des Charentes, *Bull. Mineral* 105, 431-437.
- Site web: Webmineral.com (2017) / American Mineralogist Crystal Structure Database.

ARTICLES ISSUS DE LA THESE

1. **GONIDANGA Bruno Serge, NJOYA Dayirou, LECOMTE-NANA Gisèle, ELIMBI Antoine, NJOPWOUO Daniel**, Clayey material from BIMBO (Central African Republic (C.A.R)): Physicochemical, Mineralogical characterization and technological properties of fired products, *European Journal of Scientific Research* Vol. 149 N° 4 July, 2018, pp. 385 – 400.
2. **B. S. Gonidanga, D. Njoya, G. Lecomte-Nana, D. Njopwouo**, Phase transformation, technological properties and microstructure of fired products based on clay-dolomite mixtures, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2019, 7, 1-14.