

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

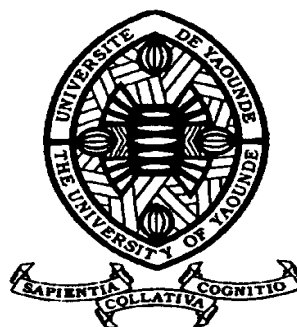
Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE Chimie Inorganique

Centre de Recherche et de Formation
Doctorales en Sciences et Technologies
Laboratoire de Chimie Inorganique
Appliquée



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF Inorganic

Chemistry

Postgraduate School of Science and
Technology
Applied Inorganic Chemistry
Laboratory

**Elaboration et caractérisation des briques réfractaires
aluminosilicates à base des matériaux argileux de Koutaba
et Mayouom (Région de l'Ouest) : effet de l'ajout des résidus
de production de café et des balles de riz.**

Thèse de Doctorat Ph/D en Chimie Inorganique

Par : POUNTOUENCHI Amadou

Sous la direction de
NJOYA Dayirou
Maître de Conférences
NJOPWOUO Daniel
Professeure Emérite

Année Académique : 2020





DÉDICACES

Je dédie cette thèse à :

mon père Mounpe Moïse;

ma maman Nzekot Elise.

REMERCIEMENTS

Ce travail entre dans le cadre de la valorisation des matériaux minéraux locaux. Il m'a permis de vivre une expérience très enrichissante au niveau professionnel et humain. Il ne serait pas ce qu'il est sans la collaboration, l'aide et le soutien de nombreuses personnes envers lesquelles nous exprimons notre reconnaissance.

Avant tout je loue Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté, l'espérance et la patience pour finaliser ce travail.

J'adresse mes plus profonds remerciements et les témoignages de mes gratitudees au Professeur **Émérite Daniel Njopwouo**, superviseur de ma thèse et professeur à l'Université Yaoundé I, qui a assuré avec son expérience et sa patience la supervision de ce travail.

Au Professeur **Dayirou Njoya (MC)**, Directeur de cette thèse et enseignant à l'Université de Yaoundé I auprès de qui j'ai bénéficié d'un encadrement académique indispensable depuis mon entrée en Master. Son approche m'ont permis de m'épanouir au fur et à mesure de l'effort. Le temps qu'il a accepté de me consacrer et ses conseils avisés m'ont permis d'avancer dans les moments les plus difficiles. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Aux Professeurs et Docteurs qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse; qu'ils se sentent gratifiés puisque, ne me connaissant pas pour la plupart, ont accepté de manière spontanée d'améliorer mon travail dans les règles de l'Art et de la Déontologie.

Je suis reconnaissant à l'endroit du corps enseignant du Département de Chimie Organique et Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, pour leur contribution à ma formation.

Au Docteur **André Njoya**, Directeur Adjoint de l'Institut des Beaux-Arts de Foumban/Université de Dschang et coordonnateur local du projet « *Caractérisation et de Valorisation des Argiles de Foumban (MAFO)* », avec qui j'ai eu l'opportunité de faire des campagnes de terrain. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'associe aussi toute ma reconnaissance au Professeur **Nathalie Fagel**, et Responsable de l'Unité de Recherche Argiles, Géochimie et Environnements sédimentaires de l'Université de Liège, pour son aide illimitée, son soutien moral et scientifique et ses encouragements permanents.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur **Laurent Vanparys**, responsable du Laboratoire du Génie Civil et Mécanique de Structure de

l'Université Polytechnique de Mons et son équipe de recherche, pour l'accueil, le soutien et les facilités qu'ils m'ont réservés.

Le Centre de Recherche Belge de la Céramique de Mons à travers le Docteur **Pascal Pilate** de m'avoir facilité l'accès à leur Laboratoire afin de réaliser tous les essais de formulations, de cuisson et de caractérisation des produits, ses idées et son expérience durant mes stages à l'Institut Interuniversitaire des Silicates, Sols et Matériaux (INISMa). Qu'il trouve ici l'expression de mes chaleureux remerciements.

Mes remerciements vont aussi à tous les techniciens de l'INISMa plus précisément à Messieurs **Angelo, Geatano, Federick**, Madame **Nathalie**, etc de m'avoir inculqué le sens du travail selon les normes internationales, sans oublier leurs blagues qui m'ont permis de me sentir toujours comme chez moi.

J'adresse aussi mes plus vifs remerciements au Professeur **Roger Randriana**, Coordinateur général du Projet Partenariat inter – universitaire entre l'Afrique et l'Océan - Indien pour le Développement (**PAFROID**) et au Docteur **Daniel Rabibisoa** enseignant à l'Université Polytechnique d'Antananarivo et à tous les membres du Laboratoire du Génie Minéral pour leurs aides lors de mon séjour à Madagascar.

Je voudrais remercier également le Projet **PAFROID** de m'avoir permis de réaliser une partie de ce travail à travers une bourse de dix mois à l'Université polytechnique d'Antananarivo ; ainsi que l'Académie de Recherche et d'Enseignement Supérieur (**ARES**) qui, à travers son programme de Projet de Recherche pour le Développement, m'a octroyé une bourse de quatre années académiques (2015-2019) entre la Belgique et le Cameroun.

Tous ceux sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est, aussi bien par les discussions que j'ai eues la chance d'avoir avec eux, que par leurs suggestions et contributions; je pense particulièrement au Professeur **Rose Yongue Fouateu** du Département des Sciences de la Terre de l'Université de Yaoundé I et au Docteur **Jacques Richard Mache** de la Mission de Promotion des Matériaux Locaux (Mipromalo).

Je n'oublie pas de remercier aussi tous mes camarades et chercheurs du département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I, en particulier ceux de l'équipe de Chimie des Matériaux Minéraux.

Je suis reconnaissant à toutes les personnes que j'aurais oublié de mentionner ici et qui méritent d'être remerciées; qu'elles veuillent bien m'excuser et qu'elles sachent se reconnaître dans ces remerciements.

Enfin, ma reconnaissance va à ma grande famille et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

TABLE DE MATIÈRE

DÉDICACES	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DE MATIÈRE.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	x
RESUME	xi
ABSTRACT	xiii
<i>INTRODUCTION GÉNÉRALE</i>	1
<i>Chapitre I : REVUE DE LA LITTÉRATURE</i>	1
<i>I.1. MINÉRAUX ARGILEUX ET ARGILES</i>	4
<i>I.1.1. Définitions</i>	4
<i>I.1.2. Origine des argiles</i>	4
<i>I.1.3. Structure et classification des minéraux argileux</i>	5
<i>I.1.4. Propriétés des argiles et des minéraux argileux</i>	15
<i>I.1.5. Comportement thermique des argiles</i>	16
<i>I.1.6. Domaines d'utilisations des argiles</i>	20
<i>I.2. CÉRAMIQUE</i>	22
<i>I.2.3. Matières premières pour la fabrication des produits céramiques réfractaires</i>	28
<i>I.2.4. Procédés de fabrication des produits céramiques réfractaires</i>	30
<i>Chapitre II : MATÉRIAUX ÉTUDIÉS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES</i>	36
<i>II.1. MATÉRIAUX UTILISÉS</i>	36
II.1.1. Origine des matériaux utilisés	36
II.1.2. Echantillonnage	39
<i>II.2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES</i>	39
II.2.1. Préparation des matières premières	39
II.2.2. Caractérisation des matières premières	40
II.2.3. Elaboration des éprouvettes et traitement thermique.....	57
II.2.4. Caractérisation des produits de cuisson et des briques réfractaires élaborées	65
<i>Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION</i>	35
<i>III.1. CARACTÉRISTIQUES DES MATIÈRES PREMIÈRES</i>	73
III.1.1. Caractéristiques des matières premières argileuses.....	73
III.1.2. Caractéristiques des agents porogènes	90
<i>III.2. CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS DE CUISSON</i>	94
III.2.1. Couleur, aspect physique et microscopique des produits de cuisson	94
III.2.2. Perte de masse à la cuisson	96
III.2.3. Caractéristiques physiques et mécanique des produits de cuisson	96

III.2.4. Diffractométrie des rayons X	99
III.2.5. Influence du temps de cuisson sur les propriétés physiques et mécaniques des produits de cuisson	102
Conclusion	104
<i>III.3. CARACTÉRISTIQUES DES BRIQUES RÉFRACTAIRES ÉLABORÉES</i>	105
III.3.1. Caractéristiques des chamottes	105
III.3.2. Caractérisation des briques réfractaires denses élaborées	108
Conclusion	133
III.3.3. Caractéristiques de briques réfractaires isolantes élaborées.....	134
Conclusion	147
<i>III.4. PRODUCTION DES BRIQUES RÉFRACTAIRES DE DIMENSIONS STANDARDS</i>	148
III.4.1. Production des briques réfractaires denses de dimensions standards	148
III.4.2. Production des briques réfractaires isolantes de dimensions standards	149
<i>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES</i>	153
<i>ANNEXES</i>	159

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Entités structurales des minéraux argileux .	6
Figure 2: Représentation schématique des plans anioniques (X, Y, Z).	7
Figure 3: Structure des phyllites 1/1 (exemple de la kaolinite)	9
Figure 4: Structure des minéraux 2/1.	10
Figure 5: Minéraux fibreux : (a) Palygorskite ; (b) Sépiolite.	14
Figure 6: Représentation schématique de la situation inter-feuillet dans une montmorillonite hydratée.	16
Figure 7: Courbes thermogravimétriques des différentes argiles.	17
Figure 8: Courbes d'analyse thermique calorimétrique de différentes argiles.	18
Figure 9: Courbe d'analyse thermique dilatométrique de différentes argiles.	19
Figure 10: Microstructure typique d'une surface céramique.	22
Figure 11: Classification des produits du système silice-alumine AFNOR NF B40-002.	28
Figure 12: Extrait simplifié de la carte géologique de la localisation des sites d'étude à Fouban et environs.	37
Figure 13: Localisation du site de matériaux résiduels KK à Koutaba sur la colline K1.	38
Figure 14: Poudres des matériaux tamisées à 100 µm (b).	40
Figure 15: Mesure par sédimentométrie.	43
Figure 16: Mesure de la limite de liquidité.	45
Figure 17: Mesure de la limite de plasticité.	46
Figure 18: Illustration de la loi de Bragg appliquée à la diffraction des rayons X.	49
Figure 19: Réalisation des éprouvettes.	58
Figure 20: Cuisson des matériaux argileux.	59
Figure 21: Cuisson des chamottes.	60
Figure 22: Courbes granulométriques des mélanges argiles-chamottes.	62
Figure 23: Etuvage à 110 °C des briques réfractaires.	63
Figure 24: Mesure de l'affaissement sous charge (a), exemple pour la détermination de la déformation réelle (courbe C ₃) à une température (b).	70
Figure 25: Résumé de l'organigramme des manipulations réalisées.	35
Figure 26: Courbes granulométriques cumulatives des argiles étudiées.	74
Figure 27: Courbes granulométriques laser des poudres des argiles utilisées.	75
Figure 28: Diffractogramme des rayons X des argiles étudiées.	79
Figure 29: Spectre infrarouge de l'échantillon KG.	80
Figure 30: Spectre infrarouge de l'échantillon KK.	81
Figure 31: Spectre infrarouge de l'échantillon MY3.	82
Figure 32 : Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) des argiles étudiées.	85
Figure 33: Courbe d'analyse thermique dilatométrique des argiles étudiées.	88
Figure 34: Micrographie électronique à balayage des argiles étudiées.	90
Figure 35: Courbe granulométrique laser des poudres Br et Rc broyées et tamiser à 100 µm.	91
Figure 36: Courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG/DTG) de Br et Rc.	93
Figure 37: Couleur et aspect physique des produits de cuisson.	94

Figure 38: Image par microscopie optique de la surface polie des produits de cuisson.....	95
Figure 39: caractéristiques physiques et mécanique des produits après 4 h de cuisson à chaque température. ...	98
Figure 40: Diffractogramme des rayons X des produits de cuisson (1300-1500°C).....	100
Figure 41: Analyse semi-quantitative des produits de cuisson 1300-1500 °C.	101
Figure 42: Caractéristiques physiques et mécanique des produits de cuisson en fonction du temps de cuisson à 1400 °C.....	103
Figure 43: Diffractogramme des rayons X des chamottes élaborées.	106
Figure 44: Image par microscopie optique de la surface polie de la chamotte KK à 1550°C.	107
Figure 45: Aspect physique des produits réfractaires élaborés.	108
Figure 46: Variation de retrait de cuisson (a à c) et de la masse volumique apparente (d à f) des produits réfractaires élaborés à partir de la chamotte KK à diverses températures en fonction des proportions variables en argiles KK, MY3 et KG.	111
Figure 47: Variations de la porosité ouverte (a à c) et de la résistance à la compression (d à f) des produits élaborés à partir de la chamotte KK à diverses températures en fonction des proportions variables en argiles KK, MY3 et KG.	113
Figure 48: Variations du retrait de cuisson (a à b) et de la masse volumique (c et d) des produits réfractaires élaborés à partir des chamottes MY3 et KG à diverses températures en fonction des proportions variables en argiles MY3 et KG.	117
Figure 49: Variations de la porosité ouverte (a et b) et de la résistance à la compression (c et d) des produits réfractaires élaborés à partir des chamottes MY3 et KG à diverses températures en fonction des proportions variables en argiles MY3 et KG.	118
Figure 50: Diffractogramme des rayons X des produits réfractaires denses élaborés.	121
Figure 51 : Analyse semi-quantitative des produits réfractaires denses élaborés.	123
Figure 52: Courbes d'affaissements sous charge de quelques produits réfractaires élaborés.	127
Figure 53: Aspect des réfractaires après les essais de choc thermique.	129
Figure 54: Image par microscopie optique de la surface polie des quelques produits réfractaires élaborés pour une même quantité de phase liante.	131
Figure 55: Microscopie électronique à balayage de la formulation optimale (70 % CHM MY3 + 30 % MY3) des produits élaborés à 1350 et 1450 °C.....	132
Figure 56: Effet de l'ajout des agents porogènes dans les argiles étudiées.....	134
Figure 57: Image par microscopie électronique à balayage des mélanges des argiles et de la balle de riz.	136
Figure 58: Evolution du retrait de cuisson (a), de la masse volumique apparente (b) et de la porosité ouverte (c) en fonction de la quantité de chamotte ajoutée.....	137
Figure 59: Evolution du retrait de cuisson en fonction du temps de frittage des mélanges (50 % CHM + 50 % (MY3, KG) et de (60 % CHM + 40 % (MY3, KG).....	138
Figure 60: Evolution du retrait de cuisson (a), de la masse volumique apparente (b) et de la porosité ouverte (c) des produits isolants élaborés.	140
Figure 61 : Evolution du retrait de cuisson des compositions optimales en fonction du temps de cuisson.	142
Figure 62 : Détermination de la température limite d'utilisation des isolants élaborés.	143
Figure 63 : Diffractogramme des rayons X des compositions optimales des isolants élaborés.	144

Figure 64: Image par microscopie électronique à balayage des produits réfractaires isolants élaborés.....	146
Figure 65 : Briques réfractaires denses de dimensions standards calcinées à 1400°C.	148
Figure 66: Aspect des produits isolants au séchage à l'air libre à 25°C.	149
Figure 67: Aspect des produits isolants après étuvage à 110°C pendant 24 h.	150
Figure 68: Aspect des produits isolants après cuisson à 1200°C.	151
Figure 69: Mode de prélèvement des échantillons argileux.	168
Figure 70: protocole de l'analyse chimique par fluorescence X.	168
Figure 71: diffractomètre de Rayons X type Bruker D8.	169
Figure 72: Dilatomètre vertical SETARAM TMA 92.16/18.	169
Figure 73: Mesure du retrait à l'aide d'un pied à coulisse électronique.	170
Figure 74: Détermination de masse volumique apparente, de l'absorption et de porosité ouverte.	170
Figure 75: Essai d'écrasement ou de compression à l'aide d'une presse électrique Toniversal.	171
Figure 76: Mesure de la résistance au choc thermique.	171
Figure 77: Polissage (a) et observation au microscope optique (b) de la surface d'un échantillon.	172
Figure 78: Observation à la microscopie électronique à balayage d'un échantillon.	172

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Classification des phyllosilicates en fonction du nombre et de l'épaisseur du feuillet.	11
Tableau II: Classification des phyllosilicates.	12
Tableau III: Classification des matériaux argileux et leurs applications industrielles.	21
Tableau IV: Différents matériaux céramiques de bâtiments et d'usage domestique.	23
Tableau V: Matières premières utilisées dans la fabrication des céramiques silicatées.	24
Tableau VI: proportions de chaque tranche granulométrique des chamottes et liants argileux.	61
Tableau VII: Proportion des différentes particules.	73
Tableau VIII: caractéristiques rhéologiques des argiles étudiées.	76
Tableau IX: Composition chimique des argiles étudiées.	77
Tableau X: Composition minéralogique quantitative des argiles étudiées.	86
Tableau XI: Analyse chimique par fluorescence X des matériaux Br et Rc non et calcinés à 1050°C.	91
Tableau XII: Perte de masse à la cuisson.	96
Tableau XIII: Caractéristiques physiques et mécanique des argiles cuites à différentes températures et temps de cuisson.	97
Tableau XIV: Caractéristiques physiques de différentes chamottes élaborées.	105
Tableau XV: Analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X des chamottes.	106
Tableau XVI: Caractéristiques des briques réfractaires élaborées à partir de la chamotte KK.	110
Tableau XVII: Caractéristiques physiques et mécanique des briques réfractaires élaborées à partir des chamottes MY3 et KG.	116
Tableau XVIII: Affaissement sous charge de quelques produits réfractaires élaborés pour une même quantité de phase liante.	128
Tableau XIX : Caractéristiques des réfractaires avant et après le choc thermique.	130
Tableau XX: Caractéristiques physiques de briques d'argile/agents porogènes à 1200 °C.	135
Tableau XXI: Caractéristiques physiques des isolants élaborés par ajout de la balle de riz.	139
Tableau XXII: Caractéristiques physiques des isolants élaborés par ajout des résidus de café.	139
Tableau XXIII: Retrait de cuisson en fonction du temps de cuisson des compositions optimales.	141
Tableau XXIV: Analyse semi-quantitative des compositions optimales des isolants élaborés.	145
Tableau XXV: Caractéristiques physiques des briques réfractaires denses de dimensions standards.	149

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

Å: Amgström ;

AGEs: Argile Géochimie et Environnements Sédimentaires;

ARES: Académie de Recherche et d'Enseignement Supérieur ;

ASTM: American Society for Testing Material;

Cm : Hauteur du ménisque en fraction de division ;

Ce: Augmentation du niveau de la suspension ;

DRX: Diffraction ou Diffractométrie des rayons X ;

INISMa: Institut Interuniversitaire des Silicates, Sols et Matériaux ;

Ip : Indice de plasticité ;

IR: Infrarouge ;

ld : limite de détection ;

MEB: Microscopie Électronique à balayage ;

MO : Microscopie Optique ;

MPa : Méga Pascal ;

PAFROID : Partenariat inter – universitaire entre l’Afrique et l’Océan - Indien pour le Développement ;

RIR : Reference Intensity Ratio ;

Rc : Retrait de cuisson ;

Wa : Taux d’absorption d’eau ;

Wl: Limite de liquidité ;

Wp: Limite de plasticité.

u.a : Unité arbitraire;

Π : Porosité ouverte ;

ρ_a: Masse volumique apparente ;

δ_c : Résistance mécanique à la compression ;

Θ : Angle de diffraction ;

λ: Longueur d’onde.



RESUME

Trois matériaux argileux de Koutaba et Mayoou (Ouest- Cameroun), dénommés MY3, KK et KG, ont été caractérisés par l'analyse granulométrique, la mesure de la plasticité, l'analyse chimique par fluorescence X, l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et les analyses thermiques. Leur comportement thermique par l'analyse dilatométrique jusqu'à 1400 °C ainsi que les propriétés des produits de leur cuisson respective à 1300, 1400 et 1500 °C ont également été effectués. L'ensemble des résultats obtenus montrent que les trois argiles présentent un comportement thermique plus ou moins différent en rapport avec leurs diverses phases structurales. Néanmoins, tous ont des caractéristiques adaptées à la fabrication des produits réfractaires, les ajouts nécessaires de dégraissants ou porogènes pour optimiser les propriétés thermomécaniques des produits pouvant varier en raison de la température de frittage optimale qui est 1400 °C pour MY3 et KG et 1500 °C pour KK plus riche en silice et pauvre en oxydes fondants.

Ainsi, des formulations de briques réfractaires ont été effectuées avec les ajouts de chamottes variant de 14 à 30 % pour obtenir des mélanges humidifiés à l'eau distillée de 3 à 6 % avant d'être façonnés dans des moules cylindriques de 50 mm de diamètre par pressage uniaxial à 120 MPa. Les éprouvettes ainsi obtenues sont séchées à l'étude à 105 °C puis cuites de 1350 à 1450 °C pour celles issues de MY3 et KG et de 1400 à 1500 °C pour celles de KK avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et un palier de 4 h à la plus haute température. La mesure des propriétés physiques et mécaniques montre que les produits obtenus ont une masse volumique apparente de 1,90 à 2,17 g/cm³, porosité ouverte de 15 à 24 %, résistance mécanique à la compression de 13 à 73 MPa et un affaissement sous charge de 1333 à 1417°C. Ils peuvent de ce fait être classés comme matériaux réfractaires denses comparables aux briques réfractaires qui sont couramment commercialisées. Toutefois, les briques issues de KK et KG ont une résistance au choc thermique plus faible en comparaison à celles de MY3 qui ont en plus une faible dilatation thermique.

De ce fait, MY3 a fait l'objet d'autres types de formulations contenant, en plus de la chamotte, les balles de riz ou les résidus de café broyés et tamisés intégralement à 100 µm. Pour chaque type d'additif organique ajouté au mélange argile – charlotte, l'ensemble a été humidifié à 5 % d'eau distillée, puis pressé à 42 MPa dans des moules cylindriques de 30 mm de diamètre. Les éprouvettes ainsi obtenues sont séchées dans l'étuve à 105 °C pendant 24 h et cuites à 1200 °C avec une vitesse de chauffe de 3 °C/min et un palier de 10 h. La caractérisation des produits montre qu'ils ont un retrait linéaire à la cuisson < 2 %, une masse

volumique apparente comprise entre 0,40 et 1,40 g/cm³, une porosité ouverte > 45 %, ces produits sont donc des matériaux réfractaires poreux avec une température limite d'utilisation de 1250 °C: ce sont des réfractaires d'isolation thermique pouvant être utilisés dans les cloisons intermédiaires des fours et qui doivent assurer le minimum de transfert de chaleur.

Mots clés: Matériaux argileux; Matériaux réfractaires ; Chamotte; Balles de riz; Résidus de café; Propriétés physicochimiques; Koutaba; Mayouom.



ABSTRACT

In this study, three clay materials from Koutaba and Mayouom (West Cameroon), named MY3, KK and KG were firstly collected and characterized by particle size analysis, plasticity, chemical analysis (X-ray Fluorescence), mineralogical analysis by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and thermal analysis. Their thermal behaviors by dilatometric analysis up to 1400 °C as well as the properties of the products of their respective firing at 1300, 1400 and 1500 °C were also carried out. All the results obtained show that the clays exhibit thermal behavior more or less different in relation with their various structural phases. However, these materials are adapted to the manufacture of refractory products, the necessary additions of inert component or porogens agents to optimize the thermomechanical properties of the products which may vary due to the optimal sintering temperature which is 1400 °C for MY3 and KG and 1500 °C for KK richer in silica and poor in melting oxides.

Thus, refractory brick formulations were made with the additions of chamottes varying from 14 to 30 % to obtain mixtures moistened with 3 to 6 % of distilled water before being shaped in cylindrical molds of 50 mm in diameter by uniaxial pressing at 120 MPa. The obtained specimens are oven-dried at 105 °C then fired from 1350 to 1450 °C for MY3 and KG and from 1400 to 1500 °C for KK with heating speed of 5 °C/min and 4h as firing time at the highest temperature. The measurement of the physical and mechanical properties shows that the products obtained have bulk density varying from 1.90 to 2.17 g/cm³, open porosity from 15 to 24 %, compressive strength from 13 to 73 MPa and refractoriness under load from 1333 to 1417°C. Therefore, they can be classified as dense refractory materials comparable to refractory bricks which are commonly sold. However, bricks from KK and KG have a lower thermal shock resistance compared to this of MY3 which no longer have a low thermal dilatation.

Therefore, MY3 has been subjected of other formulations containing in addition to the chamotte, rice husks or coffee residues ground and sieved at 100 µm mesh integrally. For each type of organic additive added to the clay-chamotte mixture, the whole was moistened with 5 % distilled water, then shapped in cylindrical molds 30 mm of diameter at 42 MPa. The ceramic bodies obtained are oven-dried at 110 °C for 24 h fired at 1200 °C with a heating rate of 3°C/min and a firing time of 10 h. The characterization of products shows that firing shrinkage is less than 2 %; bulk density between 0.4 and 1.40 g/cm³; open porosity more than 45 %. These products are qualified as insulating refractory materials with a limit using

temperature of 1250 °C: Therefore, they are insulating thermal refractory bricks which can be used in intermediate walls of furnaces and which must ensure the minimum heat transfer.

Keywords: Clayey materials; Refractory Materials; Chamotte; Rice husks; Coffee residues; Physico-chemical properties; Koutaba; Mayouom.



INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les réfractaires sont des matériaux indispensables dans de nombreux domaines, secteurs de pointe ou activités traditionnelles (*Jourdain, 1966 ; Aliprandi, 1979 ; Lapoujade & Le Mat, 1986 ; Staphen et al., 1992 ; Routchka, 2004 ; Kolli et al., 2007 ; Amrane et al., 2011 ; Poirier, 2011 ; Routchka & Hartmut, 2012*). La réfractarité d'un produit réfractaire est indispensable à tous les domaines nécessitant l'utilisation de très hautes températures comme la verrerie ou la fonderie (*Lapoujade & Le Mat, 1986 ; Routchka, 2004*). Un matériau réfractaire doit pouvoir conserver ses qualités et caractéristiques mécaniques à haute température. Selon l'usage (hauts fourneaux, incinérateur...) il devra en plus avoir des caractéristiques de résistance à l'affaissement sous charge ou de résistance à la corrosion (*Lapoujade & Le Mat, 1986*). La réfractarité des céramiques dépend cependant de la teneur des différentes matières premières entrant dans sa composition, car si la plupart des composants céramiques sont réfractaires certains sont eux, extrêmement fusibles (cas des émaux céramiques). La composition et les techniques de mise en œuvre permettront donc d'obtenir des produits extrêmement résistants à la chaleur, mais avec d'autres propriétés comme la résistance aux chocs thermiques, ou l'isolation thermique. Les produits réfractaires sont devenus au cours des années, des éléments majeurs de l'industrie. On les trouve dans la sidérurgie, dans les fours de cimenterie, de verrerie ou comme bouclier thermique de navette spatiale (*Jouenne, 1984; Poirier et al., 1991; Djangang et al., 2007; Chaouki, 2014*).

Parmi les ressources naturelles minérales que regorge le Cameroun, les matériaux argileux constituent une matière première de base pour l'industrie de la céramique silicatée. Les études portant sur l'exploration d'argiles, la caractérisation ainsi que leur potentiel d'utilisation sont réalisées (*Elimbi et al., 2001; Nkoumbou C & Njpowouo, 2001; Tejiogap et al., 2001 ; Elimbi et al., 2004; Njoya, 2004; Njoya al., 2006; Djangang et al., 2007; Njoya, 2007; Djangang et al., 2008 ; Njoya al., 2010; Elimbi et al., 2011; Tchamba et al., 2011; Njoya et al., 2012; Tassongwa et al., 2014*).

Les travaux de prospection géologique réalisés ces dernières années au niveau de la localité de Foumban (Ouest du Cameroun, 350 km au Nord de Yaoundé) ont révélé que, son sous-sol renferme plusieurs gisements d'argile dont l'exploitation actuelle par la population locale se limite essentiellement à la fabrication des poteries et autres usages décoratifs (*Nkalih, 2016*). Dans le plan de développement mis en œuvre par les autorités camerounaises, l'utilisation optimale des ressources naturelles constitue un levier fondamental de la politique de croissance. Notre programme de recherche « *Caractérisation et valorisation des argiles de Foumban (Ouest Cameroun)* » s'inscrit dans cette démarche : il vise à optimiser l'exploitation

des gisements d'argile de la région en définissant pour chacun d'eux leur potentiel quant à la réalisation de produits finis à plus haute valeur ajoutée.

Les localités de Mayouom et de Koutaba ont enregistré ces dernières années une croissance démographique exponentielle qui s'est accompagnée d'une brusque accélération de l'urbanisation et de l'utilisation des terres à des fins industrielles et agricoles. Tout cela a entraîné une énorme augmentation des rejets des résidus de l'industrie alimentaire parmi lesquels les résidus des productions de café et les balles de riz. La décomposition de ces résidus nécessite une grande quantité d'oxygène et est à l'origine de la dégradation de l'environnement et du phénomène d'eutrophisation détruisant la flore et la faune aquatique et pouvant ainsi conduire à la rupture de l'équilibre écologique (*Chamayou H & Legros, 1989*). Les travaux portant sur la dépollution des cours d'eaux sont régulièrement réalisés (*Selvaray et al., 2007 ; Ying et al., 2010*). Ces travaux coûteux et pénibles peuvent être évités si on empêche ces matières d'atteindre les cours d'eaux par le recyclage. La valorisation de ces résidus dans l'élaboration des briques réfractaires aluminosilicates dans le but d'améliorer leurs isolations thermiques pourrait ainsi contribuer à la réduction des résidus alimentaires et par conséquent réduire l'effet des polluants organiques sur l'environnement (*Junge & Essen, 2000*).

Ce travail a pour objectif général la valorisation, dans le domaine de la céramique, des matériaux argileux, des résidus de café et des balles de riz des localités de Koutaba et de Mayouom. Les objectifs spécifiques étant entre autres la caractérisation des trois échantillons d'argile puis, la formulation des produits réfractaires à partir de ces argiles, des balles de riz et résidus de café.

Il s'articule autour de trois chapitres:

- le premier présente la synthèse bibliographique sur les argiles, les produits céramiques, les matériaux réfractaires et les agents porogènes;
- le second porte sur la présentation des matériaux utilisés, la description des différentes méthodes expérimentales mises en œuvre pour la caractérisation physico-chimique, mécanique et microstructurale des argiles ainsi que des briques réfractaires élaborées;
- le troisième présente les résultats et les discussions sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques, microstructurales ainsi que sur les comportements thermiques des matières premières utilisées et des matériaux élaborés.



*Chapitre I : REVUE DE LA
LITTÉRATURE*

1.1. MINÉRAUX ARGILEUX ET ARGILES

1.1.1. Définitions

Les minéraux argileux comprennent tous les phyllosilicates, c'est - à dire les espèces serpentineuses, micacées et intermédiaires (*Caillère et al., 1982; Caillère et al.,1989*). Ces dernières espèces ont une structure assez semblable à celle des espèces argileuses proprement dites, mais avec des caractéristiques physico-chimiques souvent très différentes.

Au sens étymologique, Le terme « argile » trouve son origine dans le mot grec « argillos» dérivé de « argos » qui signifie blanc, puis sa traduction en latin « argillas ». Cette nomination par les anciens semble due à la couleur du matériau utilisé en céramique (*Caillère et al., 1982 ; Caillère et al.,1989*).

Dans le langage courant, le terme «argile» ou l'expression «matériaux argileux» se réfère soit à la minéralogie, soit à la granulométrie, d'où la confusion dans l'usage de ce terme.

En générale, par ce terme ou expression, on entend un mélange naturel des minéraux argileux et non argileux (oxydes, carbonates, hydroxydes....) et quelque fois de la matière organique qui passent à l'état plastique avec une teneur en eau appropriée et qui durcit au séchage ou à la cuisson (*Guggenheim & Martin, 1995; Rhodes, 1999*).

1.1.2. Origine des argiles

Les matériaux argileux se subdivisent en deux grands groupes.

1.1.2.1. Argiles d'origine primaire

Elles sont produites par l'altération des minéraux (généralement des feldspaths, restés en place) et contenant donc peu d'impuretés, peu d'eau et des parties de la roche mère non altérées (*Carty & Senapaty, 1998 ; Njoya D, 2004*).

1.1.2.2. Argiles d'origine secondaire

Leurs dépôts se sont formés à une certaine distance du lieu d'altération de la roche mère par transport naturel (vent, fleuves, glaciers). Dans ce cas les impuretés sont plus nombreuses et les roches qui ont eu leur origine par sédimentation peuvent contenir beaucoup d'espèces des minéraux argileux (kaolinite, illites, chlorites), non argileux (micas, quartz, muscovites, titane, pyrite), composés organiques etc; selon la nature de ces impuretés, les argiles présentent des couleurs allant du gris bleuâtre au rouge (*Chamayou & Legros, Njoya D, 2004; Lambercy, 1983*).

1.1.3. Structure et classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux rencontre de nombreuses difficultés dues au fait que ces espèces sont microcristallines et que leurs constitutions chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions. Il s'ajoute aussi des difficultés d'ordre structural (mode d'association des feuillets) et technique (association de substances étrangères non cristallisées aux cristallites et dont il est difficile de faire une séparation) tels qu'observés par *Caillère et al., 1982*. En conséquence, la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. Les divers types de minéraux argileux sont structurellement constitués par un agencement de couche de tétraèdres siliciques $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (Figure 1a, p.7) et de couche d'octaèdres aluminiques $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ et/ou magnésiens $[\text{Mg}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Figure 1b, p.7) reliées par la mise en commun d'oxygènes (O^{2-}) et de groupements d'hydroxyles (OH^-) (*Njoya, 2004*). Ainsi, on distingue trois grandes familles de minéraux argileux suivant l'agencement des tétraèdres siliciques et octaèdres aluminiques ou magnésiques:

- les minéraux phylliteux ;
- les minéraux fibreux ;
- les minéraux amorphes.

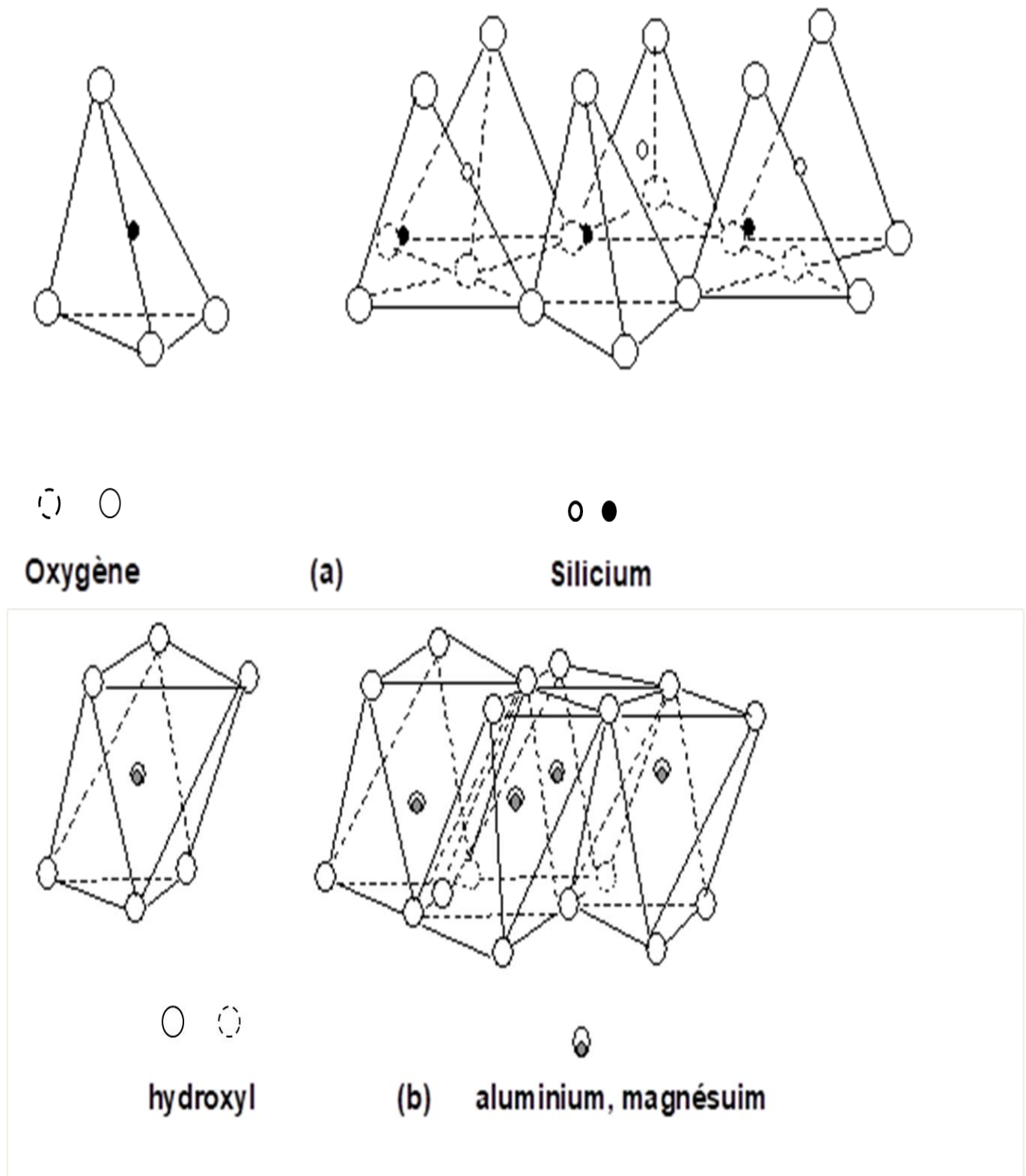


Figure 1: Entités structurales des minéraux argileux (Obaje et al., 2013).

Les feuillets résultent de la superposition de trois types de plans anioniques (X, Y, et Z) disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyle (Figure 2, p.7). Ils sont séparés par un espace dit interfeuillelet ou espace interfoliaire qui peut être occupé par des cations secs ou hydratés ou éventuellement hydroxylés (Brunet, 1986).

L'ensemble feuillets-espace-interfeuillelet forme une unité structurale. L'épaisseur de cette unité est appelée distance basale. C'est une caractéristique essentielle des minéraux argileux.

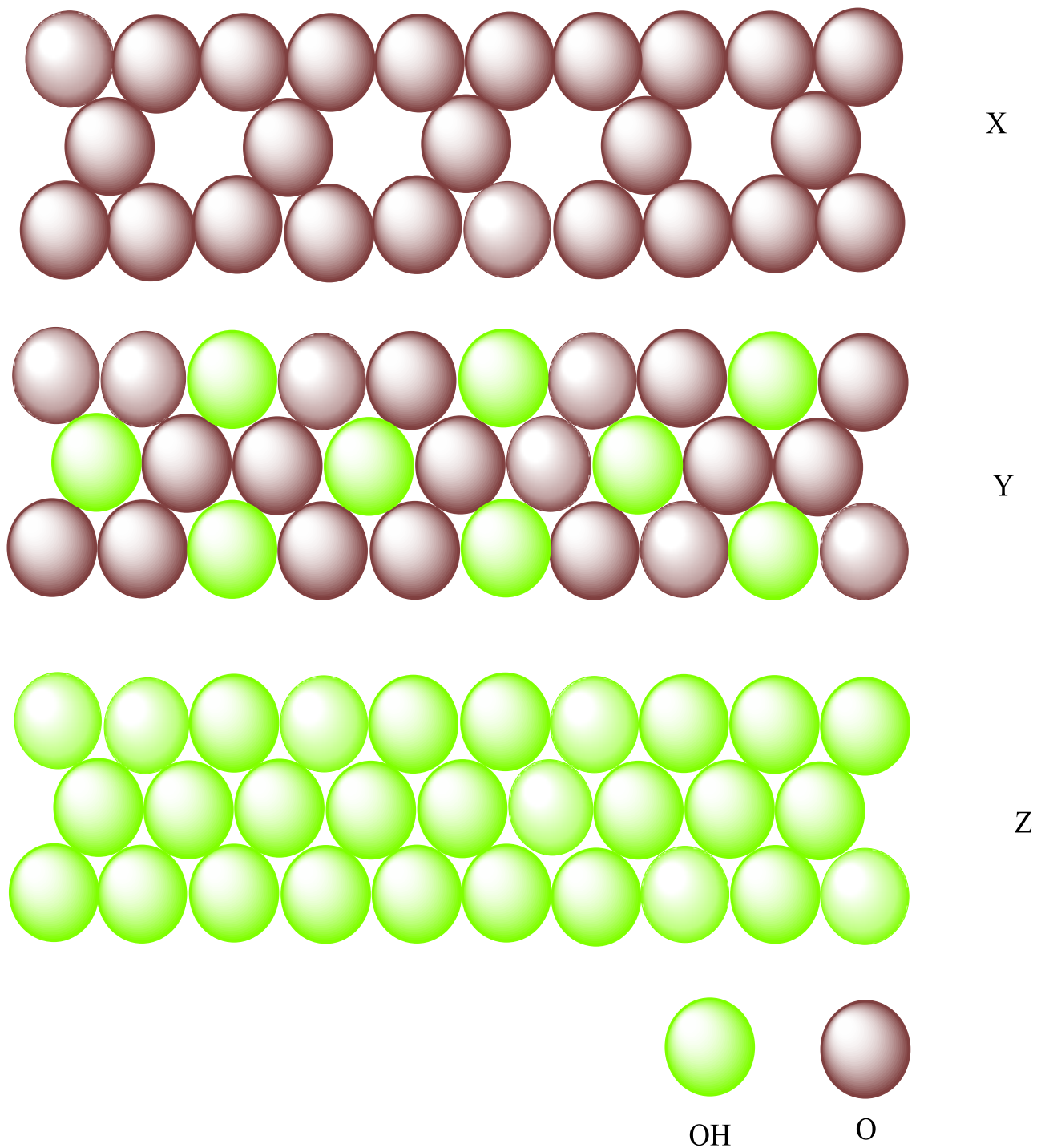


Figure 2: Représentation schématique des plans anioniques (X, Y, Z).

Le plan anionique X est constitué uniquement des sphères d'oxygène en contact dans lequel une sphère sur deux est enlevée toutes les deux lignes. Cette disposition laisse apparaître sur ce plan des cavités hexagonales.

Le plan anionique Y est constitué de plans compacts d'anion oxygène et hydroxyle où un oxygène sur trois est remplacé par un hydroxyle dans chaque ligne. Ces atomes sont disposés de telle manière que chaque hydroxyle soit entouré de six oxygènes.

Le plan anionique Z est un plan compact constitué uniquement d'hydroxyle.

Dans une structure idéale, l'empilement d'un plan à lacune hexagonale X et d'un plan compact (Y ou Z) s'effectue de telle sorte que l'ion OH⁻ du plan Y se trouve à l'aplomb de la cavité hexagonale du plan X. Cet empilement définit des cavités tétraédriques pouvant être occupées par des cations Si⁴⁺, Al³⁺ et quelques fois Fe³⁺ et Cr³⁺. La superposition des plans Y et Z forme des cavités octaédriques où peuvent loger des cations tels que Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, etc. Lorsque l'unité structurale de cet assemblage contient six sites octaédriques occupés par des cations divalents, leur taux d'occupation est 6/6 et le minéral est dit trioctaédrique. En revanche, si ces cations sont trivalents, leur taux d'occupation est de 4/6 et le minéral est qualifié de dioctaédrique.

Dans certains cas, la substitution de certains cations des couches tétraédriques ou octaédriques par des espèces moins chargées entraîne un déficit de charge devant être compensé par l'intercalation de cations extérieurs dans l'espace interfoliaire (*Brunet, 1986*).

1.1.3.1. Minéraux phylliteux ou phyllites

Les minéraux phylliteux se répartissent en phyllites 1/1 et en phyllites 2/1. Ces phyllites sont dioctaédriques ou trioctaédriques suivant que les cations octaédriques sont divalents ou trivalents (*Caillère et al., 1982; Caillère et al., 1989*).

a. Phyllites 1/1

Les phyllosilicates de type 1/1 résultent de la combinaison d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique séparées par une distance basale voisine de 7 Å (Figure 3). Les sommets des octaèdres, qui ne sont pas reliés aux tétraèdres de silicium sont occupés par des ions hydroxyles (OH⁻) (*Bergaya et al., 2006*).

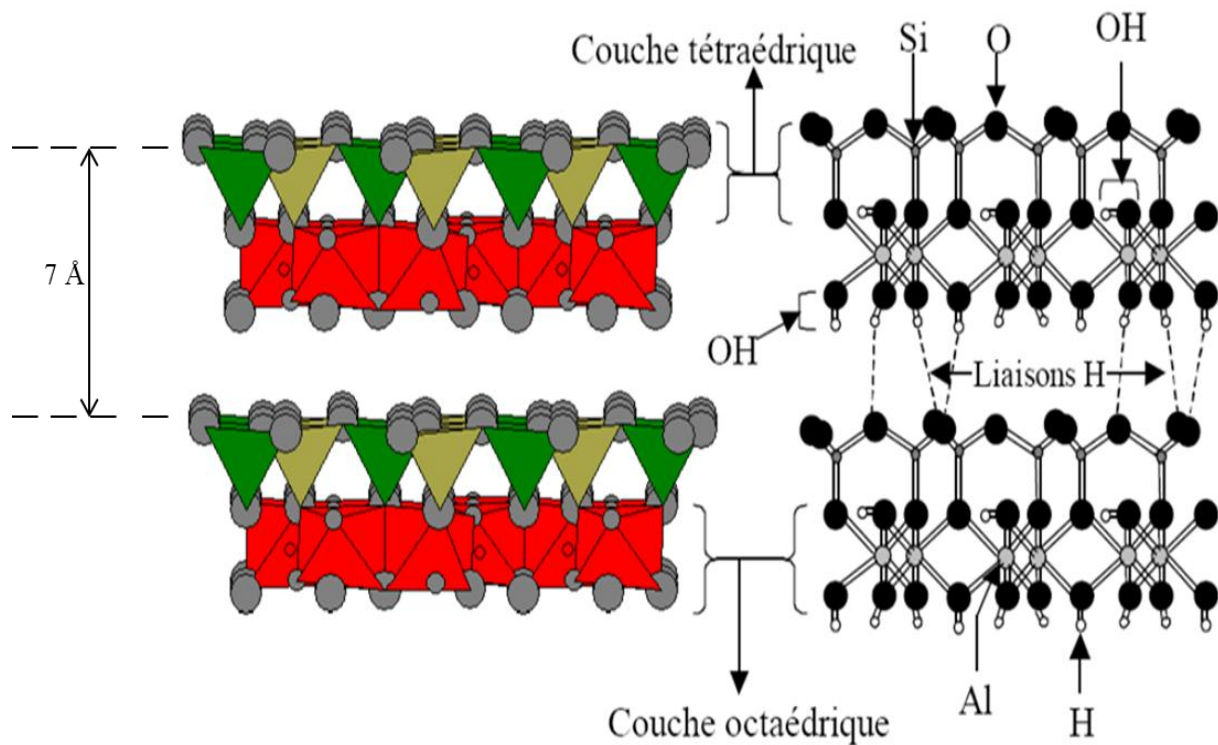


Figure 3: Structure des phyllites 1/1 (exemple de la kaolinite) (Bergaya et al., 2006).

Les espèces types qui présentent un intérêt pour les réfractaires sont représentées par la kaolinite qui est le minéral argileux le plus utilisé en céramique. La kaolinite broyée se présente, en général, sous forme de poudre blanche, plus ou moins friable, souvent souillée par les hydroxydes de fer, quartz et des micas. Elle cristallise, dans le système triclinique (de paramètres cristallographiques : $a = 5,14 \text{ \AA}$; $b = 8,93 \text{ \AA}$; $c = 7,37 \text{ \AA}$; $\alpha = 91,48^\circ$; $\beta = 104,30^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$), en tablettes hexagonales de dimensions variables entre 0,3 et 10 μm de diamètre et 0,05 – 2 μm d'épaisseur, elle a un poids spécifique de 2,6 avec pour formulation $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et pour formule structurale $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$. Elle est dioctaédrique.

Les autres phyllites 1/1 dioctaédriques sont l'halloysite existant sous deux formes : (méthalloysite ou halloysite à 7 \AA et l'endellite ou l'halloysite à 10 \AA , possédant une couche monomoléculaire d'eau entre les feuillets) et les polytypes de la kaolinite que sont la dickite et la nacrite.

Les phyllites 1/1 trioctaédriques sont généralement désignés sous le terme serpentine et ne présentant pas d'intérêt en céramique, l'espèce principale est la lizardite qui est monoclinique. Lorsque cette dernière cristallise sous forme de plaquettes, elle prend le nom d'antigorite et lorsqu'elle cristallise sous forme de fibre, on parle de chrysotile.

b. Phyllites 2/1

Les phyllosilicates de type 2/1 possèdent une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques séparées par une distance basale qui varie de 9,4 à 17 Å selon le contenu de l'interfeuillet (Figure 4).

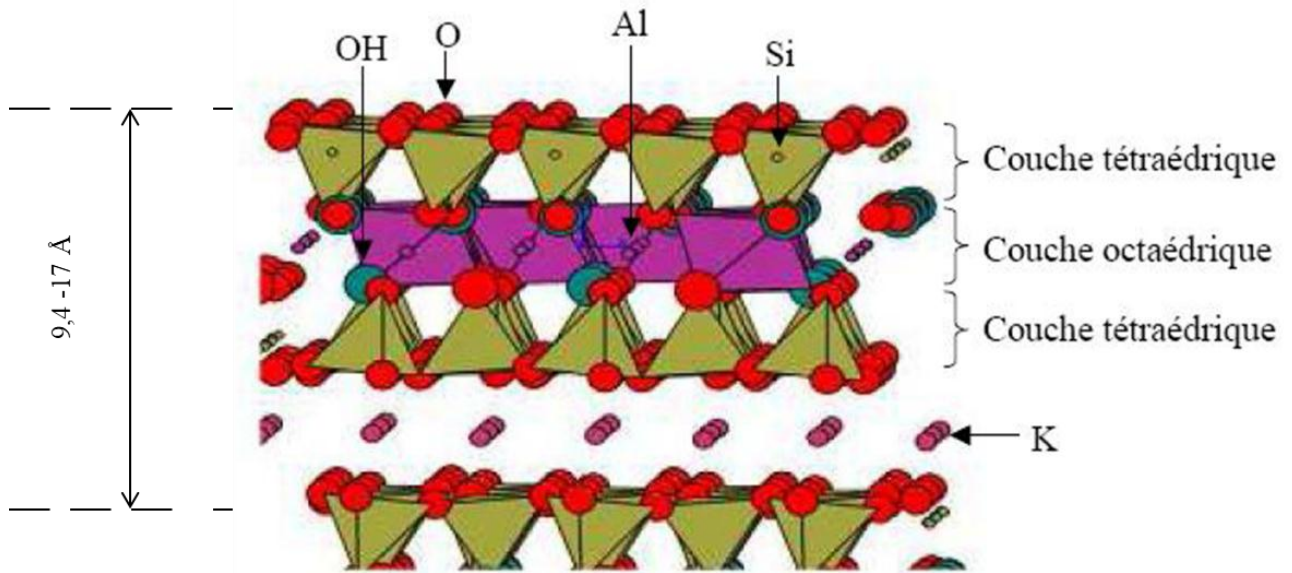


Figure 4: Structure des minéraux 2/1 (Bergaya et al., 2006).

Au sein des minéraux 2/1, des substitutions cationiques sont souvent observées. Les ions Si^{4+} peuvent être remplacés par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} dans les couches tétraédriques. Les ions Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou Mn^{2+} peuvent se substituer aux ions Al^{3+} dans les couches octaédriques. Dans ces sites octaédriques, Li^+ peut aussi remplacer Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Ces substitutions engendrent un déficit de charge compensé par l'intercalation de cations (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ou même Al^{3+}). Selon l'importance de ces substitutions et les propriétés qui en résultent on distingue plusieurs groupes de phyllosilicates 2/1:

- lorsque le déficit de charge est nul ($x=0$) le feuillet est neutre, il s'agit d'un minéral à feuillet neutre (talc et pyrophyllite) et il n'y a pas de cation interfoliaire ; la distance basale varie entre 9,1 et 9,4 Å ;
 - lorsque le déficit de charge est maximum ($1 \leq x \leq 2$), le cation compensateur est anhydre et la distance basale varie entre 9,6 et 10,1 Å ; le groupe ainsi défini est celui des micas ;
 - lorsque la charge interfoliaire est comprise entre 0,2 et 0,9 les cations interfoliaires sont hydratés. La distance basale dépend alors de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à ces cations. Cette distance peut varier de 14,3 Å pour les vermiculites ($0,6 < x < 0,9$) à 15,5 Å pour les smectites ($0,3 < x < 0,6$). Les caractéristiques principales des

vermiculites et smectites sont des minéraux gonflants parce que l'épaisseur du feuillet est égale à $(10 + \Delta) \text{ \AA}$;

- lorsque la charge du feuillet est compensée par un cation hydroxylé ($[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH}_6)]^+$), la distance basale est comprise entre 14,0 et 14,4 \AA et le groupe ainsi défini est celui des chlorites (*Lanson & Bouchet, 1995*).

Le tableau I résume la classification des phyllosilicates en fonction du nombre des couches de polyèdres constitutives et de l'épaisseur du feuillet et le Tableau II, p.12 résume leurs classifications détaillées en fonction du type de feuillet.

Tableau I: Classification des phyllosilicates en fonction du nombre de couches de polyèdres et de l'épaisseur du feuillet.

Sous-groupe	Nombre des couches de polyèdres constitutives	Epaisseur du feuillet (\AA)
Kaolinite	2	7,18
Micas	3	9,5 (talc) - 10 (mica)
Chlorite	4	14

c. Minéraux Interstratifiés

Les Minéraux interstratifiés sont des minéraux argileux dans lesquels il y a alternance des feuillets de nature différente. Les édifices interstratifiés peuvent être de deux types :

- les minéraux à interstratification régulière où l'empilement des différents types de feuillets (A et B) alternent selon des séquences répétitives (par exemple ABABA...) (*Hubert, 2008 ; Lanson et al., 2009*);
- les minéraux à interstratification irrégulière ou l'empilement des différents types de feuillets (A et B) est aléatoire, c'est à dire aucune séquence répétitive ne régit l'alternance des feuillets (par exemple ABBBAAABAA...) (*Mache; 2013*).

Les minéraux argileux interstratifiés à deux composants les plus couramment décrits dans les matériaux argileux sont :

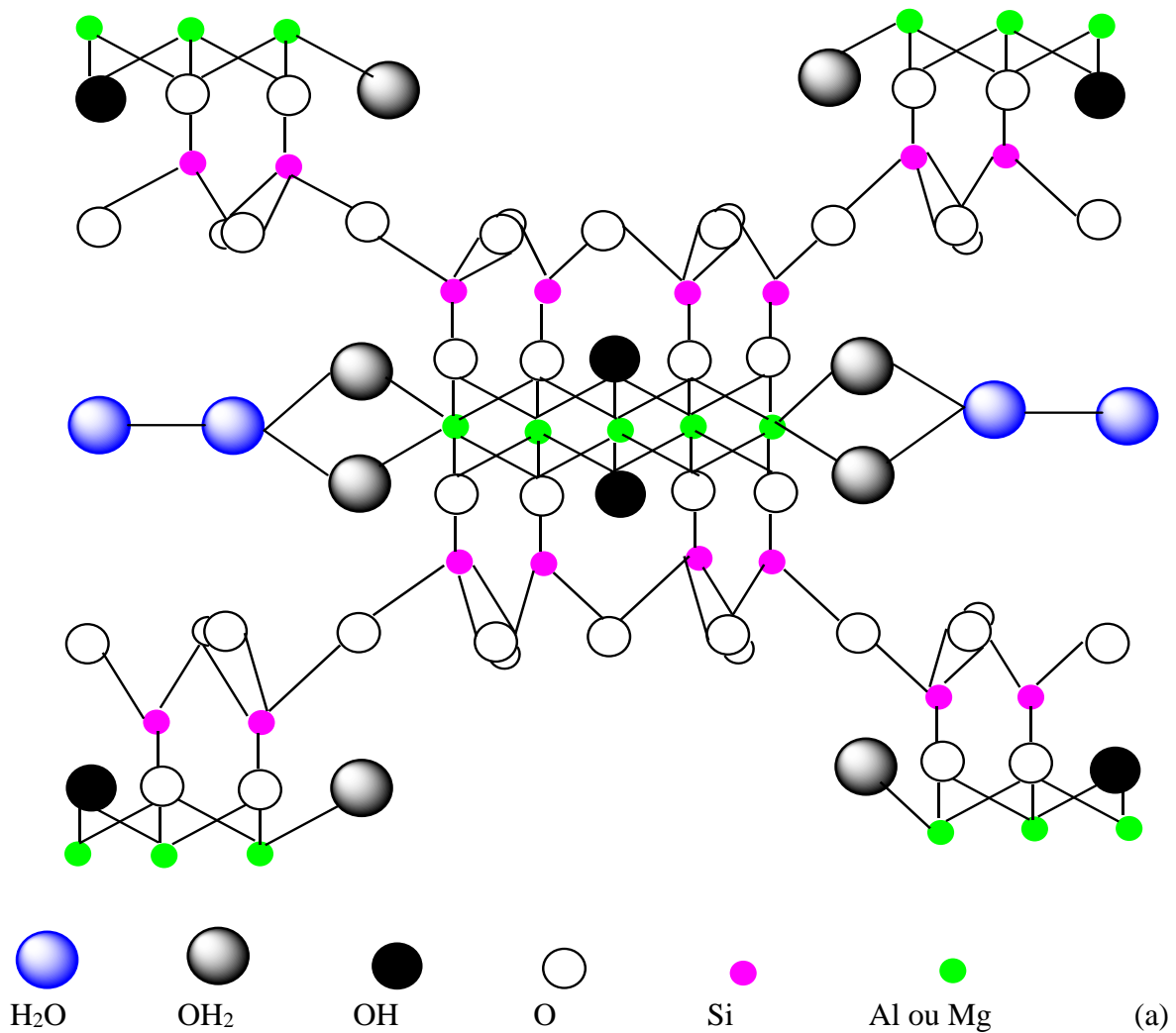
- illite/smectite et kaolinite/smectite qui correspondent à l'empilement de deux espèces dioctaédriques (*Mache; 2013*);
- mica (biotite)/vermiculite ; chlorite/vermiculite et chlorite/smectite qui correspondent à des espèces trioctaédriques ou di/trioctaédriques. Les interstratifiés mica/vermiculite et chlorite/vermiculite sont en général ordonnés. Ils se forment par l'altération des phyllosilicates préexistants comme la biotite dans les roches cristallines (*Meunier, 2005*).

Tableau II: Classification des phyllosilicates (*Caillère et al., 1982 ; Decarreau, 1990 ; Pialy, 2009*).

Types	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1/1	Kaolinite	Kaolinites	Dickite Nacrite Kaolinite Métahalloysite Halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
		Serpentines	Antigorite	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
2/1	Pyrophyllite	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Talc	Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Smectites	Smectites dioctaédriques	Montmorillonite	$(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Smectites trioctaédriques	Saponite	$\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Vermiculites	Vermiculites dioctaédriques	Vermiculites dioctaédriques	$(\text{Al,Fe}\dots)_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Vermiculites trioctaédriques	Vermiculites	$(\text{Mg,Fe}\dots)_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Micas	Micas dioctaédriques	Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Micas trioctaédriques	Phlogopite	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Chlorite	Chlorites dioctaédriques	Sudoite	$\text{Al}_4(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
		Chlorites trioctaédriques	Espèces différentes	$(\text{Mg,Fe}\dots)_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

1.1.3.2. Minéraux fibreux

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillet. Leurs faciès fibreux résultent d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b. Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus d'atomes d'oxygène. On trouve deux plans discontinus formés d'hydroxyle et d'oxygène entre deux plans continus d'oxygène. L'empilement de deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans (Figure 5).



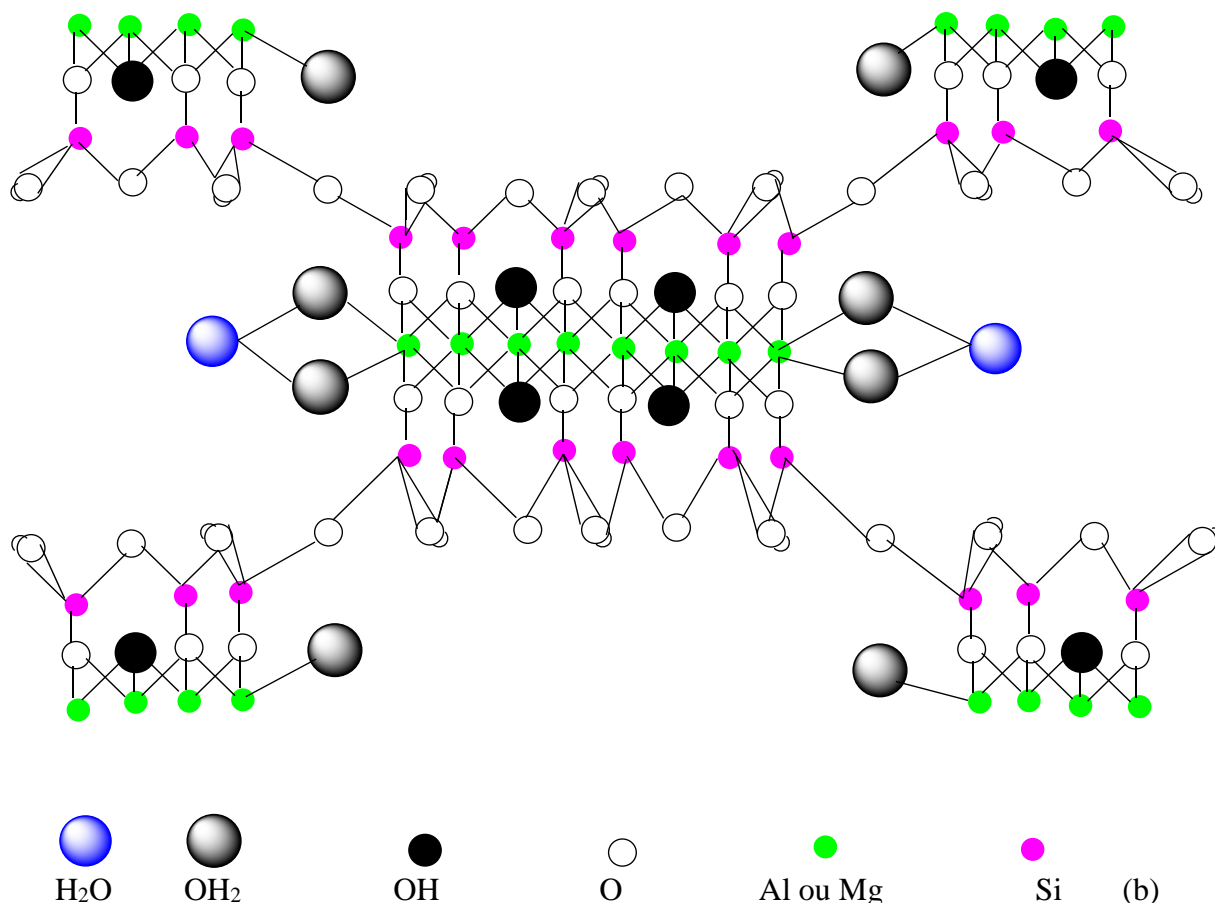


Figure 5: Minéraux fibreux : (a) Palygorskite ; (b) Sépiolite (*Caillère et al., 1982 ; Bergaya et al., 2006*).

- La famille des palygorskites appelée aussi attapulgites où l'empilement de deux plans continus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres et de contenu de maille

$\text{Si}_{16} \text{O}_{40} (\text{OH})_4 \text{Mg}_4 \text{Al}_4 (\text{OH}_2)_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Dans cette formule H_2O représente l'eau zéolithique et OH_2 l'eau de cristallisation (*Bergaya et al., 2006*).

- La famille des sépiolites ou l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres de contenu de maille $\text{Si}_{24} \text{O}_{60} \text{Mg}_{16} (\text{OH})_8 (\text{OH}_2)_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

1.1.3.3. Minéraux argileux amorphes

Ce sont des minéraux dont la structure cristalline n'est pas précise, elles sont formées des gels pour la plus part. On distingue ainsi trois types de gels :

- ***gels silico-alumineux***

Ils sont désignés sous le nom d'Allophane lorsqu'ils proviennent de l'altération de la kaolinite ou d'un processus de néogenèse. Il est caractérisé par sa capacité d'échange cationique relativement élevée et par le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 1 et 2. Et sous le

nom Imogolite lorsqu'il est associé à la Gibbsite et caractérisé par le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2 \text{O}_3 \cong 1$.

- *gels silico-ferriques*

Les minéralogistes désignent ces gels sous le nom d'Hisengérite. Ils peuvent être un mélange d'oxyde hydraté, de silicate amorphe, de silicate ferrique non encore décrit ou une nontronite très mal cristallisée.

- *gels de silice ou Opale*

L'Opale est un minéral très soluble en milieu alcalin et cette propriété est utilisée comme test d'identification, à condition que les particules très fines de silice cristallisées soient absentes du milieu. On le rencontre dans la nature associée à d'autres espèces dans le sol et dans les formations sédimentaires.

1.1.4. Propriétés des argiles et des minéraux argileux

Les propriétés des minéraux argileux sont dues à leur petite taille, la structure et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Les minéraux argileux fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent le volume par gonflement (Smectites et vermiculites). Les propriétés des argiles intéressant le secteur de la céramique ne sont pas celles relatives à ces minéraux considérés en tant que tels, mais celles du système argile-eau, en particulier la plasticité. Les argiles obtiennent leurs caractéristiques particulières lorsqu'elles sont associées à l'eau. Les interactions entre argile et eau dépendent de la réactivité physique et chimique de la surface du minéral argileux où il peut y avoir des oxygènes, des hydroxyles, des éléments divers qui représentent des charges non saturées. Les particules ont tendance à se comporter comme des gros ions insolubles à charge faible, surtout négative. Elles sont distribuées dans l'eau et pourtant les ions en contact avec la surface extérieure du minéral argileux interrompent l'arrangement structural ordonné des molécules d'eau autour des particules. Il faut rappeler qu'un système argile-argile est difficile à définir, car il représente la superposition de plusieurs systèmes qui interagissent entre eux.

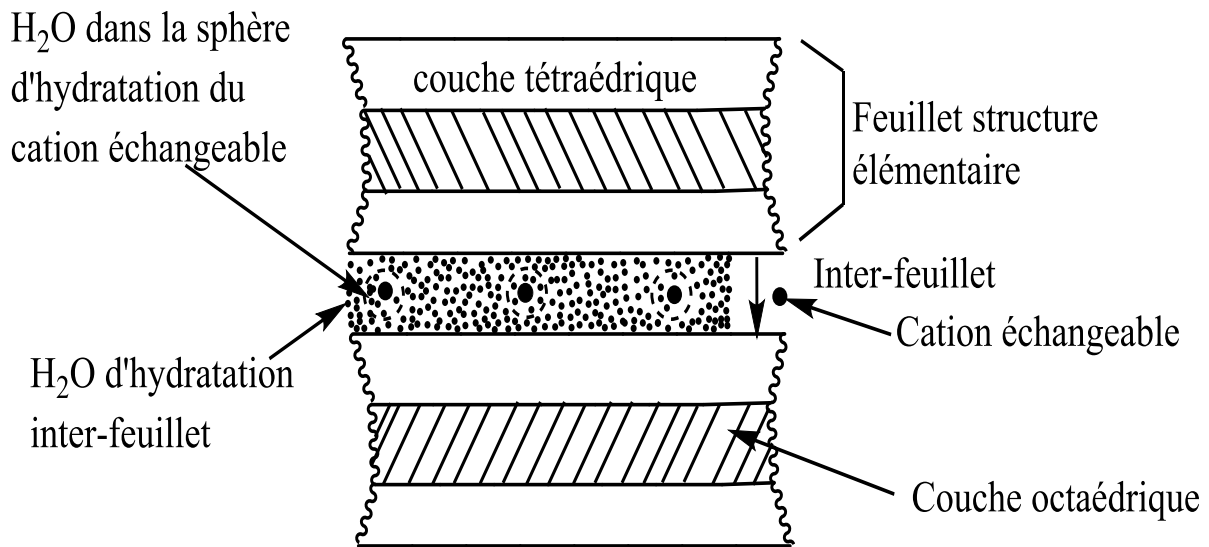


Figure 6: Représentation schématique de la situation inter-feuillet dans une montmorillonite hydratée (Venturelli, 2007).

1.1.5. Comportement thermique des argiles

Au cours du traitement thermique des minéraux argileux (séchage et cuisson), ils vont subir des transformations qui affectent la composition chimique, la structure et la réactivité. Différents tests de laboratoire sont réalisés sur les minéraux argileux pour évaluer leurs comportements à la cuisson et pour optimiser le cycle industriel. Il s'agit des analyses thermiques gravimétriques, calorimétriques et dilatométriques.

1.1.5.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG)

C'est une technique de caractérisation qui permet de suivre les pertes de masse d'un échantillon en fonction de la température (Nana, 2004). Cette perte en masse correspond au départ des différentes eaux des argiles (eau d'hydratation et eau de constitution), aux dégazages et oxydations des composés organiques et à la décomposition des sels, en particulier du calcaire avec perte de CO_2 entre 750 et 850°C (Nana, 2004; Venturelli, 2007; Kornmann, 2009). La Figure 7 montre les pertes de masse des différents minéraux argileux enregistrés au cours de la cuisson.

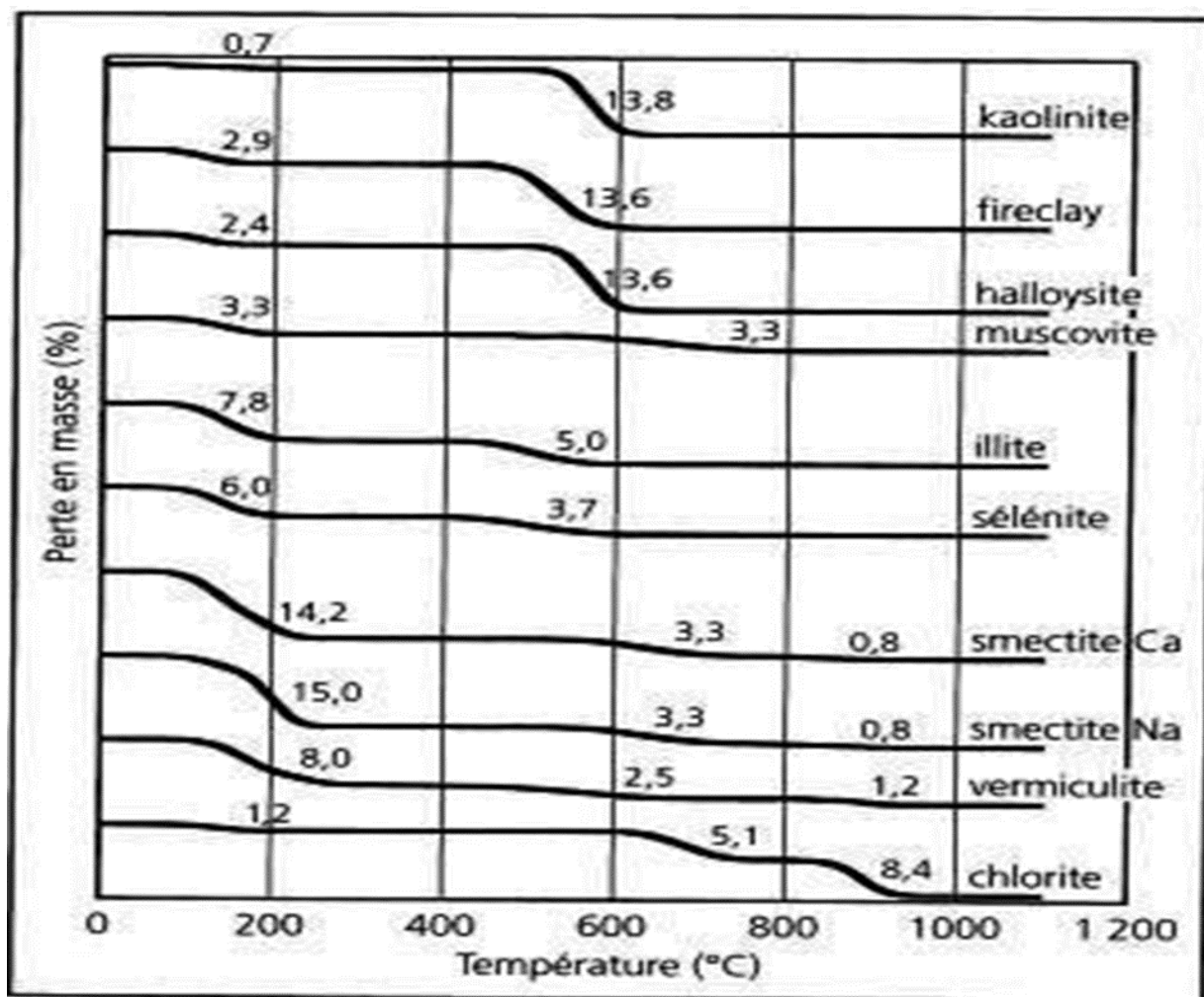


Figure 7: Courbes thermogravimétriques des différentes argiles (Kornmann, 2009).

1.1.5.2. Analyse thermique calorimétrique

Cette technique de caractérisation permet de mesurer les différences de température entre un témoin inerte et l'échantillon testé. Ces différences correspondent aux enthalpies engendrées au cours du traitement thermique par des transformations telles que les changements de phase. Les réactions de décomposition sont généralement endothermiques (décarbonatations, déshydratations, déshydroxylations). Les réactions exothermiques entre 960 et 980°C et à 1100°C indiquent respectivement la formation du pseudo-spinelle alumineux ($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$) et de la mullite à partir de la métakaolinite ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$). Les courbes d'analyse thermique calorimétrique (Figure 8) servent à quantifier les dégagements de chaleur et établir les chaleurs de réaction (Venturelli, 2007; Kornmann, 2009).

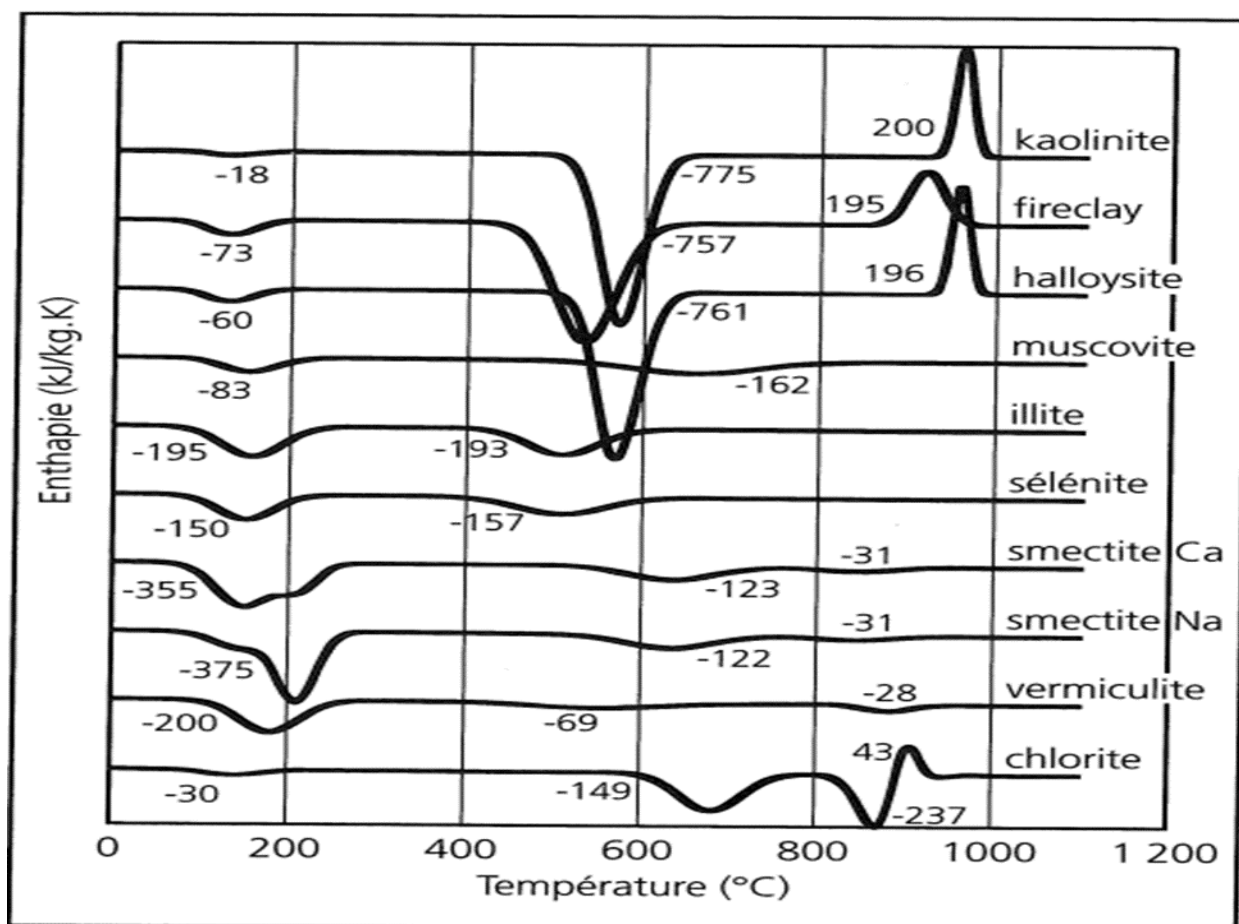


Figure 8: Courbes d'analyse thermique calorimétrique de différentes argiles (Kornmann, 2009).

1.1.5.3. Analyse thermique dilatométrique

L'analyse thermique dilatométrique est une méthode de caractérisation permettant de suivre les variations dimensionnelles d'un échantillon au cours de son cycle de cuisson. Les courbes thermodilatométriques (Figure 9) sont caractéristiques du type de minéral argileux utilisé. Elles renseignent sur le retrait du tesson à la cuisson, sur la température de début de la formation de la phase visqueuse, sur la dilatation thermique et sur le changement de forme cristallographique du quartz alfa en quartz bêta à 573°C, une zone très importante qui demandera une surveillance au cours de la cuisson des briques car, cette zone est génératrice de casse lors du cycle de refroidissement (Jean, 2012). La forte diminution de volume à haute température correspond au grésage du matériau. La thermo-dilatométrie permet aussi de déterminer la présence du calcaire dans le matériau (Kornmann, 2009).

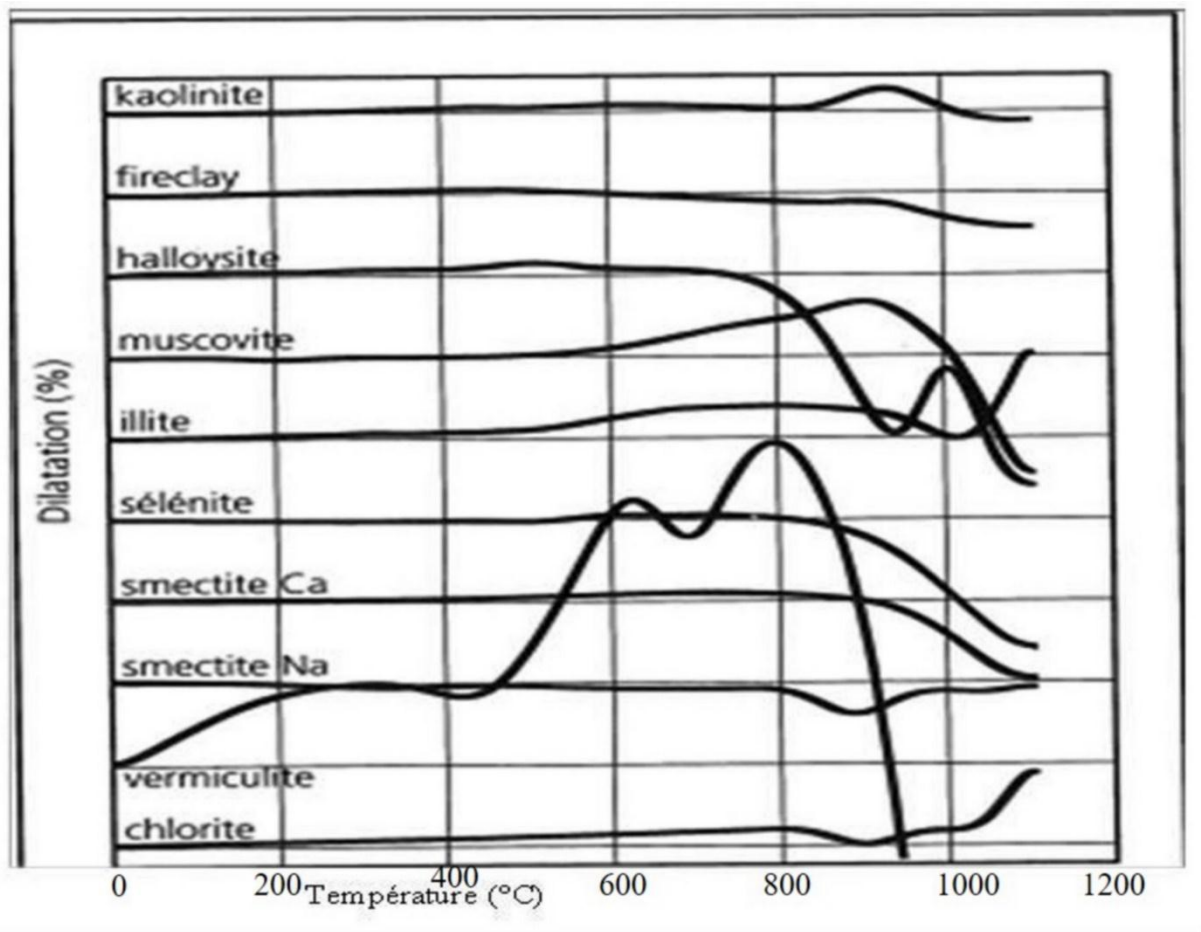
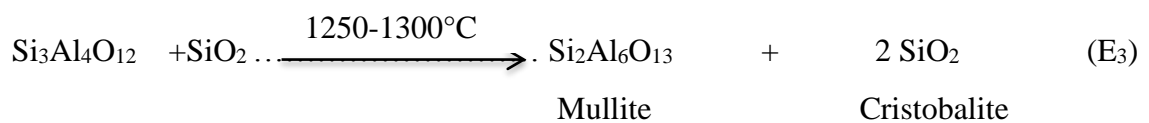
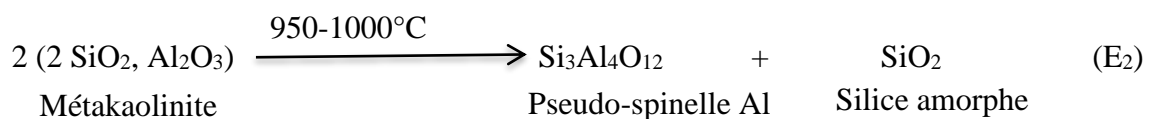
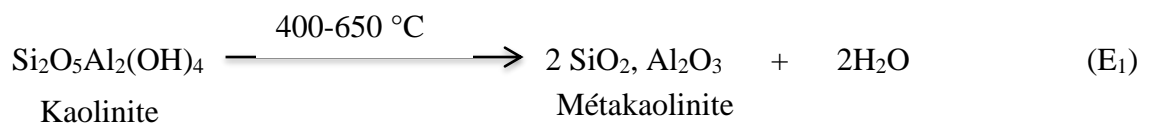


Figure 9: Courbe d'analyse thermique dilatométrique de différentes argiles (Kornmann, 2009).

Ainsi, les minéraux argileux par traitement thermique peuvent conduire à l'élaboration d'un matériau céramique, le type de céramique dépendant de la composition chimique, mais surtout de la température finale de traitement. Les équations des réactions (E₁ à E₃) ci-dessous illustrent l'élaboration d'un matériau céramique à partir de la kaolinite.



Matériau céramiques

1.1.6. Domaines d'utilisations des argiles

Les argiles et les minéraux argileux ont des domaines d'applications très diversifiés (Martin, 1994, Kabre et al., 1998; Elton et al., 1999; Carretero, 2002).

1.1.6.1. Industrie environnementale

Les minéraux argileux sont utilisées dans la dépollution des eaux et de l'air, la décontamination des nappes, le nettoyage des graisses, des huiles, des produits chimiques et autres substances indésirables sur les surfaces (Garcia et al., 1999).

1.1.6.2. Industrie céramique et réfractaire

Les argiles et les minéraux argileux sont utilisés par les forgerons pour la construction des fours et les moulages des objets ainsi que dans la décoration des cases (Fagel, 2004). Les minéraux argileux sont aussi utilisés comme matières premières des céramiques et des réfractaires dans la fabrication des porcelaines, des carreaux, grès, briques réfractaires et sanitaires (Jouenne, 1984; Tassongwa et al., 2014).

1.1.6.3. Industrie chimique

Selon la composition chimique, les minéraux argileux peuvent être sources naturelles de Si, Al et Mg. En effet, lorsqu'on considère les rapports entre ces éléments, ou les proportions dans les compositions chimiques de diverses espèces argileuses, ces dernières peuvent être utilisées comme source d'éléments chimiques, notamment SiO_2 , MgO et Al_2O_3 (Njopwouo, 1984).

1.1.6.4. Industrie agro-alimentaire

Les minéraux argileux sont utilisés dans les opérations de purification des huiles végétales, des boissons et autre denrées alimentaires grâce à leur pouvoir absorbant (Njopwouo, 1984).

1.1.6.5. Industrie pharmaceutique et cosmétique

Les argiles et les minéraux argileux sont utilisés dans les pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication des médicaments à effet retardés (Njopwouo, 1984).

I.1.6.6. Industrie pétrolière et génie civil

Ces matériaux jouent un rôle de boue dans les forages pétroliers et sont aussi utilisés pour les travaux publics.

Les domaines d'utilisations des argiles et minéraux argileux sont loin d'être exhaustifs, car le champ d'applications des résultats de recherches sur les minéraux argileux s'élargit avec le temps et la technologie. Du fait de la multitude de leurs domaines d'utilisations, les argiles et les minéraux argileux constituent un centre de convergence d'intérêts économiques, scientifiques, technologiques et même socioculturels. Le taux de consommation de ces matériaux et le grand nombre de domaines d'utilisations sont aussi des indices de développement.

Les principales applications industrielles par groupe de matériaux argileux sont présentées dans le Tableau III ci-dessous.

Tableau III: Classification des matériaux argileux et leurs applications industrielles (Njopwouo, 1984 ; Martin, 1994, Andji, 1998 ; Kabre et al., 1998 ; Elton et al., 1999 ; Njoya et al., 2001 ; Carretero, 2002).

Groupes	Minérale type	Principales applications industrielles
Kaolin	Kaolinite	Charge industrielle, revêtement et coloration des papiers, encres, caoutchouc et industries relatives, production des composés argilo-organiques, matière première de l'industrie céramique, kaolin calciné utilisé dans la papeterie et la peinture.
	Hallosysite	Céramique, charge industrielle, cosmétique, catalyse
Smectite	Montmorillonite	Forage pétrolier, formation des nodules, liant des fonderies, couches imperméables des aérodromes matériaux des litières, pharmacologie, catalyse chimique
Hormite	Palygorskite, sépiolite	Forage pétrolier, décoloration des huiles, absorbants, propriétés gélatineuses, charge des fertilisants agricoles, pharmacologie, catalyse chimique.
Ball clay, argiles impures	Kaolinite+Illite + montmorillonite + quartz et matières organiques	Céramique, charge des pesticides

1.2. CÉRAMIQUE

1.2.1. Définition

Le terme céramique tire sa racine du mot grec « **keramos** » qui signifie « **terre cuite** » et s'emploie pour désigner les matières utilisées dans l'industrie de la poterie (*Gilbert et al., 2013*). D'une manière générale, un matériau céramique est un solide inorganique non métallique (*Strazzera et al., 1997*). C'est la définition de la céramique au sens large du terme. Ainsi, la céramique n'est pas définie par rapport à une technologie (dont l'étape majeure serait le frittage) mais par référence à une nature chimique. Les matériaux inorganiques non métalliques obtenus par fusion, comme les verres, les réfractaires électrofondus et les liants hydrauliques (ciments, bétons, plâtre) obtenus par prise à partir d'un milieu aqueux, font donc partie de la classe des matériaux céramiques. D'après cette définition, le graphite et le diamant ainsi que la glace font également partie des céramiques. Actuellement, on doit considérer comme « matériaux céramique » tout matériau inorganique, essentiellement non métallique, généralement fragile.

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones appelées (joints de grains) comme illustré dans la Figure 10.

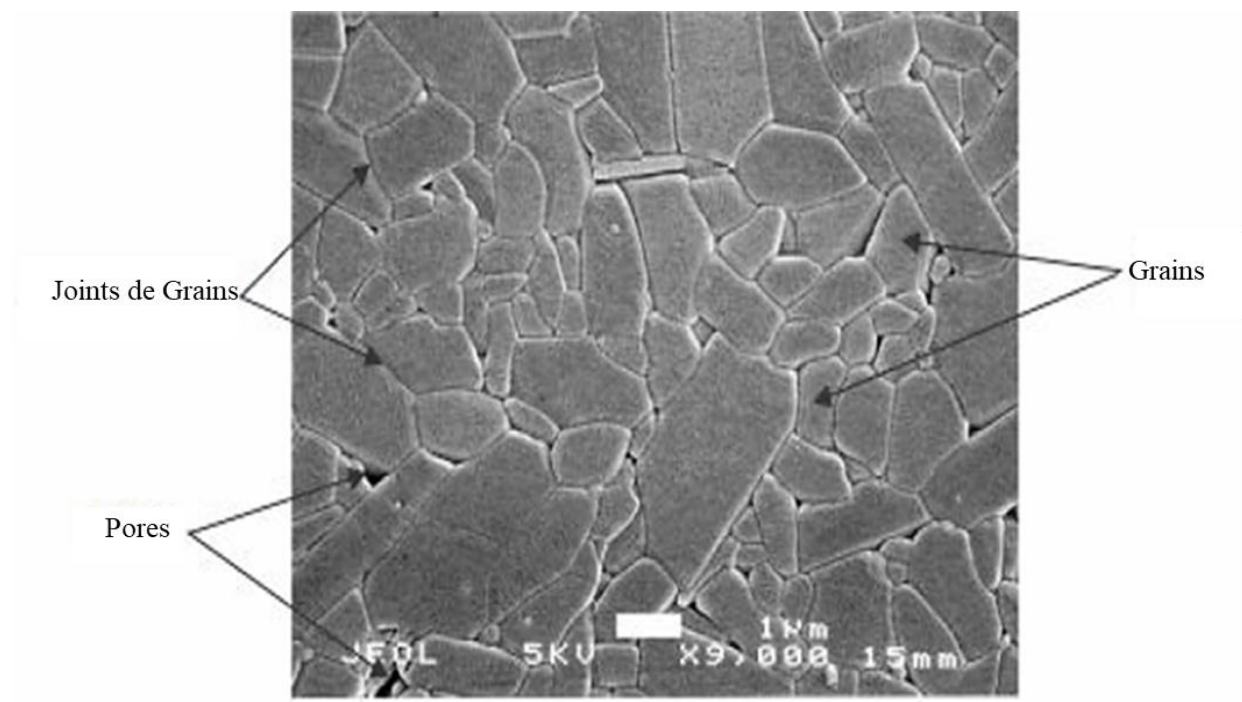


Figure 10: Microstructure typique d'une surface céramique (*Dejo, 2009*).

Les produits céramiques se classent traditionnellement en deux grandes classes :

- les produits céramiques traditionnels ou silicatés qui regroupent les produits de terre cuites, les faïences, les porcelaines, les grès, les vitreous et les réfractaires traditionnels etc.
- les céramiques techniques non silicatées qui regroupent les abrasifs tels que les émeris (Al_2O_3 + impuretés).

1.2.2. Classifications des céramiques traditionnelles

1.2.2.1. Céramiques de bâtiments

Les céramiques traditionnelles ou silicatées (Tableau IV) sont pour la plupart les céramiques de bâtiment, d'usage domestique et d'autres réfractaires. Les matières premières utilisées dans la fabrication des céramiques traditionnelles (Tableau V, p.24) sont les argiles. En général, les argiles sont des mélanges naturels des minéraux argileux et non argileux qui passent à l'état plastique avec une teneur en eau appropriée et qui durcit au séchage ou à la cuisson (*Guggenheim & Martin, 1995 Rhodes, 1999*). A ces matières premières qui sont dites plastiques, peuvent être ajoutés des additifs (dégraissants, chamottes et fondants) pour ajuster la composition chimique du mélange, diminuer la plasticité et ajuster les conditions d'obtention de certains produits céramiques.

Tableau IV: Différents matériaux céramiques de bâtiments et d'usage domestique (*Galtier et al., 1992 ; Bailon & Dorlot, 2000 ; Boch, 2001*).

Types	Caractéristiques générales	Exemples d'utilisation
Terres cuites	Porosité : 15-30% ; Émaillées ou non ; Opaque et colorées ; Température de cuisson : 950 à 1100°C	Briques, tuiles, conduits de fumées, tuyaux de drainage, revêtement de sols et de murs, poteries culinaires et ornementales.
Faïences	Porosité : 10-15 % ; Surface émaillée ; opaque et Peu colorée ; Température de cuisson : 950 à 1200°C	Equipements sanitaires, vaisselles, carrelage (mur et sol), pièces de décoration.
Grès	Porosité : 0,5-3% ; Surface vitrifiée ; Blanchâtres ou colorés ; Grains fins à grossier ; opaque ; Température de cuisson : 1200 à 1300°C	Carreaux de sols, tuyaux, appareils de chimie et équipements sanitaires.
Porcelaines	Porosité : 0-2% ; Surface vitrifiée ou non ; Translucides et blanches. Température de cuisson : 1100 à 1400°C	Vaisselle, appareils de chimie et Isolateurs électriques.
Vitreous	Porosité : 0-0,5 % ; Peu poreuses et non Translucides Température de cuisson : 1200 à 1300°C	Vaisselle, articles culinaires et sanitaires.

Tableau V: Matières premières utilisées dans la fabrication des céramiques silicatées (*Galtier et al., 1992 ; Bailon & Dorlot, 2000 ; Boch, 2001*).

Produits	Kaolin (%)	Argile réfractaire (%)	Argile kaolinitique Blanche (%)	Argile kaolino-illitique (%)	Argile à grès et poterie (%)	Chamotte (%)
Réfractaires		50-90				10-50
Porcelaines	30-50					
Carreaux				40-80		
Sanitaires				10-30	10-30	20-50
Vitreous	15-25		20-30			
Faïences	0-25			20-60		
Poterie				0-25	20-60	0-50

1.2.2.2. Céramiques réfractaires

a. Définition

Étymologiquement, le mot « réfractaire » vient du latin « refractarius », de refringer : briser, résister, refuser de se soumettre. Pour un matériau, sa signification est qui résiste à de hautes températures (*Carniglia & Barna, 1992 ; Poirier, 2011*). Les matériaux réfractaires sont des matières et produits autres que les métaux et alliages (sans que soient exclus ceux contenant un constituant métallique), dont la résistance pyroscopique est équivalente à 1500°C au minimum » Norme AFNOR NF B 40-001.

La résistance pyroscopique d'un matériau est la température à laquelle un échantillon de produit soumis à une élévation graduelle de température dans des conditions normalisées, se ramollit et s'affaisse sous son propre poids (*Jourdain, 1966 ; Poirier, 2011*).

b. Classification des produits céramiques réfractaires

La variété des matériaux réfractaires est telle que leur classification peut être abordée de différentes manières : nature chimique et minéralogique, mode de fabrication, forme, densité.

b.1. Classification chimique et minéralogique

Les produits réfractaires sont classés en fonction de leur composant principal. Les groupes principaux sont les suivants (*Jourdain, 1966 ; Aliprandi, 1979 ; Jouenne, 1984*) :

- les produits à haute teneur en alumine, groupe 1 ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 56 \%$) ;
- les produits à haute teneur en alumine, groupe 2 ($45 \% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 56 \%$) ;
- les produits en argile réfractaire ($30 \% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 45 \%$) ;
- les produits en argile réfractaire à basse teneur en alumine ($10 \% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 30 \%$, $\text{SiO}_2 < 85 \%$) ;
- les produits siliceux ou les produits de semi-silice ($85 \% < \text{SiO}_2 < 93 \%$) ;
- les produits de silice ($\text{SiO}_2 > 93 \%$) ;
- les produits basiques à base de magnésie (MgO), magnésie-chrome, chrome-magnésie, chromite, forstérite, dolomite;
- les produits spéciaux à base de carbone, graphite, zircon (ZrSiO_4), silicium carbure (SiC), carbures (autres que le silicium carbure), nitrures, borures, spinelles (MgAl_2O_4) (autres que la chromite (FeCr_2O_4)), chaux fondue.

b.2. Classification selon le mode de fabrication

Selon le procédé de fabrication des produits réfractaires on distingue :

❖ *réfractaires acides*

Dans cette classe on distingue :

- les réfractaires à base de silice obtenus par frittage et caractérisés par une grande rigidité jusqu'à 1600°C . Ils présentent une très grande résistance aux chocs thermiques ;
- les réfractaires argileux et silico - argileux sont élaborés à base du kaolin et sont caractérisés par une réfractarité élevée et une résistance aux charges relativement bonne. La porosité diminue la résistance à l'attaque chimique mais elle fait augmenter l'isolation thermique ;
- les réfractaires à base d'alumine: ce sont les réfractaires de sillimanite, d'andalousite et de cyanite, où la teneur en alumine est comprise entre 65% et 70% et dont La phase réfractaire est essentiellement constituée de la mullite.

❖ *réfractaires basiques*

Parmi les réfractaires basiques on distingue :

- les réfractaires à base de magnésie de teneur en magnésie (MgO) $\geq 80 \%$;
- les réfractaires de magnésie-chrome de teneur en magnésie comprise entre 55% et 80% ;
- les réfractaires de dolomie (CaCO_3 , MgCO_3) (*Soltani et al., 2003 ; Kolli et al.,2007*).

❖ *réfractaires spéciaux*

Les réfractaires spéciaux sont des matériaux de très faible porosité produits à base de matières extra-réfractaires, couteux, ils sont destinés à des usages de pointe. Parmi ces réfractaires on peut citer :

- les réfractaires de zircone (ZrO_2), utilisés comme revêtement pour d'autres réfractaires;
- les réfractaires de carbone ou graphite qui ne résistent pas à l'oxydation, mais qui sont caractérisés par une bonne propriété mécanique à hautes températures et une résistance exceptionnelle aux chocs thermiques;
- les réfractaires de zircon ($ZrSiO_4$), caractérisés par une bonne résistance aux chocs thermiques;
- les réfractaires à base de silicium carbure (SiC) et d'argile, ils possèdent une bonne résistance aux chocs thermiques et sont constitués d'une phase vitreuse minimale et 50 % à 95 % de SiC.

b.3. Classification selon la forme

Selon la forme des produits réfractaires, on distingue :

- les produits réfractaires façonnés qui se présentent sous la forme définitive dans laquelle ils sont utilisés. Ce sont des briques ou pièces de dimensions diverses ;
- les produits réfractaires non façonnés; ces matériaux gagnent du terrain sur les matériaux réfractaires façonnés. Parmi ces matériaux on compte les enduits de revêtement des surfaces, les ciments et les bétons réfractaires ;
- les produits réfractaires semi-rigides ; ce sont des fibres céramiques qui se présentent sous forme de pièces préformées, bétons fibreux, feutres, nappes.

b.4. Classification selon la densité

On distingue des produits denses et les produits légers (donc thermiquement isolants). Par définition, les produits légers isolants façonnés possèdent une porosité totale supérieure à 45 % en volume (*Lapoujade & Le Mat, 1986 ; ISO 2245, 1990 ; Boch, 2001*). En deçà de cette valeur, on considère que le réfractaire est un produit dense. Cette définition résulte du fait que les produits réfractaires isolants thermiques doivent avoir une faible conductivité

thermique et une capacité thermique réduite, propriétés qui sont reliées à la porosité totale du produit. La masse volumique qui, pour une matière donnée, est en liaison directe avec la porosité et dont la détermination est facile, peut en conséquence être choisie comme critère de classification.

c. Minéralogie des Matériaux réfractaires

Les argiles de type kaolinitique, à faible teneur en impuretés (alcalins, oxyde de fer, oxyde de titane...) sont les plus utilisées dans la fabrication des produits réfractaires. Au cours de leurs frittage, elles se déshydroxyent jusqu'à 700°C, puis se décomposent entre 1000 et 1100°C.

La composition minéralogique d'un réfractaire de kaolinite pure montre qu'il contient 54 % de silice et 46 % d'alumine. Cependant, une argile de meilleure qualité peut contenir jusqu'à 51 % de silice, 44 % d'alumine et 5 % d'impuretés (*Lapoujade & Le Mat, 1986 ; Rousthka, 2004*). La valeur de 45 % d'alumine utilisée dans la classification générale pour distinguer les réfractaires argileux et silico-argileux des réfractaires à haute teneur en alumine est liée à la teneur en alumine calcinée. Cette valeur a donc une signification minéralogique. Le diagramme de silice-alumine présenté à la (Figure 11, p.28) ci-dessous précise la minéralogie des produits obtenus après cuisson à haute température et donne les indications sur leur réfractarité. Il ressort de ce diagramme que, la réfractarité d'argiles réfractaires augmente avec la quantité d'alumine et qu'à haute température, la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ avec 72 % Al_2O_3) est l'unique composé défini entre la silice et l'alumine dont la présence définit deux domaines de composition minéralogique et de réfractarité différente.

- Le système silice-mullite, avec un eutectique (5,5 % Al_2O_3 - 94,5 % SiO_2) de point de fusion 1595°C. Jusqu'à 1595°C, les phases solides à l'équilibre sont la silice et la mullite (*Lapoujade & Le Mat, 1986*).
- Le système mullite – alumine, avec un eutectique (69 % Al_2O_3 – 31 % SiO_2) de point de fusion 1840 °C. Jusqu'à cette température, les phases solides à l'équilibre sont la mullite et le corindon (*Lapoujade & Le Mat, 1986*).

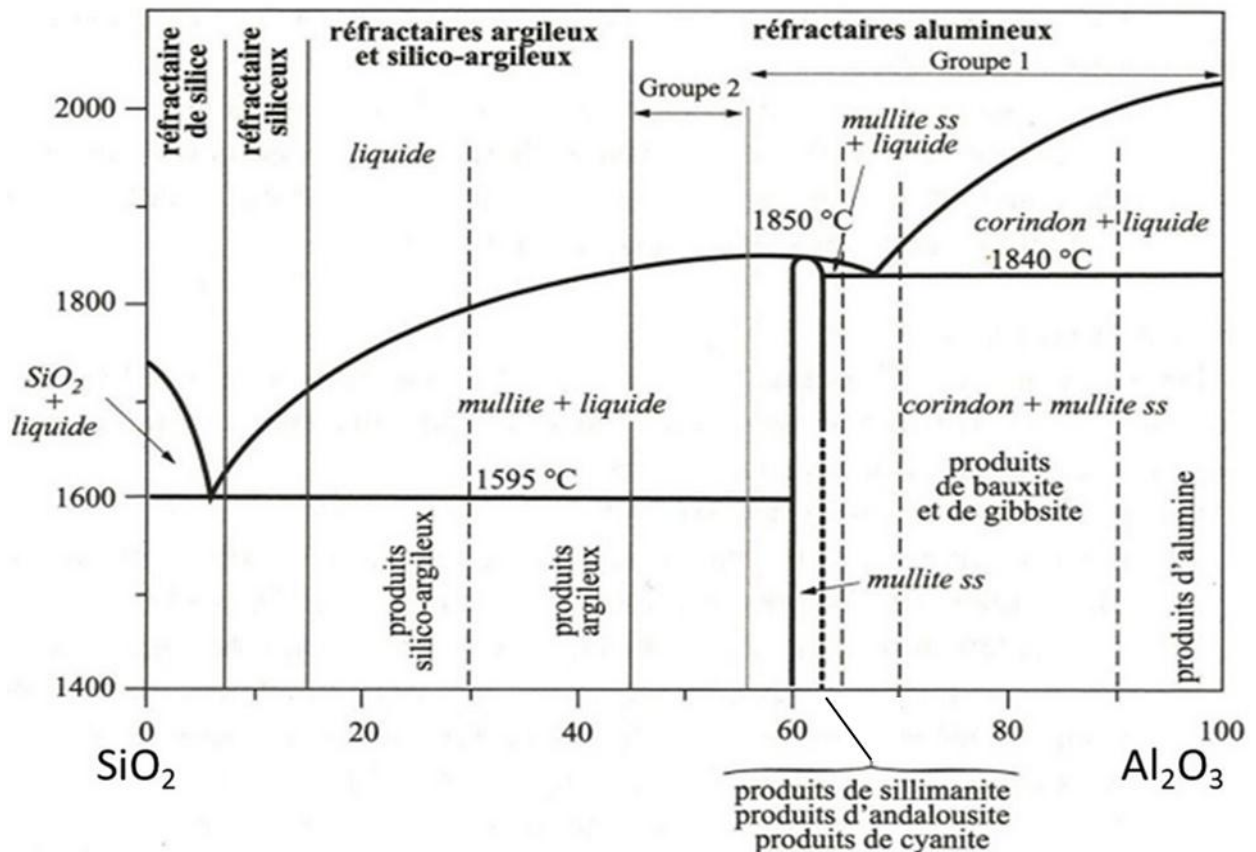


Figure 11: Classification des produits du système silice-alumine AFNOR NF B40-002 (Haussonne, 2005 ; Rousthka. & Hartmut, 2012).

Il existe trois silicates d'alumine naturels, anhydres, cristallisés, utilisés comme matière première dans l'industrie réfractaire (Figure 11). Ce sont: la sillimanite, l'andalousite et la cyanite, tous les trois de formule Al_2SiO_5 (Al_2O_3 : 63 % - SiO_2 : 37 %).

La sillimanite est un bon matériau dont les exploitations sont de plus en plus rares. La cyanite est connue depuis longtemps en gisement industriels ainsi que l'andalousite, souvent plus impure que les précédents (Lapoujade & Le Mat, 1986).

1.2.3. Matières premières pour la fabrication des produits céramiques réfractaires

Les matières premières utilisées pour la production des produits céramiques réfractaires sont les matières premières plastiques, les matières premières non plastiques, les agents porogènes et les matières premières colorantes.

1.2.3.1. Matières premières plastiques

Les matières premières plastiques sont essentiellement les argiles et les kaolins et, en très faible quantité (14 à 30 %) qui forment avec l'eau, dans des proportions convenables, une

pâte liante et ductile que l'on peut modeler et cuire afin d'obtenir sans déformation des produits finaux durs et sonores (Njoya ,2007 ; Nedjima, 2012 ; Rabehi, 2013).

1.2.3.2. Matières premières non plastiques

Les matières premières non plastiques sont ajoutées dans une pâte céramique pour modifier l'aptitude des matières plastiques (argiles) qui rend le séchage difficile, provoque l'irrégularité du palier de cuisson, des déformations et des ruptures (Djanganng et al., 2007 ; Djanganng et al., 2008). Ces résultats s'obtiennent en mélangeant à l'argile des matières inertes et convenablement pulvérisées qui, par leur absence de retrait, diminuent celui de la masse à laquelle elles sont incorporées. Ces matières s'appellent dégraissants ou antiplastiques. Les dégraissants les plus communément employés sont le sable, le calcaire, les feldspaths, les chamottes et le verre broyé (Galtier et al. ,1992 ; Capoglu & Messer, 2004 ; Bragança et al., 2006 ; Nadia, 2006 ; Arib et al.,2007 ; Njoya ,2007 ; Nedjima, 2012 ; Rabehi, 2013). Ils permettent de diminuer l'eau de façonnage, de réduire le retrait au séchage, de corriger le palier de cuisson, de faciliter l'évacuation de l'eau lors du séchage, et le dégagement gazeux au cours de la cuisson (Galtier et al., 1992 ; Capoglu & Messer, 2004 ; Bragança et al.,2006 ; Nadia, 2006 ; Arib et al.,2007 ; Njoya et al.,2007 ; Nedjima, 2012 ; Rabehi, 2013). La proportion de dégraissant varie suivant la plasticité de l'argile et celle que l'on désire lui donner. Il y a toutefois une proportion à ne pas dépasser sinon le façonnage devient difficile, la cohésion disparaît et la pâte fond avec une grande facilité (Galtier et al. ,199). La granulométrie du dégraissant joue un rôle important dans le processus de fabrication des produits céramiques. Si la taille du dégraissant est élevée, il facilite le séchage et le retrait est plus faible. Après cuisson les produits ont une grande résistance aux chocs et aux changements de température; ils sont poreux quelle que soit les degrés de vitrification (Galtier et al. ,199). Si le dégraissant est finement broyé, les produits ont un séchage plus délicat et un retrait plus élevé. Cuits, les produits sont compacts et imperméables quand ils sont vitrifiés (Galtier et al. ,199).

1.2.3.3. Agents porogènes

Pour la fabrication de briques poreuses, on désire, à la fois, faire des économies d'énergie non renouvelable, en utilisant de l'énergie organique, et augmenter la porosité des briques, et ainsi diminuer leur densité et leur conductibilité thermique.

De nos jours, les matériaux réfractaires poreux susceptibles d'avoir des applications à des températures élevées (supérieure à 1250°C) présentent un intérêt croissant. Ils peuvent

être élaborés par différentes techniques comme, par exemple l'adjonction de la matière organique (sciure de bois, résidus de papeterie, paille, rafles des épis de maïs...) utilisées pour rendre la brique légère, isolante et poreuse (*Junge & Essen, 2000 ; Djangang et al. 2010*). Le polystyrène expansé utilisé dans l'industrie des briques et des tuiles, il est mélangé à l'argile sous forme de petits granulés extrêmement légers et son oxydation en dioxyde de carbone et en vapeur ne produit aucun résidu. Les trous minuscules laissés par la cuisson des briques réduisent la densité et donc la conductibilité thermique du produit cuit (*Junge & Essen, 2000 ; Bouzerara et al., 2006*). D'autres chercheurs ont eu à synthétiser de la mullite poreuse à partir d'acétate d'aluminium avec comme source de silice provenant des balles de riz (*Menezes et al., 2008*). La voie sol-gel peut également conduire à des composés poreux par formation d'aérogels, de xérogels, de gels lyophilisés (*Cluzel et al., 1991 ; Einarsrud et al., 1999 ; Ding et al., 2007*). La méthode la plus utilisée pour l'obtention de corps poreux est l'addition d'agents formateurs de pores tels que des poudres de graphite, d'amidon, des fibres organiques telles que des éponges organiques ou végétales (*Barea et al., 2005 ; Albuquerque et al., 2006 ; Lattella et al., 2006 ; Ding et al., 2007 ; Juettner et al., 2007 ; Okada et al., 2009 ; Silva et al., 2009*). Il est important de signaler aussi que l'addition des porosants est limitée, d'abord par la difficulté de la mise en forme du mélange, et la faible résistance mécanique après cuisson de briques trop poreuses. Par ailleurs, la combustion du mélange dans le four devient difficile à contrôler quand la puissance spécifique de combustion du mélange devient trop élevée.

1.2.3.4. Matières premières plastiques colorantes

Les matières premières colorantes ont pour objectif principal, l'embellissement de la structure des céramiques réfractaires élaborées pendant la cuisson. Parmi celles – ci, nous pouvons citer les oxydes (fer, magnésium, cuivre, chrome, nickel, cobalt etc.) ou les argiles qui contiennent ces oxydes.

1.2.4. Procédés de fabrication des produits céramiques réfractaires

Les produits réfractaires s'obtiennent par mélange humide de la chamotte broyée (granulométrie inférieure à 5000 μm) avec de l'argile ou du kaolin (granulométrie inférieure à 100 μm) comme phase liante. Son procédé de fabrication passe par les étapes de préparation des matières premières, de façonnage, de séchage et de cuisson (*Ceratec, 1987 ; Ceratec, 1997 ; CDI-Craterre, 1996 ; Dominique, 2012*).

1.2.4.1. Préparation des mélanges de matières premières

L'objectif visé ici est d'obtenir une pâte plastique et homogène ou une poudre adéquate suivant le produit à façonner. Cela nécessite diverses opérations qui diffèrent quelque peu selon la terre dont on dispose et le degré de plasticité de la pâte désirée (molle). Elle va du broyage au malaxage des matières premières en passant par le dosage et l'homogénéisation.

1.2.4.2. Façonnage

Une fois la pâte convenablement préparée, il faut lui donner les formes désirées, c'est à dire celles des produits finis utilisés dans la construction. Cette opération s'appelle façonnage; selon la consistance de la pâte on distingue le façonnage plastique, à sec ou par coulage. Chacun de ces modes de façonnage peut être effectué selon diverses techniques : le tournassage ; le filage ; le pressage et le moulage à main (*Castelein, 2000*).

a. Façonnage plastique

a.1. Extrusion

L'extrusion s'utilise couramment dans la fabrication des produits de terre cuite, tuyaux en grès, des tuiles et des carreaux céramiques pour sols et murs. Elle intervient aussi dans certaines fabrications des produits réfractaires et sert à la préparation d'ébauches en porcelainerie et faïencerie. Le principe consiste à malaxer la pâte avec de l'eau jusqu'à obtenir la consistance souhaitée, puis on la force au travers d'un orifice de section donné (filière de l'extrudeuse), généralement au moyen d'une puissante étireuse. A sa sortie, la pâte est découpée en unités d'une longueur requise, en poussant des sections du boudin à travers plusieurs fils verticaux fortement tendus.

a.2. Moulage

C'est une technique ancienne de façonnage des produits en argile dont le principe consiste à estamper de la pâte plastique dans des simples moules de plâtre ou en bois afin d'assurer des formes et dimensions plus uniformes. Le moulage des produits en argile nécessite beaucoup moins de puissance et d'énergie que l'extrusion, mais il lui faut un mélange beaucoup plus tendre, ce qui entraîne davantage de retrait au séchage et un apport d'énergie calorifique plus important pour le séchage. Il connaît encore certaines utilisations artisanales, et même industrielle lorsque le peu d'importance d'une série ne permet pas

d'amortir un outillage onéreux. Cependant, Il existe actuellement des machines perfectionnées pour le moulage mécanique des briques (*Aliprandi, 1979*). Ces machines jettent des mottes d'argile dans des moules préalablement sablés. Le mélange doit avoir une viscosité précise et couler dans le moule par le procédé de formage par vibromoulage ; les vibrations sont appliquées au moule directement ou indirectement à l'aide des aiguilles vibrantes servant à consolider le mélange et à assurer un remplissage complet du moule.

a.3. Tournassage ou tournage

Il correspond à l'image classique du potier, il garde un prestige justifié dans le domaine artistique, mais n'est plus guère utilisé dans le domaine industriel qu'à la réalisation de certains accessoires de canalisation d'assainissement. Il consiste à mettre en rotation une ébauche cylindrique obtenue par filage ou par extrusion et à l'aide du tour, le travail consiste à tailler et à creuser dans la pièce avec un instrument tranchant.

b. Façonnage par coulage

Cette technique de façonnage est largement utilisée dans la fabrication des appareils sanitaires, de la vaisselle et des objets décoratifs ainsi que pour la fabrication des céramiques techniques et des produits réfractaires spéciaux et complexes. Le principe consiste à mélanger la matière minérale finement broyée avec de l'eau pour produire une suspension aqueuse de matières argileuse (35 à 50 % du poids sec de la pâte) et un défloculant (silicate de sodium ou carbonate 0,33 à 0,50 % du poids sec de la pâte) que l'on verse dans un moule poreux traditionnellement en plâtre. La capillarité du moule extrait le liquide de la suspension pour former une coulée extrêmement solide sur la surface interne du moule. L'épaisseur de la paroi augmente progressivement et, au fil du temps, on obtient un corps solide avant démoulage (*Rhodes, 1976*).

c. Façonnage à sec ou pressage

Cette technique de façonnage des produits céramiques peut-être mécanique, hydraulique, par friction, par impact ou isostatique. Les deux premières sont les plus utilisées dans la céramique grossière de la construction (*Jourdain, 1966; Elimbi, 2004*). Le pressage mécanique s'emploie dans la briqueterie et la fabrication des produits réfractaires. On charge les moules avec un volume prédéfini de granulé d'argile, additionnée de lubrifiant et souvent

d'une faible proportion d'eau (3 à 9 % du poids sec de la pâte) et l'on applique une pression par le haut et par le bas (CARMA, 1999).

1.2.4.3. Séchage

La préparation de la pâte demandait la présence de l'eau pour la rendre facile au façonnage. Cette eau est à éliminer une fois le produit ayant pris sa forme. Le séchage a pour but d'éliminer lentement l'eau de façonnage sans déformer le produit et permettre sa manutention et son empilement dans le four. Cette opération est délicate car il faut interrompre le séchage au-dessous de la limite de tension que peut supporter la pâte ; cette limite varie avec la nature de l'argile et la cohésion de la pâte, d'où les difficultés pour assurer un séchage homogène. Cependant Il existe plusieurs procédés de séchage dont les plus importants sont le séchage naturel et le séchage artificiel (Aliprandi, 1979).

Trois facteurs peuvent influencer le séchage d'une pâte céramique : il s'agit de l'influence des actions capillaires ; l'influence du pouvoir séchant de l'ambient (température, vitesse de l'air et l'humidité relative) et l'influence des modifications dues au départ de l'eau. Un produit céramique cru peut contenir trois types d'eaux qui s'éliminent au cours du séchage:

- l'eau qui remplit les espaces libres entre les particules (eau libre ou interstitielle) et qui s'élimine jusqu'à 110°C. Son départ provoque un rapprochement des particules et il se produit un retrait dit de séchage ;

- l'eau qui entoure chaque particule par des forces de types Vander Waals (eau zéolithique) et qui s'élimine entre 120 et 150°C. Son départ fait apparaître des pores et ne provoque presque pas de retrait ;

- l'eau qui s'élimine au cours de la cuisson. Pour les matériaux argileux par exemple, c'est l'eau de constitution et dont le départ se situe entre 450 et 650°C.

Le processus de séchage peut donc se résumer en deux phases : une première phase où le départ de l'eau est caractérisé par une perte de poids avec l'apparition d'un retrait et conduit au rapprochement des particules et une seconde phase où l'élimination de l'eau aboutit seulement à une diminution de poids, pas de retrait mais apparition des pores.

1.2.4.4. Cuisson

La cuisson est un processus clé de la fabrication des produits céramiques préalablement façonnés, car c'est d'elle que vont dépendre un certain nombre de propriétés

importantes du produit fini, entre autres la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la stabilité dimensionnelle, la résistance à l'eau et aux produits chimiques, et la tenue au feu. Au cours de ce traitement thermique, le produit réfractaire se consolide en gardant sa forme ; sa porosité peut diminuer jusqu'à s'annuler éventuellement. Afin de conserver une tenue mécanique, l'ensemble de la pièce ne peut atteindre son point de fusion durant le traitement thermique. Le frittage peut donc se définir comme le processus de traitement thermique avec ou sans application de pression extérieure au moyen duquel un corps poreux ou un système de particules individuelles modifie quelques-unes de ses propriétés dans le sens de l'évolution vers un état de consolidation ou de compacité maximale (*Pierre, 1994; Karfa, 2003*). Cette consolidation est souvent accompagnée d'une augmentation de la densité qui se traduit par un retrait volumique.

Si au cours de cette consolidation une partie de la matière atteint son point de fusion, on parle de frittage en phase liquide ; dans le cas contraire, il s'agit d'un frittage en phase solide. Le frittage en phase solide fait intervenir essentiellement le concept de défauts ponctuels tandis que le frittage en phase liquide fait intervenir le concept de mouillabilité et viscosité. Dans les deux cas, le frittage peut s'effectuer sous une pression extérieure additionnelle (frittage sous charge, uni axiale ou isostatique). Le plus souvent la composition chimique du produit après frittage est semblable dans son volume à celle de la poudre initiale, le traitement thermique ne servant qu'à la consolidation. Mais dans certains cas, le traitement thermique a un double but : synthèse d'un nouveau composé chimique par réaction solide-solide ou solide-gaz, densification de ce nouveau composé ; on parle alors de frittage réaction (*Pierre, 1994; Karfa, 2003*).

Les produits réfractaires cuisent à des températures comprises entre 1250 et 1850 °C. Les températures de maturation dépendent de la composition des matières premières et vont jusqu'au début de la déformation. Les températures de cuisson des principaux groupes de matières se situent dans les plages suivantes (*Pierre, 1994; Elfil et al., 1995 ; Bailon & Dorlot, 2000 ; Karfa, 2003*) :

- briques d'argile réfractaire : de 1250 à 1500 °C ;
- briques de silice : de 1450 à 1500 °C ;
- briques à haute teneur en alumine : de 1500 à 1800 °C ;
- briques de magnésite : de 1400 à 1800 °C.

1.2.4.5. Applications des produits céramiques réfractaires

Les produits réfractaires sont devenus au cours des années, des éléments majeurs de l'industrie. On les trouve dans la sidérurgie, dans les fours de cimenterie, de verrerie ou comme bouclier thermique de navette spatiale (*Aliprandi, 1979; Lapoujade et Le Mat, 1986*). Sur la base de la nature chimique et minéralogique des matières premières utilisées, les produits réfractaires peuvent être classés en trois groupes principaux à savoir :

- les produits réfractaires acide qui sont des matériaux très stratégiques car ils permettent la production d'acier, de verre, de ciment, de métaux non ferreux,... qui sont les fondements de notre civilisation (*Stephen et Gordon, 1992; Routschka, 2004; Amrane et al., 2011*). Cependant, les matériaux réfractaires aluminosilicates sont des produits de base obtenus à partir des argiles. Aujourd'hui, ils sont très utiles dans de nombreux domaines. Leur coût de fabrication est relativement faible par rapport aux autres briques en matériaux synthétique (*Lapoujade & Le Mat, 1986*). Il s'agit d'une famille très étendue constituée des :

- réfractaires de silice qui sont utilisés comme voûtes de four de fusion de verrerie, fours à coke en raison de leurs résistances exceptionnelles aux chocs thermiques pour des températures supérieures à 800°C et un faible fluage (*Routschka, 2004*);
- réfractaires argileux dont les applications principales concernent la construction des fours à anode, à coke, hauts fourneaux, revêtements de sécurité des poches à acier, cimenterie, isolation des fours de verrerie en raison de leurs dilatations et conductivité thermiques faibles (*Aliprandi, 1979; Lapoujade et Le Mat, 1986; Poirier, 2011*);
- réfractaires à haute teneur en alumine dont les applications concernent les hauts fourneaux, les andalousite, la cimenterie, la chimie (mullite, corindon), l'incinération en raison de leurs résistances à la corrosion et la réfractarité qui augmentent avec la teneur en alumine (*Aliprandi, 1979; Lapoujade et Le Mat, 1986; Poirier, 2011*);

- les réfractaires basiques (principalement magnésie, dolomie et chromite) quant- à eux sont caractérisés par une réfractarité élevée et une très bonne résistance à la corrosion par les oxydes liquides (laitiers). Ils sont utilisés en convertisseur, four électrique (magnésie), poche à acier (magnésie, dolomie), fusion des métaux non ferreux Cu et Pb (magnésie chrome), fours rotatifs de cimenterie (magnésie chrome, magnésie spinelle, dolomie) (*Routschka, 2004 ; Poirier, 2011*);

- Les réfractaires spéciaux tels que les réfractaires à base de carbure de silicium sont principalement utilisés dans les incinérateurs, les cuves d'électrolyse de l'aluminium et les hauts-fourneaux (*Aliprandi, 1979; Lapoujade et Le Mat, 1986*).



***Chapitre II : MATÉRIAUX ÉTUDIÉS ET
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES***

II.1. MATÉRIAUX UTILISES

II.1.1. Origine des matériaux utilisés

Les matériaux argileux faisant l'objet de cette étude ont été prélevés dans les gisements argileux de Koutaba (KK et KG) et de Mayouom (MY3) situés respectivement à 25 Km au Sud et à 30 Km au Nord de Fouban (Figure 12, p.36). Le site de prélèvement de KK a pour coordonnées géographiques 5°35'27''N et 10°41'18''E, et culmine à 1143 m d'altitude (Figure 12, p.37), celui de KG de 5°35'20''N et 10°41'26''E et culmine à 1120 m d'altitude et MY3 de 5° 51'N en latitude et 10° 59'E en longitude et culmine à 830 m en altitude (Figure 13, p.38).

Les matériaux argileux KK et MY3 sont d'origine résiduelle et résultent de l'altération des granites (*Nkalih, 2016*) et des mylonites (*Njoya, 2007*) respectivement, roches prédominantes dans ces localités. KG est une argile hydromorphe se trouvant dans une large vallée plate et s'étend sur près d'une dizaine de km de long et 7 de large. Les résultats de l'évaluation de ce gisement d'argile hydromorphe indiquent un tonnage de l'ordre de 77000000 m³ sur 350 hectares avec une épaisseur moyenne de 2,3 m (*Nkalih, 2016*).

Les résidus des productions de café arabica (Rc) et les balles de riz (Br) utilisés dans le cadre de ce travail comme agents porogènes proviennent respectivement de la localité de Kouoptamo et de Koutaba.

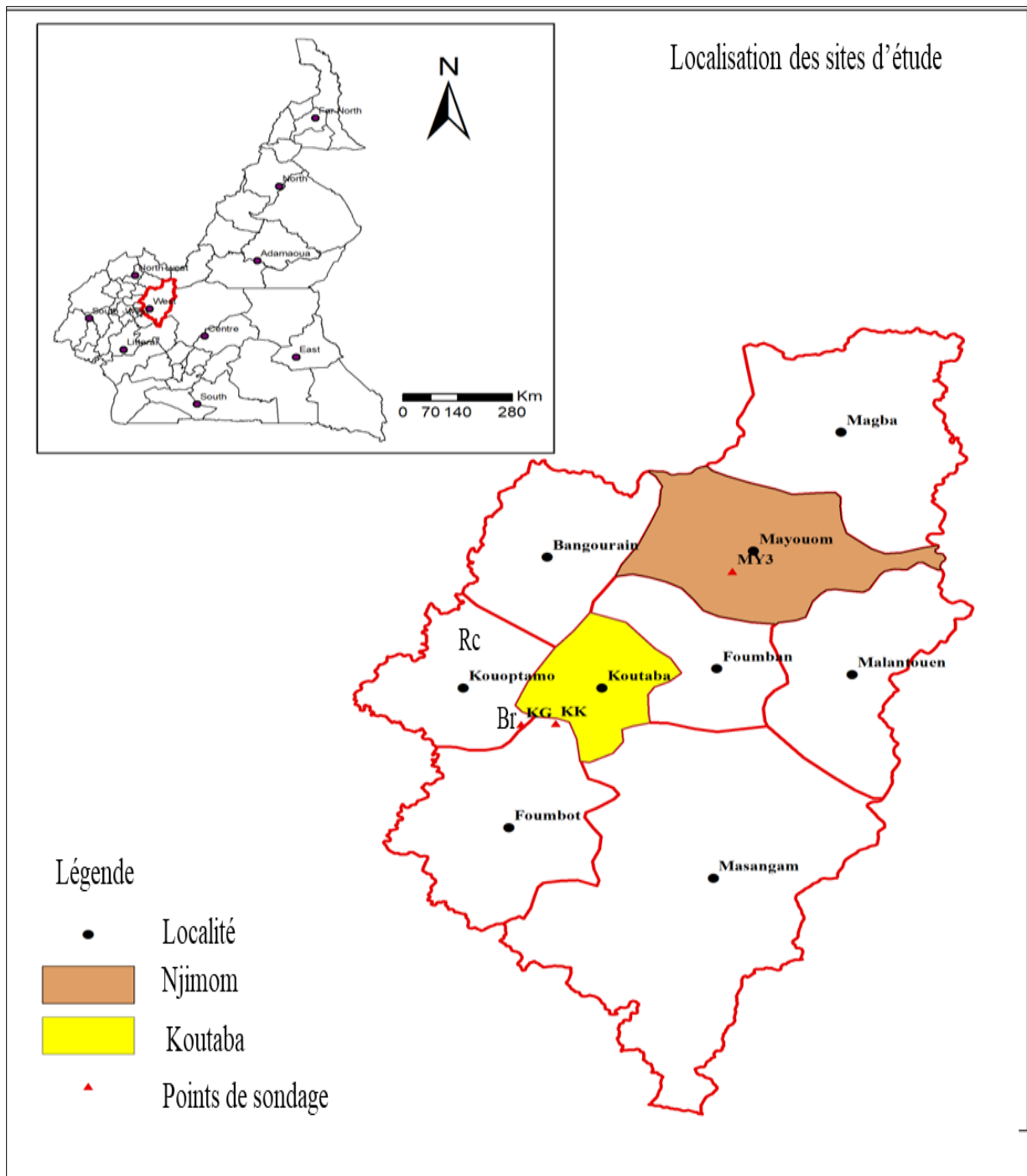


Figure 12: Extrait simplifié de la carte géologique de la localisation des sites d'étude à Foumban et environs (Nkalih, 2016).

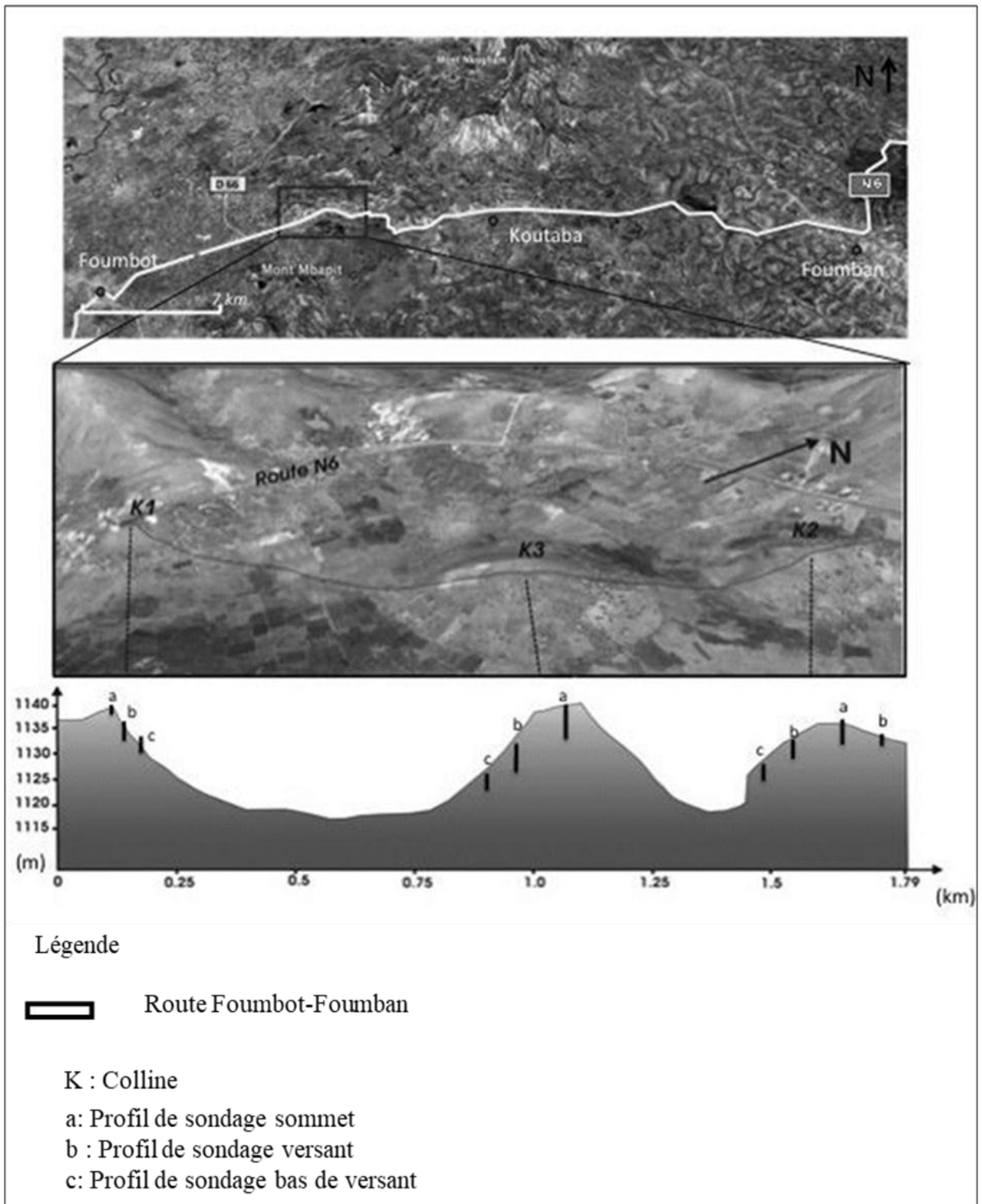


Figure 13: Localisation du site de matériau KK à Koutaba sur la colline K1 (Nkalih, 2016).

II.1.2. Echantillonnage

Les matériaux argileux sont prélevés à l'aide d'une tarière (Annexe 1, p.168) à une profondeur de 1,8 m (KK et KG) et 3 m (MY3), puis séchés par la suite à l'air ambiant.

Les résidus des productions de café (Rc) sont obtenus par dépulpage des cafés récoltés dans la région de Kouoptamo à l'aide d'une dépulpeuse mécanique de marque Betail.

Les balles de riz (Br) sont obtenues des riz récoltés dans le gisement d'argile KG à l'aide d'une moissonneuse batteuse de marque SONALIKA, puis décortiqués à l'aide d'une décortiqueuse de même marque.

II.2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

II.2.1. Préparation des matières premières

L'objectif visé ici est d'obtenir une pâte plastique et homogène ou une poudre adéquate suivant le produit à façonner. Cela nécessite diverses opérations qui diffèrent quelque peu selon l'argile dont on dispose et le degré de plasticité de la pâte désirée. Dans notre cas, pour permettre que les matières premières céramiques réagissent de façon homogène et rapide tout au long du processus de fabrication, celles-ci doivent avoir une granulométrie très fine et régulière. Néanmoins, plusieurs systèmes de fragmentation existent, le plus courant dans les industries céramiques est le broyeur dit « alsing » ou broyeur à billes. Les matières premières après séchage et étuvage, sont introduites dans une jarre avec une charge de broyage (représentée par des billes en alumine de différents diamètres) dans un cylindre tournant sur son axe horizontal (Figure 14). Le frottement provoqué par le mouvement de la masse de billes sur la matière première assure sa fragmentation, celle-ci pouvant varier en fonction du temps de broyage. Les différentes poudres obtenues après broyage pendant 5 h sont tamisées à l'aide d'un tamis de diamètre de maille 100 μm jusqu'au passage intégral. La préparation des échantillons d'argiles et des agents porogènes a été réalisée au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Minéraux de L'Université de Yaoundé I.

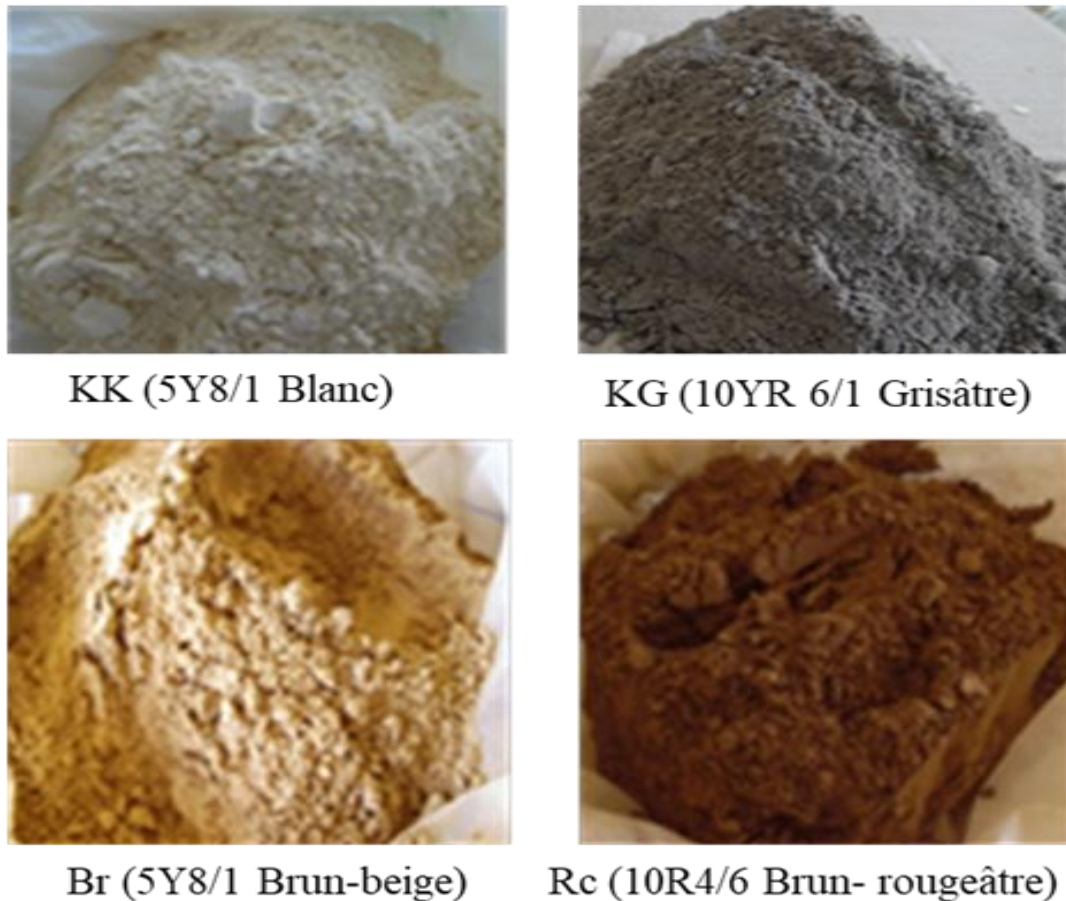


Figure 14: Poudres des matériaux tamisées à 100 μm (b).

II.2.2. Caractérisation des matières premières

II.2.2.1. Distribution granulométrique

L'analyse granulométrique permet d'accéder à la dimension moyenne des grains ainsi qu'à leur distribution en taille dans le matériau (*Kenneth & Simon, 2004*). Elle se fait sur le matériau séché à l'air à la température ordinaire. La séparation des éléments de différentes tailles s'effectue par tamisage humide (fraction grossière $> 100 \mu\text{m}$) et/ ou par sédimentométrie (fraction fine $< 100 \mu\text{m}$).

a. Analyse granulométrique par tamisage humide

a.1. Objectif

Le tamisage est le procédé qui permet de séparer des grains d'après leur grosseur (*Allen, 2003*). Il concerne tout échantillon de poudre dont la granulométrie est supérieure à $100 \mu\text{m}$ (*ASTM, 1998*).

b.2. Principe

L'essai consiste à classer les différents grains constituant l'échantillon en utilisant une série de tamis, dont les dimensions des ouvertures des mailles sont décroissantes du haut vers le bas.

b.3. Mode opératoire

Un kilogramme de matériau sec est introduit dans un bac en polychlorure de vinyle contenant de l'eau pendant 24 h pour désagréger les particules. Après immersion, le mélange est passé intégralement à travers les mailles de chaque tamis. Les différents refus sont récupérés, séchés à l'air ambiant et à l'étuve à 105°C pendant 24 h, puis pesés. A la fin de cette opération, la fraction inférieure à 100 µm est récupérée pour l'analyse par sédimentométrie (Stein, 1985).

b. Analyse granulométrique par sédimentométrie

b.1. Objectif

Cette analyse concerne tout matériau dont la granulométrie est inférieure à 100 µm. Elle permet de déterminer le pourcentage de particules argileuses dans un matériau (Dlmolon, 1952).

b.2. Principe

La sédimentométrie est basée sur la loi de STOKES qui exprime la vitesse (V) de la décantation d'une particule sphérique dans un liquide visqueux en fonction du diamètre de la particule (Njoya, 2004). Elle est constante dès que la résistance opposée par le liquide est égale au poids apparent de la particule et est donnée par la relation (1) suivante :

$$v = \frac{(\rho_s - \rho_e) dy^2}{18\eta} g \quad (1)$$

Où,

v = vitesse de la décantation (m/s) ;

ρ_s = poids spécifique de la particule (KN/m³) ;

ρ_e = poids spécifique de l'eau (KN/m³) ;

dy = diamètre de la particule (m) ;

η = viscosité dynamique en poise.

Si pendant un temps (t) les particules qui étaient en surface de la solution ont sédimenté d'une profondeur Ht, la vitesse de ce mouvement est donnée par la relation (2) suivante :

$$V = \frac{Ht}{t} \quad (2)$$

Lorsque la loi de STOKES est appliquée aux grains non sphériques, on obtient des diamètres équivalents donnés par la relation (3) suivante :

$$dy = \sqrt{\frac{18\eta Ht}{(\rho_s - \rho_e)tg}} \quad (3)$$

Avec $Ht = Ho - d(A + Cm) - 0.5 Ce$

Où,

Ht = profondeur au temps (t) ;

Ho = distance du centre de gravité du volume du bulbe à division 1000 (m) ;

d = longueur d'une division (m);

A = lecture en nombre de division au-dessus de 1000 ;

Cm = hauteur du ménisque en fraction de division ;

Ce = augmentation du niveau de la suspension (m).

A une profondeur Ht (cm), pendant un temps t (min), on ne trouve que des particules de dimension inférieure ou égale à « dy » dont le pourcentage « y % » de ces particules est donné par l'équation (4) suivante:

$$y\% = \frac{\rho_s \cdot \rho_e VR}{10(\rho_s - \rho_e)p} \quad (4)$$

Où,

V = volume de la suspension en (cm³) ;

R = lecture A – lecture B (en nombre de division) ;

P = poids sec des grains contenu dans la suspension N.

b.3. Mode opératoire

Pour 20 g de matériau sec introduit dans une éprouvette A, on ajoute 30 cm³ de solution défloculant d'hexamétaphosphate de sodium à 5 % et 200 cm³ d'eau distillée. Après un repos de 12 à 15 heures, le mélange est agité pendant 5 minutes et le volume de cette suspension est complété à 1000 cm³ avec de l'eau distillée. Dans une autre éprouvette B, une

solution de référence est préparée en y versant 30 cm³ de défloculant que l'on complète à 1000 cm³ avec de l'eau distillée. A et B sont placés dans un bain d'eau de robinet afin d'amortir les écarts de température (Figure 15). La suspension est vigoureusement agitée avec un agitateur manuel en acier inoxydable pour obtenir une concentration uniforme sur toute la hauteur de l'éprouvette, puis l'agitateur est rapidement retiré et le chronomètre est déclenché (t = 0) ; le densimètre est plongé lentement. La lecture de la densité est faite simultanément sur les deux éprouvettes à 0,5 ; 1; 2,5; 10; 30; 60; 120; 180; 300 et 1440 min; la température est également notée à ces différents instants. L'analyse granulométrique par tamisage et par sédimentométrie ont réalisées au Laboratoire de Géotechnique et de Matériaux de l'Ecole Normale Supérieure Polytechnique de Yaoundé I.



Figure 15: Mesure par sédimentométrie.

II.2.2.2. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique de mesure qui consiste à analyser la taille des particules (poudres, suspensions et émulsions) en utilisant le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser (Kenneth & Simon, 2004). Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule il se forme des franges de diffraction dont l'intensité et l'angle de diffraction sont fonction de la taille de la particule. L'exploitation de cette technique suppose que les particules soient sphériques et diffractent la lumière avec la même intensité quelle que soit leur taille. L'appareil de mesure est un granulomètre Mastersizer 2000 HYDRO-G (Malvem) qui permet, d'après le constructeur, de déterminer la répartition granulométrique de particules

dont la taille est comprise entre 0,04 et 500 μm . L'échantillon est tout d'abord dispersé soit dans de l'eau (matériaux argileux) additionnée de 10 % de métaphosphate de sodium soit dans de l'éthanol (résidus de café et balle de riz). Pour obtenir une meilleure dispersion des agglomérats de grains de poudre, il est ensuite soumis à un traitement aux ultrasons pendant 30 secondes avant d'effectuer l'analyse. La Granulométrie Laser a été réalisée au Laboratoire du Centre de Recherche Céramique Belge et au Laboratoire de Géologie à l'Unité de Recherche Argile Géochimie et Environnements Sédimentaires (AGES) de l'Université de Liège.

II.2.2.3. Caractéristiques rhéologiques

Une caractéristique rhéologique correspond à la teneur en eau à laquelle un matériau argileux passe d'une consistance à une autre (*Oliveira & Bernardin, 2008*). Deux de ces caractéristiques présentent un intérêt particulier à savoir : la limite de liquidité et la limite de plasticité qui dépendent toutes deux du type d'argile et de la quantité d'eau présente dans l'argile.

a. Limite de liquidité

La limite de liquidité est la teneur en eau exprimée en pourcentage à laquelle le matériau argileux passe de la consistance liquide à la consistance plastique au fur et à mesure qu'il sèche, ou de la consistance plastique à la consistance liquide au fur et à mesure qu'il s'imprègne d'eau. Ici, elle correspond à la fermeture de la rainure sur un centimètre de longueur sur l'appareil de Casagrande après environ vingt-cinq chocs (*Norme ASTM, 2000*). Les caractéristiques rhéologiques ont été réalisées au Laboratoire de Géotechnique et de Matériaux de l'École Normale Supérieure Polytechnique de Yaoundé I.

a.1. Objectif

L'objectif de cet essai est de déterminer la teneur en eau remarquable située à la frontière entre l'état pastique et l'état liquide.

a.2. Mode opératoire

Le matériau argileux est lavé préalablement au tamis d'ouverture de maille 400 μm puis, séché et étuvé pendant 24 h. Par la suite, une petite quantité de l'échantillon préparé est étalé sur une plaque de plâtre (Figure 16a) et mélangé soigneusement avec une spatule en y

ajoutant un peu d'eau (Figure 16 b). La coupelle de l'appareil de Casagrande est remplie au 1/3 avec une fraction du matériau prélevé dans le plâtre (Figure 16 c). Après, un sillon passant par le centre du mélange est tracé en suivant la direction de l'attache de la coupelle et en maintenant l'outil perpendiculaire à la face inférieure (Figure 16 d.e), la manivelle est tournée à une vitesse de 2 chocs par seconde jusqu'à la fermeture de la rainure sur un centimètre de longueur (Figure 16 f). Par la suite, la coupelle est enlevée (Figure 16 g) et un peu de pâte est prélevée de part et d'autre de la partie refermée du sillon (Figure 16 h). L'ensemble du prélèvement est placé dans un verre de montre de masse connue (M) et pesé immédiatement (M_h). Il est ensuite étuvé jusqu'à dessiccation complète et masse stable (M_s) à 110°C pendant 24 h.

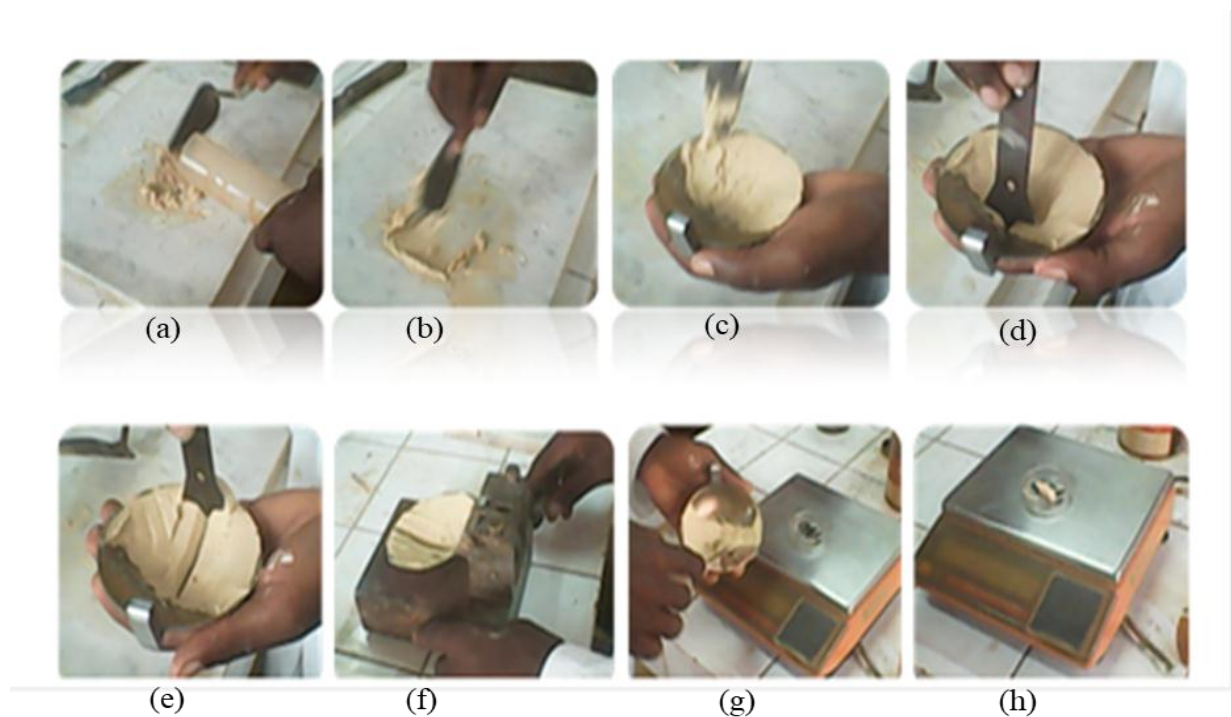


Figure 16: Mesure de la limite de liquidité.

Les essais successifs sont réalisés en laissant évaporer de l'eau progressivement et en traçant la courbe W_l en fonction du nombre n de chocs entre 15 et 35. La limite de liquidité est donnée par la relation (5) suivante :

$$W_l = \frac{M_h - M_s}{M_s - M} 10^2 \quad (5)$$

b. Limite de plasticité

La limite de plasticité est la teneur en eau exprimée en pourcentage à laquelle le matériau argileux passe de la consistance plastique à la consistance semi-solide au fur et à mesure qu'il sèche, ou de la consistance semi-solide à la consistance plastique au fur et à mesure qu'il s'imprègne d'eau (Bain, 1971 ; Norme ASTM, 2000).

b.1. Objectif

L'objectif de cet essai est de déterminer la teneur en eau remarquable située à la frontière entre l'état solide et l'état pastique.

b.2. Mode opératoire

La limite de plasticité est déterminée en utilisant la pâte du dernier essai de la limite de liquidité. Après un léger séchage (Figure 17 a) , faire un cylindre de 10 cm de longueur et de diamètre d'environ 3 mm en la roulant sur une surface plane sèche (Figure 17 c), s'il se brise avant d'atteindre ce diamètre, la teneur en eau est très faible et s'il ne se brise pas, le soulever en son milieu (Figure 17 d). La limite de plasticité est atteinte si la rupture se produit pendant ce soulèvement. Placer ensuite l'ensemble dans un verre de montre (Figure 17 d) de masse connue (M') et peser immédiatement (M_h') puis, étuver jusqu'à dessiccation complète et masse stable (M_s') à 110°C pendant 24 h environ.

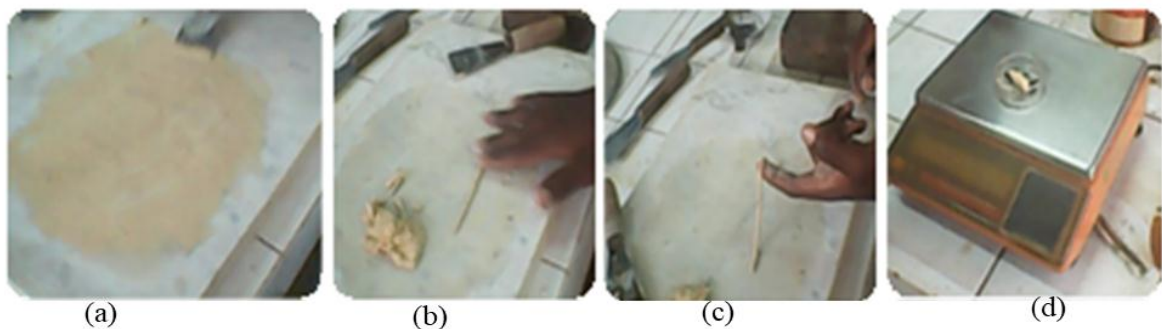


Figure 17: Mesure de la limite de plasticité.

La limite de plasticité est donnée par la relation (6) suivante :

$$Wp = \frac{M_h' - M_s'}{M_s' - M'} \cdot 10^2 \quad (6)$$

c. Indice de plasticité

L'indice de plasticité indique l'étendue de la gamme des teneurs en eau entre lesquelles le matériau argileux reste plastique et ne dépend que de la quantité d'argile présente dans le sol. Il indique la finesse du sol et sa capacité de changer de forme sans varier de volume (*Bain, 1971*). Il est nul quand la limite de liquidité est inférieure à celle de plasticité et est donné par l'équation (7) suivante (*Leonards, 1968*) :

$$I_p = W_l - W_p \quad (7)$$

II.2.2.4. Analyse chimique par fluorescence X

a. Définition et but

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX, ou en anglais XRF pour X-ray fluorescence) est une méthode d'analyse chimique non destructive utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X (*Pownceby & Macrae, 2001*). Elle permet la détermination de la composition élémentaire de l'échantillon de manière qualitative et quantitative, c'est-à-dire de déterminer la nature et la quantité des atomes qui sont présents dans l'échantillon (*Valette, 2015*). Mais elle ne dit pas comment sont organisés ces éléments, sous quelle forme chimique ils sont. Cette technique est couramment pratiquée dans les industries céramiques, métallurgiques, minières, et pétrolières. Elle est souvent associée à des analyses complémentaires telles que la spectroscopie infrarouge, les analyses thermiques et la diffraction des rayons X dans le but de la détermination de la composition minéralogique (*Valette, 2015*). La fluorescence X utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X). Les résultats obtenus sont exprimés en proportion d'oxydes majeurs, ce qui permet d'envisager les domaines d'application de l'échantillon à analyser (*Bennett & Oliver, 1976*).

b. Principe

Le principe consiste à irradier l'échantillon soit par un faisceau de rayons X, soit par bombardement avec des particules, généralement des électrons ayant suffisamment d'énergie, pour que les atomes ainsi ionisés émettent un rayonnement de fluorescence également dans le domaine des rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition

élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments (*Bennett & Oliver, 1976 ; Rouessac & Rouessac, 2004*).

c. Mise en œuvre de la méthode

Les échantillons bruts séchés, étuvés à 110 °C, puis, broyés et tamisés à 100 µm sont introduits dans un creuset en céramique et traités thermiquement à 1050°C pour s'assurer que toute la matière organique a été volatilisée afin de déterminer la perte au feu. Par la suite, 0,74 g d'échantillon brute est placé dans un creuset en platine pour la fusion avec 8 g de tétraborate de lithium qui va baisser la température de fusion du matériau à analyser (fondant) et 14 gouttes de bromure de lithium pour permettre le décollement facile des perles. Le contenu est homogénéisé et fusionné à une température de 850°C pendant 7 à 8 min dans une perleuse phoenix VFD 4000: c'est la technique de la perle fondue qui rend l'échantillon homogène. Les perles obtenues sont ensuite étiquetées et analysées à l'aide d'un spectromètre d'émission X de marque S8 Tiger de Bruker (*Annexe 1, p.168*). L'analyse chimique par Fluorescence X a été réalisée au Laboratoire du Centre de Recherche Céramique Belge et au Laboratoire de Géologie à l'Unité de Recherche Argile Géochimie et Environnements Sédimentaires (AGEs) de l'Université de Liège.

II.2.2.5. Diffractométrie des Rayons X (DRX)

a. Définition et but

La Diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Elle permet de contrôler de manière qualitative la composition élémentaire et la structure cristalline des matériaux (*Reynolds et al., 1989*). Elle est souvent utilisée pour le contrôle de la qualité de la composition des ciments, des céramiques, des poudres cristallines (verre, argile, métaux, substance organique cristallisée etc). La Diffraction des rayons X ne peut être mise en œuvre que sur les matières cristallisées.

b. Principe

Le principe général consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Figure 18). Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de « diffraction ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation « 2θ » du faisceau. Pour un faisceau monochromatique de

longueur d'onde donnée, abordant sous un angle « θ » une famille de plans réticulaire, séparés d'une distance réticulaire « d », les atomes diffusent cette onde dans toutes les directions et, dans le cas où les rayonnements renvoyés par les plans successifs sont en phase, l'intensité correspondante est suffisante pour être mesurée. La différence de marche « δ » entre deux rayons réfléchis par deux plans consécutifs est donnée par l'équation (8) suivante (Moore et al., 1997 ; Auzende, 2011) :

$$\delta = 2d \sin(\theta) \quad (8)$$

Si ces deux rayons sont en phase, on a la relation dite loi de Bragg suivante (9) :

$$2d \sin (\theta) = n\lambda \quad (9)$$

Avec : d = distance entre deux plans réticulaires ;
 λ = longueur d'onde du faisceau de rayons X (Å);
 θ = angle d'incidence de rayons X ;
 n = ordre de diffraction.

En mesurant les angles « θ » de réflexion du rayonnement incident, on peut, connaissant « λ » déterminer les distances réticulaires « d » d'un réseau cristallin, caractéristiques d'un minéral donné.

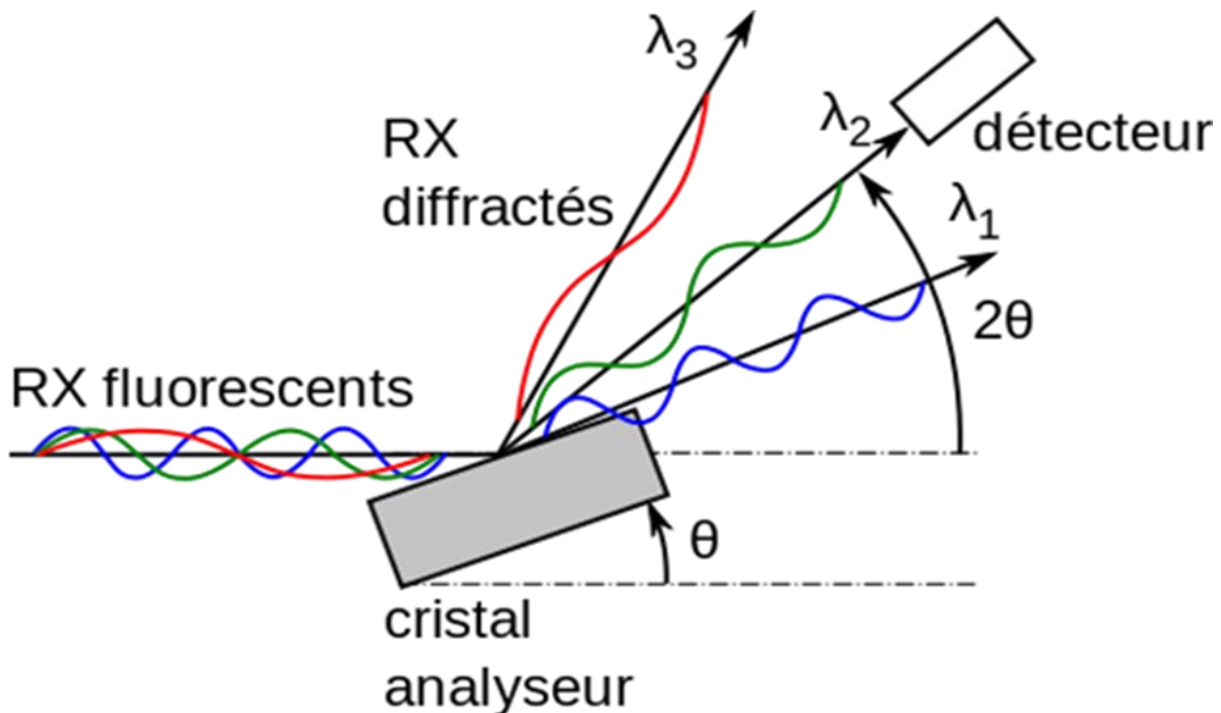


Figure 18: Illustration de la loi de Bragg appliquée à la diffraction des rayons X (Auzende, 2011).

c. Mise en œuvre de la méthode

Environ 2 mg de poudre des matières premières broyée et tamisée à 100 μ m est introduite d'un moule cylindrique puis compactée de telle sorte que l'échantillon à analyser ait une taille maximum de 40 mm de diamètre et de hauteur 5 mm. Cet échantillon est ensuite placé sur un porte échantillon du diffractomètre (*Annexe 1, p.169*) puis, bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre (Energie du rayonnement : 8047 eV ; Longueur d'onde ($K\mu_1$) : 1.5405 Å). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet « 2θ ». Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence « θ », l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc « 2θ ». Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 10^\circ$). L'enregistrement réalisé sur un ordinateur est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction faisant correspondre les distances interréticulaires « d » aux angles « 2θ ». La Diffractométrie des rayons X a été réalisée au Laboratoire du Centre de Recherche Céramique Belge et au Laboratoire de Géologie à l'Unité de Recherche Argile Géochimie et Environnements Sédimentaires (AGES) de l'Université de Liège.

II.2.2.6. Spectroscopie infrarouge

a. Objectif

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie moléculaire de nature vibrationnelle. Elle permet d'effectuer des études qualitatives (nature des molécules) et quantitatives (impureté dans le matériau) (*Truche, 2010*).

b. Principe

Pour cette analyse, les échantillons de matériau ont été finement broyés à une granulométrie inférieure ou égale à 100 μ m. Un faisceau incident infrarouge est envoyé à

travers le spécimen que l'on souhaite analyser. Seules les longueurs d'onde correspondant à une énergie égale aux niveaux de vibration des molécules de l'échantillon sont absorbées. Les spectres obtenus présentent des bandes qui correspondent aux absorptions caractéristiques de différentes liaisons présentes dans l'échantillon de matériau. L'analyse a été effectuée en mode absorbance dans un domaine de nombre d'onde compris entre 4000 et 300 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de type *Bruker Alpha-P*. Elle a été réalisée au Laboratoire de Géologie à l'Unité de Recherche Argile Géochimie et Environnements Sédimentaires (AGEs) de l'Université de Liège.

II.2.2.7. Analyse thermique dilatométrique

a. Objectif

L'analyse thermodilatométrique a pour but la mesure de variations de dimensions d'un échantillon, en fonction de la température, lorsque celui-ci est soumis à une charge non oscillatoire. La mesure ainsi faite peut donc correspondre à une simple mesure de dilatation si la charge n'entraîne pas de déformation de l'échantillon, à une mesure de déformation sous l'influence de la charge, ou à une mesure de variation de dimension sous l'influence combinée de la température et de la charge (*Dion, 1994 ; Boch, 2001*).

b. Principe de la méthode

Le principe de fonctionnement est tel que, un transformateur différentiel sert de capteur de déplacement du palpeur. Le transformateur est solidaire d'un tube porte-échantillon, le noyau est solidaire du palpeur. Une bobine mobile dans le champ magnétique d'un aimant génère lorsqu'elle est parcourue par un courant électrique, une force qui est transmise au palpeur. Un plateau peut recevoir des masses additionnelles pour augmenter la charge (*Rollet & Bouaziz, 1972*).

c. Mise en œuvre de la méthode

L'analyse dilatométrique des échantillons bruts est réalisée au Centre de Recherche Céramique Belge à l'aide d'un dilatomètre SETARAM TMA 92.16/18 (Annexe 1, p.169) composé d'une unité centrale comprenant un tube porte échantillon, un four et un panneau gaz porteur, une pompe, un contrôleur, un ordinateur et du logiciel de contrôle. Pour chaque essai, 2 g de poudre étuvée à 110°C de chaque matériau argileux est compacté à l'aide d'une presse mécanique pour donner des échantillons cylindriques de diamètre 8 mm et de hauteur 10 mm.

Par la suite, le dilatomètre est mis sous tension et le programme permettant son contrôle est lancé en introduisant le mot SETARAM à l'invité MS-DOS puis, à la fin du chargement du programme, l'échantillon est placé sur le support du tube porte échantillon de telle sorte que le palpeur se positionne à son centre. Les tableaux de programmation directe permettent de piloter directement l'appareil indépendamment des séquences de programmation définies. Le four a été programmé à 5 °C/min et les essais se sont déroulés sous un débit constant d'air. La température maximale lors des essais de dilatation est de 1400°C pour l'échantillon KK et de 1300°C pour les échantillons MY3 et KG car, la fusion des minéraux argileux au-delà de ces températures produit une grande quantité de phase liquide pouvant conduire à l'endommagement du four lors de l'essai de l'analyse thermique dilatométrique (*Rollet & Bouaziz, 1972*).

II.2.2.8. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

a. Définition et objectif

C'est une technique de caractérisation qui permet de suivre en continu les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température (*Hubert, 2008; Boudchicha, 2010*).

b. Principe

Il est basé sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la température de l'échantillon change de façon contrôlée dans une atmosphère déterminée (*Velde, 1995 ; Hubert, 2008 ; Boudchicha, 2010*).

c. Mise en œuvre de la méthode

L'appareil utilisé est une microbalance optique Cahn de type TG171. Il permet de travailler dans un domaine de température allant de la température ambiante à 1200 °C. La vitesse de chauffe adopté est de 10 °C/min et l'échantillon de référence est l'alumine. L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la température. Pour avoir une idée sur les phénomènes énergétiques qu'on pourrait observer, la dérivée thermogravimétrique (DTG) a été calculée.

II.2.2.9. Bilan et calculs minéralogiques

a. Bilan minéralogique

Le bilan minéralogique est réalisé à partir des résultats de la composition chimique, des analyses thermiques (ATG/DTG), de la diffractométrie des rayons X et de la spectroscopie infrarouge des argiles KK, KG et MY3 étudiées. Ce qui nous a permis d'identifier la présence des minéraux argileux (kaolinite, illite, montmorillonite....) et non argileux (quartz, goethite, anatase, rutile...) dans ces échantillons d'argiles.

b. Calculs minéralogiques

Le calcul minéralogique permet d'évaluer les proportions de chaque minéral argileux contenu dans un matériau argileux.

Pour les échantillons bruts, il a été réalisé en se basant sur des données d'analyses minéralogiques qualitatives (diffraction de rayons X et infrarouge), les résultats d'analyses chimiques et en utilisant la relation donnée par l'équation (10) (Njopwouo, 1984).

$$\mathbf{T}_a = \sum_{i=1}^n M_i P_i(a) \quad (10)$$

- \mathbf{T}_a : teneur en élément « a » dans le matériau ;
- \mathbf{M}_i : teneur en minéral « i » dans le matériau et contenant l'élément « a » ;
- $\mathbf{P}_i(a)$: proportion de l'élément « a » dans le minéral « i ».

Les principes de calculs varient d'un matériau à l'autre selon la complexité de la composition minéralogique (Annexe 2, p.173-180). Lorsque la somme des teneurs en minéraux n'atteint pas 100 %, on détermine le pourcentage des indéterminés (Ind) selon la relation :

$$\text{Ind} = \sum CC - \sum CM \quad (11)$$

Avec :

$\sum CC =$ Total composition Total chimique de l'échantillon ;

$\sum CM =$ Total composition minéralogique de l'échantillon.

Pour ce qui concerne les produits de cuisson et les briques réfractaires élaborées, nous avons utilisé le logiciel CRYSTAL du Centre de Recherche Céramique Belge dont la

méthode est basée sur l'étalonnage externe pour l'analyse qualitative et quantitative par diffraction des rayons X. Le modèle mathématique est décrit succinctement ci-après:

Il stipule que le diffractogramme de rayons X d'une composition multiphasée est la combinaison linéaire des diffractogrammes produits par les « n » phases pures identifiées d'une part, et, d'autre part, il fait intervenir la relation de Klug & Alexander. Cela conduit à la relation (12) établie pour chaque pic « i » du diffractogramme mesuré :

$$I_j = \sum_{i=1}^n X_i I_{ij} \mu_i^* / \mu_t^* \quad j = 1, \dots, m \quad (12)$$

- I_j est l'intensité absolue du pic 1 du diffractogramme mesuré,
- I_{ij} est l'intensité absolue du pic correspondant dans le diffractogramme de la phase pure « j »,
- X_i est la proportion massique de la phase « i »,
- et μ_i^* et μ_t^* sont respectivement les coefficients d'absorption massiques de la phase « j » et du mélange.

Comme les intensités relatives sont répertoriées dans les références du JCPDS-ICDD et qu'il est plus facile de travailler avec des intensités relatives observées, la relation (12) se transforme comme suit:

$$\mu_t^* I_x \times 100 \frac{I_j}{I_x} = \sum_{i=1}^n X_i 100 \frac{I_{ij}^0}{I_{ix}^0} \mu_i^* I_{ix}^0 \quad j = 1, \dots, m \quad (13)$$

Où :

I_x est l'intensité absolue la plus forte observée du mélange;

I_{ij}^0 est la plus forte intensité absolue de la $i^{\text{ème}}$ phase pure.

En définissant F_{ij} comme suit:

$$F_{ij} = 100 \frac{I_{ij}^0}{I_{ix}^0} \quad j = 1, \dots, m \quad (14)$$

La relation (13) devient:

$$\mu_t^* I_x F_j = \sum_{i=1}^n X_i F_{ij} \mu_i^* I_{ix}^0 \quad j = 1, \dots, m \quad (15)$$

Où F_j est l'intensité relative du $j^{\text{ème}}$ pic observé.

Une forme finale est donnée à la relation (15) en introduisant le rapport d'intensité de référence, défini comme le rapport de l'intensité de la ligne la plus forte d'une phase à la ligne la plus forte du corindon (c) pour un mélange 1:1 en poids des deux phases. Dans ce cas, l'intensité de toute diffraction d'une phase « 1 » est donnée à la suite de Klug et Alexandre par:

$$I_{lj} = \frac{K_1 X_1}{\rho_1 [X_1 (\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*]} = \frac{K_1 X_1}{\rho_1 \mu_t^*} \quad (16)$$

Où ρ_1 est la densité de la phase « 1 »; K_1 est une constante qui dépend de la géométrie du diffractomètre et de la nature du composant 1.

Le rapport I_{1x} / I_{cx} donne:

$$\frac{I_{1x}}{I_{cx}} = \frac{K_1 X_1 \rho_c}{K_c X_c \rho_1} \quad (17)$$

En prenant en compte que pour une phase pure:

$$K_1 = \rho_1 \mu_1^* I_{1x}^0 \quad (18)$$

La relation (17) devient:

$$I_{1/c} = \frac{I}{I_c} = \frac{I_{1x}}{I_{cx}} = \frac{\mu_1^* I_{1x}^0}{\mu_{cx}^* I_{cx}^0} \quad (19)$$

Si $X_1 = X_c$ dans la relation frontale (19), $I_{1/c}$ peut être calculée à partir des données d'analyse par rayons X monophasées. En divisant chaque membre de la relation (15) par $\mu_c^* I_{cx}^0$, la relation (20) est finalement obtenue:

$$I_{t/c} F_j = \sum_{i=1}^n X_i F_{ij} I_{1/c}^0 \quad j=1, \dots, m \quad (20)$$

$I_{1/c}^0$ est l'intensité de référence de la $i^{\text{ème}}$ phase.

$$I_{t/c} = \frac{\mu_t^* I_x}{\mu_x^* I_{cx}^0} \quad (21)$$

Le rapport d'intensité de référence $I_{i/c}$, peut être donné par le fichier PDF ou calculé à l'aide de la définition (19). Si le rapport doit être calculé, I_{1x}^0 et I_{cx}^0 sont mesurés par analyse

par diffraction des rayons X de la phase pure I et c. Les coefficients d'absorption massique doivent être calculés à l'aide de la relation (14). Si la formule chimique de la substance est $Ay_1 B y_2 \dots$, son coefficient d'absorption en masse est donné par:

$$\mu_j^* = \frac{y_1 a_1 \mu_1^0 + y_2 a_2 \mu_2^0 + \dots}{y_1 a_1 + y_2 a_2 + \dots} \quad (22)$$

Où :

y_1 est le nombre de moles de l'élément A;

a_1 est le poids atomique de l'élément A;

μ_j^0 est le coefficient d'absorption massique de l'élément A.

Le rapport $I_{t/c}$ de (20) dépend du coefficient d'absorption massique (21) du mélange, défini par la relation (23):

$$\mu_t^* = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i^* X_i + \mu_{AP}^* X_{AP}}{\sum_{i=1}^n X_i + X_{AP}} \quad (24)$$

μ_{AP}^* et X_{AP} sont respectivement le coefficient d'absorption massique et la fraction pondérale de la phase amorphe (AP).

Le paramètre inconnu μ_t^* dans le membre gauche de (19) est résolu en utilisant la relation (25) et (26) au lieu de (20):

$$B_j = \sum_{i=1}^n C_i B_{ij} I_{t/c} \quad j = 1, \dots, m \quad (25)$$

$$C_i = X_i / I_{t/c} \quad i = 1, \dots, n \quad (26)$$

La définition (26) donne immédiatement la propriété suivante (27):

$$\frac{C_i}{\sum_{k=1}^n C_k} = \frac{X_i}{\sum_{k=1}^n X_k} \quad i = 1, \dots, n \quad (27)$$

Dans le modèle linéaire (25), la seule valeur inconnue est (C_i), qui est calculé à l'aide d'une régression linéaire multivariée (méthode des moindres carrés). Sans tenir compte du contenu amorphe, (C_i) de la composition est déterminé à l'aide de la propriété (29), dérivée de (28).

$$X_i = \frac{C_i}{\sum_{k=1}^n C_k} \quad i = 1, \dots, n \quad (28)$$

Afin de prendre en compte le contenu amorphe, la procédure suivante est nécessaire :

- dans l'étape initiale, un coefficient d'absorption massique μ_t^{*} des « n » composants cristallins est calculé sans tenir compte, par exemple, de la phase amorphe.

$$\mu_t^{*'} = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i^* X_i}{\sum_{i=1}^n X_i} \quad (29)$$

En substituant la relation (27) dans (29), on obtient (30):

$$\mu_t^* = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i^* C_i}{\sum_{k=1}^n C_k} \quad (30)$$

Cela permet de déterminer (X_i) en utilisant la relation (21), où μ_t^* est remplacé par $\mu_t^{*'}$ et la relation (26), sans aucune hypothèse sur la valeur de C_i et X_i . Une estimation initiale de la fraction pondérale de la phase X_{AP} est effectuée à l'aide de la relation (31).

$$X_{AP} = (1 - \sum X_i) \quad (31)$$

- si la valeur de X_{AP} est proche de zéro, aucune phase amorphe n'est présente dans le mélange, c'est-à-dire, $\mu_t^* = \mu_t^{*'}$, les valeurs de C_j sont correctes et la procédure s'arrête ;

- si la valeur de X_{AP} est très différente de zéro, une erreur a été commise lors de l'application de la relation (30) et une procédure itérative doit être effectuée. En utilisant une estimation de μ_{AP}^* , la valeur de μ_t^{*k} est calculée à chaque étape k en introduisant les fractions pondérales X_1^{k-1} et X_{AP}^{k-1} obtenues lors de l'étape précédente par la relation (24). Une nouvelle valeur de X_1^k et X_{AP}^k est calculée en utilisant les relations (21), (26) et (31). La convergence est atteinte après quelques itérations et la procédure s'arrête.

II.2.3. Elaboration des éprouvettes et traitement thermique

II.2.3.1. Réalisation des éprouvettes

Les essais de formulation, de traitement thermique et des caractérisations des produits de cuisson ainsi que les briques réfractaires denses et isolantes thermiques ont été réalisées au Laboratoire du Centre de Recherche Céramique Belge.

Les essais de formulation sont effectués sur les trois matériaux bruts. Pour ce qui est de l'échantillon MY3, une masse de 40 g de poudre sèche est introduite dans un moule

cylindrique de diamètre 3 cm. Puis une pression de 100 MPa est appliquée à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale MAVO 1500 KN de marque Max Voggenreiter (Figure 19) ayant une puissance nominale de 7 KW (32 A), fonctionnant à l'air comprimé 6 bars et contenant 7 matrices. Nous avons obtenu une pièce cylindrique de dimension 3 cm × 2,18 cm au lieu de 3 cm × 3 cm au premier essai. Pour cela, nous avons refait d'autres formulations mais, avec 42 g de poudre et faire varier la pression appliquée à 14 ; 42; 70; 84 et 100 MPa. Le problème rencontré avec les éprouvettes ayant reçus une pression de 70, 84 et 100 MPa est qu'elles présentaient soit des fissures, soit des écaillures et des frottements au démoulage ceci à cause du rapport surface/volume qui est relativement petit. L'éprouvette pressée à 14 MPa avait une hauteur de 5,2 cm contre 3,15 cm pour l'éprouvette à 42 MPa et sans défaut au démoulage. Finalement pour MY3, nous avons réalisé des éprouvettes cylindriques de diamètre 3 cm et de hauteur 3 cm avec 38 g d'échantillon sec et pressé à 42 MPa et 35 g pour les matériaux argileux KK et KG avec la même pression.

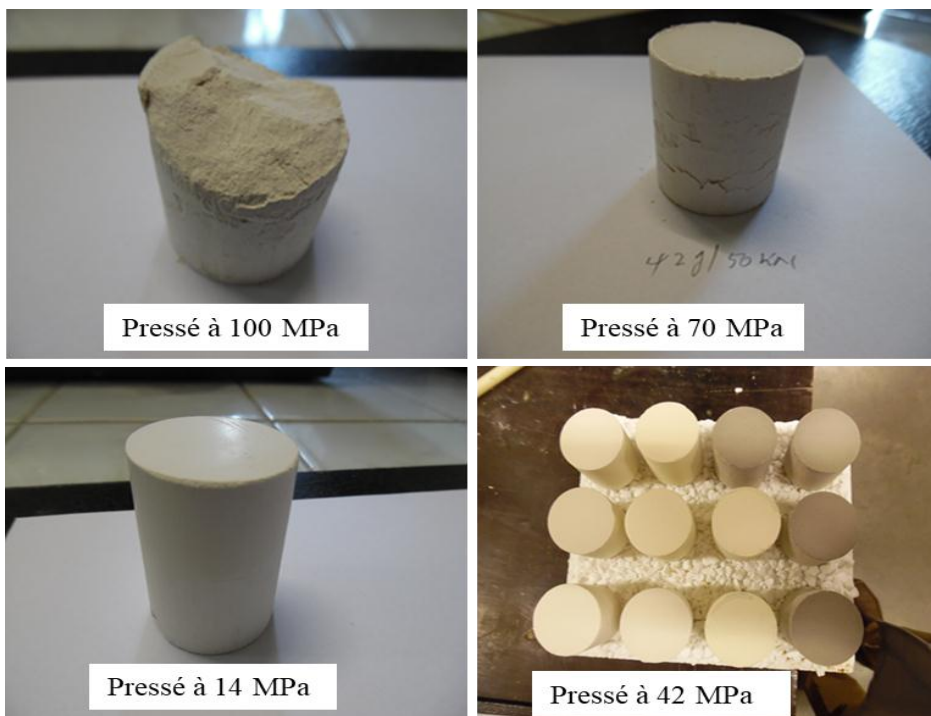


Figure 19: Réalisation des éprouvettes.

II.2.3.2. Traitement thermique

Les éprouvettes destinées pour la détermination des propriétés physiques et mécanique des céramiques sont cuites à 1300, 1400 et 1500°C dans un four électrique avec des vitesses de chauffe et de refroidissement en température de 5°C/min et un palier de cuisson de 2; 4 et 6 h respectivement (Figure 20).



Figure 20: Cuisson des matériaux argileux.

II.2.3.3. Formulation des chamottes

On appelle chamotte dans le contexte de céramique traditionnelle une composition argileuse calcinée (*Djangang et al., 2008*). Quand l'argile est cuite, elle perd son eau, diminue de volume et se contracte en une masse compacte qui, au refroidissement est plus dure et plus résistante (*Routschka, 2004*). Si le chamottage a été réalisé à des températures inférieures à celle de cuisson des pièces dans laquelle elles sont incorporées, elles prendront encore des retraits lors de ces cuissons (*Lapoujade & Le Mat, 1986 ; Chaouki, 2014*). Ainsi pour éviter ces phénomènes, la chamotte doit être poussée jusqu'à l'extrême limite du retrait, c'est-à-dire avoir atteint son maximum de densification et de résistance, tout en évitant qu'elle perde la faculté de se lier avec la phase argileuse crue, ou qu'elle possède un certain degré de porosité et une rugosité marquée de la surface de cassure (*Aliprandi, 1979*). Quand ces conditions sont admises, la chamotte joue non seulement le rôle de dégraissant, mais elle sert aussi comme squelette solide dans le mélange réfractaire. La chamotte doit rendre aussi uniforme que possible le retrait d'une masse argileuse, qui se produit au séchage, et elle contribue à la consistance de la masse parce qu'elle absorbe l'eau avec avidité et l'enlève à l'argile, ce qui facilite le séchage, et diminue la crainte de la contraction et des fentes. Les chamottes utilisées dans le cadre de ce travail pour l'élaboration des céramiques réfractaires sont obtenues à partir des argiles KK, KG et MY3 et notés respectivement CHM KK, CHM KG et CHM MY3.

Trois chamottes sont élaborées à partir de trois matériaux argileux utilisés. Lors de leurs formulations, une masse de 350 g de chaque argile est introduite dans un moule cubique de dimension $7 \times 7 \times 7 \text{ cm}^3$ puis, pressée à 100 MPa à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale.

La chamotte KK est ensuite calcinée à 1450 et 1550°C (Figure 21) tandis que, les chamottes MY3 et KG sont cuites à 1450°C pour un temps de cuisson de 4 h avec des vitesses de montée et de descente en température de 3°C/min. cette pré-cuisson des chamottes va permettre d'apporter la stabilité thermique et dimensionnelle nécessaires aux argiles durant la cuisson des produits réfractaires.

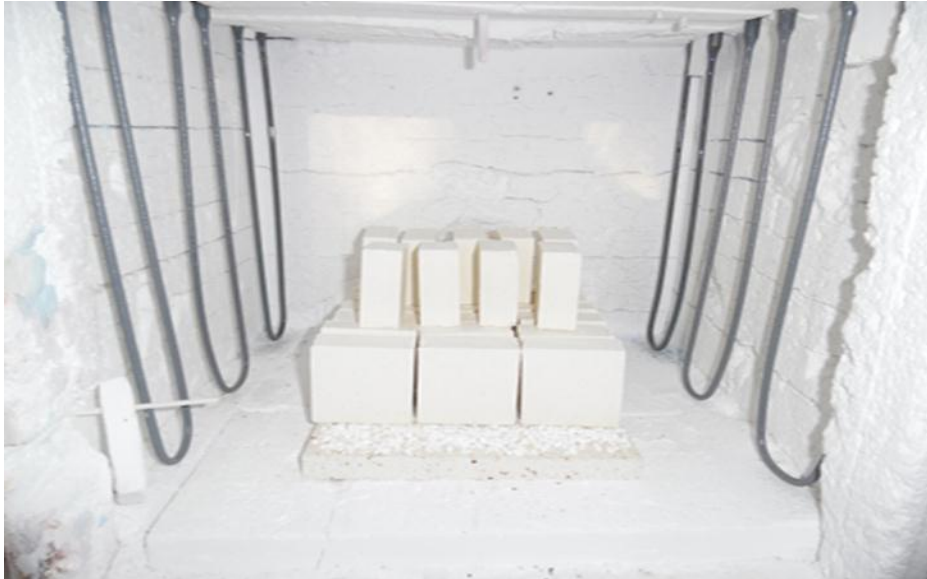


Figure 21: Cuisson des chamottes.

Après refroidissement, chaque chamotte est broyée et tamisée en différentes tranches granulométriques.

II.2.3.4. Formulation des briques réfractaires denses

Les briques réfractaires denses sont des briques dont la porosité totale, mesurée conformément à la norme EN 993-1 est inférieure à 45 % en volume. Elles sont obtenues par mélange de la chamotte ($\varnothing \geq 100 \mu\text{m}$) et d'une argile crue qui constitue la phase liante ($\varnothing < 100 \mu\text{m}$). Bien qu'il existe différentes méthodes d'élaboration des produits réfractaires denses dans la littérature : à savoir le modèle d'Andreasen, le modèle de Furnas et la formule de Bolomey-Fuller pour les bétons. Du fait de sa simplicité, le modèle d'Andreasen (formule 32) est généralement très utilisé (Kingery *et al.*, 1975 ; Dinger, 2000 ; Seynou *et al.*, 2013). Son principe est basé sur le choix de particules avec des tailles et des fractions de sorte que les vides laissés entre les grosses particules sont occupés par les particules successivement les moins grosses (Jouenne, 1984 ; Kolli *et al.*, 2007 ; Seynou *et al.*, 2013). Cela minimise les changements dimensionnels durant le frittage des produits et améliore la compacité.

$$P = 100 (d/D)^n \quad (0,3 \leq n \leq 0,5) \quad (32)$$

Avec P = fraction des particules de dimension inférieure à d ;
 n = coefficient caractérisant la largeur de distribution ;
 d = dimension de la plus petite particule ;
 D = dimension de la plus grosse particule.

Les résultats d'Andreasen montrent qu'une meilleure compacité est obtenue par un coefficient « n » égal à 0,37 (Kollu, 2008). Les différentes proportions de chaque tranche granulométrique utilisée dans ce travail sont enregistrées dans le Tableau VI ci-dessous.

Tableau VI: proportions de chaque tranche granulométrique des chamottes et liants argileux.

Compositions		Diamètres (μm)	Proportions (%)		
			$n = 0,5$	$n = 0,4$	$n = 0,3$
Liants argileux	KK, MY3, KG	$\emptyset < 100$	14	20	30
Chamottes	KK, MY3, KG	$100 \leq \emptyset < 200$	6	8	8
		$200 \leq \emptyset < 500$	12	12	12
		$500 \leq \emptyset < 1000$	12	12	11
		$1000 \leq \emptyset < 2360$	24	22	18
		$2360 \leq \emptyset < 5000$	32	26	21

a. Formulations des réfractaires avec de la chamotte KK

Les mélanges (M1 à M9) sont effectués avec les granulats de la chamotte (CHM KK) et des phases liantes argileuses KK, MY3 et KG. Les formulations types réalisées sont :

- M1 = 86 % CHM KK + 14 % KK
 - M2 = 86 % CHM KK + 14 % MY3
 - M3 = 86 % CHM KK + 14 % KG
 - M4 = 80 % CHM KK + 20 % KK
 - M5 = 80 % CHM KK + 20 % MY3
 - M6 = 80 % CHM KK + 20 % KG
 - M7 = 70 % CHM KK + 30 % KK
 - M8 = 70 % CHM KK + 30 % MY3
 - M9 = 70 % CHM KK + 30 % KG.
- } $n = 0,5$

} $n = 0,4$

} $n = 0,3$

b. Formulations des réfractaires avec des chamottes MY3 et KG

Les formulations (M10 à M21) sont effectuées en mélangeant les granulats des chamottes CHM MY3 et CHM KG avec des phases liantes MY3 et KG (argiles crues). Les formulations types réalisées sont :

- M10 = 86 % CHM MY3 + 14 % MY3
 - M11 = 86 % CHM MY3 + 14 % KG
 - M12 = 86 % CHM KG + 14 % KG
 - M13 = 86 % CHM KG + 14 % MY3
- } n = 0,5
-
- M14 = 80 % CHM MY3 + 20 % MY3
 - M15 = 80 % CHM MY3 + 20 % KG
 - M16 = 80 % CHM KG + 20 % KG
 - M17 = 80 % CHM KG + 20 % MY3
- } n = 0,4
-
- M18 = 70 % CHM MY3 + 30 % MY3
 - M19 = 70 % CHM MY3 + 30 % KG
 - M20 = 70 % CHM KG + 30 % KG
 - M21 = 70 % CHM KG + 30 % MY3
- } n = 0,3

Chacun de ces mélanges obéissent à une courbe granulométrique précise (Figure 22).

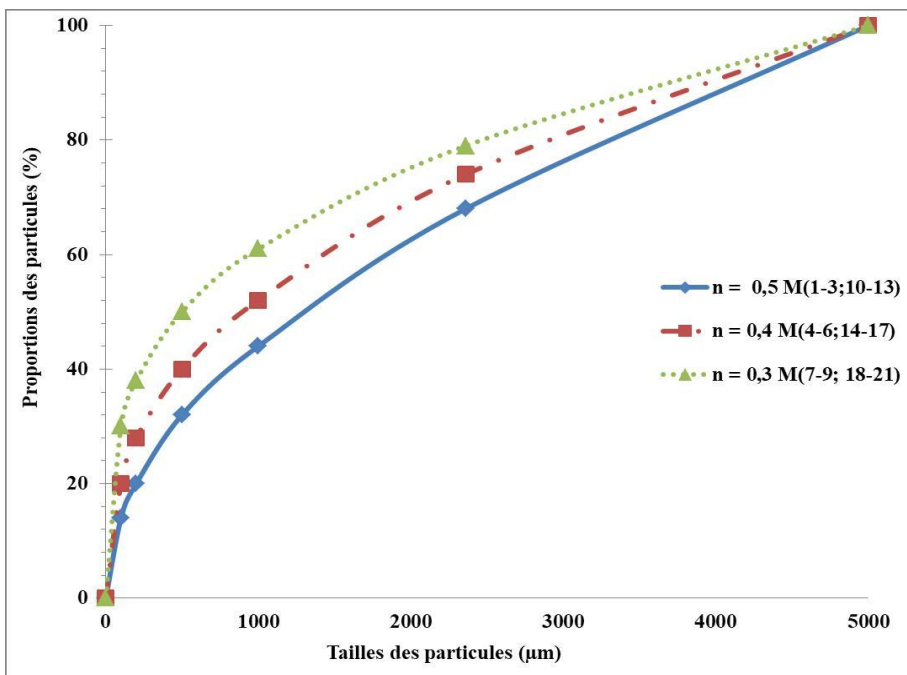


Figure 22: Courbes granulométriques des mélanges argiles-chamottes.

c. Réalisation des éprouvettes

Une masse de 220 g de chaque mélange (M1 à M21) est humidifiée avec 3 à 6 % d'eau distillée en fonction de la quantité d'argile brute incorporée, puis introduite dans un moule cylindrique de diamètre 5 cm, pressée par la suite à 120 MPa à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale avec un temps de maintien de 2 min pour permettre le réarrangement des particules et l'évacuation d'eau en excès.

d. Séchage

Les briques ainsi réalisées sont étuvées à 110 °C pendant 24 h (Figure 23).



Figure 23: Etuvage à 110 °C des briques réfractaires.

e. Cuisson

Les briques réalisées sont cuites dans un four électrique de 1400 à 1500 °C pour les formulations M1 à M9 et de 1350 à 1450 °C pour les mélanges M10 à M21 suivant la vitesse de montée et de descente en température de 5°C/min et un palier de cuisson de 4 h, puis refroidies avec la même vitesse.

II.2.3.5. Elaboration des briques réfractaires poreuses

Les briques réfractaires poreuses sont des briques dont la porosité totale, mesurée conformément à la norme EN 993-1 est supérieure à 45 % en volume (Ying *et al.*, 2010). Il existe cependant différentes façons d'élaborer les réfractaires poreux (Barea *et al.*, 2005 ; Albuquerque *et al.*, 2006 ; Lattella *et al.*, 2006 ; Juettner *et al.*, 2007 ; Okada *et al.*, 2009 ; Silva *et al.*, 2009 ; Djangang *et al.* 2010). Dans notre cas, nous avons utilisé les balles

de riz (Br) et les résidus de café (Rc) broyés à 100 µm à l'état organique (non calciné) comme agents porogènes. Pour atteindre notre objectif, différents essais sont réalisés.

a. Mélange d'argiles crues / agents porogènes (Br ; Rc)

Les formulations sont obtenues en mélangeant les poudres d'argiles KK, KG et MY3 avec celles des balles de riz (Br) et de résidus café (Rc). Les formulations types réalisées sont:

- 90 % KK + 10 % Br
- 80 % KK + 20 % Br
- 70 % KK + 30 % Br
- 90 % KK + 10 % Rc
- 80 % KK + 20 % Rc
- 70 % KK + 30 % Rc
- 90 % KG + 10 % Br
- 80 % KG + 20 % Br
- 70 % KG + 30 % Br
- 90 % KG + 10 % Rc
- 80 % KG + 20 % Rc
- 70 % KG + 30 % Rc
- 90 % MY3 + 10 % Br
- 80 % MY3 + 20 % Br
- 70 % MY3 + 30 % Br
- 90 % MY3 + 10 % Rc
- 80 % MY3 + 20 % Rc
- 70 % MY3 + 30 % Rc

b. Mélanges d'argiles crues / chamottes

Les essais de cuisson réalisés sur les trois échantillons étudiés ont révélé que, les échantillons MY3 et KG se densifient à plus basse température et provoquent des retraits importants. Pour corriger cette anomalie, la chamotte finement broyée est mélangée à ces argiles. Il est à noter que, la chamotte joue le même rôle lorsqu'elle est frittée à une température supérieure à celle de son utilisation. Mais, compte tenu du coût de la chamotte à l'échelle d'exploitation industrielle, nous avons orienté notre choix sur des chamottes cuites à la plus basse température c'est-à-dire, celles obtenues à partir des argiles KG et MY3. Les formulations types réalisées sont :

- F₁ = 10 % CHM MY3 + 90 % MY3
- F₂ = 20 % CHM MY3 + 80 % MY3
- F₃ = 30 % CHM MY3 + 70 % MY3
- F₄ = 40 % CHM MY3 + 60 % MY3
- F₅ = 50 % CHM MY3 + 50 % MY3
- F₆ = 60 % CHM MY3 + 40 % MY3
- F₇ = 10 % CHM MY3 + 90 % KG
- F₈ = 20 % CHM MY3 + 80 % KG
- F₉ = 30 % CHM MY3 + 70 % KG
- F₁₀ = 40 % CHM MY3 + 60 % KG
- F₁₁ = 50 % CHM MY3 + 50 % KG
- F₁₂ = 60 % CHM MY3 + 40 % KG

Pour chaque formulation (F₁ à F₁₂), une masse de 35 g de poudre préalablement mélangée est introduite dans un moule cylindrique de diamètre 3 cm puis, pressée à 42 MPa. Les éprouvettes obtenues sont ensuite cuites à 1200 °C dans un four électrique avec les

vitesses de chauffe et de descente en température de 3 °C/min à des paliers de cuisson de 4 h, 6 h et 8 h.

c. Briques d'argiles crues / chamottes / agents porogènes (Br ; Rc)

Le façonnage des briques réfractaires isolantes sont réalisées en ajoutant de la balle de riz (Br) et des résidus de café (Rc) dans les mélanges F₅, F₆, F₁₁ et F₁₂ précédemment définies. Les formulations types sont :

- M₂₂ = 90 % F₅ + 10 % Br
- M₂₃ = 85 % F₅ + 15 % Br
- M₂₄ = 80 % F₅ + 20 % Br
- M₂₅ = 90 % F₆ + 10 % Br
- M₂₆ = 85 % F₆ + 15 % Br
- M₂₇ = 80 % F₆ + 20 % Br
- M₂₈ = 90 % F₁₁ + 10 % Br
- M₂₉ = 85 % F₁₁ + 15 % Br
- M₃₀ = 80 % F₁₁ + 20 % Br
- M₃₁ = 90 % F₁₂ + 10 % Br
- M₃₂ = 85 % F₁₂ + 15 % Br
- M₃₄ = 80 % F₁₂ + 20 % Br
- M₃₅ = 90 % F₅ + 10 % Rc
- M₃₆ = 85 % F₅ + 15 % Rc
- M₃₇ = 80 % F₅ + 20 % Rc
- M₃₈ = 90 % F₆ + 10 % Rc
- M₃₉ = 85 % F₆ + 15 % Rc
- M₄₀ = 80 % F₆ + 20 % Rc
- M₄₁ = 90 % F₁₁ + 10 % Rc
- M₄₂ = 85 % F₁₁ + 15 % Rc
- M₄₃ = 80 % F₁₁ + 20 % Rc
- M₄₄ = 90 % F₁₂ + 10 % Rc
- M₄₅ = 85 % F₁₂ + 15 % Rc
- M₄₆ = 80 % F₁₂ + 20 % Rc

Pour chaque formulation M₂₂ à M₄₆, une masse de 35 g de poudre préalablement mélangée est introduite dans un moule cylindrique de diamètre 3 cm puis, pressée à 42 MPa. Les éprouvettes obtenues sont ensuite cuites à 1200 °C dans un four électrique avec les vitesses de chauffe et de refroidissement en température de 3°C/min et des paliers de cuisson de 4 h.

II.2.4. Caractérisation des produits de cuisson et des briques réfractaires élaborées

II.2.4.1. Couleur

La détermination des couleurs a porté sur les matériaux argileux et sur leurs produits de cuisson. Pour les matériaux bruts, ils sont séchés dans l'atmosphère ambiante du laboratoire et la coloration dominante est indiquée par la comparaison avec celle donnée par le code Munsell (*Mundell Soil Color Charts, 1975*).

II.2.4.2. Retrait à la cuisson

Le retrait à la cuisson (R_c) est la diminution en longueur de l'éprouvette après traitement thermique (*Lapoujade & Le Mat, 1986*). Il se détermine par l'étude de la variation de la moyenne des longueurs des traits enregistrés sur les briques à l'aide d'un pied à coulisse électronique (*Annexe 1, p.170*) entre le séchage à 110 °C et la cuisson à différentes températures.

En désignant par L_{110} et L_T les longueurs de l'éprouvette avant ($T_0 = 110^\circ\text{C}$) et après cuisson à la température T , la formule (32) suivante permet le calcul du retrait à la cuisson :

$$R_c (\%) = \frac{L_{110} - L_T}{L_{110}} \times 100 \quad (32)$$

II.2.4.3. Perte de masse à la cuisson

La diminution du poids de chaque brique entre le séchage à 110°C et les différentes températures de cuisson est déterminée selon la formule (33) suivante :

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{M_{110} - M_T}{M_{110}} \times 100 \quad (33)$$

M_{110} : masse de l'échantillon à 110 °C ;

M_T : masse de l'échantillon cuit à la température (T).

La perte de masse permet seulement de connaître la quantité des produits susceptibles de se décomposer ou de se volatiliser au cours de la cuisson (*Nadia, 2006 ; Kornmann, 2009*). A 500 °C, le produit perd son eau de constitution. Entre 700 et 1000 °C, les réactions suivantes (E_4 à E_7) peuvent se produire (*Nadia, 2006 ; Kornmann, 2009; Rabehi, 2013*).

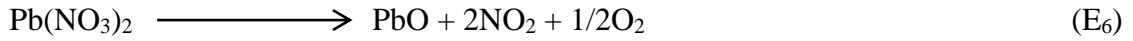
- Oxydation de FeO:



- Décomposition des sulfates :



- Décomposition des nitrates :



- Décomposition des carbonates :



II.2.4.4. Masse volumique apparente (ρ_a), absorption (ω_a) et porosité ouverte (π).

La détermination de l'absorption d'eau et de la porosité ouverte s'est effectuée en utilisant la méthode *d'Archimède* (Seynou et al., 2013).

La masse volumique d'un matériau poreux est le rapport de sa masse sèche à son volume apparent. Le protocole de la méthode (Annexe 1, p.170) est décrit de la manière suivante :

L'éprouvette cuite est pesée (M_1) à l'aide d'une balance SARTORIUS de model MC avant d'être placée dans une cloche à vide. Par la suite, le vide est fait pendant 2 h à l'aide d'une pompe à vide. Tout en maintenant le vide au sien de la cloche, l'échantillon est immergé dans le liquide d'immersion (eau distillée) pendant 2 h. Puis, il est sorti du liquide d'immersion et placé directement dans le panier (dispositif SARTORIUS YDK 01) poids sous l'eau M_2 . L'échantillon est sorti de l'eau et, épongé légèrement avec un linge humide (pour ne pas vider les porosités ouvertes) et pesé M_3 (poids humide).

Le calcul de la masse volumique apparente de l'échantillon, sa porosité ouverte et son taux d'absorption d'eau s'obtient avec les formules (34-36):

$$\bullet \quad \rho_a = \frac{M_1}{M_3 - M_2} \times \rho_{(\text{liquide})} \quad (34)$$

$$\bullet \quad \pi (\%) = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \times 100 \quad (35)$$

$$\bullet \quad \omega_a (\%) = \frac{M_3 - M_1}{M_1} \times 100 \quad (36)$$

II.2.4.5. Résistance à la compression (σ_c)

a. Définition

La résistance à la compression est la charge maximale par unité de surface, appliquée dans les conditions spécifiées à température ambiante à laquelle peut résister un produit céramique avant sa rupture (*Seynou et al., 2013*).

b. Principe

Le principe est basé sur l'application d'une charge à une éprouvette de dimensions connues, dans les conditions spécifiées, d'une charge en compression augmentant progressivement jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Elle s'obtient à partir de la valeur maximale de la charge à la rupture et de la surface moyenne de la section transversale sur laquelle cette charge est appliquée.

c. Mise en œuvre de la méthode

Les essais de résistance à l'écrasement sont réalisés sur les produits de cuisson de dimension 30 mm de diamètre et de hauteur 30 mm. Quant aux briques réfractaires, les essais sont effectués sur les éprouvettes rectifiées à un cylindre de $(50,0 \pm 0,5)$ mm de diamètre et de hauteur $(50,0 \pm 0,5)$ mm conformément à la norme NBN EN 993-5 (*NBN EN 993-5, 1999*). Les éprouvettes sont ensuite écrasées à l'aide d'une presse électriques programmable de marque Toniversal 645-656 (*Annexe 1, p.171*), avec une vitesse d'écrasement de 0,005 N/mm². s. Le programme choisit lors de chaque essai est le programme carreaux réfractaires pour les essais céramiques selon la norme EN 180 10545-4. Les résultats enregistrés à la fin de l'essai sont exprimés en KN et en N/ mm².

II.2.4.6. Affaissement sous charge (T_a)

a. Définition et objectif

L'affaissement sous charge est la capacité d'un matériau à résister à des conditions spécifiques de charge, de température et de temps (Norme NBN EN 993-8, 1997). Cela dépend du point de ramollissement et de la quantité de phase vitreuse à l'état fondu au sein du système réfractaire (*Schaller et al., 2004*). Il permet de déterminer la température limite d'utilisation à partir de laquelle le matériau, supportant une charge de 0,2 MPa, se déforme de 0,5 % au cours d'une montée en température. L'essai peut être effectué jusqu'à une température maximale de 1700 C (*Norme ISO 1893, 1997*).

b. Principe

Le principe consiste à soumettre une éprouvette cylindrique à une charge de compression constante spécifiée, et chauffée à une vitesse spécifiée de montée en température jusqu'à ce qu'une déformation donnée ou l'affaissement complet de l'éprouvette se produise. La déformation est enregistrée en fonction de la température croissante, et les températures correspondantes à des valeurs proportionnelles spécifiées de déformation sont déterminées.

c. Mise en oeuvre de la méthode

Les éprouvettes cuites sont réctifiées à un cylindre de diamètre et de hauteur ($50,0 \pm 0,5$) mm avec un trou de 12 à 13 mm de diamètre, s'étendant sur toute la hauteur de l'éprouvette (Figure 24 a, p.70). Celles-ci sont chauffées à l'air sous une charge de 0,2 MPa (produit façonné) ou de 0,05 MPa (produits isolants façonnés) à une vitesse de $5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ jusqu'à ce qu'elles deviennent molles selon la norme NBN EN 993-8, 1997. Pendant toute la durée de l'essai, la température au centre de l'éprouvette et des indications du dispositif de mesure à des intervalles inférieures ou égales à 5 min sont enregistrées. Dès l'amorce de l'affaissement, les température et les mesures sont relèvés à des intervalles de 15s où la déformation mesurée est de 0,5 %, 1 %, 2 % et 5 % de la hauteur maximale de l'éprouvette et des températures correspondantes $T_{0,5}$; T_1 ; T_2 et T_5 sont notés (Figure 24 b).



(a)

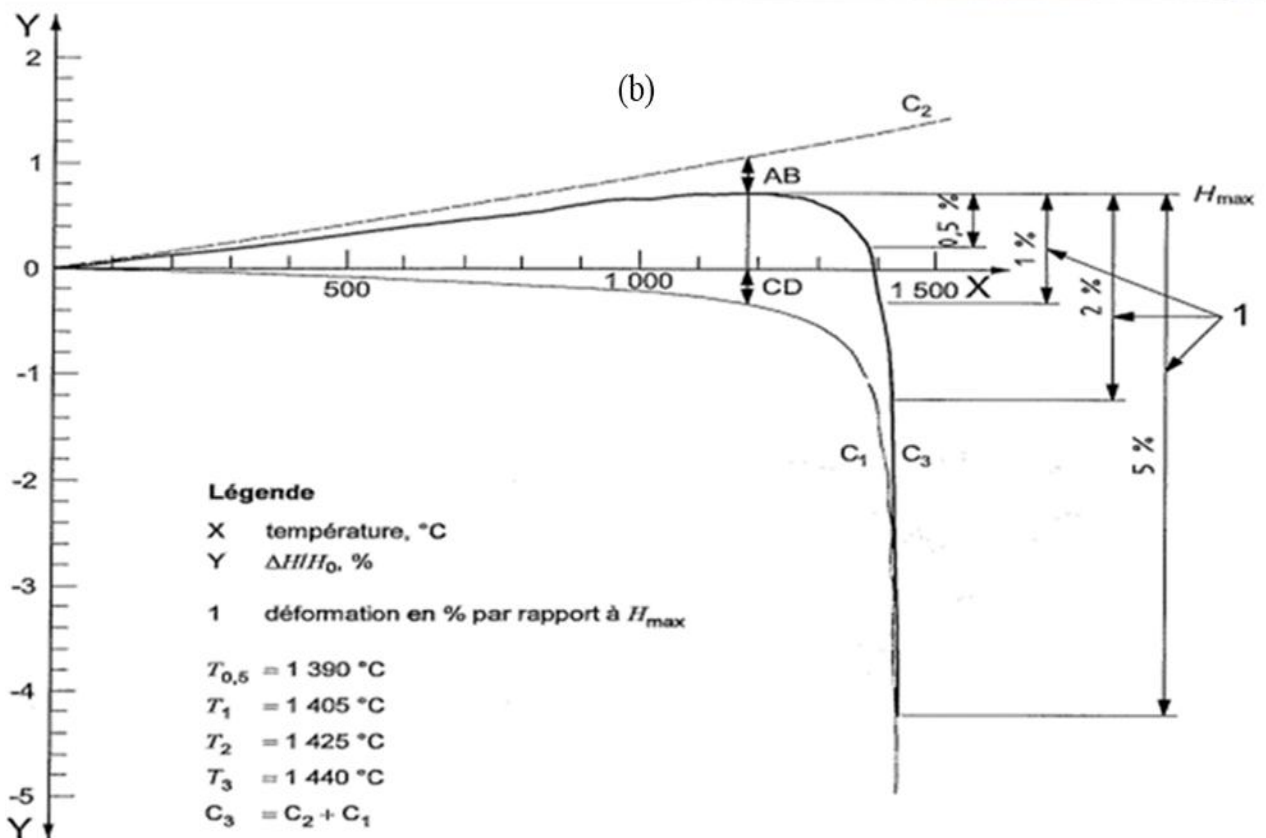


Figure 24: Mesure de l'affaissement sous charge (a), exemple pour la détermination de la déformation réelle (courbe C₃) à une température (b) (NBN EN 993-8, 1997).

II.2.4.7. Résistance au choc thermique (Ct)

a. Définition

L'une des principales causes de détérioration des réfractaires au cours de leurs utilisations sont les chocs thermiques. Ces derniers sont produits par des variations rapides de température causant l'apparition de contraintes thermiques dans le réfractaire et par

conséquent la propagation des microfissures. Le choc thermique est la résistance des briques réfractaires aux dommages causés par des variations brusques de température entre 950°C et la température ambiante (10 à 20°C) provoquée par trempe dans l'eau froide (*Norme ENV 993-11, 1997*).

b. Principe

Le principe consiste à déterminer le nombre de cycle que peut supporter une éprouvette réfractaire avant sa rupture. Il est basé sur un cycle répété de chauffage homogène de cette éprouvette dans un four électrique à (950 ± 25°C), suivi de son retrait et de son immersion dans l'eau froide à la température ambiante.

c. Mise en œuvre de la méthode

Le test est réalisé sur les éprouvettes cylindriques de diamètre et de hauteur (50,0 ± 0,5) mm selon la recommandation de la méthode de chauffe - trempe à l'eau à température ambiante (*Norme DIN 51 068, 1969*). Les éprouvettes préalablement étuvées à 110°C jusqu'à masse constante sont introduites dans un four électrique à (950 ± 25°C) pendant 15 min pour le chauffage homogène (*Annexe 1, p.171*). Puis retire à l'aide d'une pince en fer et refroidies immédiatement dans un bain d'eau courant à température ambiante pendant 3 min. Après le test, les éprouvettes sont de nouveau étuvées à 110°C pendant 30 min. Le cycle est répété jusqu'à la rupture de l'éprouvette et l'expérience devrait être interrompue lorsque l'éprouvette a résisté à 30 trempes.

II.2.4.8. Microscopie optique (MO)

La microscopie optique apporte de précieux renseignements sur la texture des matériaux compacts, elle permet notamment d'évaluer le taux de porosité du matériau ceci grâce à un fort grandissement et un éclairage bien adapté. Cette technique est limitée par la profondeur du champ qui est extrêmement faible. De ce fait elle est difficilement applicable aux poudres et ne sera utilisée que pour des échantillons massifs. Seules les surfaces rigoureusement planes peuvent être examinées, ce qui impose le polissage des échantillons à examiner. L'observation est effectuée sur un microscope qui permet des grossissements allant jusqu'à 40 fois (*Annexe 1, p.172*).

II.2.4.9. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique est une technique basée sur l'interaction forte entre les électrons et la matière. Elle permet d'étudier la morphologie et les évolutions microstructurales d'un produit. Son principe est basé sur l'interaction électrons-matière donnant naissance à divers rayonnements qui transportent des informations basées sur l'objet expérimenté. La morphologie des produits élaborés a été déterminée par un Microscope Electronique à Balayage (MEB) (*Annexe 1, p.172*). Les observations de la surface des produits préalablement polie (produits réfractaires denses) et non polie (produits réfractaires isolants) ont été réalisées sur un appareil de marque Philips ESEM-FG XL30 doté d'un système de balayage automatique de l'échantillon par une sonde. Les images ont été obtenues par un détecteur d'électrons secondaires après métallisation des poudres à l'or par pulvérisation plasma (distance 5 cm, 30 mA, 0,05 atm d'argon, 50 secondes). La tension d'accélération est indiquée sur les images (10kV et 15kV). L'image par émission de rayons X est formée à l'aide du rayonnement X caractéristique ($K\alpha$ ou $L\alpha$) d'un élément choisi, contenu dans l'échantillon ; elle représente donc une carte de répartition de cet élément dans une couche superficielle d'environ 1 μ m d'épaisseur. Le spectromètre étant calé sur la longueur d'onde d'une raie, le déplacement de la sonde permet d'enregistrer la variation de concentration de l'élément correspondant.

La Figure 25 résume de l'organigramme des manipulations réalisées dans ce travail.

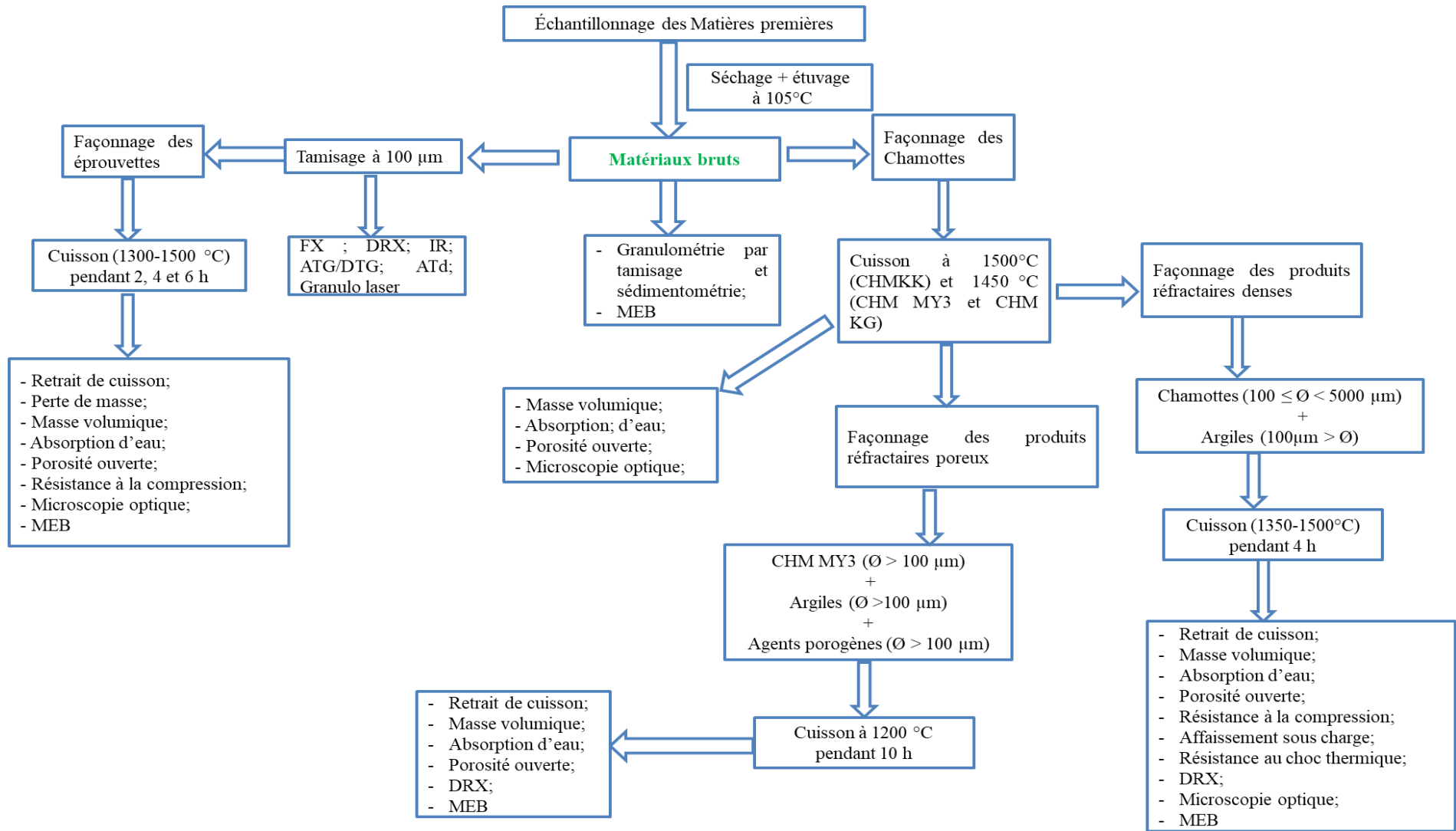


Figure 25: Organigramme des manipulations réalisées.



***Chapitre III : RÉSULTATS ET
DISCUSSION***

Introduction

Les matériaux argileux possèdent une large gamme de propriétés et d'applications. Leur valeur commerciale dépend de leurs propriétés physico-chimiques, minéralogiques, thermiques et microstructurales. Ce chapitre de notre travail se subdivise en trois parties :

- une première qui présente les propriétés physico-chimiques, mécanique, microstructurales et les comportements thermiques des matières premières argileuses utilisées ainsi que l'évaluation leur aptitude à être utilisés dans l'élaboration des produits réfractaires ;
- une deuxième qui traite les caractéristiques physiques, mécanique, minéralogiques et microstructurales des produits réfractaires élaborés;
- une troisième qui présente les caractéristiques physiques, mécanique, minéralogiques et microstructurales des produits réfractaires isolants élaborés.

III.1. CARACTÉRISTIQUES DES MATIÈRES PREMIÈRES

III.1.1. Caractéristiques des matières premières argileuses

III.1.1.1. Granulométrie par sédimentométrie

Les résultats de l'analyse granulométrique des échantillons de matériaux étudiés sont regroupés dans le Tableau VII et les courbes granulométriques cumulatives sont présentées sur la Figure 26.

Tableau VII: Proportion des différentes particules.

Echantillons	Diamètre des particules (μm) et leur pourcentage				
	Argile (≤ 2)	Limons fins (2 – 20)	Limons grossiers (20 – 50)	Sables fins (50 – 200)	Sables grossiers (200 – 2000)
KK	9	37	28	20	2
MY ₃	23	53	13	10	1
KG	65	10	8	15	2

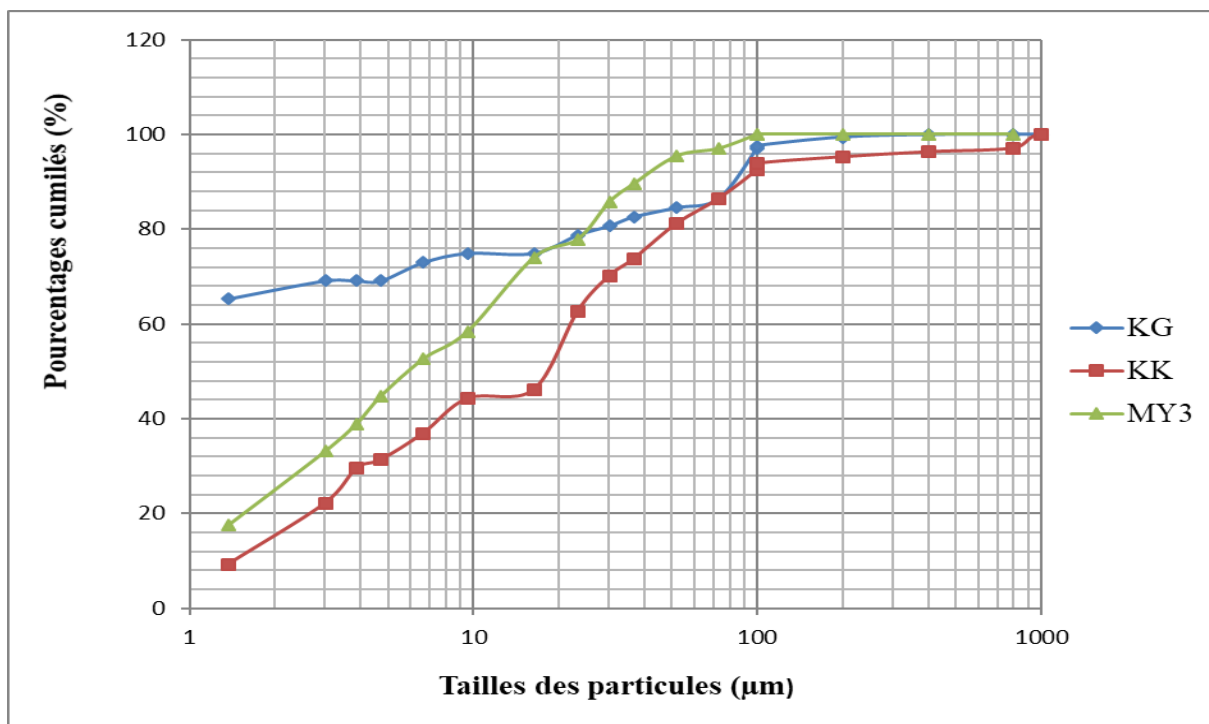


Figure 26: Courbes granulométriques cumulatives des argiles étudiées.

Le Tableau VII montre que l'échantillon KG contient 65 % de fraction argileuse contre 23 % pour MY3 et 9 % pour KK. Les limons représentent environ 18 % pour KG contre 66 % pour MY3 et 65 % pour l'argile KK. La fraction sableuse est de 17 % pour KG et de 11 et 22 % respectivement pour MY3 et KK. Il en ressort que la fraction limoneuse est prédominante dans les matériaux argileux KK et MY3. La fraction argileuse domine dans le matériau argileux KG, cet échantillon pourrait présenter un bon indice de plasticité et pourrait contenir un pourcentage plus élevé de minéral argileux comparé aux autres. KK présente la fraction sableuse la plus élevée et la fraction argileuse la plus faible, il pourrait être plus riche en silice (SiO_2), il serait également très peu plastique et contiendrait une proportion faible de minéral argileux.

Les courbes granulométriques cumulatives des trois échantillons sont croissantes jusqu'à 100 µm. Mais la courbe de KG évolue en pente faible que celle de KK et de MY3 et se démarque au-dessus de KK jusqu'à 100 µm et de MY3 jusqu'à 16 µm ; ce qui montre que la proportion des particules inférieure à 100 et à 16 µm y est plus élevée par rapport à KK et MY3 respectivement. Par ailleurs, au-delà de 100 µm les courbes sont pratiquement horizontales, ce qui explique la faible proportion de cette fraction granulométrique dans les matériaux étudiés.

III.1.1.2. Granulométrie laser

La Figure 27 présente les courbes de l'analyse granulométrique laser sur la taille des grains de poudres des matériaux argileux utilisés.

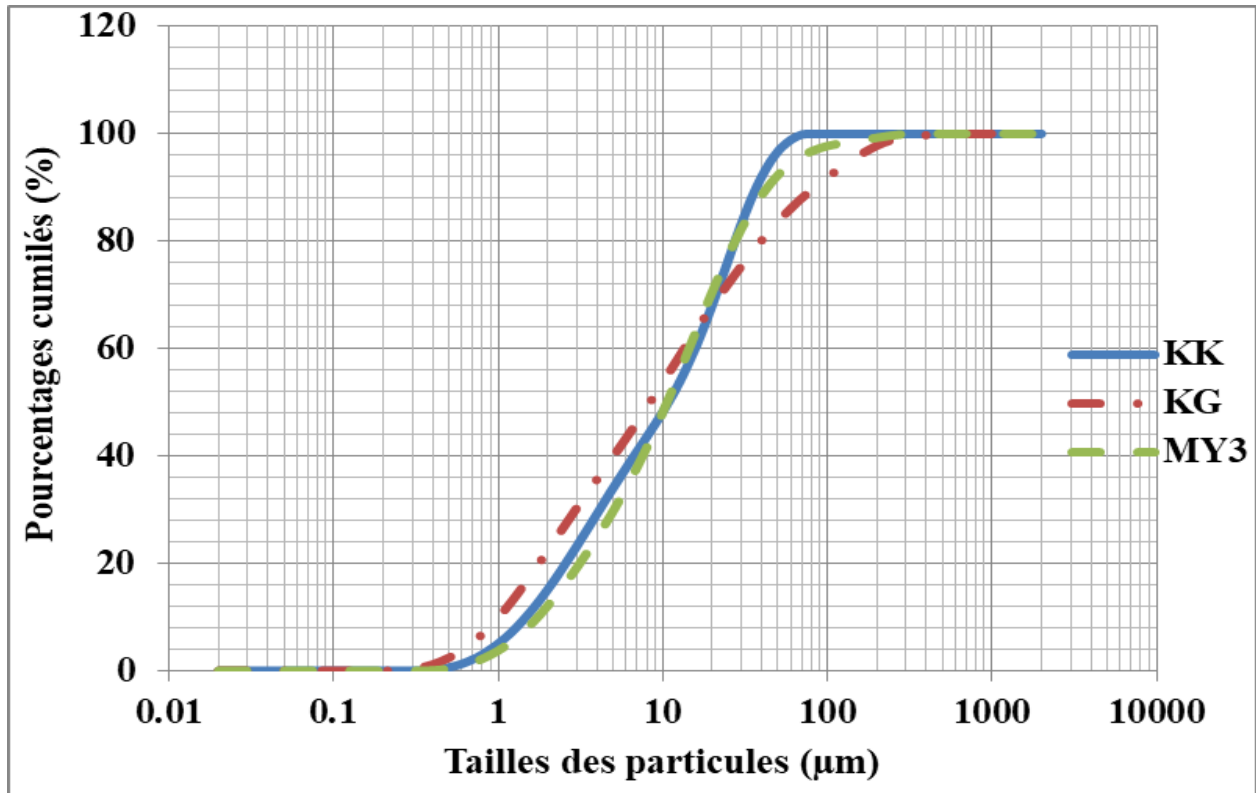


Figure 27: Courbes granulométriques laser des poudres des argiles utilisées.

Ces résultats montrent que les courbes de l'analyse granulométrique laser des poudres des matériaux argileux KK, KG et MY3 broyés sont également croissantes. Mais la courbe de l'échantillon KG se démarque au-dessus de celles de KK et MY3 jusqu'à 14 µm; ce qui indique la proportion des particules inférieure à 14 µm dans l'argile KG y est plus élevée par rapport à KK et MY3. L'écart réduit entre les courbes de la granulométrie laser par rapport à celles obtenues sur la granulométrie par sédimentométrie (Figure 26, p.74) est dû à l'effet du broyage qui a modifié la granulométrie des argiles brutes. Entre 14 et 53 µm, la courbe de granulométrie laser de l'argile MY3 se confond à celle de KK, ce qui montre que les proportions des particules compris entre 14 et 53 µm dans MY3 et KK sont similaires. Entre 53 et 100 µm la courbe de KK se démarque au-dessus de celle de MY3 et KG indiquant également que la proportion des particules comprises entre 53 et 100 µm y est plus élevée par rapport à MY3 et KG. On note également que entre 100 et 280 µm les courbes granulométriques des argiles KG et MY3 continuent à croître.

III.1.1.3. Caractéristiques rhéologiques

Les caractéristiques rhéologiques d'un matériau passent par la connaissance des limites d'Atterberg (limite de liquidité, limite de plasticité, indice de plasticité). Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau VIII.

Tableau VIII: caractéristiques rhéologiques des argiles étudiées.

Echantillons	Limite de liquidité W _L (%)	Limite de plasticité W _p (%)	Indice de plasticité I _p (%)
KK	37	30	7
MY3	57	39	18
KG	75	36	39

Les résultats indiquent que les échantillons KK et MY3 peuvent prendre 37 et 57 % d'eau sans couler sous leurs propres poids contre 75 % pour KG. Par ailleurs ce dernier matériau peut se déformer de manière plastique avec 36 % d'eau contre 30 et 39 % respectivement pour KK et MY3. L'indice de plasticité de l'argile KG (39 %) est relativement très élevé comparativement à ceux des argiles MY3 (18 %) et KK (7 %) certainement dû à sa grande proportion en particules argileuses (Tableau VII, p.73).

La plasticité est un paramètre important dans les processus d'élaboration des produits réfractaires à l'échelle industriel. Après mélange à des grains de chamotte, l'argile crue agit seulement en tant que phase de liaison des matériaux et une petite quantité d'eau peut être ajoutée pour la méthode classique de pressage à sec (3 à 9 %). Une plasticité élevée permet à l'argile de lubrifier et de faciliter le déplacement ainsi que la densification de particules de chamotte et de réduire le frottement le long du moule en acier. Il est également évident que la plasticité soit nécessaire pour le processus d'extrusion de la fabrication. Pendant une exploitation à l'échelle industrielle, l'argile KG peut être employée pour augmenter la plasticité des mélanges des matières premières.

III.1.1.4. Composition chimique

Le Tableau IX suivant présente les résultats de la composition chimique des argiles utilisés.

Tableau IX: Composition chimique des argiles étudiées.

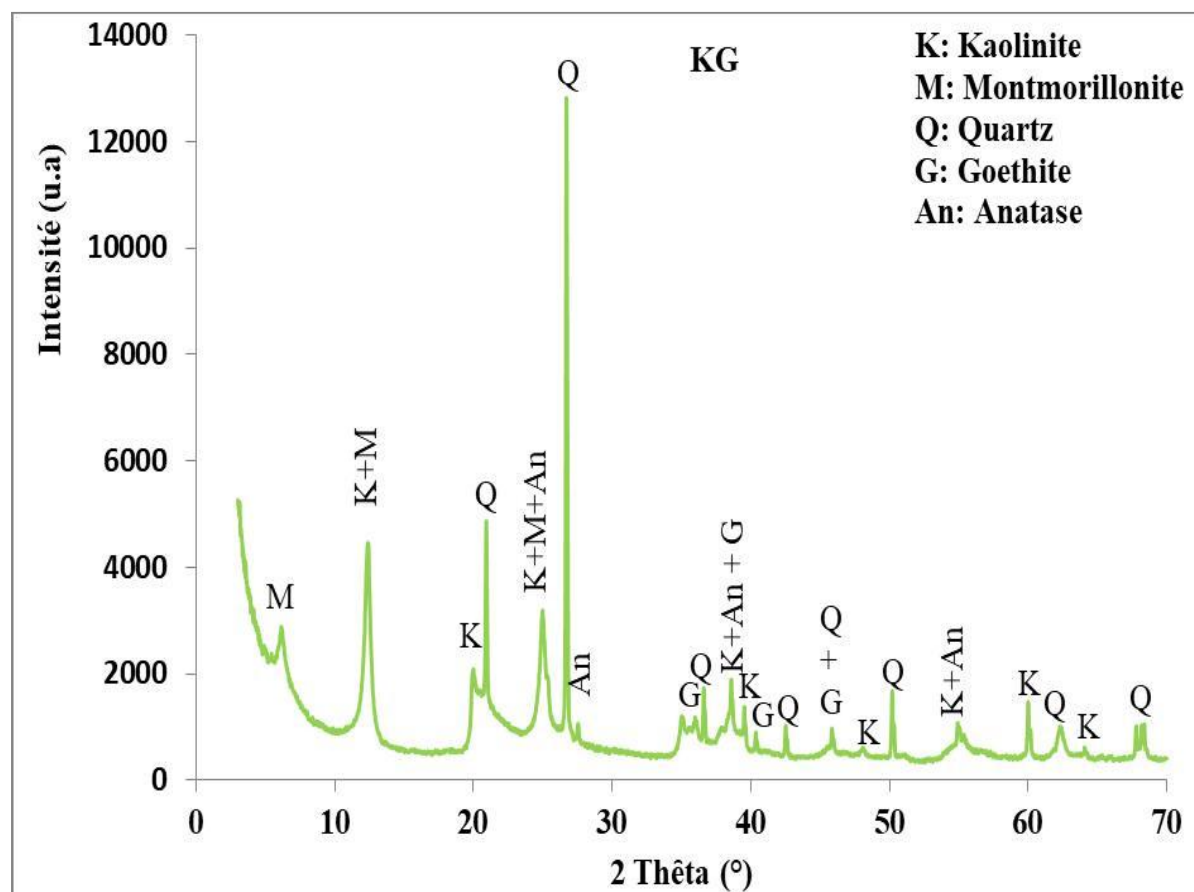
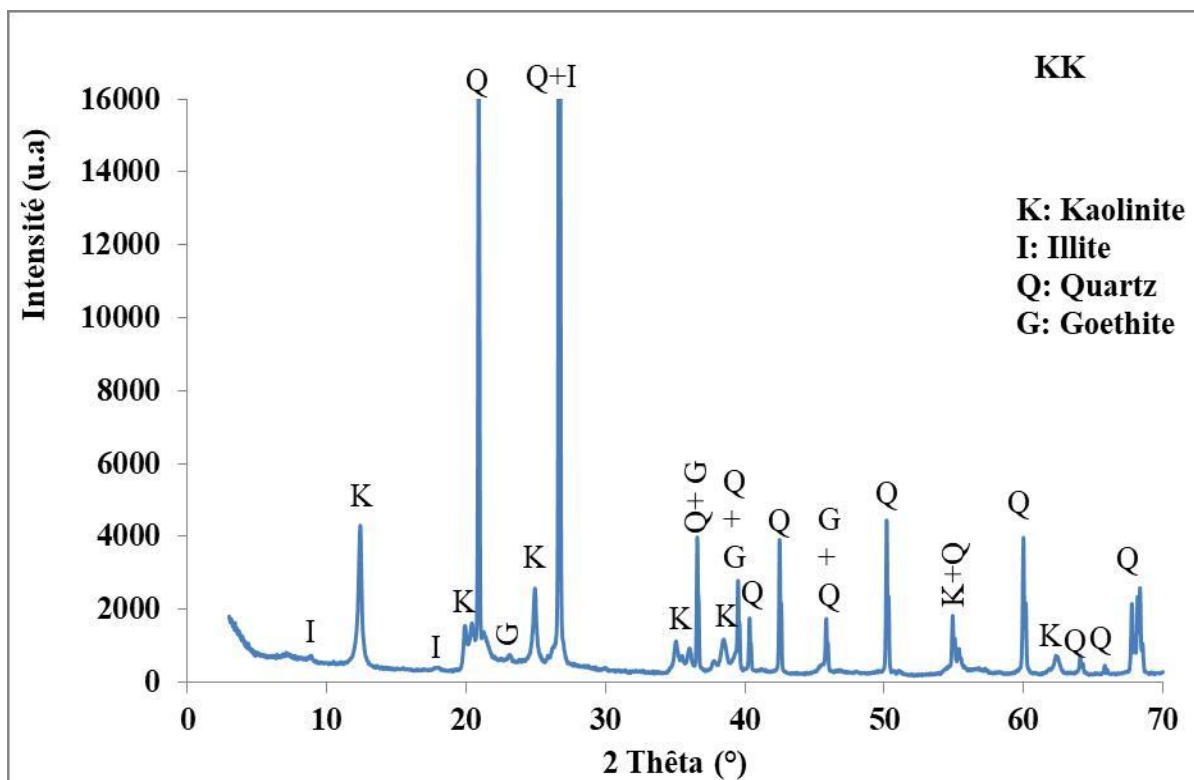
Oxydes majeurs	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P. F	Total	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
KK	77,30	15,26	0,86	0,04	0,16	< ld	0,76	0,09	5,40	99,87	8,60
KG	57,63	26,06	3,14	0,32	0,34	< ld	0,30	1,39	10,67	99,85	3,75
MY3	58,52	28,09	0,46	0,06	0,14	< ld	0,99	1,32	10,21	99,79	3,54

Il ressort de ce tableau que l'échantillon KK présente une teneur en SiO₂ plus élevée (77,30 %) et en Al₂O₃ plus faible (15,60 %). KG et MY3 affichent des teneurs similaires en SiO₂ (57,63 - 58,52 %) et contiennent respectivement 26,06 et 28,09 % en Al₂O₃. La somme des « impuretés » (TiO₂, Fe₂O₃, alcalins et alcalino-terreux) qui peuvent contribuer à la diminution de la température de fusion et à l'apparition de la phase vitreuse après refroidissement sont respectivement 1,92 ; 2,97; 5,50 % pour KK, MY3 et KG. La teneur élevée en silice dans l'échantillon KK est due à sa teneur élevée en fraction sableuse (Tableau VII, p.73). Tous les échantillons considérés ont une teneur en Al₂O₃ comprise entre 10 et 30 % et de SiO₂ inférieur à 85 %. Le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ de l'échantillon KK est de 8,60 contre 3,75 et 3,54 pour KG et MY3 respectivement. Ces échantillons d'argiles peuvent être utilisés comme matières premières pour la fabrication de matériaux réfractaires à faible teneur en alumine (Groupe LF10) selon la norme ISO 10081-1, 2003. Les teneurs en TiO₂ relativement élevées dans les échantillons KG (1,39 %) et MY3 (1,32 %) montreraient la présence des minéraux comme le rutile et /ou l'anatase dans ces argiles (*Echajia et al., 2003; Hajjaji,2014, Nkalih, 2016*).

III.1.1.5. Phases structurales

1. Diffractométrie des rayons X

La Figure 28 présente les diffractogrammes des rayons X des argiles étudiées.



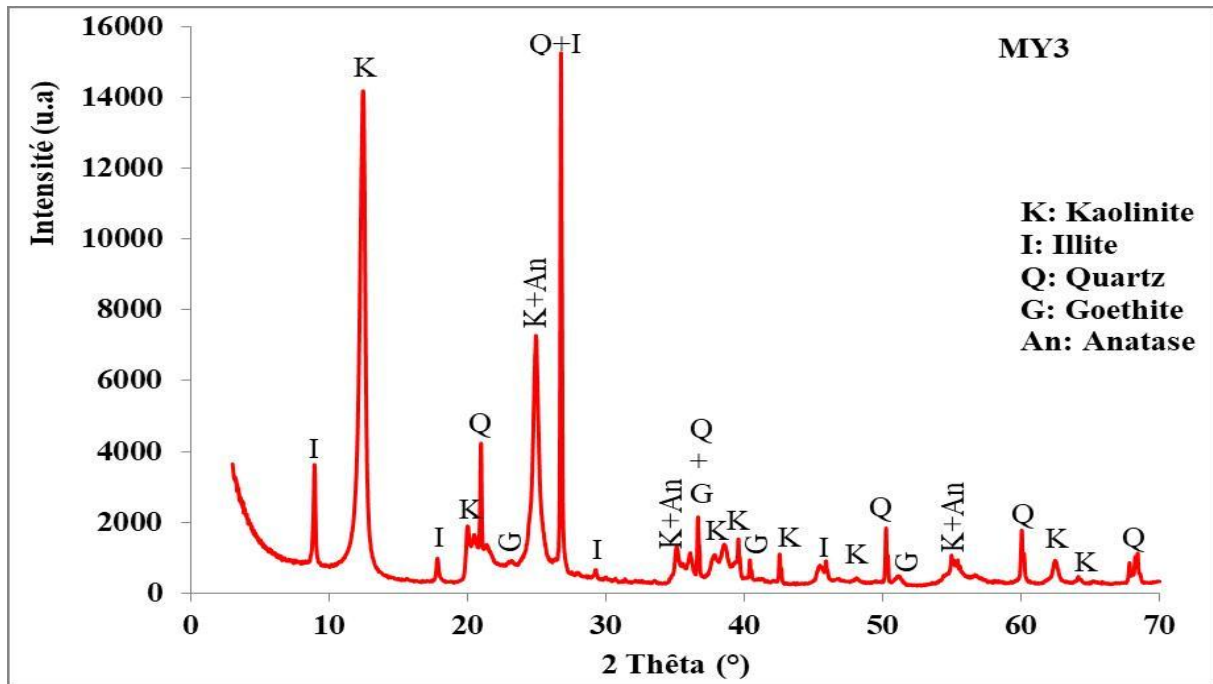


Figure 28: Diffractogramme des rayons X des argiles étudiées.

NB: u.a est l'unité arbitraire, elle exprime ici la proportion des intensités, sans aucune importance sur la quantité correspondante à l'unité.

Les diffractogrammes des rayons X des argiles étudiées indiquent que, le matériau KK est constitué principalement de kaolinite, quartz, de l'illite et de la goethite. L'intensité très élevée des pics de quartz indique une teneur élevée en SiO₂ et est en bon accord avec la distribution granulométrique (Tableau VII, p.73), les analyses chimiques et notamment le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ (Tableau IX, p.77).

L'échantillon KG présente la kaolinite, le quartz, la montmorillonite, la goethite et l'anatase comme phases cristallines. La présence de montmorillonite expliquerait la grande plasticité de cette argile (Tableau VIII, p.76).

MY3 est constitué de kaolinite, quartz, illite, anatase et goethite. La présence d'anatase est en accord avec la teneur en TiO₂ observée dans les analyses chimiques de KG et MY3. Les résultats prouvent que les trois matériaux contiennent la kaolinite associée à l'illite ou à la montmorillonite et quartz.

2. Spectroscopie Infrarouge (I.R)

Les spectres infrarouges obtenus sur les échantillons étudiés (KG, KK et MY3) sont représentés sur les Figures 29 à 31, p80-82. Ces derniers ont presque tous une même allure et peuvent être décomposés en différents domaines de fréquence correspondant chacun à une entité structurale bien déterminée.

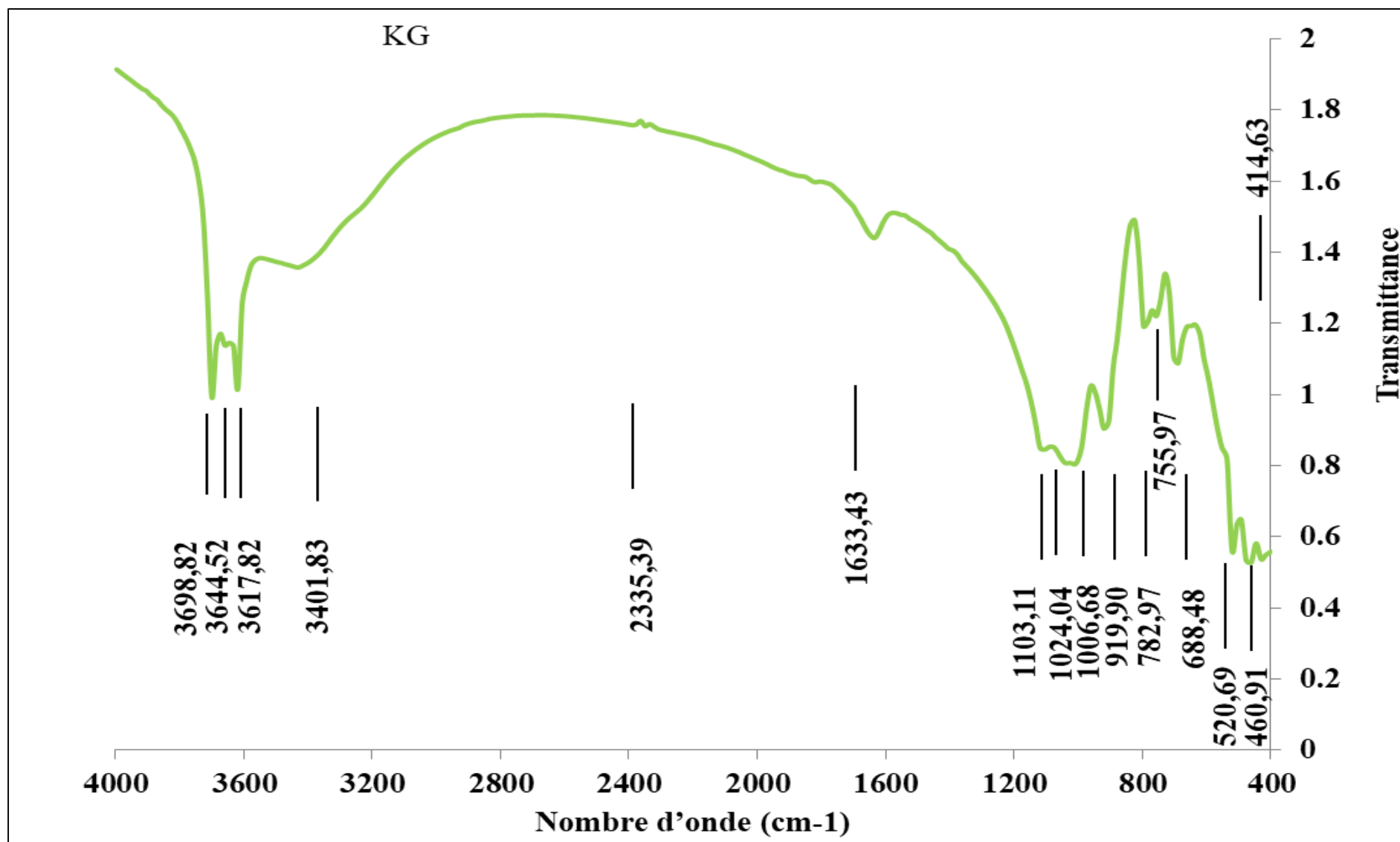


Figure 29: Spectre infrarouge de l'échantillon KG.

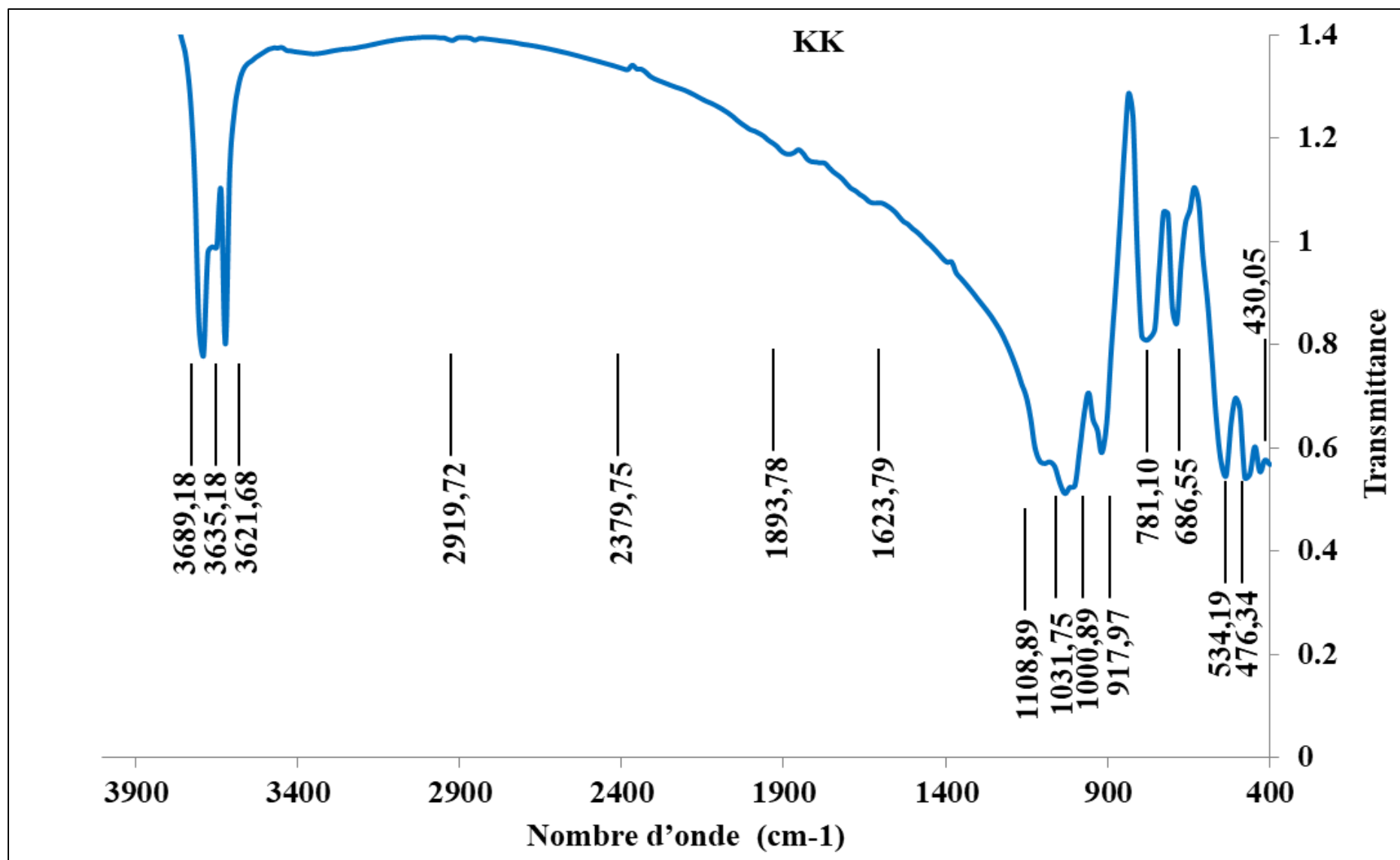


Figure 30: Spectre infrarouge de l'échantillon KK.

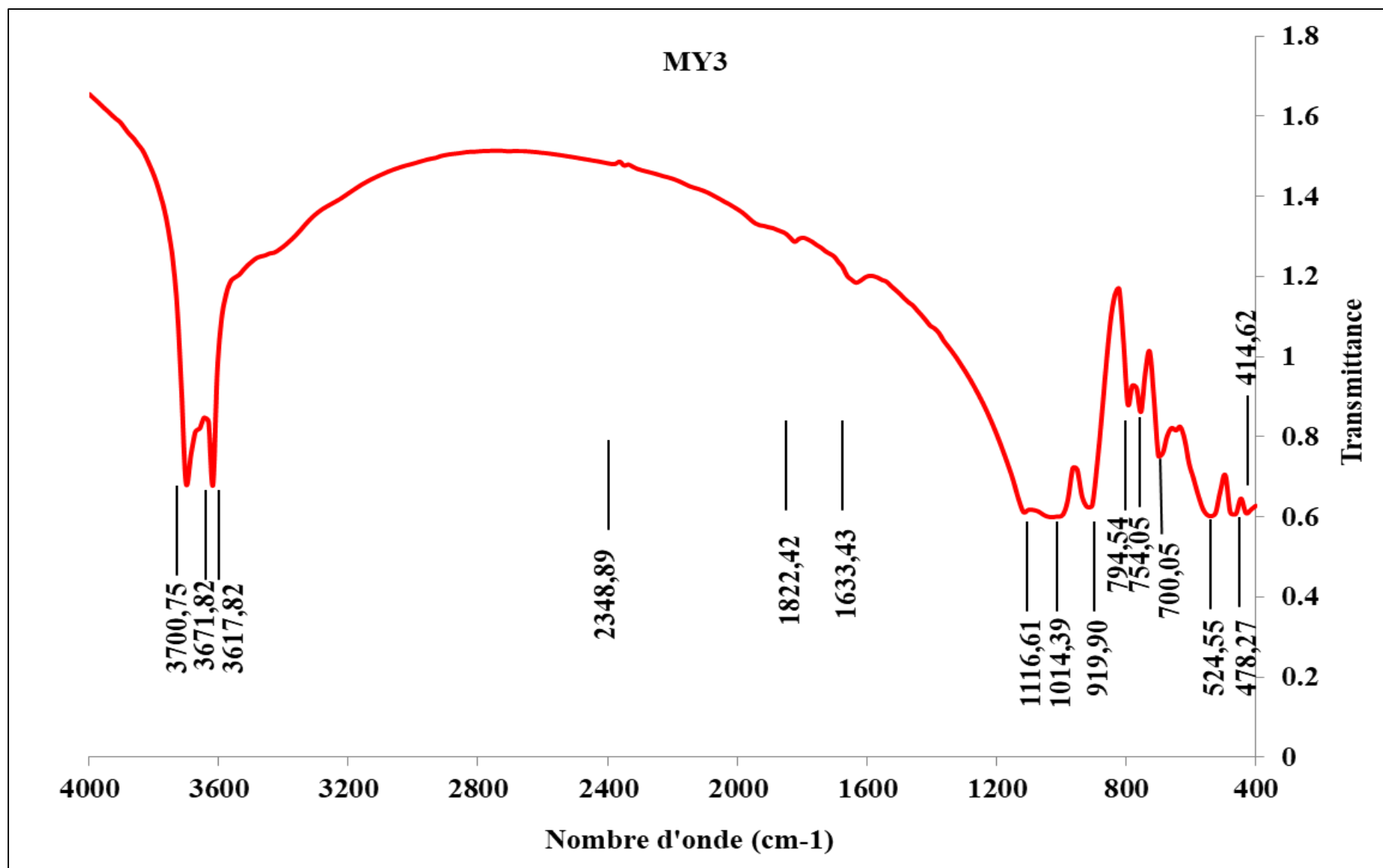


Figure 31: Spectre infrarouge de l'échantillon MY3.

Les spectres infrarouges des matériaux étudiés (Figures 29 à 31, pp.80-82) sont presque similaires et comportent quatre groupes principaux de bandes d'absorption:

dans le domaine allant de 3600 à 3800 cm^{-1} , on observe habituellement pour des matériaux de type kaolinitique bien cristallisés, les vibrations de valence des groupements OH liés aux atomes d'aluminium qui se traduisent par quatre bandes d'absorptions centrées sur les fréquences suivantes : 3650 ; 3670 ; et 3694 cm^{-1} (OH externes) et 3620 cm^{-1} (OH internes) (Njoya, 2004). Dans notre cas, la présence de trois bandes diffuses près de 3600 cm^{-1} indique que les échantillons sont faiblement cristallisés. Les bandes autour de 3620 cm^{-1} observées dans les échantillons KK (3621,68 cm^{-1}) et MY3 (3617,82 cm^{-1}) sont également propres à l'illite (Wilson, 1996) et le dôme à 3401,83 cm^{-1} observé sur le spectre de l'échantillon KG (Figure 29) est caractéristique des vibrations de valence de liaison –O-H;

les bandes d'absorptions à 2335,35; 2379,75 et 2348,89 cm^{-1} qui apparaissent respectivement sur les spectres des échantillons, KG, KK et MY3 sont non attribuables aux minéraux identifiés jusqu'alors, et les bandes d'absorption situées à 1633,43 cm^{-1} (KG et MY3) et 1623,79 cm^{-1} (KK) correspondent aux vibrations de déformation de la liaison H-O-H de la molécule d'eau contenue dans ce matériau (Kloprogge et Frost, 1999). Cette bande d'absorption est très intense pour KG comparativement à celles de MY3 et KK. Cela est dû à sa grande proportion en particules argileuses (Tableau VII, p.73);

entre 1200 et 800 cm^{-1} , les vibrations d'élongation Si-O sont observées. La bande à 1103,11 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de valence des groupements Si-O observés dans la kaolinite (Njoya, 2010). Les bandes à 1000,89 et 1024,04 cm^{-1} sont respectivement attribuables aux vibrations d'élongations symétriques et asymétriques des liaisons Si-O-Si dans la kaolinite (Nkoumbou & Njpowouo, 2001). La vibration à 919,90 cm^{-1} est assignée à la vibration de déformation de la liaison Al-OH dans la kaolinite et dans la montmorillonite (Njoya, 2004);

entre 800 et 600 cm^{-1} on observe trois bandes de faible intensité. La bande à 794,54 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation de liaison Si-O dans le quartz et celle à 686,55 cm^{-1} est propre à la vibration Fe-O dans la goethite. La bande à 754,06 cm^{-1} est caractéristique de vibration de déformation des groupements OH dans la kaolinite;

entre 600 et 400 cm^{-1} on observe trois bandes d'absorption. La bande à 524,55 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison Ti-O généralement rencontré dans l'anatase. Celle à 476,34 cm^{-1} est attribuable aux vibrations de déformations des liaisons Si-

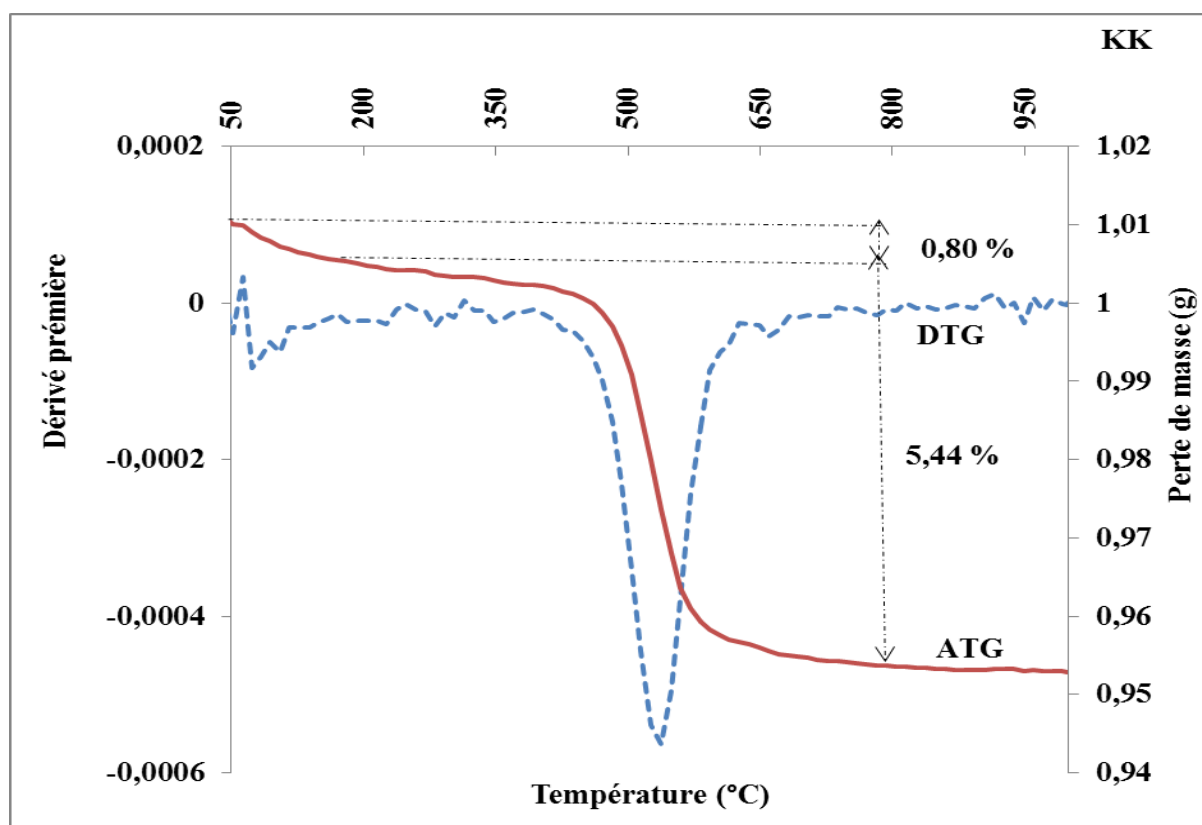
O-Si dans la kaolinite. Et enfin la bande à $430,05\text{ cm}^{-1}$ indique les vibrations de valence Si-O dans le quartz ;

les spectres IR de ces matériaux ne présentent aucune bande notable correspondant à la matière organique, notamment à 2935 ; $2924 - 2855$ et 2810 cm^{-1} (Kornmann, 2009) ;

le dépouillement des spectres IR nous a permis de confirmer l'existence d'une kaolinite moins cristallisée. Il nous a également permis de confirmer l'existence de la montmorillonite, du quartz et de l'anatase, résultats obtenus précédemment dans le dépouillement des diffractogrammes de rayons X (Figure 28, p 78&79). La présence de la goéthite a également été mise en évidence par la spectroscopie infrarouge.

3. Analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle thermogravimétrique (DTG)

La Figure 32 présente les courbes thermogravimétriques (ATG) et différentielle thermogravimétrique (DTG) des matériaux argileux étudiés.



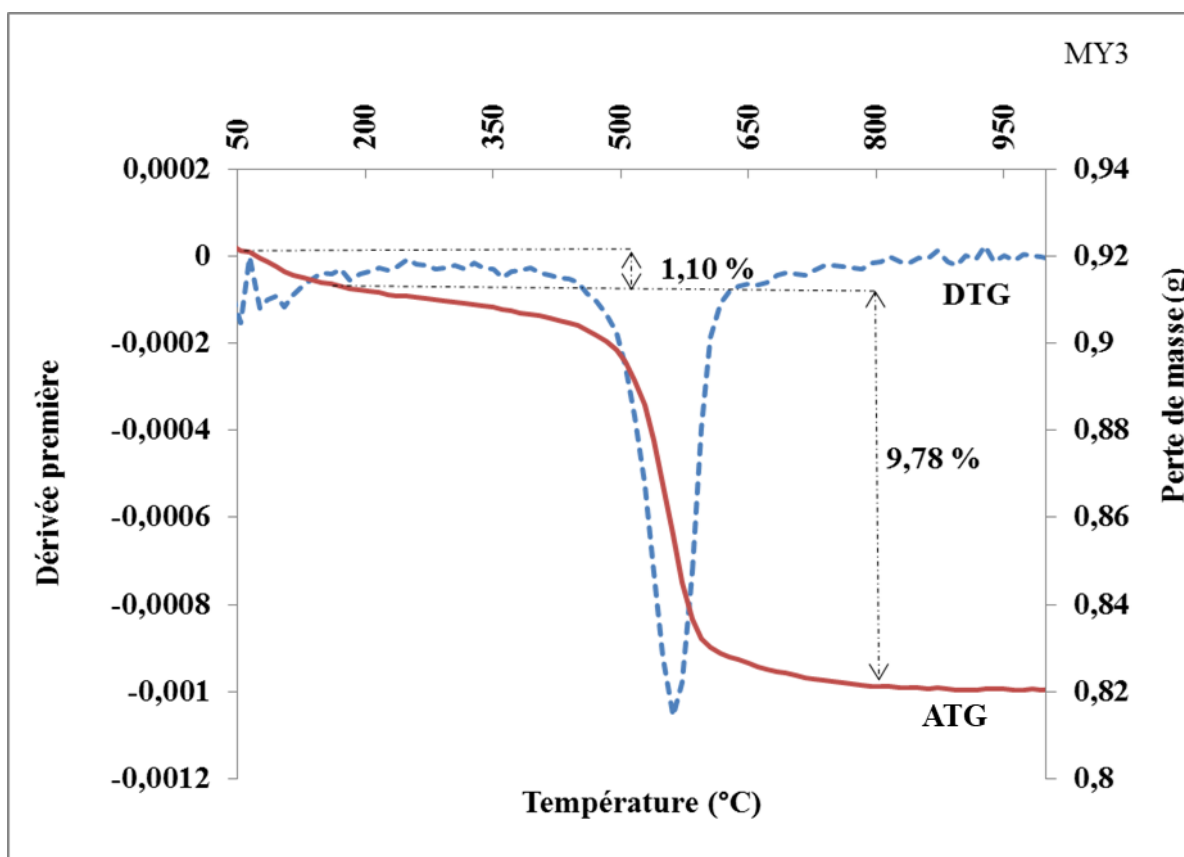
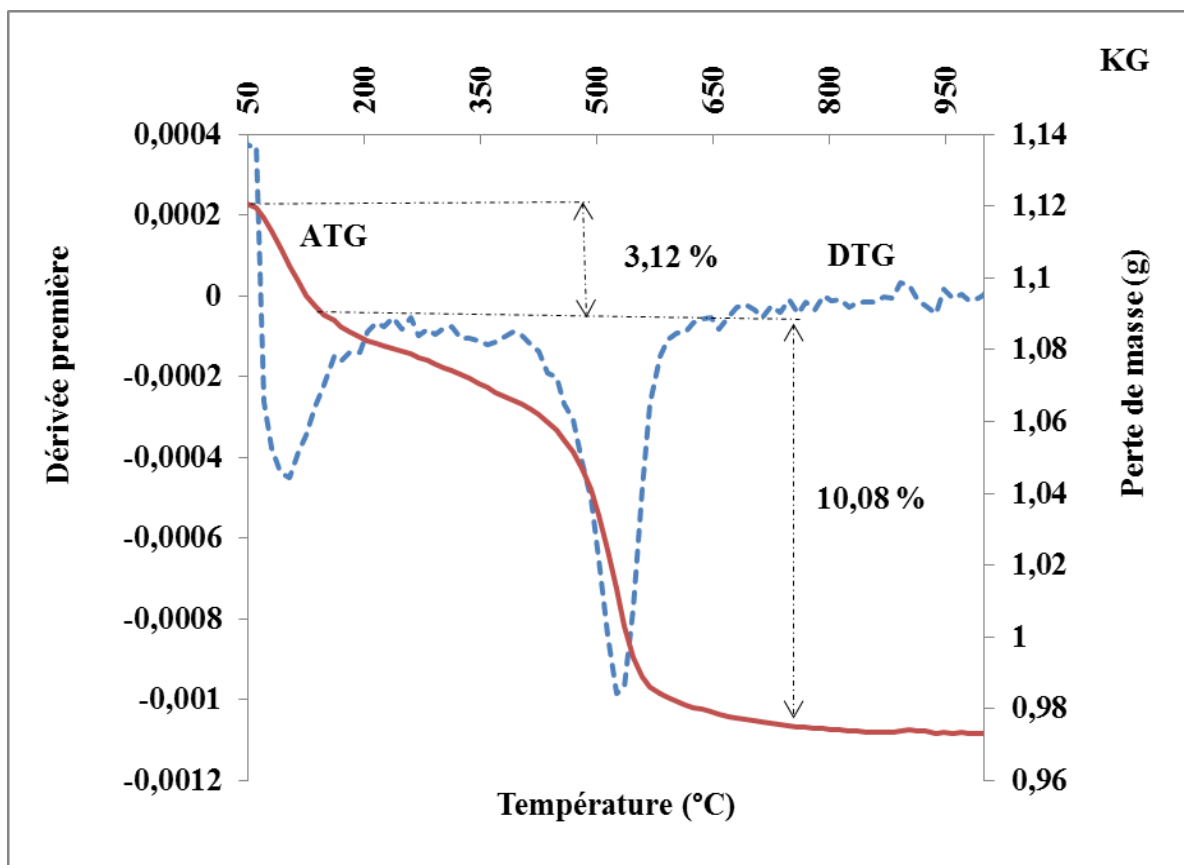


Figure 32 : Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) des argiles étudiées.

Les courbes de l'analyse thermogravimétrique et dérivés des trois matériaux argileux ont tous la même allure et comparables à celles des argiles de type kaolinitique (*Aliprandi, 1979 ; Jouenne, 1984*). La présence des pics endothermiques entre 75 et 150°C observée suggère la libération de l'eau adsorbée ou l'eau de surface (hygroscopique). Cela ne cause aucun changement dans la chimie ou la structure des minéraux argileux (*Jouenne, 1984 ; Chen et al., 2004*). Cette déshydratation est suivie d'une faible perte de masse de 0,80 % pour KK ; 1,10 % pour MY3 et 3,12 % pour KG. Le pic endothermique large et intense observé dans le thermogramme de l'échantillon KG par rapport à ceux de KK et MY3 est dû à la présence de la montmorillonite et de la fraction argileuse en quantité élevée (65 %) dans cette argile. Un second pic endothermique est également observé entre 400 et 600°C dû à la destruction des minéraux argileux avec départ de l'eau de constitution suivi d'une perte de masse d'environ 5,44 % pour KK, 10,08 % pour KG et 9,78 % pour MY3. Il se produit une désorganisation du réseau de la kaolinite et la formation d'un produit amorphe (la métakaolinite).

4. Bilan et calculs minéralogiques

Le Tableau X suivant présente le résultat de la composition minéralogique quantitative des argiles étudiées et les détails concernant le calcul du bilan minéralogique est indiqué à l'annexe 2, p.173-180.

Tableau X: Composition minéralogique quantitative des argiles étudiées.

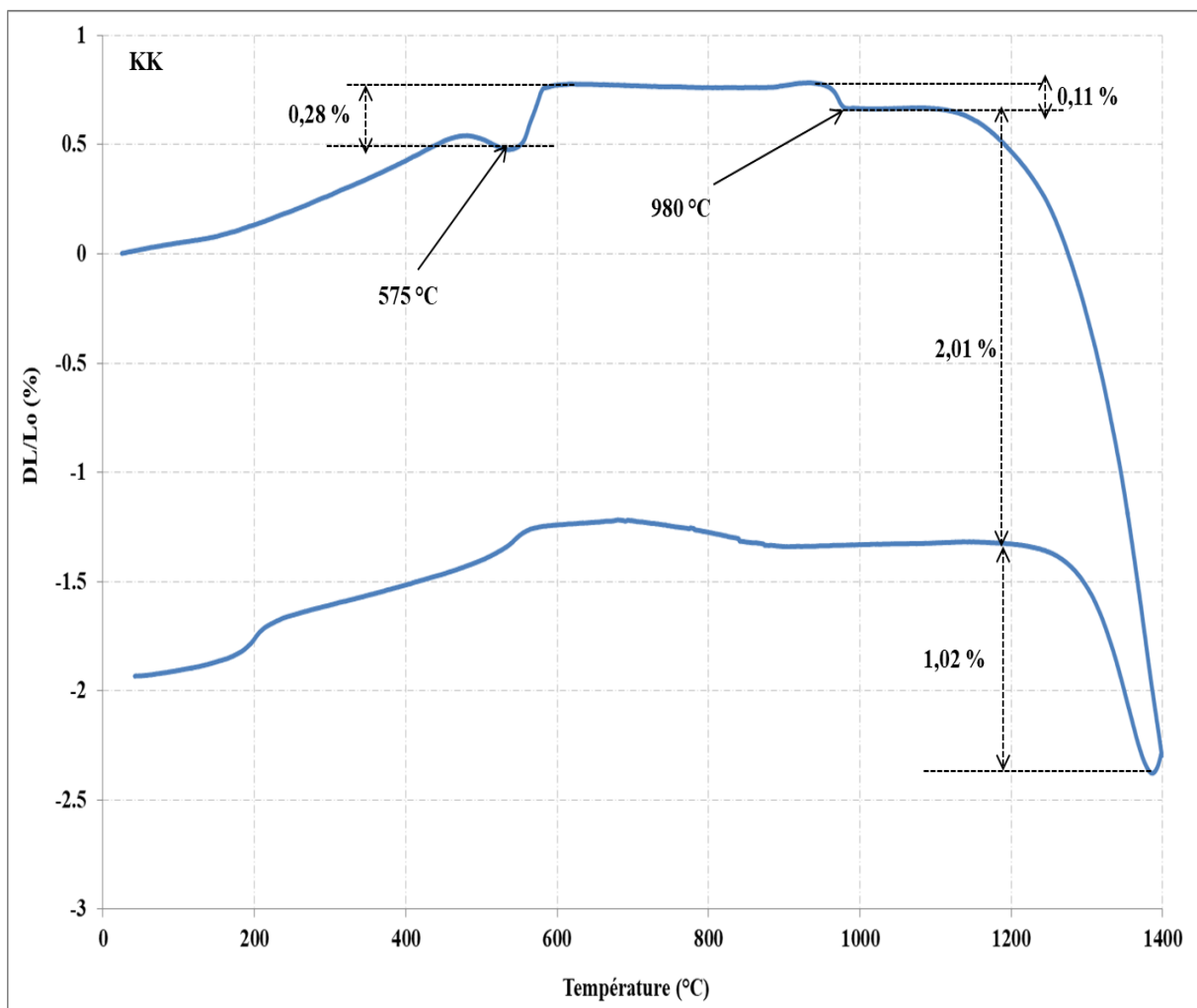
Argiles	Composition minéralogique (%)							
	Kaolinite	Illite	Montmorillonite	quartz	goethite	Anatase	Total	Ind
KK	32	6	/	59	1	/	98	2
MY3	63	8	/	26	1	1	99	1
KG	65	/	9	21	3	1	99	1

Il ressort du Tableau X que l'échantillon KK présente une teneur en argile minéralogique (kaolinite + illite) plus faible (38 %) et en minéraux associés (quartz+ goethite) plus élevée (60 %) et est en accord avec la plasticité et les analyses chimiques (Tableaux VIII & IX, p.76 & IX, p.77). Par ailleurs, l'échantillon KG a un taux d'argile minéralogique

(kaolinite + montmorillonite) plus élevé (74 %) que MY3 (kaolinite + illite) (71 %) et est en accord avec les résultats de la granulométrie (Tableaux VII, p.73) et l'analyse thermique dilatométrique (Figure 32, p84.85). Le taux de la goethite en quantité relativement élevée dans les argiles KG est en accord avec la teneur de Fe_2O_3 (3,14 %) contenue dans cet échantillon et pourrait diminuer sa réfractarité (*Rigaud, 1978*). La présence de la montmorillonite (9 %) dans l'échantillon KG est en accord avec sa grande plasticité (39 %) et pourrait améliorer sa compacité au cours du frittage des produits (*Kornmann, 2009*).

III.1.1.6. Analyse thermique dilatométrique

La Figure 33 présente le comportement thermique des matériaux argileux étudiés.



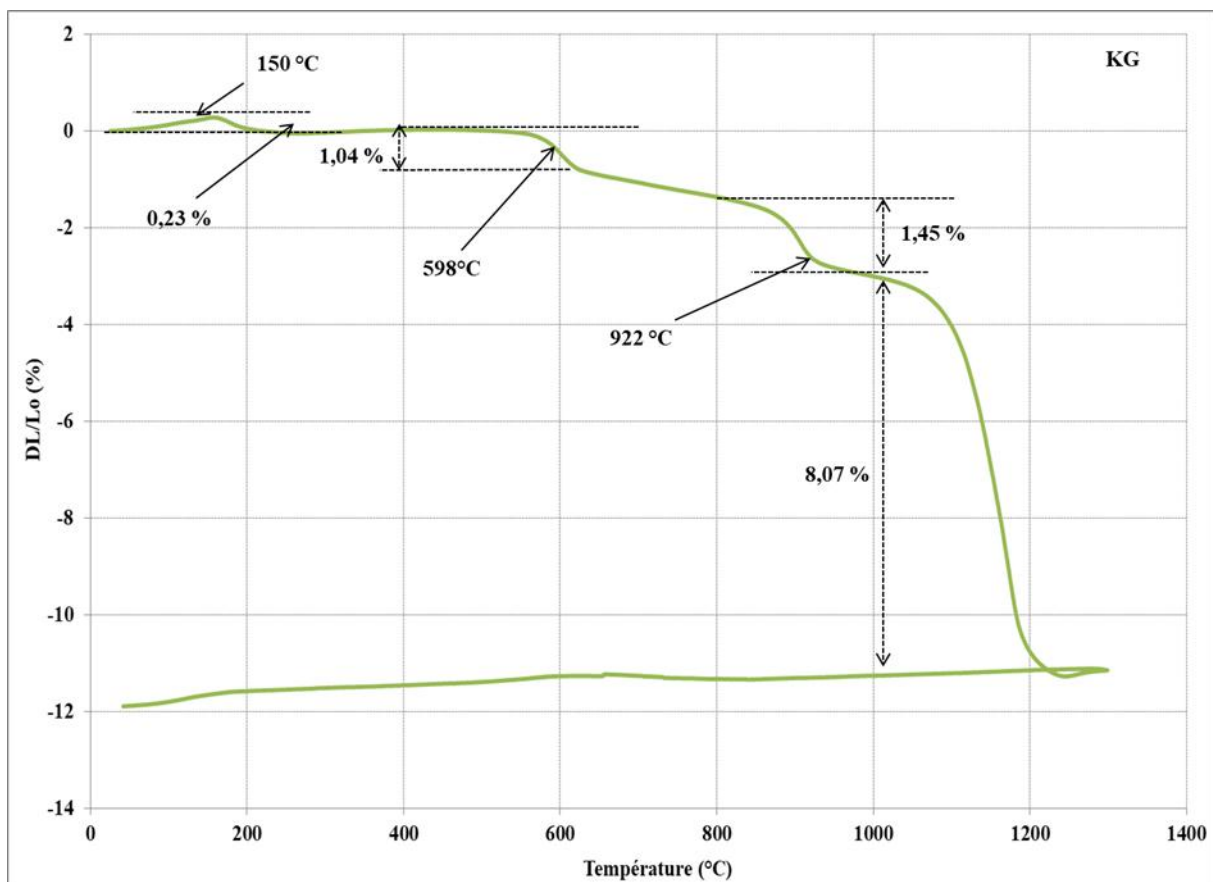
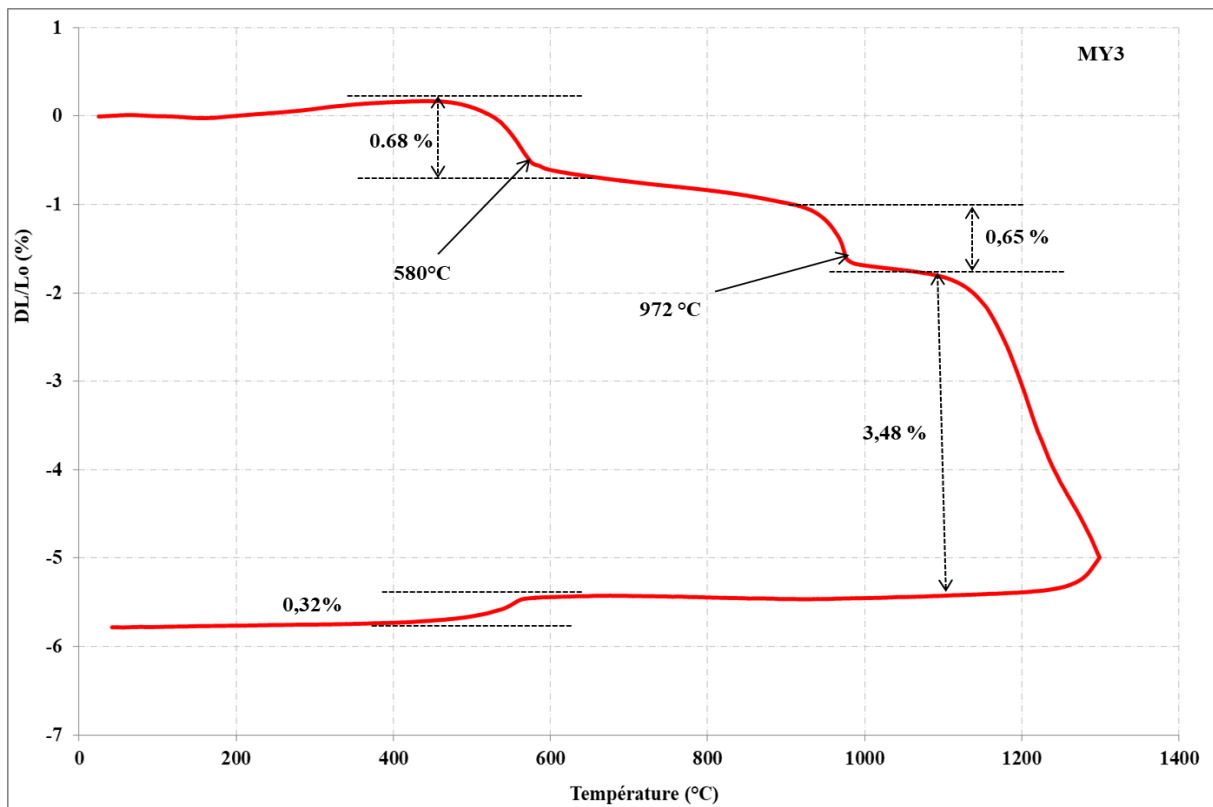


Figure 33: Courbe d'analyse thermique dilatométrique des argiles étudiées.

Les Courbes d'analyses thermiques dilatométriques des trois matériaux argileux présentent une faible dilatation jusqu'à 500°C, due à l'activation du système pendant le

chauffage (Jourdain, 1966). L'échantillon KK présente une forte expansion de l'ordre de 0,28% autour de 575 °C, ce qui peut s'expliquer par la transition de phase de quartz $\alpha \rightarrow \beta$ et la quantité élevée de quartz contenu dans cet échantillon. Pour MY3 et KG, un retrait est observé entre 575 - 600 °C induit par la déshydroxylation de la kaolinite qui conduit à la formation de métakaolinite (Djangang et al. 2010; Lamine et al., 2012). Ce retrait est de 0,68% pour MY3 contre 1,04 % pour KG. Il n'est pas visible dans la courbe d'argile KK ; elle a probablement été entravée par l'expansion du quartz α qui l'emporte sur le retrait de la kaolinite (Djangang et al. 2010 ; Bakr, 2011 ; Lamine et al., 2012 ; Chaouki, 2014). La contraction suivante observée entre 900-975°C correspond à la dégradation de la métakaolinite moins organisée et à la réorganisation du système (Ribeiro et al., 2005 ; Pialy et al., 2009). Ce retrait est faible pour KK (0,11 %) et plus important pour l'échantillon KG (1,45 %). L'intensité est liée à la teneur en minéraux argileux des échantillons (Tableau VII, p.73). A une température plus élevée, le retrait se poursuit. La pente des courbes reste faible jusqu'à une plage de température où elle diminue brusquement. Le retrait observé entre 1000 et 1200°C dans les courbes dilatométriques des échantillons KG et MY3 est dû à l'apparition d'une grande quantité de la phase vitrifiée. Ce retrait est également plus important pour l'échantillon KG (8,07 %) que pour l'argile MY3 (3,48 %). En effet, le retrait de cuisson est contrôlé en grande partie par les fines particules (Tableau VII, p.73) les plus « actives » et donc la teneur en argile totale, mais aussi par les « impuretés » telles que les oxydes de fer et de titane (Tableau IX, p.77) favorisant l'apparition de la phase vitrifiée (Guillermo & Willian, 1995). La température de fusion et la quantité de phase liquide peuvent être liées à la nature et à la quantité d'impuretés qui induisent une diminution de la température de fusion et une grande quantité de phase liquide. Pour ces trois échantillons, l'évolution de la température de densification en fonction de la composition peut être liée à la teneur en minéraux argileux et à la teneur en impuretés. La densification est apparue à température relativement basse pour KG avec une teneur en argile plus élevée et une teneur en impuretés plus élevée et à une température élevée pour KK avec une faible teneur en argile et en impuretés (Tableau VII & IX, p.73 & 77).

III.1.1.7. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Figure 34 montre les images par microscopie électronique à balayage des argiles étudiées.

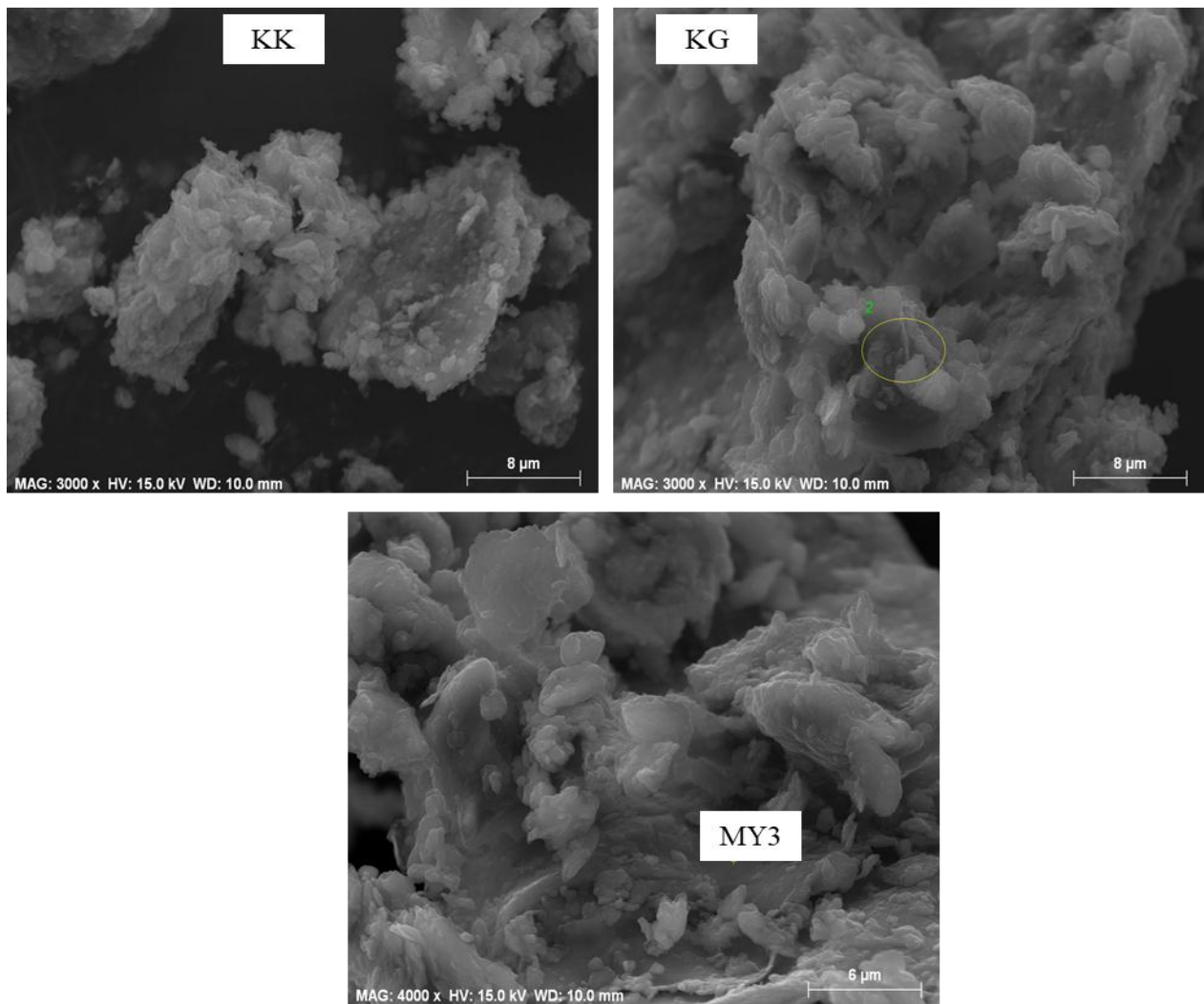


Figure 34: Micrographie électronique à balayage des argiles étudiées.

Les micrographes des échantillons KK, KG et MY3 montrent des particules difficiles à caractériser sur le plan géométrique reflétant probablement une cristallinité médiocre (Carty, 1999). Ces observations sont en accord avec les résultats de la spectroscopie infrarouge (Figure 29 à 31, pp.80-82). Ces échantillons présentent la même morphologie, à la seule différence que les particules sont plus visibles et leurs empilements plus denses dans les matériaux MY3 et KG. Cette différence serait due au fait que MY3 et KG sont plus riches en argiles minéralogiques que KK (Tableau X, p.86).

III.1.2. Caractéristiques des agents porogènes

III.1.2.1. Granulométrie laser

La Figure 35 présente les courbes de l'analyse granulométrique laser sur la taille des grains de poudres des balles de riz (Br) et des résidus de café (Rc) broyées.

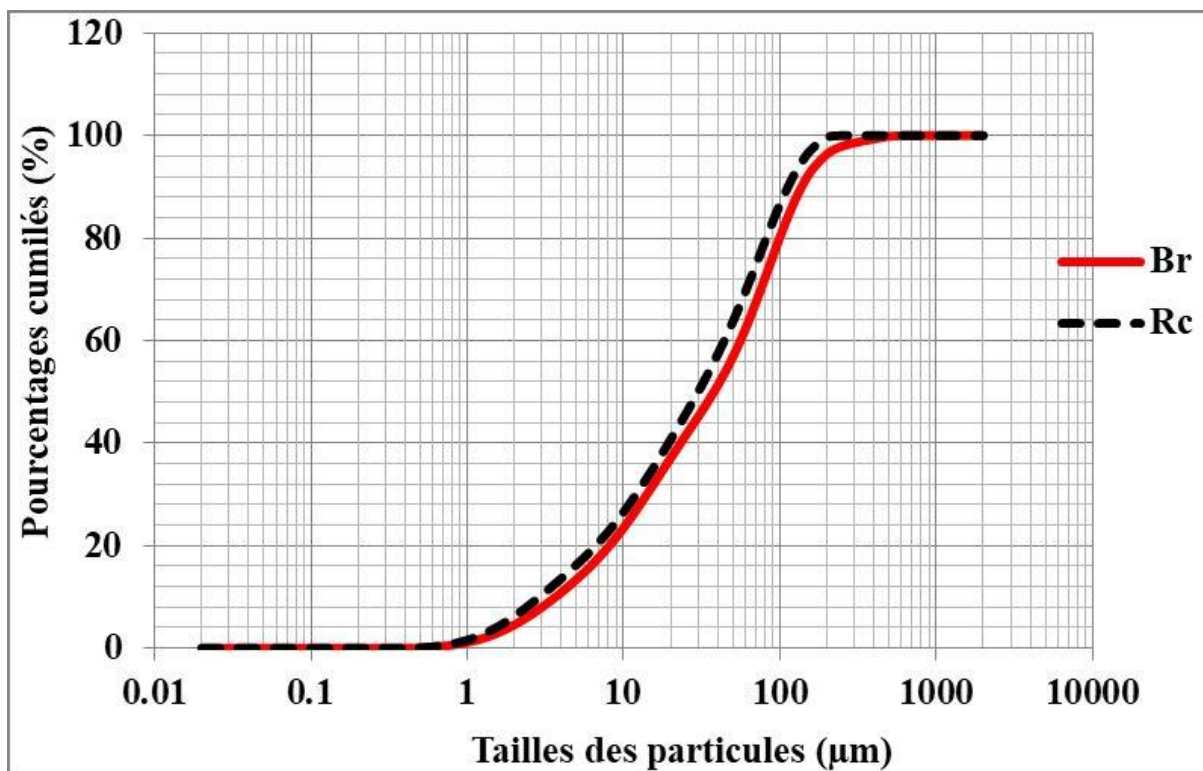


Figure 35: Courbe granulométrique laser des poudres Br et Rc broyées et tamiser à 100 µm.

Il ressort de ces résultats que les courbes de granulométrie laser des échantillons Br et Rc sont croissantes jusqu'à 100 µm, mais celle des résidus de café (Rc) se démarque légèrement au-dessus de celle des balles de riz (Br) ; ce qui indique que la proportion des particules inférieures à 100 µm est plus élevée dans les poudres de Rc comparée à Br. On note également la présence des particules supérieures à 100 µm de l'ordre de 20 % pour Br et de 13 % pour Rc.

III.1.2.2. Composition chimique par fluorescence X

Le Tableau XI présente les résultats de l'analyse chimique par fluorescence X des poudres non et calcinées à 1050°C de balles de riz et des résidus de café.

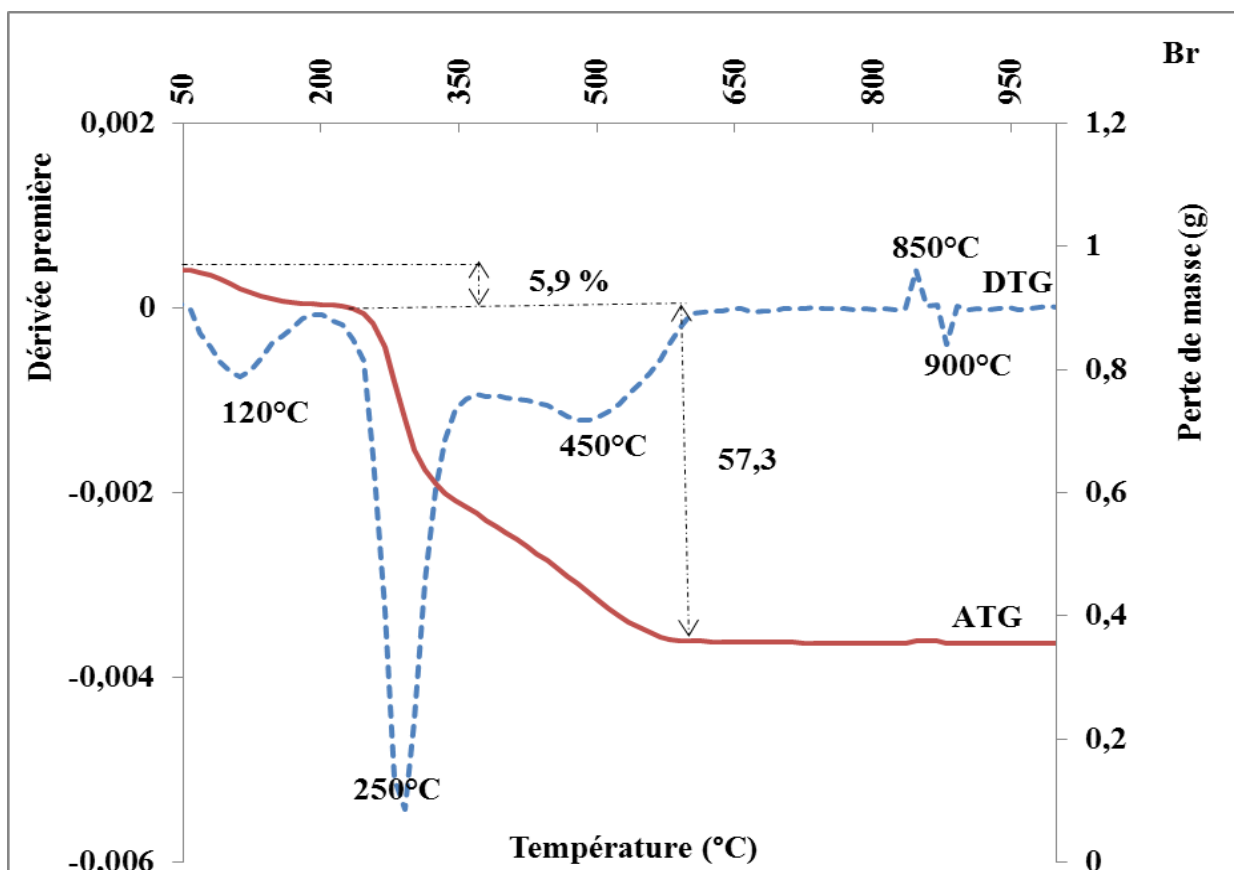
Tableau XI: Analyse chimique par fluorescence X des matériaux Br et Rc non et calcinés à 1050°C.

Oxydes majeurs (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Perte au feu	Total
Br	29,6	0,1	0,1	0,2	0,2	0,7	0,8	< Id	0,4	68,6	100,5
Rc	0,5	0,3	0,2	0,2	0,5	4,3	0,02	0,2	0,4	90,6	97,2
Br-1050°C	93,8	0,4	0,2	0,6	0,8	2,8	0,02	< Id	0,8	/	99,4
Rc-1050°C	7,9	4,7	1,7	3,5	7,1	64,4	0,3	3,3	6,4	/	99,3

Les résultats de ces analyses chimiques montrent que, les cendres de la balle de riz utilisées renferment une teneur en silice de 93,8 %. Ce qui corrobore les travaux de *Jean-Claude, 1997; Hassan et al, 2015; Hassan & Maharaz, 2015 et Serra et al, 2016* qui ont trouvé que la cendre de balle de riz contient une teneur en silice compris entre 90 et 95 %. On note également une teneur en alumine faible (0,4 %) et en oxydes grésants faible (5,4 %). Par ailleurs, les cendres des résidus de café sont constituées principalement d'éléments fondants ($K_2O + CaO$) de l'ordre de 71,5 % avec une teneur en oxydes colorants faible (1,9 %). Les pertes au feu élevées de l'ordre de 68,6 % pour Br contre 90,6 % pour Rc justifient leurs emplois en tant qu'agent porogènes.

III.1.2.3. Thermogrammes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle thermogravimétrique (DTG)

La Figure 36 présente les courbes thermogravimétriques des agents porogènes utilisés.



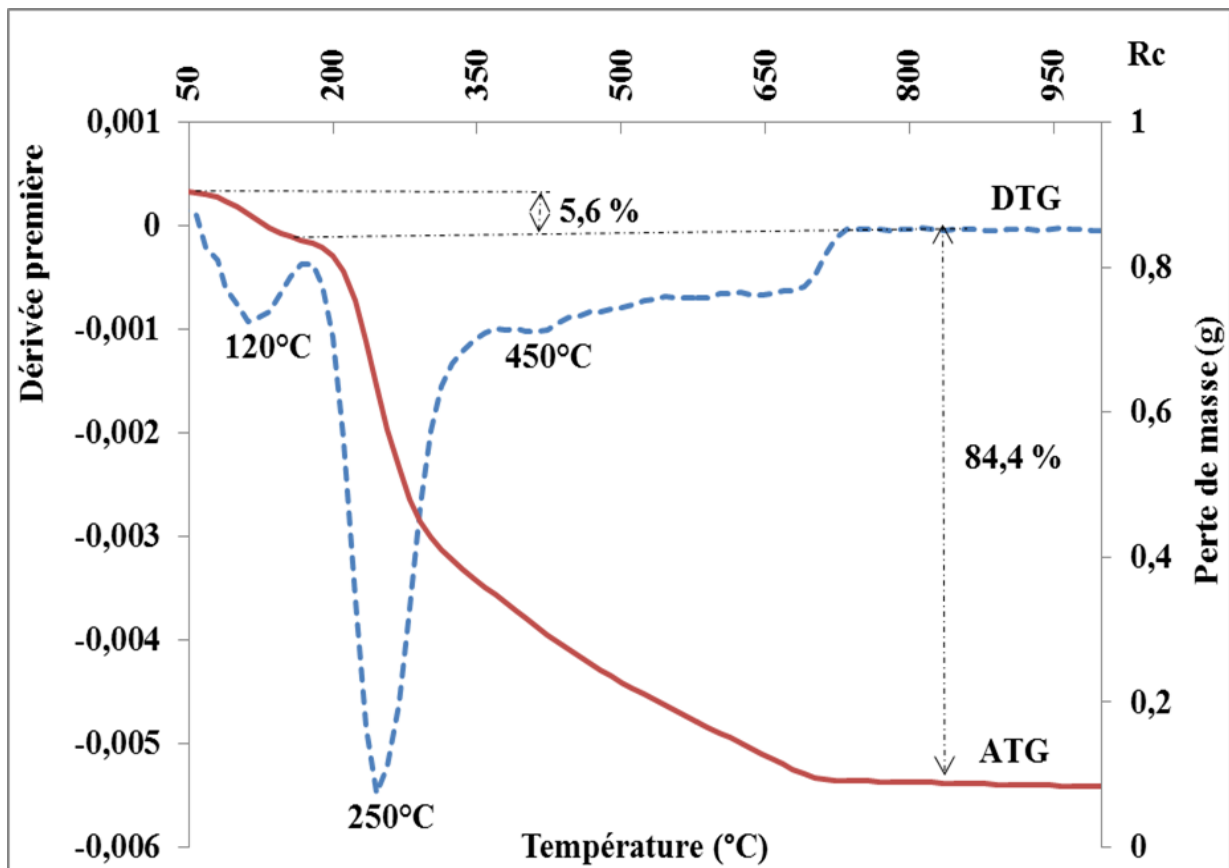


Figure 36: Courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG/DTG) de Br et Rc.

Cette analyse montre deux pics endothermiques qui sont accompagnés par deux pertes de masse, le premier à 120 °C correspond à l'élimination de l'eau interstitielle suivi d'une perte de masse de 5,9 % pour la balle de riz (Br) et de 5,6 % pour les résidus de café (Rc). Le second pic endothermique à 250°C correspond au départ de la matière organique notamment la décomposition des hémicelluloses et de la cellulose, elle est accompagnée d'une perte de masse importante de 57,7 % pour Br et de 84,4 % pour Rc. Les pertes de masse élevées indiquent la nature organique de ces échantillons. L'épaule observé vers 450 °C représente la dégradation de la lignine résiduelle (*Chamayou H & Legros, 1989*). On note également à 850 et à 900 °C la présence respective d'un pic exothermique et endothermique donc nous n'avons pas pu identifier les phénomènes thermiques produites à ces deux températures.

III.2. CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS DE CUISSON

III.2.1. Couleur, aspect physique et microscopique des produits de cuisson

Les éprouvettes cylindriques réalisées sont cuites à 1300, 1400 et 1500°C. Les Figures 37 et 38 ci-après montrent la couleur, l'aspect physique et microscopique des produits de cuisson à différentes températures.



Figure 37: Couleur et aspect physique des produits de cuisson.

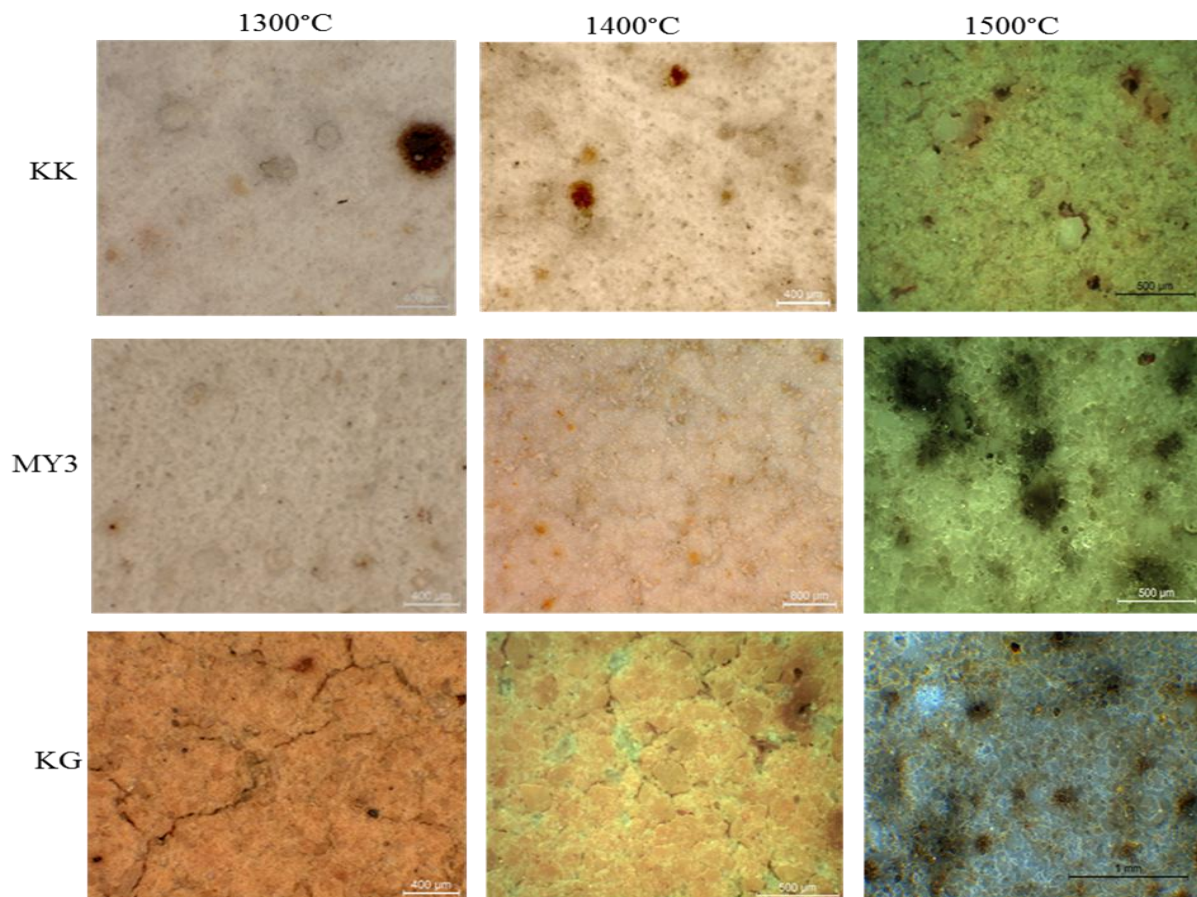


Figure 38: Image par microscopie optique de la surface polie des produits de cuisson.

Les Figures 37 & 38 ci-dessus montrent que la couleur des argiles varie avec la température. En effet, cette variation de couleur est liée à la présence de quelques éléments principaux dans la composition de la matière première, en particulier la matière organique et des oxydes grésants (Fe_2O_3 et TiO_2). À 1300 °C, l'aspect des matériaux est fortement rugueux en raison du faible niveau de frittage et de la forte porosité résiduelle. Les matériaux argileux KK et MY3 cuisent blancs, ce qui montre que ces argiles peuvent être aussi utilisées dans la production des produits céramiques blancs (*Kornmann, 2009*). À température plus élevée (1400 °C), les surfaces polies sont plus lisses en raison de la densification et de la disparition des pores. Pendant la cuisson, principalement le fer diffuse et contribue à la coloration des matériaux finaux. Selon la teneur en fer, les matériaux sont plus ou moins fortement colorés. MY3, avec une faible teneur en oxyde de fer (0,46 %) cuit blanc (Figure 37, p.94). KK, qui contient également une faible teneur en oxyde de fer (0,86 %), mais plus élevée que pour MY3 est également blanc mais avec une plus grande quantité de taches sombres. Les matériaux KG présentent une couleur « brunâtre » en raison d'une teneur en oxyde de fer plus élevée (3,14 %). Quelques petites « taches » brunes indiquent l'emplacement des particules initiales de la

goethite. La présence de composés avec différents comportements d'expansion thermique peut entraîner des défauts après refroidissement à température ambiante.

III.2.2. Perte de masse à la cuisson

La diminution de la masse de chaque éprouvette entre le séchage à 110 °C et les différentes températures de cuisson est enregistrée dans le Tableau XII suivant:

Tableau XII: Perte de masse à la cuisson.

Matériaux argileux	Perte de masse (%) à 1300 °C	Perte de masse (%) à 1400 °C	Perte de masse (%) à 1500 °C
KK	5,36	5,45	5,52
MY3	8,98	8,59	8,38
KG	13,19	13,26	13,31

Le Tableau XII ci-dessus montre que la perte de masse augmente avec l'indice de plasticité du matériau étudié (Tableau VIII, p.76). Des plus, cette perte de masse est à peu près constante quelle que soit la température de cuisson pour chaque argile étudiée. Elle est due au départ de l'eau d'hydratation, de l'eau de constitution et à la combustion de la matière organique au cours du traitement thermique. La perte de masse à la cuisson de l'échantillon KK est comparable à la perte au feu obtenue par l'analyse chimique (5,40 %) (Tableau IX, p.77) et l'analyse thermogravimétrique (6,24 %) (Figure 32, p.84.85). Ceci car l'échantillon KK est riche en quartz (Tableau X, p.86) qui est un dégraissant et donc contribue à l'inertie du matériau même à haute température. Par contre, une différence significative est observée entre la perte de masse à la cuisson (13-13,26 % pour KG et 8,38-8,98 % pour MY3) et la perte au feu des échantillons KG (10,67 %) et MY3 (10,21 %) qui sont pauvres en quartz (Tableau X, p.86). Les valeurs de perte de masse sont comprises entre 5 et 13 %, ce qui indique que ces matériaux peuvent être exploitables à l'échelle industrielle. La perte de masse élevée dans l'échantillon KG (13 %) comparativement à celles de KK et MY3 est due à la présence de la montmorillonite donc la destruction de l'édifice cristallin provoque l'élimination d'une grande quantité d'eau (Kornmann, 2009).

III.2.3. Caractéristiques physiques et mécanique des produits de cuisson

Le Tableau XIII résume les caractéristiques physiques et mécanique des argiles cuites à différentes températures et différents temps de cuisson et la Figure 39 regroupe leurs

représentations graphiques après 4 h de cuisson à chaque température. Celles relatives à 2 h et 6 h sont similaires et sont regroupées à l'annexe 3, p.181.182.

Tableau XIII: Caractéristiques physiques et mécanique des argiles cuites à différentes températures et temps de cuisson.

Argiles	Paliers (h)	T (°C)	Rc (%)	ρ_a (g/cm ³)	Π (%)	Wa (%)	σ_c (MPa)
KK	2	1300	-0,20	1,55	40,51	26,04	20,25
		1400	- 2,80	1,41	42,64	30,08	18,64
		1500	-0,39	1,56	36,39	23,24	20,39
	4	1300	-0,92	1,51	41,19	27,30	21,62
		1400	-3,28	1,41	42,754	30,21	19,32
		1500	0,45	1,56	36,44	23,37	25,21
	6	1300	-1,72	1,47	41,90	28,46	20,38
		1400	-3,23	1,42	42,19	29,49	18,97
		1500	0,49	1,56	35,65	22,05	36,10
MY3	2	1300	6,31	1,88	30,13	15,98	28,82
		1400	8,80	2,07	24,55	12,20	43,28
		1500	14,92	2,36	6,89	2,92	139,23
	4	1300	6,69	1,87	30,48	16,26	32,05
		1400	8,87	2,02	16,07	11,92	48,86
		1500	15,59	2,38	2,38	0,81	151,83
	6	1300	6,60	1,88	29,94	15,85	31,40
		1400	8,87	2,35	24,11	11,48	59,20
		1500	15,497	2,36	0,96	0,40	145,73
KG	2	1300	11,09	2,06	22,84	11,05	51,34
		1400	12,90	2,13	19,58	9,18	71,56
		1500	16,45	2,41	1,38	0,57	119,67
	4	1300	11,74	2,07	22,42	10,81	48,15
		1400	12,59	2,16	18,39	8,50	90,27
		1500	17,52	2,39	1,24	0,56	141,07
	6	1300	11,96	2,06	22,59	10,92	49,04
		1400	12,86	2,14	19,15	8,94	77,79
		1500	16,46	2,41	1,35	0,57	139,55

T est la température de cuisson en °C, Rc le retrait de cuisson exprimé en %, ρ la masse volumique apparente en g/cm³, Π est la porosité ouverte en %, Wa est le taux d'absorption d'eau en % et σ_c la résistance à la compression en MPa.

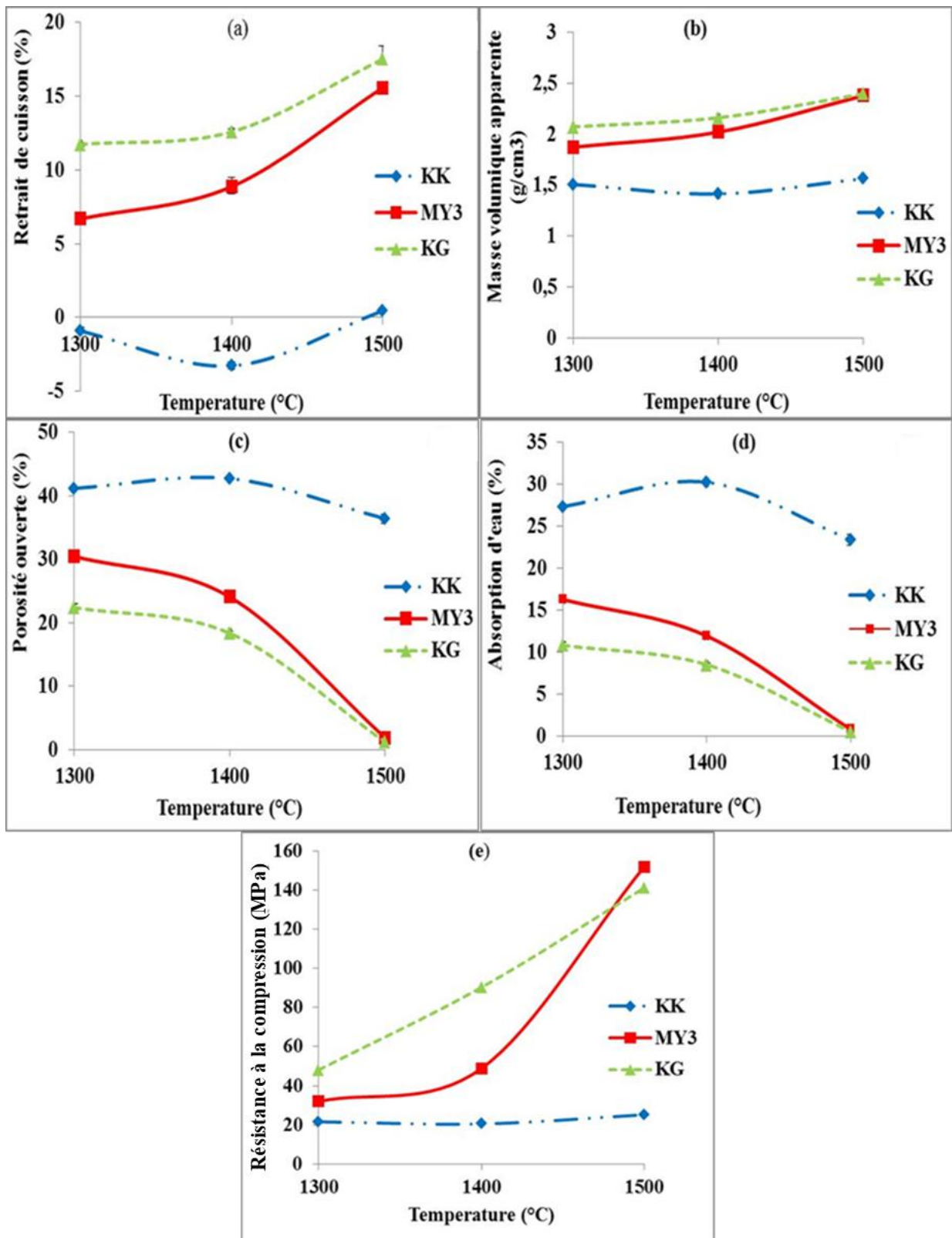


Figure 39: Caractéristiques physiques et mécanique des produits après 4 h de cuisson à chaque température.

Le traitement thermique des échantillons KG et MY3 indique que, de 1300 à 1500 °C, le retrait de cuisson et la masse volumique apparente augmentent (Figure 39 a et b), tandis

que l'absorption d'eau et la porosité ouverte diminuent (Figure 39 c et d). Comme expliqué précédemment, ce comportement de frittage peut être dû à la présence d'une forte proportion d'argile granulométrique (Tableaux VII, p.73). La densification de KG est supérieure à celle de MY3 à 1300 °C mais l'écart diminue avec l'augmentation de température. La densification de ces matériaux résulte de l'effet des phases liquides induites, mais aussi de l'effet de la cristallisation de la mullite et de la transformation de la phase silice (quartz en cristobalite). A 1500 °C, les deux matériaux sont entièrement densifiés, la masse volumique apparente est élevée et la porosité ouverte est proche de zéro. L'évolution de la résistance à la compression est similaire à l'évolution de la masse volumique apparente, les valeurs augmentent en fonction de la température et sont très similaires à 1500 °C pour les deux argiles. Dans la plage de températures étudiées (1300-1500 °C), le matériau KK présente une faible expansion (retrait négatif) entre 1300 et 1400 °C. A 1500 °C, le retrait est proche de zéro. La masse volumique apparente est plus ou moins constante sur l'intervalle de température explorée ; Les valeurs de porosité ouverte sont similaires à 1300 et 1400 °C. Une légère diminution est observée à 1500 °C. Ce comportement peut s'expliquer par la faible teneur en argile et en impuretés (Tableaux VII, p.73 & IX, p.77) qui favorise très peu la phase liquide aux températures de cuisson. Ce comportement peut également être expliqué par la transformation de quartz en cristobalite avec une forte expansion (17,4 %) qui inhibe et / ou compense la densification (*Routschka, 2004*).

III.2.4. Diffractométrie des rayons X

La Figure 40 montre les diffractogrammes des rayons X des produits de cuisson et la Figure 41 présente l'analyse semi-quantitative.

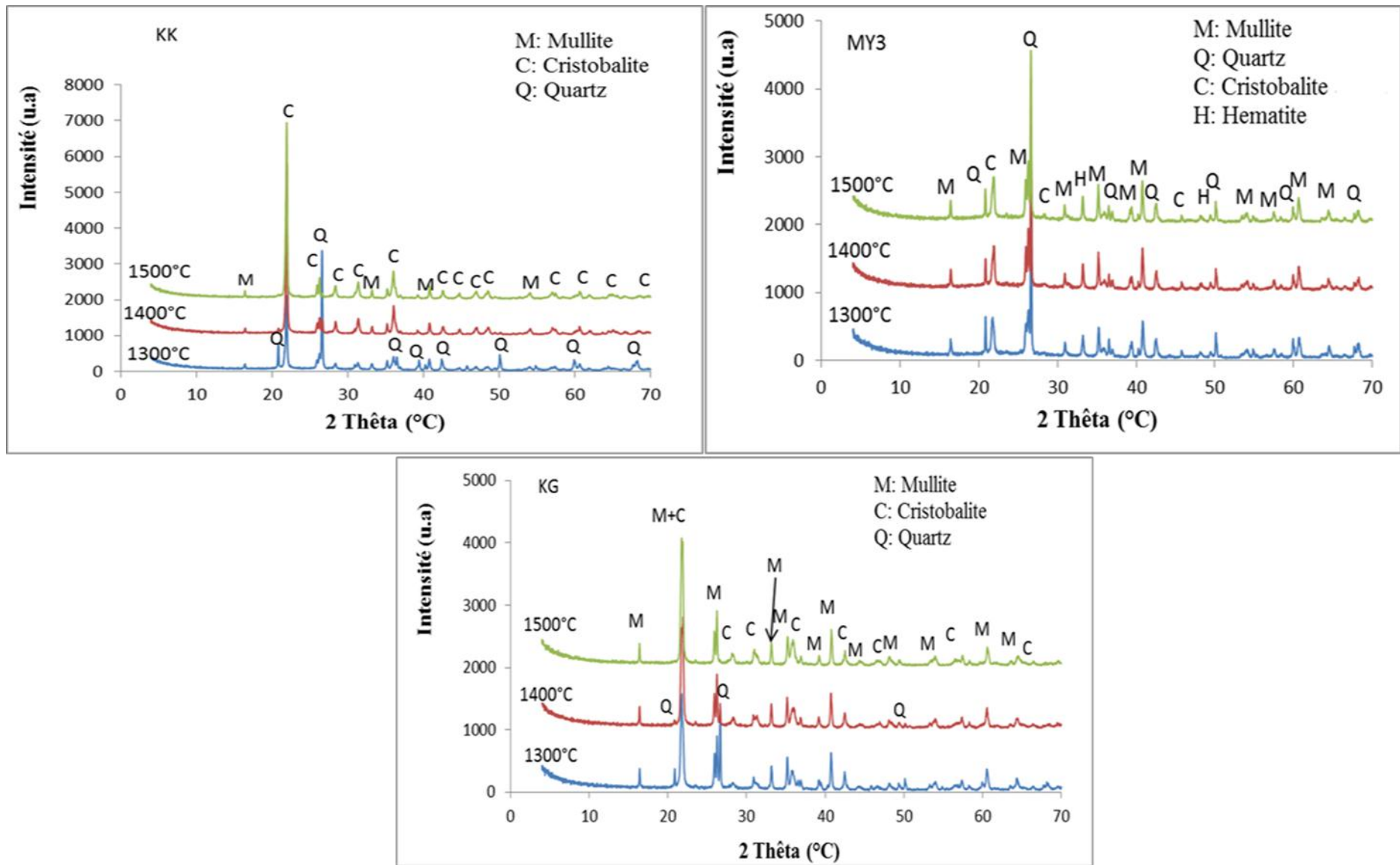


Figure 40: Diffractogramme des rayons X des produits de cuisson (1300-1500°C).

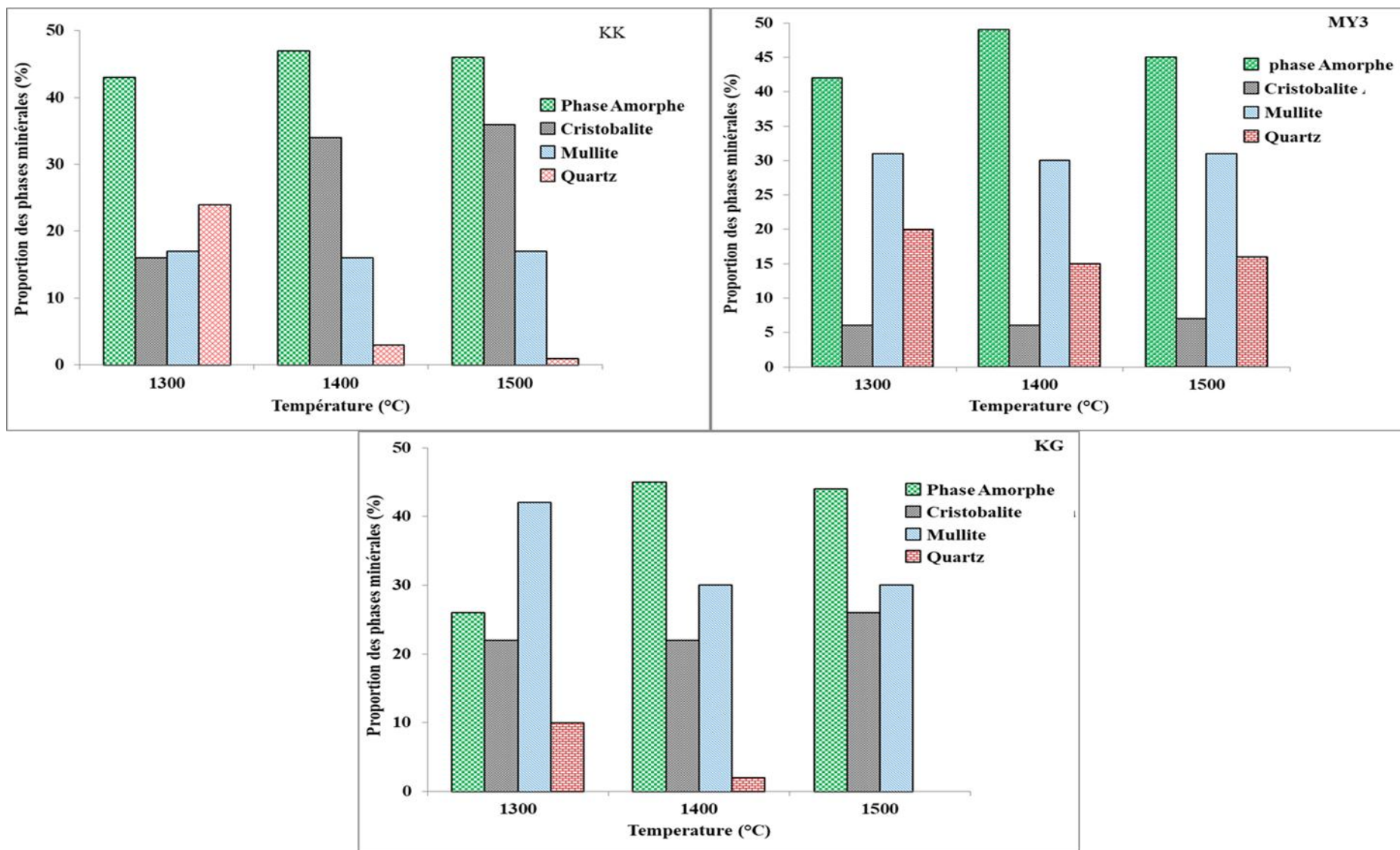


Figure 41: Analyse semi-quantitative des produits de cuisson 1300-1500 °C.

Les diffractogrammes des rayons X des produits de cuisson montrent que ces matériaux contiennent du quartz et quelques traces d'hématite (MY3) comme phases originales, mais ils contiennent aussi de nouvelles phases : mullite et cristobalite. La mullite est le résultat de la réaction (*Lapoujade & Le Mat, 1986 ; Sahnoune et al., 2008*) : $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$. Ce qui apparaît rapidement dans les particules d'argile en raison de la proximité des deux réactifs dans les argiles. Par ailleurs, la cristobalite provient de la transformation de quartz à une température supérieure à 1100 °C (*Gualtieri & Bertolani, 1992*). La présence de phase vitreuse traduit la présence de la phase amorphe à température ambiante. Les impuretés (Fe_2O_3 , TiO_2 ...) à haute température agissent comme des flux grésants et favorisent la fusion de phases silicatées. Compte tenu de la forte teneur en silice, le liquide ne cristallise pas pendant le refroidissement. Par contre, il occasionne l'apparition de la phase vitreuse. Cette phase vitreuse comprend la silice, l'alumine et principalement des impuretés (*Chen et al., 2000*). La quantité de mullite est proportionnelle à la teneur en alumine (Figure 40, p.100 et Tableau IX, p.77), ce qui explique la plus faible teneur de mullite dans KK à toutes les températures et des teneurs similaires dans MY3 et KG à 1400 et 1500 °C. Dans l'échantillon KG, la quantité de mullite est plus élevée à 1300 °C, suivi d'une diminution à 1400 et 1500 °C. Comme il a été discuté précédemment, la quantité de phase amorphe et les températures d'apparition dépendent de la présence et des quantités « d'agent de fusion » telles que Fe_2O_3 et TiO_2 (Tableau IX, p.77). Les trois matériaux contiennent un niveau élevé de phase amorphe à partir de 1300 °C, ce qui est en bon accord avec l'analyse dilatométrique (Figure 33, p.87.88). La quantité de phase amorphe augmente entre 1300 et 1400°C pour toutes les argiles et est presque constante entre 1400 et 1500 °C pour KK et KG. Cela pourrait s'expliquer par une cristallisation rapide de la mullite à partir de l'argile MY3, suivie d'une dissolution en phase vitreuse en fonction de la température de cuisson.

III.2.5. Influence du temps de cuisson sur les propriétés physiques et mécaniques des produits de cuisson

L'évolution des propriétés physiques et mécaniques des produits de cuisson en fonction du temps de cuisson (palier) est similaire pour les températures 1300, 1400 °C et 1500 °C pour tous les trois matériaux argileux étudiés. La Figure 42 présente la variation des caractéristiques physiques et mécanique des argiles cuites à 1400 °C. Celles relatives à 1300 et 1500 °C sont regroupées à l'annexe 4, p.185-193.

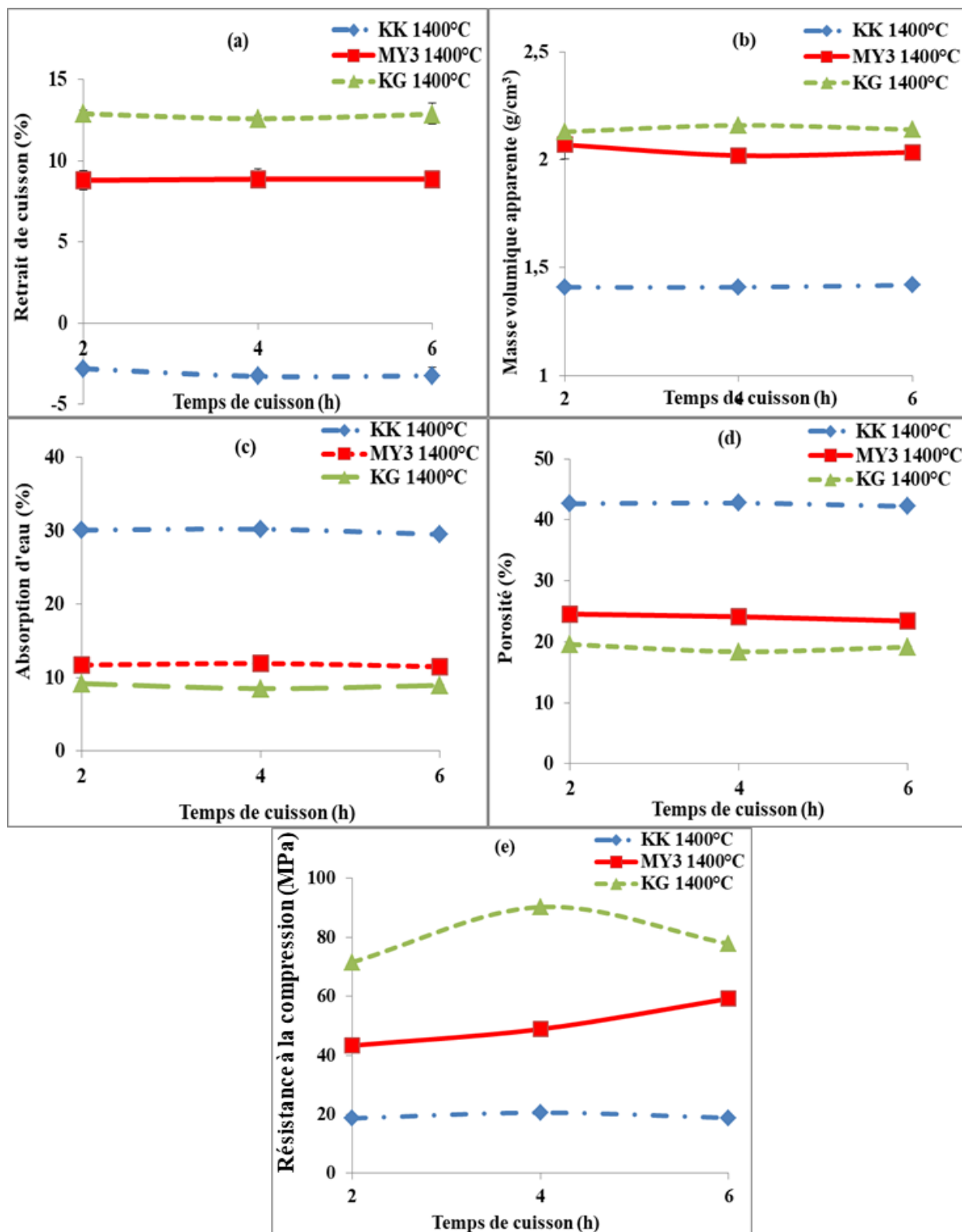


Figure 42: Caractéristiques physiques et mécanique des produits de cuisson en fonction du temps de cuisson à 1400 °C.

Les résultats montrent une légère diminution ou augmentation des propriétés physiques (retrait de cuisson, masse volumique apparente, absorption d'eau et porosité ouverte) entre 2 et 4 h de cuisson. Par ailleurs au-delà de 4 h de cuisson, ces caractéristiques

n'évoluent presque plus et deviennent pratiquement constantes pour KK. Néanmoins, la résistance à la compression de l'échantillon MY3 croît avec la durée du frittage, celle de l'échantillon KG passe de 71 à 90 MPa après 4 h de cuisson puis, chute à 78 MPa après 6 h de cuisson alors que le matériau KK maintient une faible valeur qui reste presque constant durant toute la durée des cuissons probablement dû à sa teneur élevée en élément dégraissant (Tableau IX, p.77) que les argiles KG et MY3.

La cuisson des pâtes céramiques produit une transformation "temps-température" des minéraux qui les constituent, pour donner généralement un mélange de nouveaux minéraux et de phases vitreuses. Ainsi, le facteur temps de cuisson étant très important dans les industries céramiques notamment dans la réduction de la consommation énergétique, il est préférable dans la suite de notre travail d'utiliser un palier de cuisson de 4 h par rapport à 6 h compte tenu du fait que, les propriétés physiques à ces deux temps sont similaires.

Conclusion

Cette partie du travail est une contribution à la caractérisation des matières premières utilisées ainsi que l'évaluation de leur potentialité à l'élaboration des briques réfractaires.

Les matériaux argileux étudiés ont une teneur en Al_2O_3 comprise entre 10 et 30 % et de SiO_2 inférieure à 85 %. Ces échantillons d'argiles peuvent être utilisés en tant que matières premières pour la fabrication des matériaux réfractaires à faible teneur en alumine (Groupe LF10) selon la norme ISO 10081-1.

Les résultats de l'analyse minéralogique indiquent que les trois matériaux contiennent la kaolinite, le quartz et la goéthite. L'échantillon KK est associé à l'illite; KG à la montmorillonite et à l'anatase et MY3 à l'illite et à l'anatase.

Les teneurs en argiles et en impuretés de ces trois matériaux argileux sont différentes.

Les propriétés physiques et mécaniques de ces échantillons peuvent être liées à la quantité d'argiles et d'impuretés. Les teneurs élevées d'argiles et d'impuretés favorisent l'agglomération à basse température tandis que les faibles teneurs favorisent la densification à températures élevées.

Après frittage à la température allant de 1300 à 1500 °C pendant 4 heures, les matériaux argileux MY3 et KG présentent les propriétés intéressantes pour la fabrication des réfractaires, principalement à 1400 °C. L'échantillon KK plus riche en silice et plus pauvre en impuretés montre un niveau de densification faible jusqu'à 1500 °C.

III.3. CARACTÉRISTIQUES DES BRIQUES RÉFRACTAIRES ÉLABORÉES

Les essais de caractérisation ainsi que les propriétés de cuisson des argiles étudiées précédemment ont montré que ces échantillons ont subi des variations de volume dans la plage de température (1300-1500 °C) explorée, un retrait ou un allongement linéaire compris entre -3,5 et 18,0 %. Avec cet énorme rétrécissement ou dilatation, il est impossible de fritter des réfractaires sans que les éprouvettes ne subissent des déformations et de fissurations. Alors pour éviter ces défauts, nous avons ajouté à ces argiles une part de leur chamotte (*Routschka, 2004 ; Djangang et al., 2008 ; Boudchicha, 2010 ; Poirier, 2011*). La chamotte est connue comme étant une matière inerte constituant le squelette de la brique réfractaire, permettant d'apporter la stabilité thermique et dimensionnelle nécessaire aux argiles durant la cuisson des produits. Leur densité ainsi que le taux de porosité déterminent leurs performances.

III.3.1. Caractéristiques des chamottes

III.3.1.1. Propriétés physiques

Le Tableau XIV présente les caractéristiques physiques de différentes chamottes élaborées.

Tableau XIV: Caractéristiques physiques de différentes chamottes élaborées.

Températures (°C)	1450°C	1550°C	1450°C	1450°C
Types de la chamotte	CHM KK	CHM KK	CHM KG	CHM MY3
Masse volumique apparente ρ (g/cm ³)	1,44	2,23	2,35	2,30
Porosité ouverte Π (%)	41,78	8,25	10,51	11,85
Taux d'absorption d'eau W_a (%)	28,98	3,68	4,45	5,15

La porosité d'une chamotte dépend du mode de façonnage et de la quantité des agents de fusion. En outre, elle dépend de la température de cuisson et de la présence de fissures dues aux différences dans la dilatation ou dans le retrait. Les propriétés des produits réfractaires dépendent de celles de la chamotte qui est incorporée dans le mélange puisque, la chamotte représente à elle seule 70 à 85 % en poids d'un produit réfractaire dense (*Routschka, 2004 ; Rabehi, 2013*). Il ressort du Tableau XIV que, la diminution de la porosité ouverte et de l'absorption d'eau conduisent à la densification de la chamotte. À 1450 °C, la chamotte KK présente une porosité ouverte résiduelle élevée (41,78 %), trop élevée pour être utilisée dans les matériaux denses ciblés. Un deuxième traitement de cuisson a été réalisé à une

température plus élevée (1550 °C) et a conduit à un meilleur résultat (8,25% en volume) pour l'application de matériaux denses (Routschka, 2004). À 1450 ° C, les chamottes MY3 et KG présentent une faible porosité ouverte et une densité élevée jugées suffisantes pour l'application visée. Cette différence de comportement peut s'expliquer par les teneurs en argiles minéralogiques (kaolinite + illite ou + montmorillonite) plus importantes (74 %) pour KG, 71 % pour MY3 contre 38 % pour KK (Tableau X, p.86).

III.3.1.2. Composition minéralogique des chamottes utilisées

La Figure 43 et le Tableau XV présente respectivement les résultats de l'analyse qualitative et semi – quantitative par diffraction des rayons X des chamottes utilisées pour l'élaboration des produits réfractaires denses.

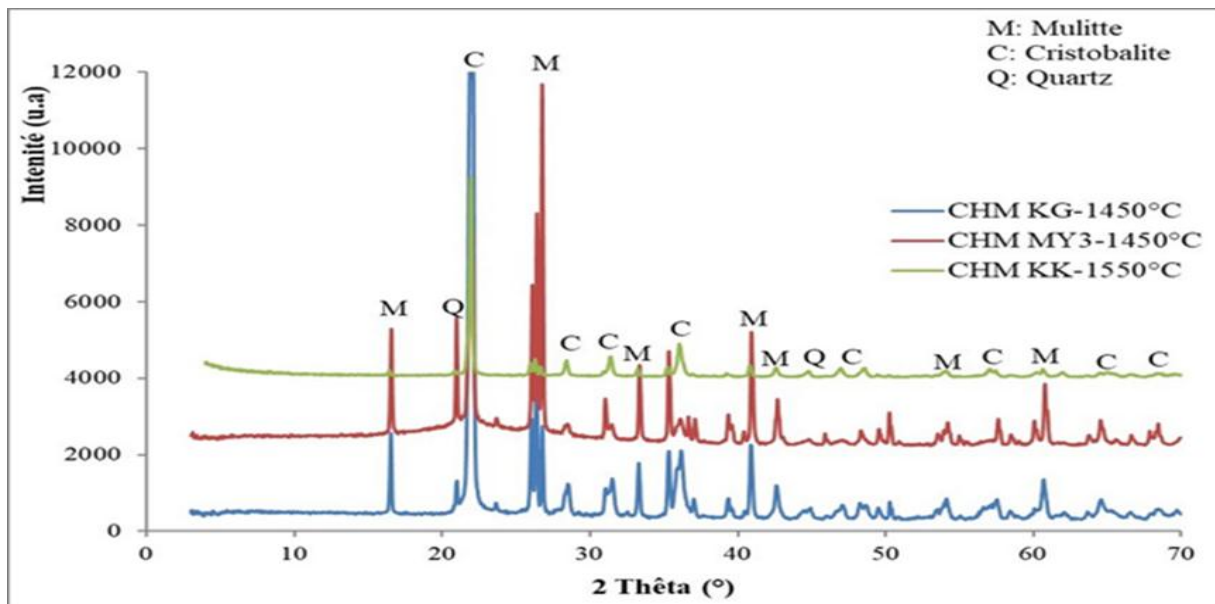


Figure 43: Diffractogramme des rayons X des chamottes élaborées.

Tableau XV: Analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X des chamottes.

Chamottes	CHM KK (1550°C)	CHM MY3 (1450°C)	CHM KG (1450°C)
Phases minérales	Proportions (%)		
Mullite (3Al₂O₃.2SiO₂)	16	36	31
Cristobalite (SiO₂)	37	13	35
Quartz (SiO₂)	2	14	5
Phase amorphe	45	37	29
Total	100	100	100

L'analyse qualitative (Figure 43, p.106) par diffraction des rayons X des chamottes révèle la présence de la mullite, de la cristobalite et du quartz comme phases minérales formées. L'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X indique en plus de ces phases, la présence d'une phase amorphe donc la quantité a été évaluée par le logiciel CRISTAL au Centre Belge de la Céramique. IL ressort que, la chamotte KK contient une teneur en phase amorphe plus élevée (45 %) et en quartz plus faible (2 %). Comme expliqué précédemment, la forte teneur en silice dans l'échantillon KK empêche la cristallisation du liquide pendant le refroidissement, il occasionne l'apparition de la phase vitreuse. Par contre les chamottes MY3 et KG enregistrent des teneurs en mullite élevées 36 % et 31 % respectivement. Cela est dû à la quantité de d'argiles minéralogiques élevée dans l'argile MY3 que dans KG (Tableau X, p.86) qui favorise la formation de la mullite pendant le frittage (*Routschka, 2004*).

III.3.1.2. Microscopie optique des chamottes

La Figure 44 présente l'image par microscopie optique de la surface polie de la chamotte utilisée.

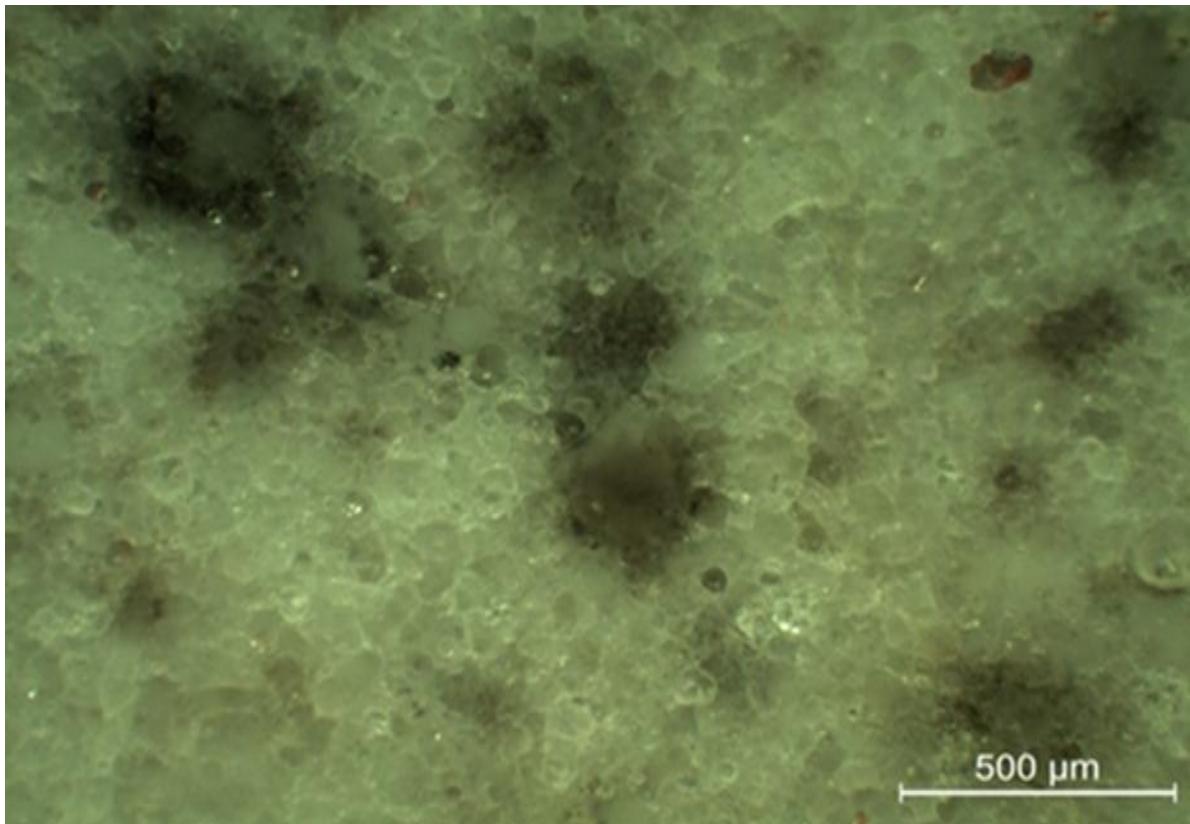


Figure 44: Image par microscopie optique de la surface polie de la chamotte KK à 1550°C.

L'image, par microscopie optique de la surface polie (Figure 44), d'un échantillon de chamotte (KK) montre qu'elle est constituée des grains de formes irrégulières, extrêmement compactes et rugueuses. Cette densification de la chamotte se confirme par des faibles taux de porosité ouverte et d'absorption d'eau (Tableau XIV, p.105). Cet état de surface offrira, de ce fait, au liant une meilleure possibilité d'adhésion lors de la réalisation des matériaux (Kolli, 2008).

III.3.2. Caractérisation des briques réfractaires denses élaborées

III.3.2.1. Couleur et aspect

Les produits réfractaires sont élaborés à partir des proportions variables en argiles KK, MY3 et KG (14, 20 et 30 %) mélangés d'une part avec la chamotte (CHM KK) calcinée à 1550 °C et d'autre part avec les chamottes (CHM MY3 et CHM KG) calcinées à 1450 °C et broyées en plusieurs granulométries allant de 100 à 5000 µm. La Figure 45 ci-dessous représente l'aspect physique de quelques matériaux réfractaires élaborés.

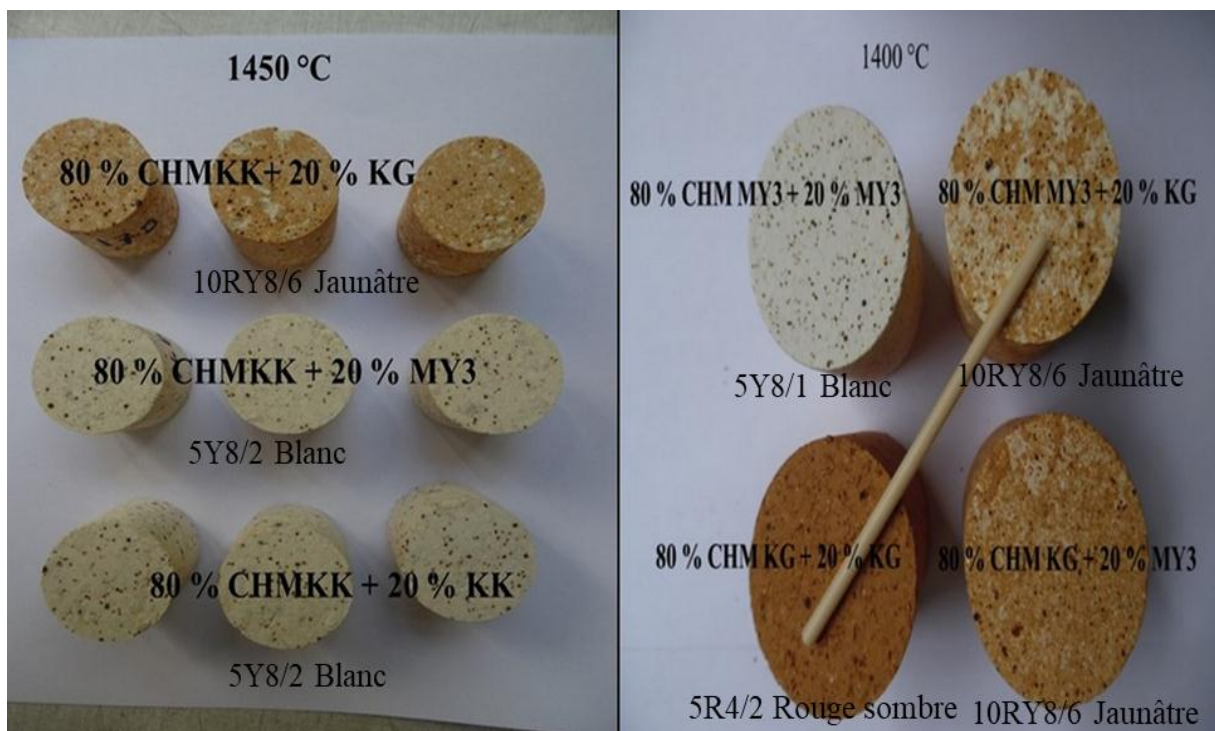


Figure 45: Aspect physique des produits réfractaires élaborés.

La Figure 45 montre que les produits réfractaires élaborés à partir des proportions variables en argiles KK et MY3 cuisent blancs et présentent des aspérités en surface avec des petites taches sombres dues à la faible teneur en oxyde de fer mentionnée précédemment dans les matières premières KK et MY3. Par contre ceux ayant pour phase liante ou chamotte

l'argile KG cuisent colorés à cause des forts teneurs en oxydes grésants, principalement le TiO_2 et Fe_2O_3 (Tableau IX, p.77). L'absence de fissure et des fentes sur les produits réfractaires élaborés sont dues à la présence de grains de chamotte de taille élevée, jusqu'à 5000 μm qui permet de réduire les forces capillaires responsables de ces phénomènes et d'augmenter la perméabilité du squelette rigide et la vitesse de séchage (*Seynou et al., 2013*).

III.3.2.2. Propriétés physiques et mécanique des réfractaires élaborés à partir de la chamotte KK

Le Tableau XVI présente les Propriétés physiques et mécanique des briques réfractaires élaborées à partir de la chamotte KK. Ici, « n » est le coefficient caractérisant la largeur de distribution dans la formule d'Andreasen et M1 à M9 les différents mélanges réalisés.

Tableau XVI: Caractéristiques des briques réfractaires élaborées à partir de la chamotte KK.

Liants	Formulations	n	T (°C)	Rc (%)	ρ_a (g/cm ³)	Π (%)	Wa (%)	σ_c (MPa)
KK	M ₁	0,5	1400	-1,19	1,82	24,73	13,51	9,97
			1450	-0,65	1,86	23,68	12,72	14,46
			1500	0,31	1,95	20,20	10,34	29,04
	M ₄	0,4	1400	-1,77	1,87	23,52	12,55	11,22
			1450	-0,87	1,92	21,62	11,22	20,95
			1500	0,00	1,99	18,91	9,47	23,07
	M ₇	0,3	1400	-2,67	1,82	25,18	13,72	10,46
			1450	-1,52	1,89	23,08	12,21	19,33
			1500	0,00	2,01	18,12	8,99	42,56
MY3	M ₂	0,5	1400	-0,10	1,90	22,49	11,81	13,52
			1450	-0,58	1,92	21,82	11,34	17,24
			1500	0,95	1,99	19,13	9,58	35,11
	M ₅	0,4	1400	-0,15	1,98	19,97	10,05	15,66
			1450	0,00	2,00	19,44	9,70	22,23
			1500	0,12	2,06	16,91	8,18	39,89
	M ₈	0,3	1400	-0,12	2,02	18,96	9,36	23,41
			1450	-0,78	2,03	18,65	9,16	25,80
			1500	0,61	2,10	15,48	7,34	46,99
KG	M ₃	0,5	1400	-0,47	1,89	22,56	11,87	12,86
			1450	-0,32	1,92	21,91	11,40	18,45
			1500	0,96	2,01	18,56	9,21	36,95
	M ₆	0,4	1400	-0,58	1,99	19,55	9,79	16,36
			1450	-0,44	1,99	19,81	9,93	19,71
			1500	0,20	2,06	17,18	8,33	30,95
	M ₉	0,3	1400	-0,61	2,00	19,73	9,85	17,71
			1450	-0,26	2,02	19,53	9,66	22,13
			1500	0,52	2,15	14,19	6,59	33,02

La Figure 46 présente les variations de retrait de cuisson et de la masse volumique apparentes des produits réfractaires élaborés à partir de la chamotte KK à diverses températures en fonction des proportions variables en argiles KK, MY3 et KG.

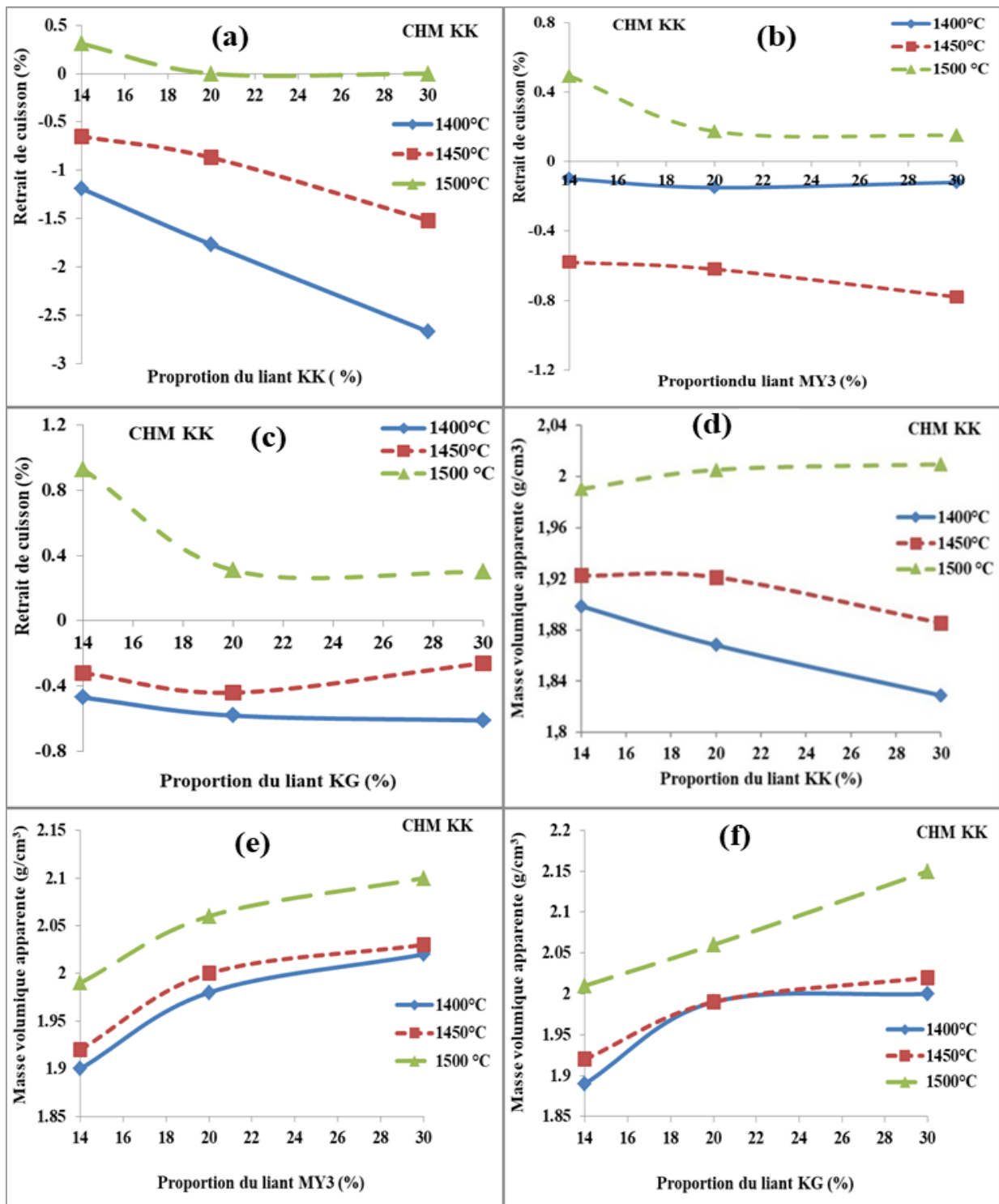


Figure 46: Variation de retrait de cuisson (a à c) et de la masse volumique apparente (d à f) des produits réfractaires élaborés à partir de la chamotte KK à diverses températures en fonction des proportions variables en argiles KK, MY3 et KG.

Les résultats indiquent que, pour une température donnée, l'augmentation de la fraction argileuse entraîne la densification des produits réfractaires élaborés, mais elle augmente aussi le retrait de cuisson du matériau. Par ailleurs, on note une amélioration de retrait de frittage par rapport à celui de l'argile brute KK caractérisée précédemment. Cette

diminution du retrait de cuisson s'explique par la présence de la chamotte dans les produits élaborés (*Routschka, 2004 ; Kornmann, 2009*).

A 1400 et 1450 °C le retrait est négatif pour chaque quantité de la phase liante ajoutée (Figure 46 a à c, p.111) avec une forte expansion pour les produits réfractaires ayant pour liant l'argile KK (Figure 46 a, p.111) plus riche en silice. Cette expansion devient plus faible lorsqu'on substitue le liant KK par MY3 et KG plus riche en oxydes grésants (Figure 46 b.c, p.111). Ce comportement peut s'expliquer par la faible teneur en argile et en impuretés que présente l'argile KK utilisée pour l'élaboration de la chamotte (Tableaux VII, p.73 & IX, p.77) et qui favorise très peu la phase liquide aux températures de cuisson. Il peut également être expliqué par la transformation de quartz en cristobalite avec une forte expansion (17,4 %) (*Routschka, 2004*) qui compense la densification. A 1500 °C, ce retrait décroît avec une forte pente lorsqu'on passe de 14 à 20 % de liant argileux puis, devient presque constant à partir de 30 %. Ce comporte thermique des produits peut être expliqué par l'effet de gonflement de l'argile KK utilisé pour fabriquer la chamotte et dont l'ajoute des argiles MY3 et KG ayant un comportement thermique différent tendent à atténuer cet effet, ce qui crée une discontinuité dans l'empilement de feuillets d'argiles au sein de la matrix.

Pour ce qui concerne la masse volumique apparente, l'élévation de la température provoque un resserrement des particules, c'est-à-dire une augmentation de la masse volumique apparente. A 1400 et 1450 °C, elle décroît continuellement avec la quantité de la phase liante KK et croit légèrement à 1500 °C (Figure 46 d, p.111). En général, la présence d'une phase liquide facilite le frittage. La grésification est la règle pour les céramiques silicatées, où les réactions entre les constituants de départ forment des composés fondant à température assez basse avec développement d'une abondante quantité de liquide visqueux. L'augmentation de la masse volumique apparente à 1500 °C avec l'augmentation de la quantité de KK s'explique par la fusion de la silice à très haute température pour donner un liquide très visqueux qui favorise la densification (*Boch, 2001*). De 1400 à 1500 °C, elle croit linéairement pour les produits ayant pour phase liante MY3 (Figure 46 e, p.111) par contre, à 1400 et à 1450 °C elle croit linéairement et devient presque constante à 20 % de liant KG à 1400°C (Figure 46 f, p.111). Ceci peut s'expliquer par la présence de l'illite et de la montmorillonite dans les échantillons MY3 et KG respectivement et qui accélèrent la formation du liquide, ce qui engendre la formation de la phase vitreuse (*Paras et al., 1996 ; Kornmann, 2009*). Durant le frittage, les masses volumiques apparentes des produits ayant pour liant KK sont plus faibles, elles ne dépassent pas 2,01 g/cm³, alors que celles ayant pour

liant argileux les argiles KG et MY3 sont 2.15 g/cm^3 et $2,10 \text{ g/cm}^3$ respectivement à $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ et à 30 % de KG (Figure 46 e.f, p.111).

La Figure 47 présente les variations de la porosité ouverte et de la résistance à l'écrasement des produits réfractaires élaborés à partir de la chamotte KK à diverses températures en fonction des proportions variables en argiles KK, MY3 et KG.

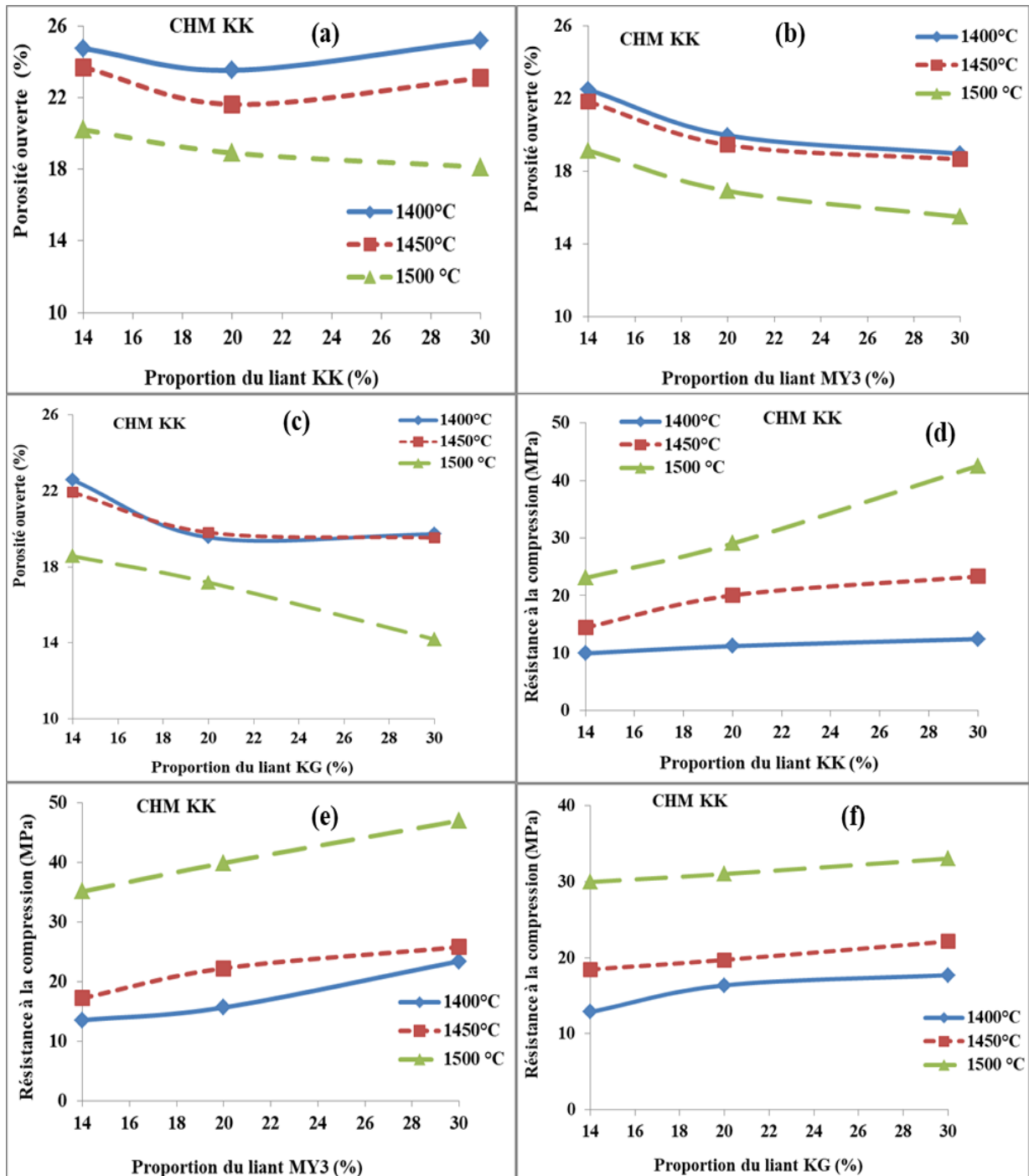


Figure 47: Variations de la porosité ouverte (a à c) et de la résistance à la compression (d à f) des produits élaborés à partir de la chamotte KK à diverses températures en fonction des proportions variables en argiles KK, MY3 et KG.

La Figure 47 présente l'effet des argiles KK, KG et MY3 (en tant que phases liantes) sur l'évolution de la porosité ouverte et de la résistance à la compression des matériaux contenant de la chamotte KK après cuisson à 1400, 1450 et 1500 ° C. Il en ressort que l'augmentation de la fraction argileuse KG de 14 à 20 % en poids entraîne une diminution de la porosité ouverte induisant une légère augmentation de la résistance à la compression à 1400 et à 1450 °C (Figure 47 c.f). Au-delà de 20 % de fraction argileuse, la porosité devient presque constante. Ce comportement peut s'expliquer par le chevauchement de différents phénomènes tels que le retrait, le changement de la microstructure, la cristallisation, mais aussi au retard de la formation de phases vitreuse au sein de l'argile KK utilisée pour fabriquer la chamotte dépourvue d'impuretés minérales pouvant accélérer ce processus. A 1500 °C, la porosité décroît pour atteindre 14 % (Figure 47 c) pendant que la résistance à l'écrasement augmente jusqu'à atteindre une valeur de 39 MPa pour 30 % de liant KG. Ceci s'explique par la fusion de la silice à température élevée. De 1400 à 1500 °C, les produits ayant pour phase liant l'argile MY3 montrent une porosité qui diminue progressivement, alors que la résistance à la compression croît linéairement avec la quantité de la phase de liaison (Figure 47 b.e). En effet, la présence de la fraction argileuse dans les produits occasionne la densification progressive au cours du frittage suite à la formation de la phase vitreuse qui conduit à la compacité de la microstructure (*Khalifaoui et al., 2006*). Cela justifie la diminution de la porosité lorsque la température augmente. Cette évolution est également justifiée par les résultats du retrait et de la densité apparente observée précédemment. Par contre, pour les réfractaires élaborés à partir des proportions variables en fraction argileuse KK, la porosité ouverte diminue légèrement jusqu'à 20 % de liant à 1400 et à 1450 °C puis croît avec une faible expansion tandis qu'à 1500 °C, elle décroît linéairement en fonction de la teneur en liant (Figure 47 a). Le phénomène inverse est également illustré au niveau de la résistance à la compression à 1450 et 1500 °C, alors qu'à 1400 °C, l'évolution de cette résistance est presque constante (Figure 47 d). En effet, l'évolution du volume des pores dans les produits est régie par sa microstructure qui varie sous l'effet de la température et des agents de fusion (*Djangang et al., 2008*). L'amplitude de cet effet est moins accentuée avec les produits réfractaires élaborés en ajoutant le liant argileux KK, plus riche en fraction grossière et plus faible en fractions fines et en impuretés susceptibles de fritter. Néanmoins, les valeurs de la porosité des produits élaborés dans l'ensemble sont comprises entre 14 et 25 % et peuvent être comparables à celles des briques réfractaires à faible teneur en alumine Groupe LF10 ($10 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 30$ %) selon la norme ISO 10081-1 (*Lapoujade & Le Mat, 1986 ; Routschka, 2004*). Par ailleurs les valeurs de la résistance à la compression sont pour la

plupart faibles et comprises entre 9,97 et 46,99 MPa avec les valeurs optimales obtenues pour les formulations à 30 % de liants argileux et fritté à 1500°C. Ce qui n'est pas en accord avec les travaux d'Andreasen qui a démontré qu'on obtenait un mélange optimal à 14 % de liant argileux (*Routschka, 2004 ; Seynou et al., 2013*). Cela peut s'expliquer par le type de broyage de la chamotte mis en jeu car, au cours de la mise en forme, nous avons effectué un broyage manuel en utilisant un mortier et un pilon en porcelaine. Il est important de signaler aussi que, dans la pratique, les distributions granulométriques obtenues après broyage dépendent sensiblement des moyens de broyage. Il est souvent impossible d'obtenir la distribution granulométrique optimale avec un simple broyage (*Kolli, 2008*).

III.3.2.3. Propriétés physiques et mécanique des réfractaires élaborés à partir des chamottes MY3 et KG

Le Tableau XVII présente les Propriétés physiques et mécanique des briques réfractaires élaborées à partir des chamottes MY3 et KG. Avec le liant KK, les réfractaires élaborées présentent une porosité élevée et une résistance à la compression faibles. Ainsi pour la suite du travail nous allons considérer les liants MY3 et KG.

Tableau XVII: Caractéristiques physiques et mécanique des briques réfractaires élaborées à partir des chamottes MY3 et KG.

Liants	Formulations	n	T (°C)	Rc (%)	ρ_a (g/cm)	Π (%)	Wa (%)	σ_c (MPa)
CHM MY3								
MY3	M ₁₀	0,5	1350	0,28	2,03	23,02	11,34	21,26
			1400	0,31	2,01	23,58	11,72	22,36
			1450	1,13	2,06	20,81	10,06	31,77
	M ₁₄	0,4	1350	0,34	2,05	22,18	10,80	24,16
			1400	0,45	2,06	21,59	10,46	31,68
			1450	1,22	2,11	19,36	9,16	44,78
	M ₁₈	0,3	1350	0,71	2,09	20,83	9,94	37,39
			1400	0,73	2,08	20,94	10,03	39,19
			1450	2,09	2,17	16,77	7,72	72,50
KG	M ₁₁	0,5	1350	0,49	2,04	22,43	10,99	22,27
			1400	0,17	2,03	22,68	11,16	21,66
			1450	1,07	2,07	20,61	9,93	27,67
	M ₁₅	0,4	1350	0,00	2,06	21,39	10,34	25,54
			1400	0,14	2,07	20,99	10,11	30,06
			1450	0,80	2,11	19,41	9,19	32,63
	M ₁₉	0,3	1350	0,46	2,09	20,43	9,75	33,67
			1400	0,27	2,08	20,77	9,96	34,02
			1450	1,18	2,14	18,22	8,52	39,22
CHM KG								
KG	M ₁₂	0,5	1350	0,04	2,04	22,08	10,78	20,52
			1400	0,00	2,04	22,24	10,85	20,92
			1450	0,52	2,08	20,83	9,99	33,05
	M ₁₆	0,4	1350	0,00	2,08	20,89	10,04	29,64
			1400	0,07	2,09	20,45	9,77	30,7
			1450	0,48	2,11	20,11	9,51	40,47
	M ₂₀	0,3	1350	0,02	2,08	20,69	9,92	30,37
			1400	0,05	2,08	20,78	9,95	41,38
			1450	0,25	2,13	18,87	8,83	45,99
MY3	M ₁₃	0,5	1350	0,17	2,03	22,61	11,09	20,68
			1400	0,03	2,03	22,96	11,30	21,37
			1450	0,77	2,08	20,99	10,09	29,72
	M ₁₇	0,4	1350	0,07	2,07	21,29	10,25	26,70
			1400	0,21	2,09	20,73	9,12	32,16
			1450	0,82	2,13	19,43	9,11	43,23
	M ₂₁	0,3	1350	0,22	2,11	20,06	9,50	39,36
			1400	0,33	2,11	20,12	9,54	59,40
			1450	1,18	2,17	17,51	8,06	49,22

Contrairement aux produits réfractaires élaborés à partir de la chamotte KK, ceux élaborés à partir des chamottes MY3 et KG sont calcinés à plus basses températures et présentent des propriétés physiques similaires au cours de leurs traitements thermiques. Les

Figures 48 & 49 indiquent quelques-unes en fonctions de la température et de la quantité de la fraction argileuse.

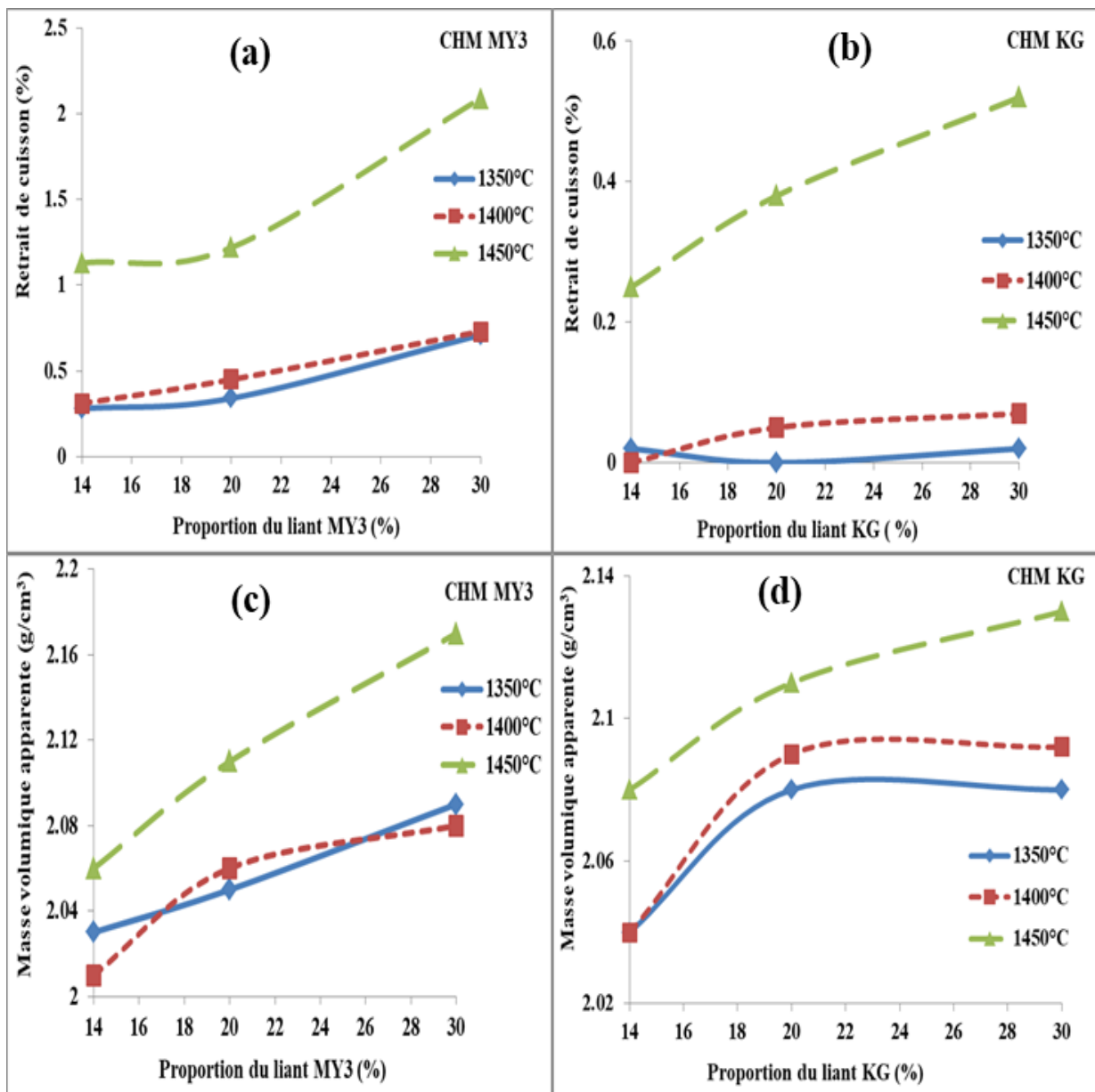


Figure 48: Variations du retrait de cuisson (a à b) et de la masse volumique (c et d) des produits réfractaires élaborés à partir des chamottes MY3 et KG à diverses températures en fonction des proportions variables en argiles MY3 et KG.

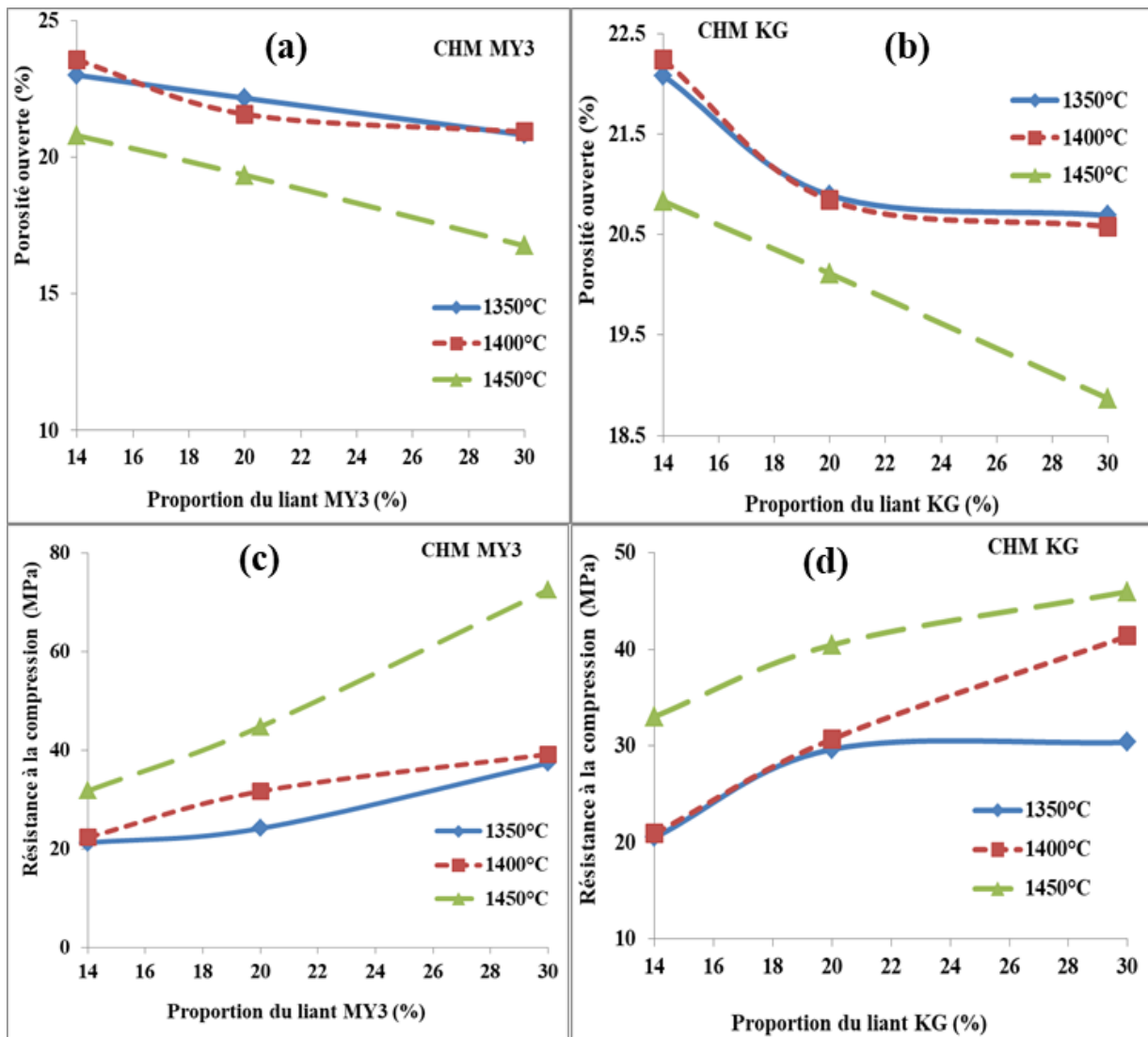


Figure 49: Variations de la porosité ouverte (a et b) et de la résistance à la compression (c et d) des produits réfractaires élaborés à partir des chamottes MY3 et KG à diverses températures en fonction des proportions variables en argiles MY3 et KG.

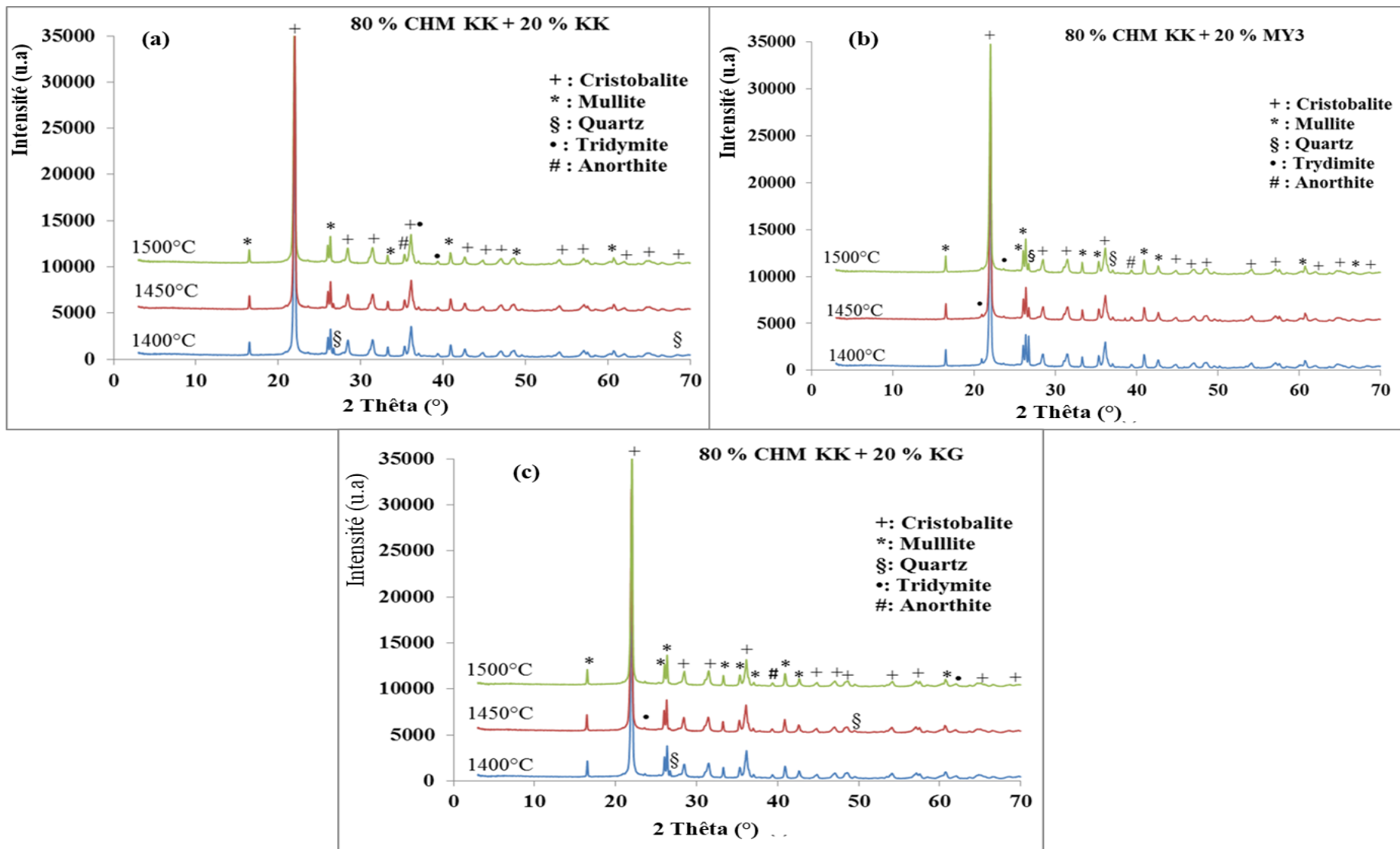
Les résultats montrent qu'à 1350 et à 1400 ° C, le retrait de cuisson croît faiblement pour la phase liante MY3. Ce retrait croît faiblement à 1400°C et est proche de zéro à 1350 ° C pour la phase liante KG tandis qu'à 1450 ° C, il augmente fortement pour les deux phases liantes (Figure 48 a.b, p .117). La masse volumique apparente augmente fortement jusqu'à 20 % en poids de liant argileux KG, puis devient constante à 1350 et à 1400 ° C mais, continue d'augmenter à 1450 ° C (Figure 48 d, p .117). Aux trois températures étudiées, la masse volumique apparente augmente continuellement avec l'augmentation de la phase liante MY3 mais avec une forte pente à 1450 ° C (Figure 48 c, p .117).

A 1350 et à 1400 ° C, la porosité ouverte diminue avec une faible pente et fortement à 1450°C en fonction de l'augmentation de la fraction fine ($\varnothing < 100 \mu\text{m}$), tandis que la

résistance à la compression augmente linéairement à 1400 et 1450 °C pour les phases liantes MY3 et KG (Figure 49 c.d, p .118). A 1350 °C, elle croit fortement jusqu'à 20 % de liant KG puis devient presque constante (Figure 49 d, p .117). Ce qui corrobore les variations de la masse volumique apparente et de la porosité ouverte observées à 1350 °C pour le liant KG (Figure 48, p.117 d et 49 b, p .118). Comme expliqué précédemment, ce comportement de frittage peut être décrit par la présence d'impuretés (MY3 et KG) et de l'illite identifié dans la matière première (MY3) lorsqu'on sait que ce minéral favorise la formation de la phase liquide d'après le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ (Kornmann, 2009). La quantité de la phase liquide résultant partiellement de la transformation de minéraux plastiques comme la kaolinite et la montmorillonite dépend de la température de frittage. Avec l'augmentation de l'argile brute dans les produits, la quantité de cette phase augmente et par conséquent, devient de plus en plus importante. Cette phase liquide est en grande partie responsable de la diminution de la porosité ouverte, de l'augmentation de la densité apparente et de la résistance à la compression des produits frittés (Lapoujade & Le Mat, 1986 ; Routschka, 2004 ; Echajia et al., 2005). Les produits élaborés dans ce cas possèdent un aspect énergétique plus économique pour ce qui concerne une exploitation à l'échelle industrielle. Ils possèdent également pour la plupart, les propriétés physiques et mécaniques qui sont meilleures que celles élaborés à partir de la chamotte KK (Figure 47, P.113). Ces produits enregistrent un retrait de cuisson compris 0 et 2,09 %, une masse volumique apparente qui varie de 2,03 à 2,17 g/cm^3 , un taux de porosité ouverte de 16,77 à 23,02 % et une résistance à la compression variant de 20,52 à 72,50 MPa en fonction de la quantité de fraction fine et de la température de cuisson. Ces caractéristiques sont similaires à celles rencontrées dans la littérature et correspondant aux briques réfractaires à faible teneur en alumine Groupe LF10 ($10 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 30$ %) selon la norme *ISO 10081-1,2003*.

III.3.2.4. Minéralogie des produits réfractaires élaborés

L'augmentation de la quantité de la fraction argileuse dans les produits élaborés ainsi que la température de cuisson n'a pas apporté un changement au niveau de la nature des phases cristallines formées dans l'intervalle de température exploré. Les Figures 50, p.120.121 et 51, p.122.123 représentent respectivement les diffractogrammes des rayons X et les proportions des phases cristallines formées de quelques produits élaborés pour une même quantité de la fraction fine en fonction de la température de cuisson.



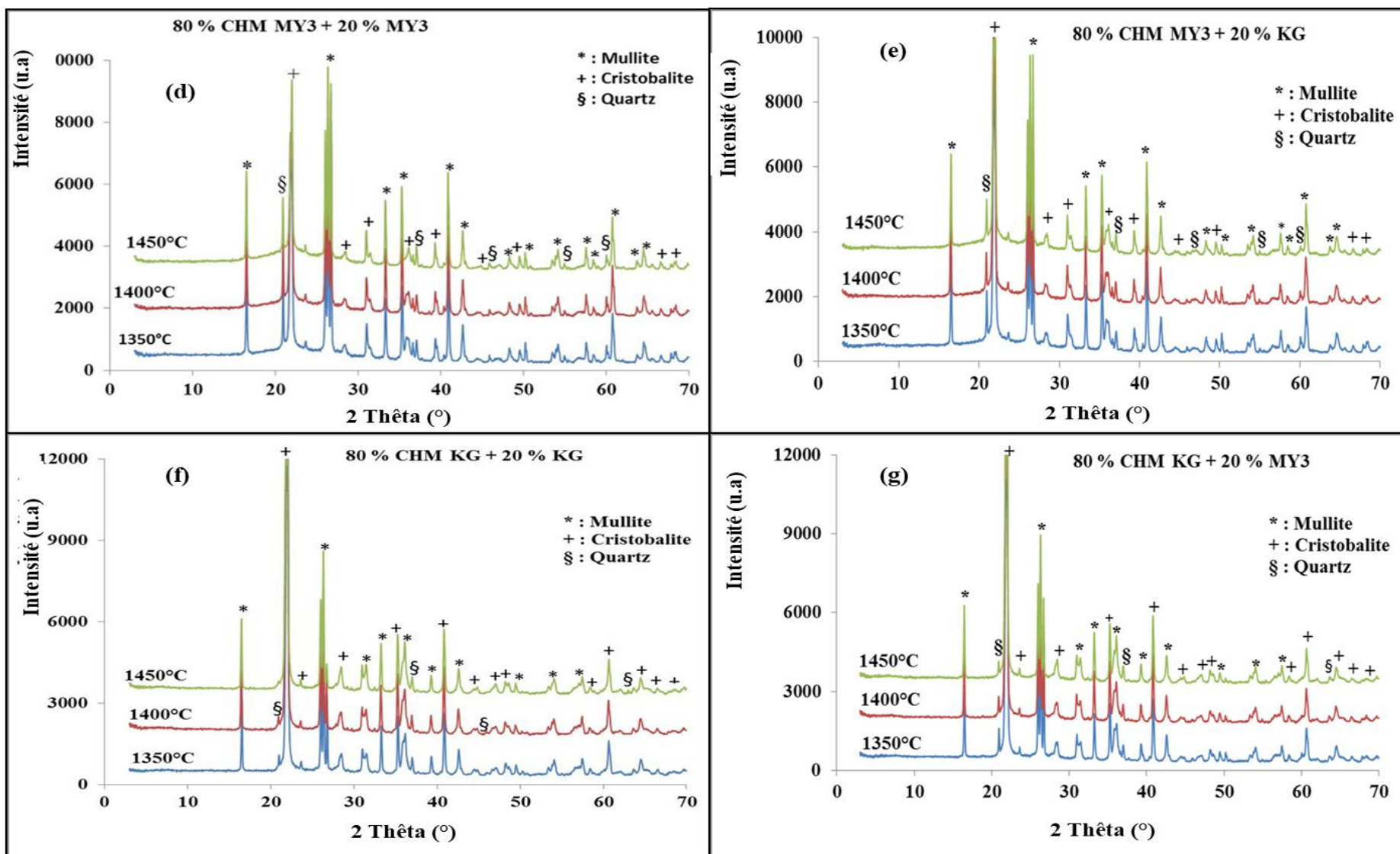
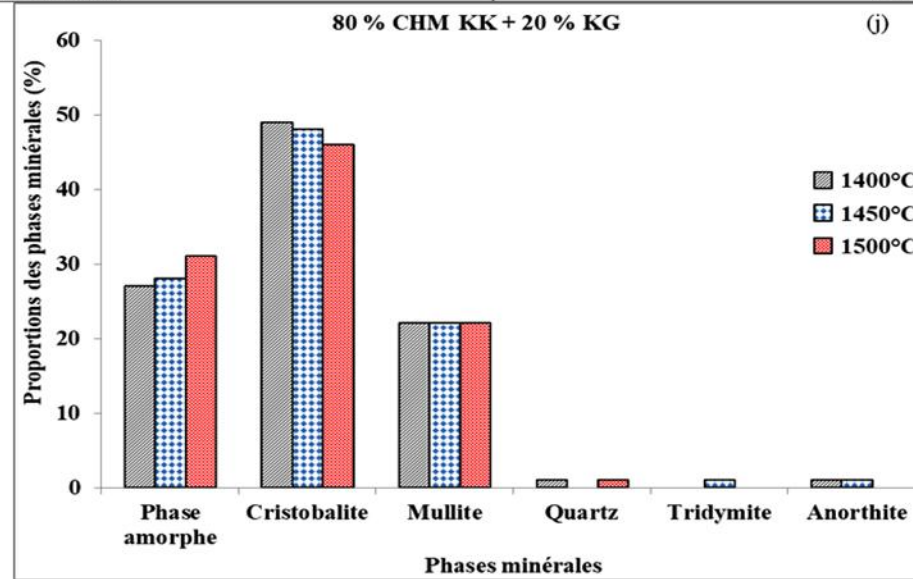
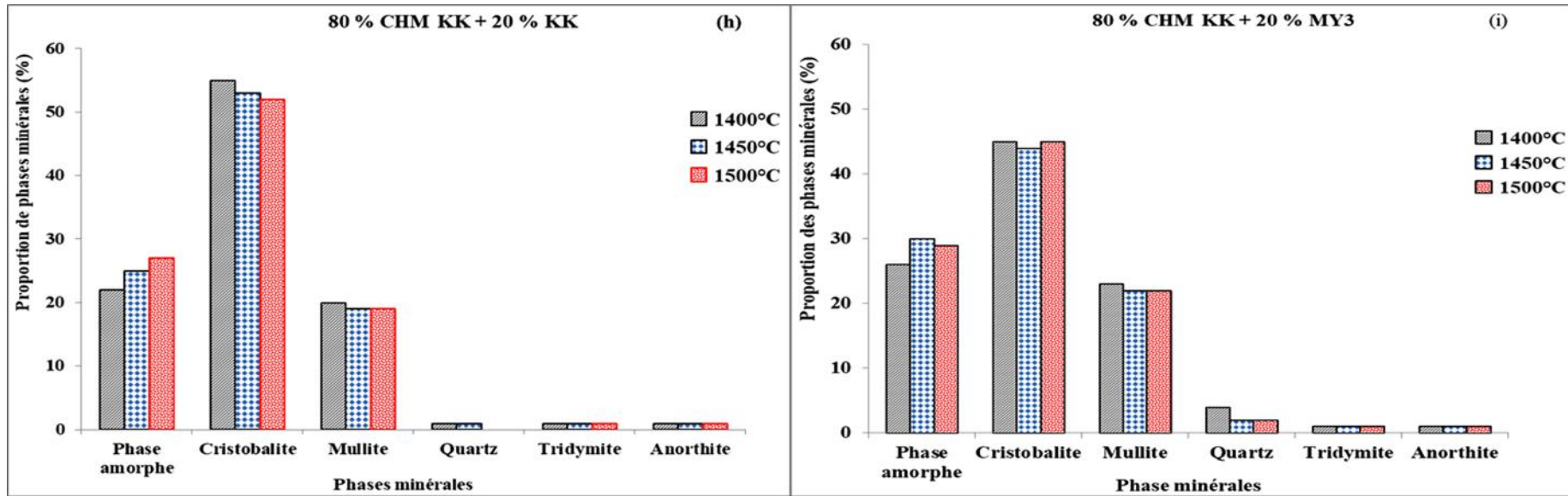


Figure 50: Diffractogramme des rayons X des produits réfractaires denses élaborés.



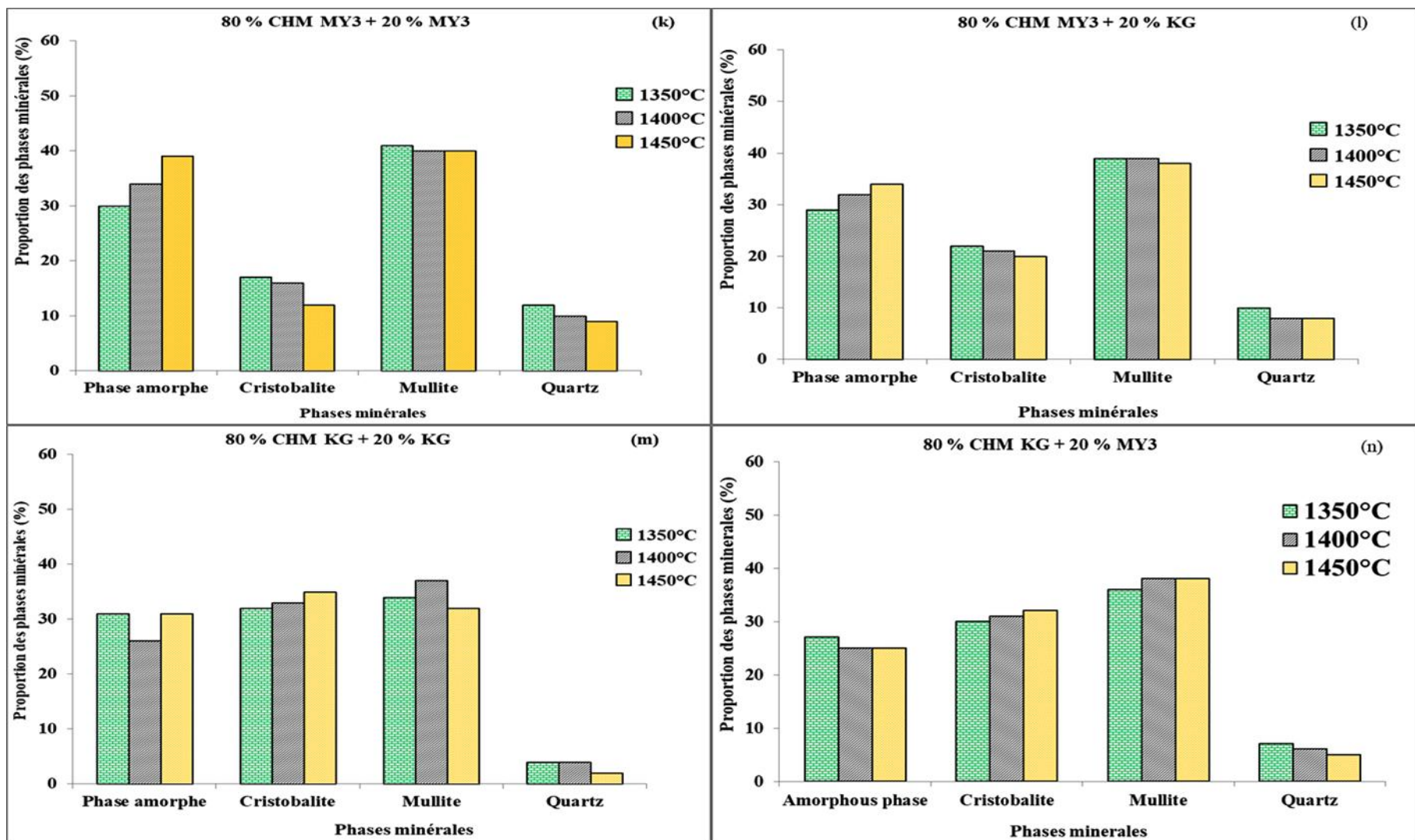


Figure 51 : Analyse semi-quantitative des produits réfractaires denses élaborés.

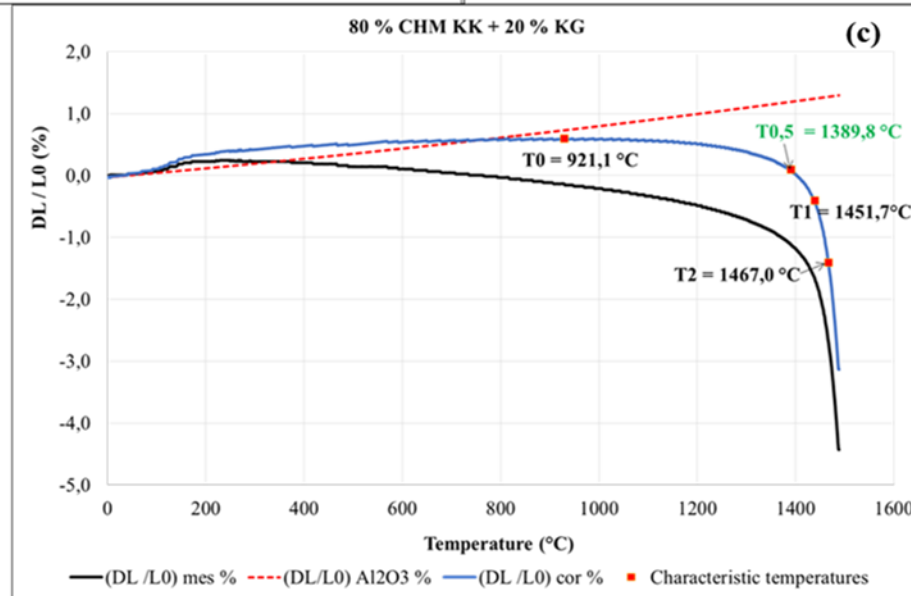
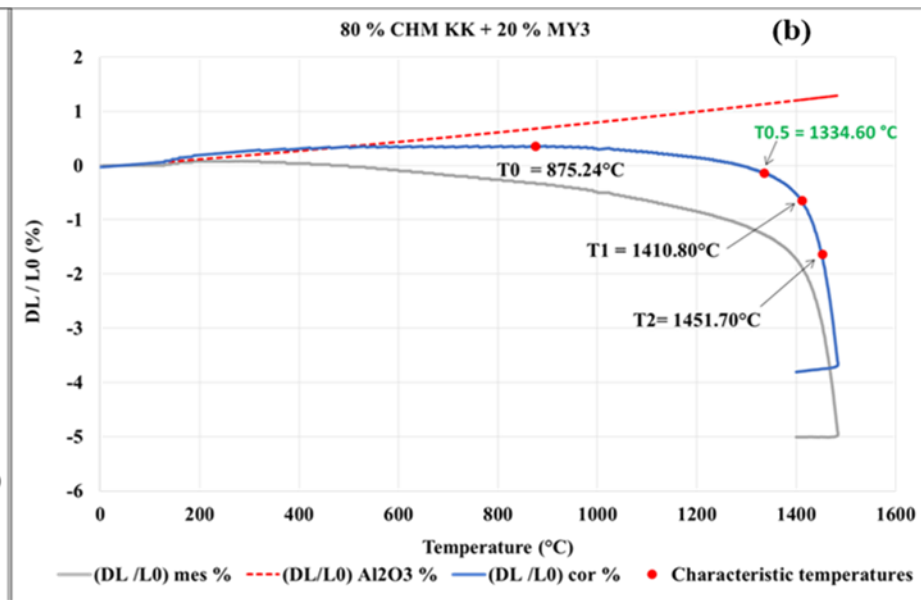
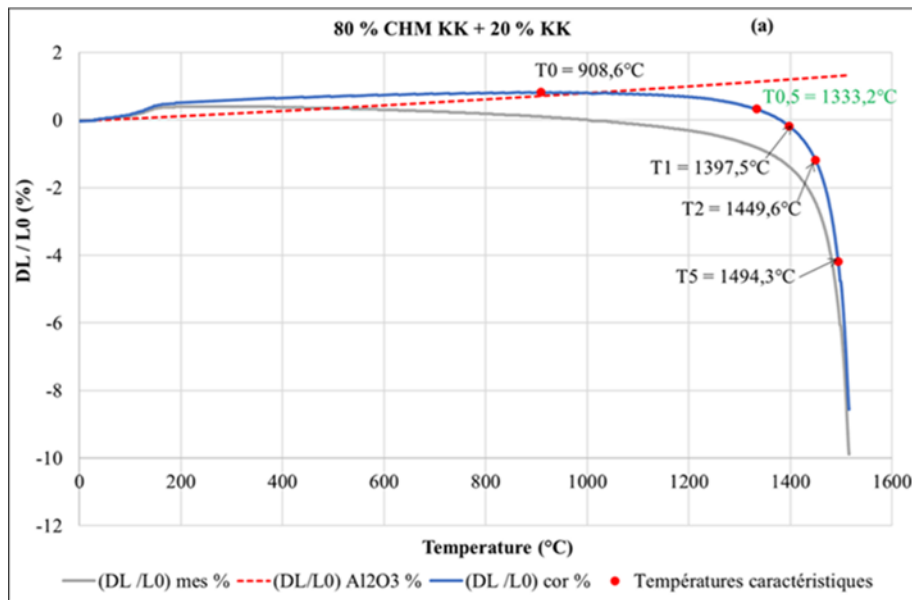
La Figure 50 montre que les produits réfractaires élaborés sont constitués principalement de cristobalite, de mullite et du quartz. On note également les traces de tridymite et d'anorthite pour les produits élaborés à partir de la chamotte KK. L'analyse semi-quantitative révèle en plus de ces phases, la présence d'une phase amorphe. La phase amorphe est le résultat d'un composé siliceux avec un fondant à haute température et d'une formation de verre lors du refroidissement. Sa teneur augmente avec la température pour les réfractaires élaborés à partir de chamottes KK et MY3 (Figures 51 h à l, p.122.123) contrairement à la teneur en cristobalite qui diminue. Les matériaux contiennent également du quartz résiduel provenant des matériaux argileux bruts et qui se transforme en cristobalite lors de la cuisson. Elle augmente légèrement pour les réfractaires élaborés à partir de la chamotte KK lorsqu'on substitue le liant KK contenant peu d'impuretés par les liant MY3 et KG plus riches en impuretés (Figure 51 b.c, p.122.123).

La cristobalite formée provient de la transformation de quartz à partir de 1100°C, elle se révèle strictement proportionnelle aux taux respectifs de silice présente dans les différentes matières premières. Le taux de la cristobalite formé à partir des produits élaborés à base de la chamotte KK et de liant KK est élevé (> 50 %). Ce qui confirme les pics intenses de la cristobalite observés sur les diffractogrammes de ces produits (Figure 50, p.120.121). Ces valeurs deviennent également inférieures à 50 % lorsqu'on substitue le liant KK plus riche en silice par les liants MY3 et KG contenant moins de silice (Figure 51 b.c, p.122.123).

La mullite formée résulte de la réaction (*Lapoujade & Le Mat, 1986 ; Sahnoune et al., 2008*) : $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$, elle est proportionnelle à la quantité de l'alumine observée dans les différentes matières premières. La phase amorphe et la mullite formées améliorent la compacité des produits (*Kornmann, 2009*). Les produits élaborés à partir de la chamotte MY3 (Figure 51 k et l, p. 123) présentent les teneurs en phase amorphe les plus élevées contrairement à ceux obtenus à partir des chamottes KK et KG. Ils présentent également une teneur plus élevée en mullite en raison de leur teneur plus élevées en alumine dans le matériau argileux brut. Ce qui peut s'expliquer par la concentration plus élevée d'agents de flux grésants dans la matière première. Cela explique également le niveau plus élevé de densification lors de la cuisson des produits et se justifie par les fortes résistances à la compression que présentent ces réfractaires (Figure 49 c, p.118). Leur plus faible teneur en cristobalite peut également être expliquée par la cristallisation de la mullite. La forte teneur en cristobalite des produits réfractaires élaborés à partir de la chamotte KK serait due à la forte teneur en quartz dans la matière première argileuse. La présence d'anorthite peut être expliquée par la teneur en CaO dans la composition d'origine.

III.3.2.5. Affaissement sous charge

La Figure 52, p.126.127 donne l'allure des affaissements sous charge de quelques réfractaires élaborés pour une même quantité de phase liante réalisés selon la norme NBN EN ISO 1893 et le Tableau XVIII, p.128 présente les valeurs des températures limite d'utilisation à partir de laquelle le matériau, supportant une charge de 0,2 MPa se déforme au cours d'une montée en température. Les températures T_0 , $T_{0,5}$, T_1 , T_2 et T_5 correspondent respectivement à 0, 0,5, 1, 2 et 5 % de retrait.



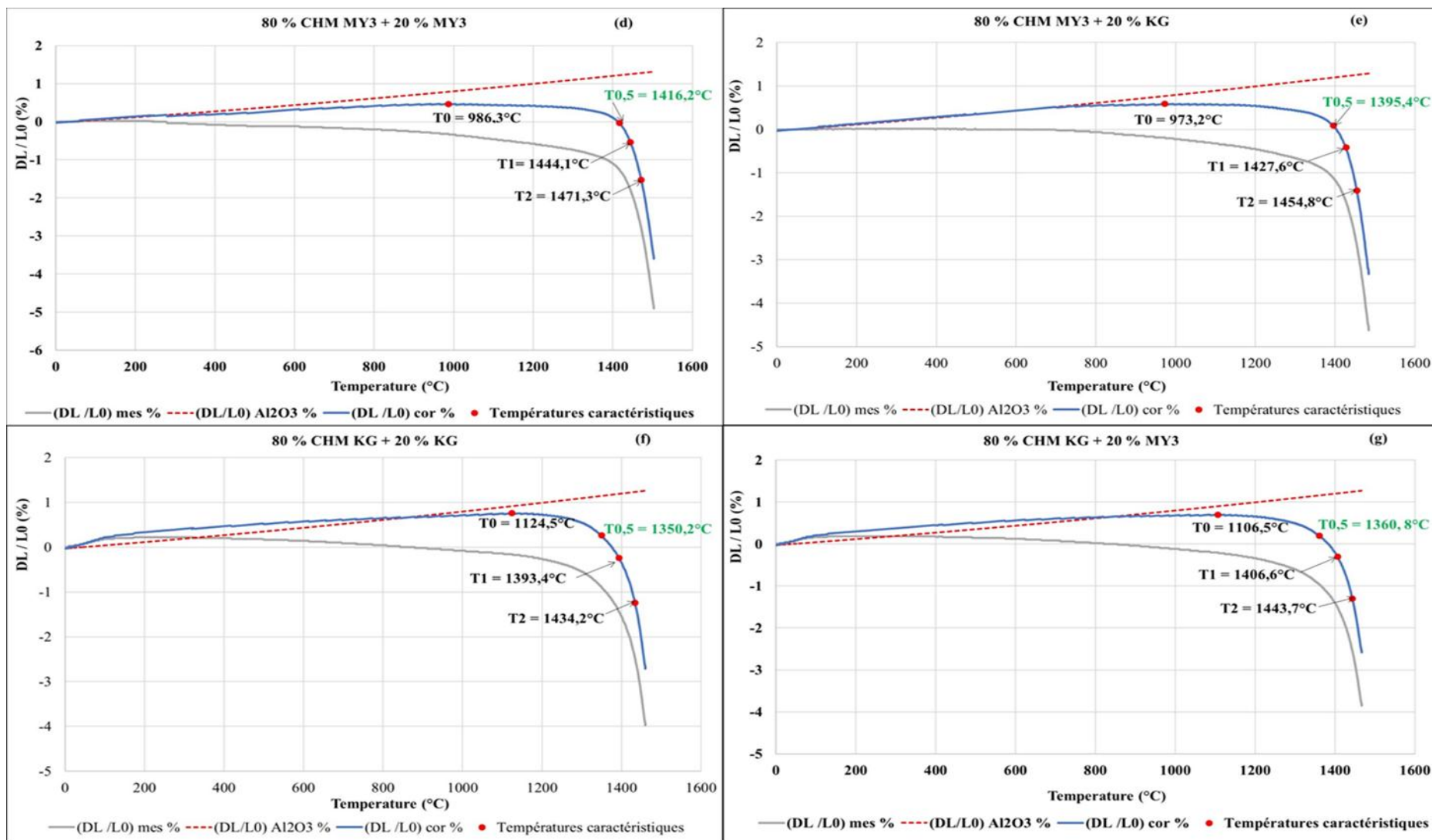


Figure 52: Courbes d'affaissements sous charge de quelques produits réfractaires élaborés.

Tableau XVIII: Affaissement sous charge de quelques produits réfractaires élaborés pour une même quantité de phase liante.

Produits réfractaires	Affaissement sous charge				
	T ₀	T _{0,5}	T ₁	T ₂	T ₅
Température de cuisson (°C)	1450				
80 % CHM KK + 20 % KK	908,6	1333.2	1397,5	1449,6	1494,3
80 % CHM KK +20 % MY3	875,2	1334.6	1410,8	1451,7	/
80 % CHM KK + 20 % KG	929,1	1389.8	1451,7	1467	/
Température de cuisson (°C)	1400				
80 % CHM MY3 + 20 % MY3	986,3	1416.2	1444,1	1471,3	/
80 % CHM MY3 +20 % KG	973,2	1395.4	1427,6	1454,8	/
80 % CHM KG + 20 % KG	1124,5	1350.2	1393,4	1434,2	/
80 % CHM KG + 20 % MY3	1106,5	1360.8	1406,6	1443,7	/

Les courbes d'affaissement sous charge des produits réfractaires élaborés présentent une même allure lorsqu'ils sont soumis sous une charge de 0,2 MPa et à une montée en température de 5 °C /min. Les températures T₀, T_{0,5}, T₁, T₂ et T₅ correspondent respectivement à 0, 0,5, 1, 2 et 5 % de retrait. La température T₀ est la température correspondant au début du retrait de la brique et T_{0,5} est une température de référence généralement présentée dans les fiches techniques. La valeur de T_{0,5} est de 1333.2 °C pour les produits réfractaires élaborés à partir de la chamotte KK et ayant 20 % de liant KK. Cette valeur augmente légèrement lorsqu'on substitue la fraction argileuse KK par KG et MY3. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la porosité ouverte observée précédemment lorsqu'on substitue le liant KK par KG et MY3 (Figure 47 a à c, p.113). Le même phénomène est également observé pour les réfractaires produits à partir de la chamotte MY3 où la valeur de T_{0,5} est de 1416.2 °C pour 20 % de MY3 et de 1395.4 °C pour 20 % de KG. Par contre, cette valeur passe de 1350.2°C pour la formulation contenant 80 % CHM KG + 20 % KG à 1360.8 °C pour 80 % CHM KG + 20 % MY3. Les valeurs ISO T_{0,5} des produits réfractaires obtenus à partir de la chamotte KK sont inférieurs à ceux obtenus à partir de la chamotte KG et MY3. Ceci peut s'expliquer par les faibles résistances à la compression (Figure 47 d à f, p113) qu'enregistrent ses produits. Ces valeurs sont également supérieures à celles des réfractaires silico-argileux (1230-1260°C) (Lapoujade & Le Mat, 1986) et sont comparables à celles des réfractaires hautes teneurs en alumine (1330-1450°C) (Lapoujade & Le Mat, 1986). En effet, la valeur de T_{0,5} des produits réfractaires dépendent de l'épaisseur de l'éprouvette, de

la porosité, de la quantité de la phase amorphe, de propriétés mécaniques, mais surtout de la vitesse en montée en température (*Routschka, 2004*). La phase vitreuse, qui a l'avantage de lier les grains et de diminuer la porosité, a en contrepartie l'inconvénient de provoquer un affaissement sous charge bien avant l'effondrement final. La porosité est par ailleurs diminuée par la grésification, qui commence à 1250°C (température variable suivant les argiles), et la surcuisson, qui commence à 1450°C.

III.3.2.6. Résistance au choc thermique et fatigue thermique

Les essais de choc thermique ont été réalisés uniquement sur les produits contenant 20% de fraction argileuse (Figure 53). La fatigue thermique a été estimée par mesure de la masse volumique, de la porosité ouverte et de la résistance mécanique en compression des réfractaires ayant résisté à plus de trente cycles de choc thermique (Tableau XIX) selon la recommandation de la méthode de chauffe - trempé à l'eau courante à température ambiante (*Norme NBN ENV 993-11, 1997*).

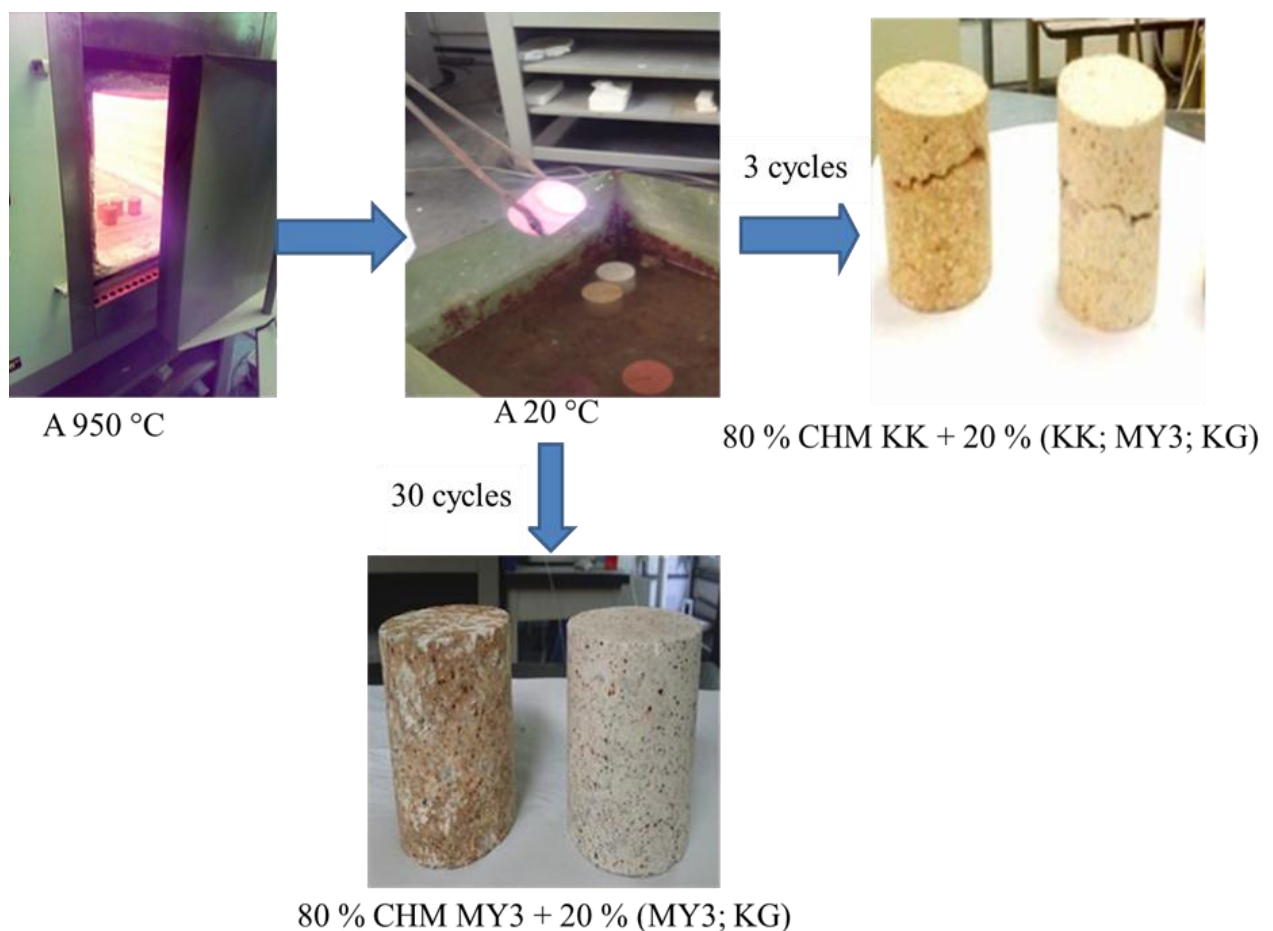


Figure 53: Aspect des réfractaires après les essais de choc thermique.

Tableau XIX : Caractéristiques des réfractaires avant et après le choc thermique.

Produits réfractaires	80 % CHM MY3 + 20 % MY3	80 % CHM MY3 + 20 % KG
Masse volumique apparente (g/cm ³)		
Avant le choc thermique	2,10	2,10
Après le choc thermique	2,04	2,03
Porosité ouverte (%)		
Avant le choc thermique	19,58	19,69
Après le choc thermique	22,09	23,05
Résistance à la compression (MPa)		
Avant le choc thermique	33,50	25,30
Après le choc thermique	25,10	17,45

Les réfractaires élaborés à partir des chamottes KK et KG ne résistent pas aux essais de choc thermique, l'endommagement de ces produits a lieu durant le premier et le second cycle par propagation des fissures préexistantes suivie des cassures dès le troisième cycle (Figure 53, p.129). Cela s'explique par la transformation polymorphique du quartz alpha en quartz bêta et plus tard en cristobalite durant le traitement thermique. Cette transformation étant réversible, s'accompagne d'une dilatation et d'une contraction de volume (2-3) % (*Routschka, 2004*). Par ailleurs, les réfractaires élaborés à partir de la chamotte MY3 résistent au choc thermique car, ils contiennent des teneurs en cristobalite les plus faibles dans l'ensemble (< 20 %). Ils présentent néanmoins des fissures à partir du 25^{ème} cycle. Cependant, il en résulte une diminution d'environ 3 % de la masse volumique apparente, une augmentation d'environ 11 % de porosité ouverte et une diminution de la résistance à la compression de 25 % pour la formulation contenant 80 % CHM MY3 + 20 % MY3 et de 31 % pour 80 % CHM MY3 + 20 % KG. Ainsi, tous les produits élaborés à partir de la chamotte MY3 deviennent moins résistants et moins denses après les essais de choc thermique ; toutefois, l'amplitude de cet effet est moins accentuée avec les produits ayant pour phase liante MY3 car, moins riche en cristobalite. En effet, la phase vitreuse contenue dans les réfractaires (> 30 %) cause une diminution partielle des fissures chaque fois que, l'éprouvette est chauffée. Elle permet également de relaxer les contraintes thermiques/résiduelles durant le choc thermique (*Bouchetou et al., 2005 ; Baker et al., 2006 ; Soboyejo & Mercer, 2001*). Cela compense la perte en résistance et celle-ci demeure pratiquement constante (*Munz & Fett, 2001*). Certains auteurs (*Dinger, 2000 ; Zhu et al., 2007*) attribuent ce genre de comportement

à l'existence de la porosité. Lorsqu'une fissure débouche sur un pore, sa propagation s'arrête et la résistance mécanique est moins altérée avec plus de cycles thermiques (Kolli, 2008). Cette hypothèse, semble aussi très probable puisque le présent réfractaire renferme près de 1/5 de son volume total en porosité ouverte. Les éprouvettes testées ont supporté plus de 30 cycles de chocs thermiques normalisés sans rupture en deux ou plusieurs morceaux.

III.3.2.7. Microscopie optique

La Figure 54 représente l'image par microscopie optique de la surface polie de quelques produits réfractaires élaborés pour une même quantité de phase liante.

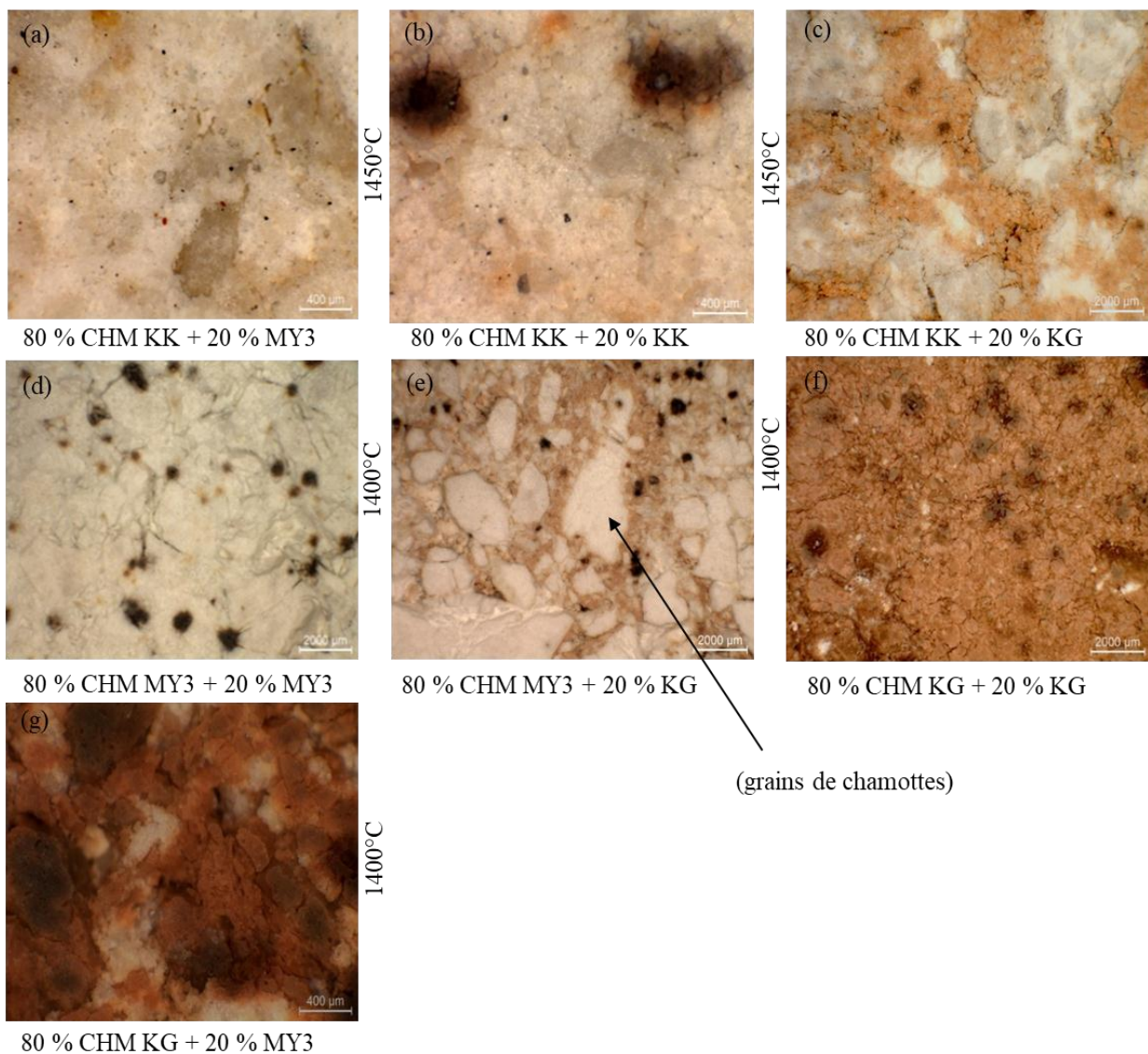


Figure 54: Image par microscopie optique de la surface polie des quelques produits réfractaires élaborés pour une même quantité de phase liante.

L'image de la surface polie des produits élaborés au microscope optique montre des grains de chamottes agglomérées dans la phase amorphe. L'aspect des produits est fortement rugueux en raison du faible niveau de densification pour les réfractaires élaborés à partir de la chamotte KK (Figure 54 a-c) plus riche en silice. Par ailleurs, les surfaces polies des produits élaborés à partir des chamottes MY3 et KG (Figure 54 d-g) sont plus lisses en raison de la densification et de la fermeture de la porosité. Comme expliqué précédemment, pendant le chauffage, les oxydes de fer (Fe_2O_3) et de titane (TiO_2) se diffusent et contribuent à la coloration des matériaux finaux. Le fer est dissout dans une phase amorphe plus ou moins colorée. Selon la teneur en fer, le résultat est une coloration plus ou moins intense des produits. Ceux obtenus à partir des chamottes (KK et MY3) et ayant pour phase liante les argiles KK et MY3 cuisent blancs (Figure 54 a.b.d) avec des petites taches dues à la faible teneur en oxyde colorant (Fe_2O_3 et TiO_2) dans ces matières premières. Par contre, ceux ayant pour phase liante l'argile KG cuisent très colorés. Cette variation de couleur avec le liant KG est due à la présence élevée des oxydes de fer et de titane dans la matière première utilisée (Tableau IX, p.77).

III.3.2.8. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure 55 montre l'aspect au microscope électronique à balayage des produits constitués de 70 % CHM MY3 + 30 % MY3 à 1350 et 1450°C.

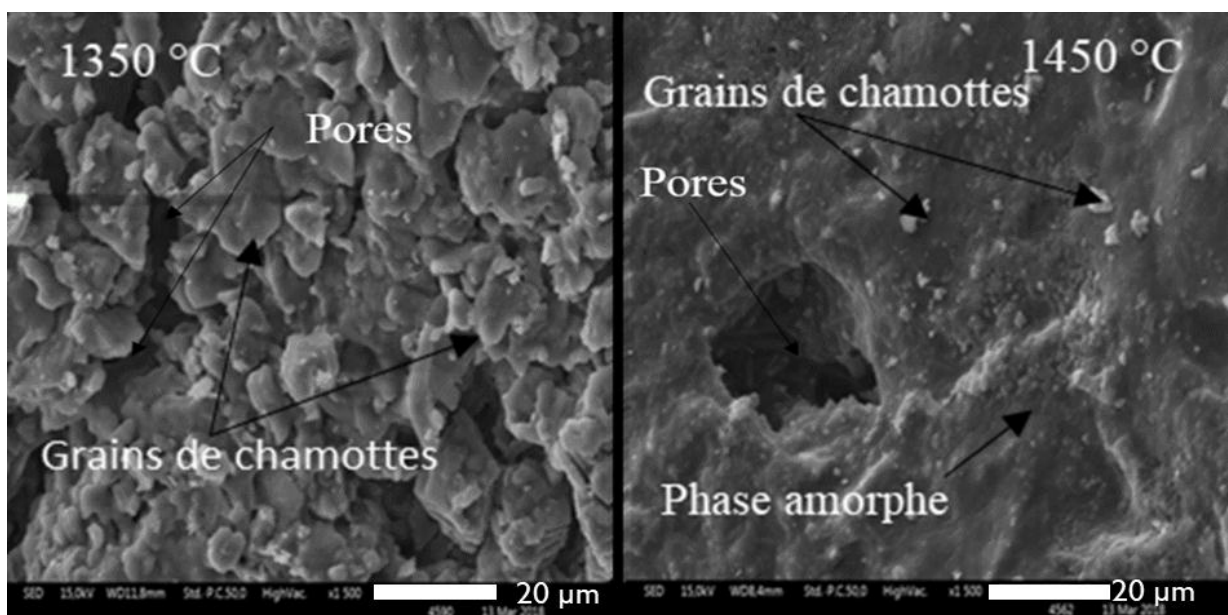


Figure 55: Microscopie électronique à balayage de la formulation optimale (70 % CHM MY3 + 30 % MY3) des produits élaborés à 1350 et 1450 °C.

La microscopie électronique à balayage montre à 1350 °C des nombreux pores et de grains de chamottes qui sont empilées les uns sur les autres suite à un faible niveau de densification. La porosité enregistrée à cette température est de 20,83 %, la résistance à la compression est de 37,39 MPa et la quantité de la phase vitreuse est de 33 % (Figure 51c, p.129). Par ailleurs à 1450 °C, le niveau de frittage est plus ou moins élevé, la structure des produits est compacte avec des grains de chamottes qui sont agglomérées dans la phase amorphe. Cela peut s'expliquer par la diminution de la porosité de 20,83 à 16,77 %, l'augmentation de la résistance à la compression de 37,39 à 72,50 MPa et de la quantité de la phase vitreuse (33 à 42 %) enregistrées précédemment (Figure 47 c, p.113 / Tableau XVII, p.116).

Conclusion

Les résultats de cette partie du travail démontrent que, la fabrication des briques réfractaires aluminosilicates (Groupe LF 10 - ISO 10081-1) à partir des argiles KK, MY3 et KG est possible de 1300 à 1500°C pendant 4 h. Après l'optimisation des paramètres et du processus de fabrication, les matériaux réfractaires denses élaborés contiennent 70 - 86 % de la chamotte (granulométrie compris entre 100 et 5000 µm) et 14 – 30 % de liant argileux (granulométrie inférieure à 100 µm). Ces matériaux présentent des propriétés suivantes : masse volumique apparente : 1,9 - 2,17 g/cm³, porosité ouverte : 15 - 24 % en volume, résistance à la compression: 13 - 73 MPa, affaissement sous charge : 1333 – 1417°C. Ces caractéristiques sont comparables à celles de la littérature (*Routschka, 2004*).

Les matériaux réfractaires élaborés à partir des chamottes KK et KG montrent une faible résistance au choc thermique en raison de la transformation polymorphique de quartz alpha en quartz bêta et plus tard en cristobalite durant le traitement thermique. Ces matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication des fours continus, four à ciment, en céramique, poterie etc. En raison de leur contenu élevé de silice, ils pourraient également intéresser des matériaux pour des applications résistant à l'acide. Par contre les réfractaires élaborés à partir de la chamotte MY3 sont caractérisés par une faible dilatation et une forte résistance au choc thermique. Les applications principales concernent la construction des hauts fourneaux, des revêtements de sécurité des poches à aciers, pour la construction des fours d'isolation thermiques, à anode et à coke (*Routschka, 2004*).

III.3.3. Caractéristiques de briques réfractaires isolantes élaborées

De nos jours, on désire, à la fois, faire des économies d'énergie non renouvelable, en utilisant de l'énergie organique, et augmenter la porosité des briques, et ainsi diminuer leur densité et leur conductibilité thermique. On peut donc rajouter différents éléments combustibles et déchets organiques : comme par exemple les balles de riz et résidus de café utilisé dans le cadre de ce travail pour rendre la brique poreuse, légère et isolante. Cependant, l'addition des agents porogènes est limitée, d'abord par la difficulté de la mise en forme du mélange, et la faible résistance mécanique après cuisson de briques d'isolations thermiques. Par ailleurs, la combustion du mélange dans le four devient difficile à contrôler quand la quantité de la matière organique dans le mélange devient trop élevée. Les briques d'isolation thermique sont caractérisées par la stabilité en volume, par un retrait linéaire de cuisson inférieur à 2 % à la température de classification d'après la *Norme ISO 2245, 1990*.

III.3.3.1. Caractéristiques des briques d'argile / agents porogènes

Elles sont obtenues en mélangeant chaque matériau argileux avec les résidus de café ou de balle de riz dans les proportions 10, 20 et 30 % (Figure 56) et calcinées à 1200 °C pendant 4 h avec une vitesse de montée et de descente en température de 3 °C/min. Le Tableau XX résume quelques caractéristiques physiques déterminées.

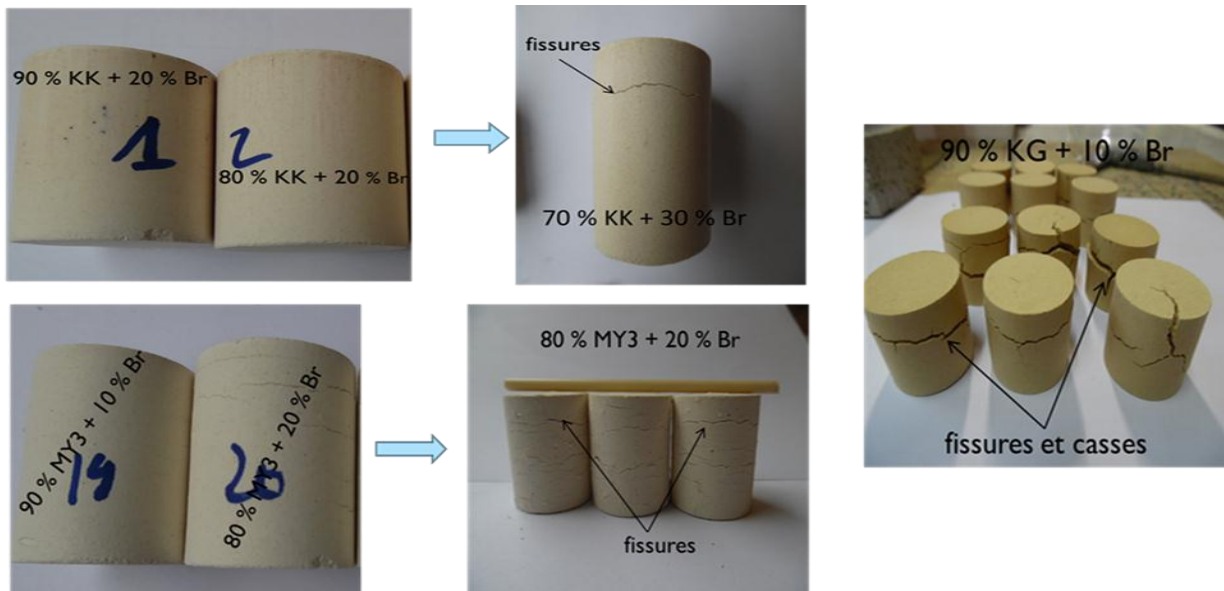


Figure 56: Effet de l'ajout des agents porogènes dans les argiles étudiées.

L'incorporation de la balle de riz (Br) et des résidus de café dans les échantillons d'argiles étudiées révèlent que, l'échantillon KK et MY3 peuvent contenir respectivement 20

et 10 % de la matière organique sans se fissurer. Par contre KG se fissure à partir de 10 % des agents porogènes. Ce comportement s'explique par un niveau élevé des particules fines (65 %) et d'agents de fusion (5,9 %), mais aussi de la présence de la montmorillonite dans cette argile donc la destruction de l'édifice cristallin libère une grande quantité d'eau entraînant ainsi des retrait importants au cours du frittage et qui sont responsables des casses et des fissures observées.

Tableau XX: Caractéristiques physiques de briques d'argile/agents porogènes à 1200 °C.

Temps de cuisson	Retrait (%)	ρ_a (g/cm ³)	Π (%)	σ_c (MPa)
100 % KK	0,00	1,50	42,65	
100 % MY3	4,77	1,80	36,45	
90 % KK + 10 % Br	-0,21	1,35	49,25	4,94
90 % KK + 10 % Rc	0,43	1,36	48,31	8,34
90 % MY3 + 10 % Br	4,85	1,60	40,34	12,66
90 % MY3 + 10 % Rc	5,35	1,58	40,06	13,59
80 % KK + 20 % Br	1,35	1,17	52,20	2,34
80 % KK + 20 % Rc	1,94	1,20	50,35	3,56

Le Tableau XX montre que pour une même quantité d'agent porogènes, les masses volumiques apparentes et les porosités ouvertes sont comparables alors que le retrait de cuisson augmente lorsqu'on substitue les balles de riz par les résidus de café dans l'échantillon KK et MY3. Ceci peut s'expliquer par le fait que, les résidus de café utilisés contiennent plus d'oxydes grésants (Tableau XI, p.91) que les balles de riz susceptibles de produire la phase liquide pendant le frittage. La masse volumique apparente et la résistance à la compression diminuent tandis que la porosité ouverte augmente avec la quantité d'agents porogènes. Une incorporation de 20 % en balle de riz et des résidus de café dans l'argile KK induit en effet une augmentation du taux de porosité avoisinant 10 % et 8 % respectivement alors que l'ajout de 10 % en balle de riz et de résidus de café dans l'argile MY3 entraîne augmentation du taux de porosité de l'ordre de 4 %.

La Figure 57 présente un exemple des micrographes par microscopie électronique à balayage des mélanges de 90 % KK + 10 % Br et 90 % MY3 + 10 % Br.

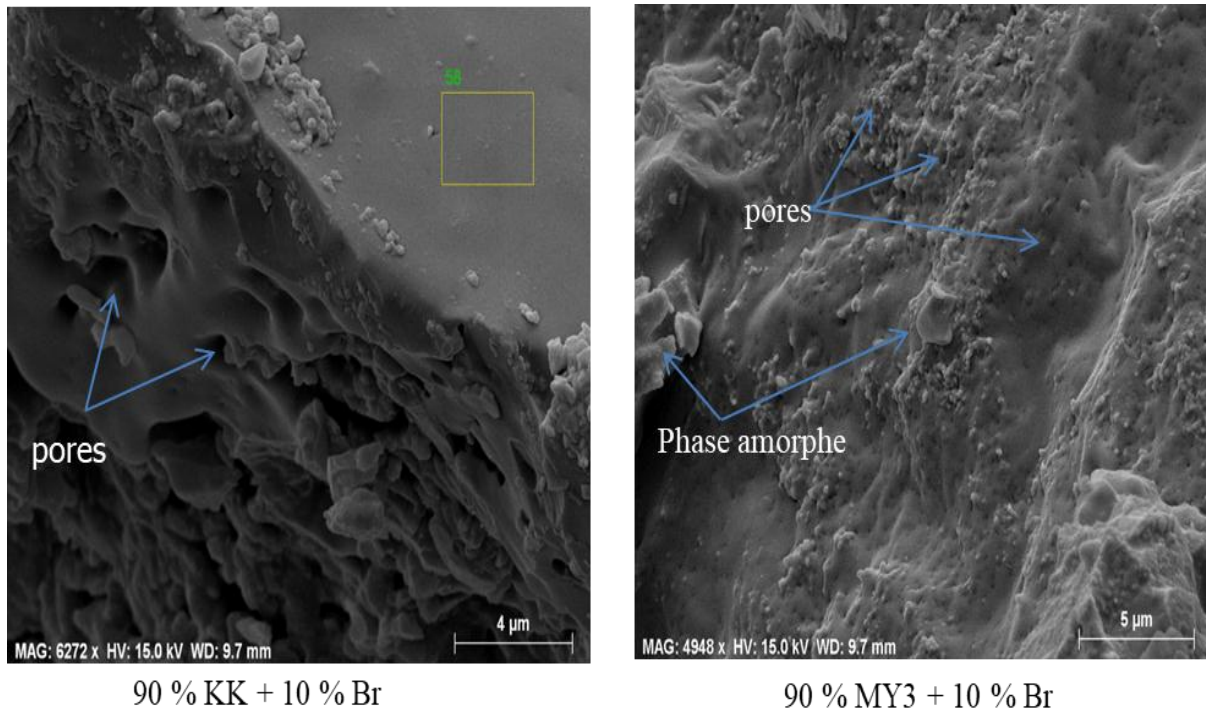


Figure 57: Image par microscopie électronique à balayage des mélanges des argiles et de la balle de riz.

Les mélanges constitués de 90 % KK et 10 % Br montrent une microstructure hétérogène moins compacte, avec beaucoup de gros pores en raison d'un processus de densification incomplète lors du frittage, contrairement au mélange de 90 % MY3 + 10 % Br donc la microstructure est plus dense, avec beaucoup de micropores. Ce comportement au frittage peut s'expliquer par une teneur élevée d'argiles minéralogiques (kaolinite, montmorillonite, illite) et d'impuretés (Fe_2O_3 , TiO_2 ...) (Tableaux VII, p.73 & IX, p.77) qui favorise la densification à basse température.

III.3.3.2. Caractéristiques des briques de chamotte / argiles

Le choix de la chamotte dans cette partie du travail est orienté vers les chamottes MY3 et KG car, elles sont calcinées à plus basses températures (1450 °C) par rapport à la chamotte KK (1550 °C). Les différentes formulations sont obtenues en mélangeant les argiles MY3 et KG avec de la chamotte MY3 des granulométries étalée ($100 \mu\text{m} < \varnothing$) dans les proportions 10 à 60 %. La Figure 58 montre l'évolution du retrait de cuisson, de la masse volumique apparente et de la porosité ouverte en fonction de la quantité de chamotte ajoutée, pour une cuisson à 1200 °C.

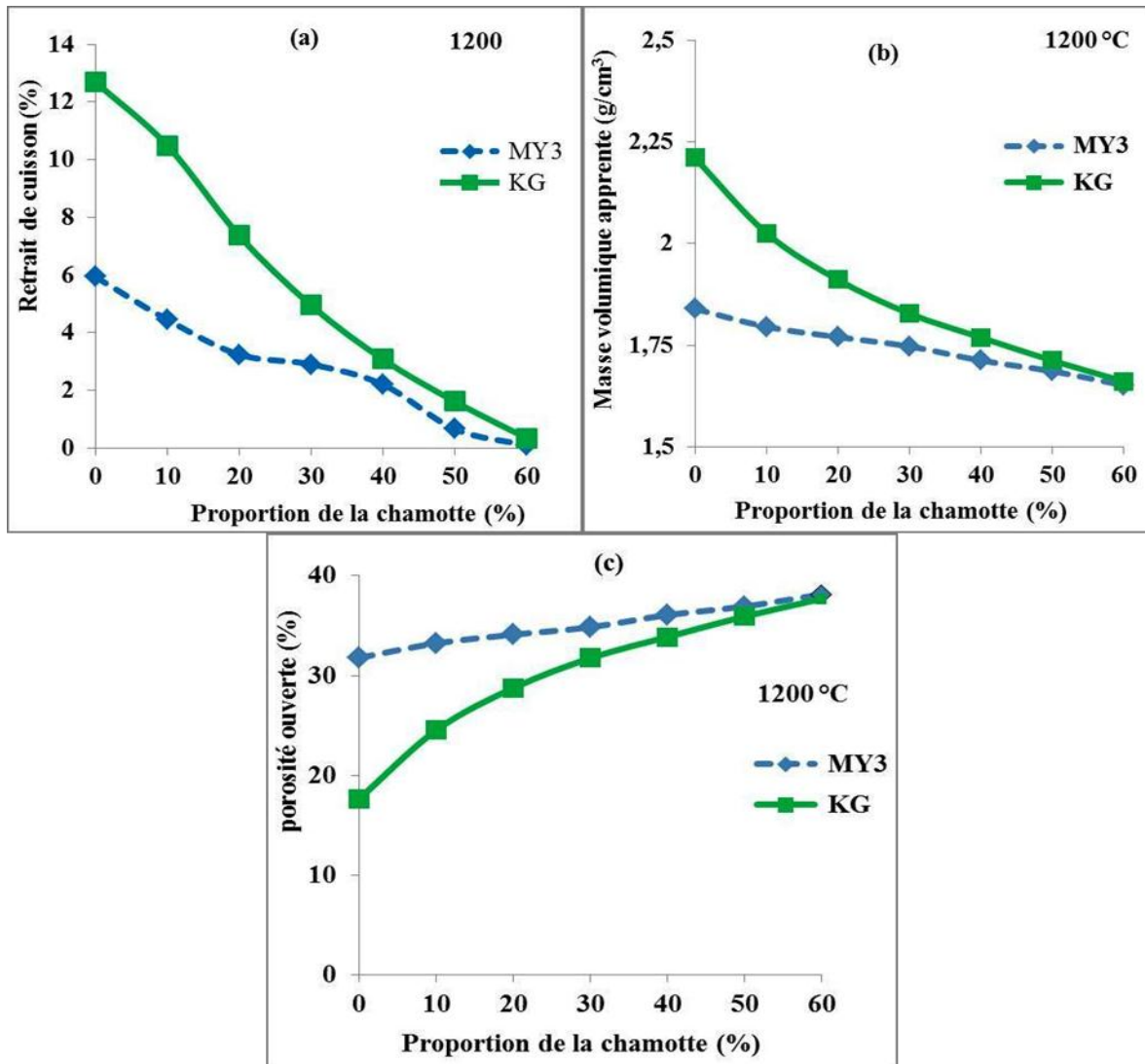


Figure 58: Evolution du retrait de cuisson (a), de la masse volumique apparente (b) et de la porosité ouverte (c) en fonction de la quantité de chamotte ajoutée.

Il ressort de cette figure que le retrait de cuisson et la masse volumique apparente diminuent avec la quantité de chamotte tandis que la porosité ouverte augmente. A 0 % de la chamotte, le retrait de cuisson de l'argile KG est pratiquement le double de celui de MY3 à la température de cuisson considérée (1200 °C). Cela peut s'expliquer par la présence élevée de la fraction argileuse et d'oxydes grésants dans KG que dans MY3 (Tableaux VII, p.73 & IX, p.77). Cet écart diminue avec l'augmentation de la quantité de chamotte grâce à son action dégraissante. A 60 % de la chamotte, les propriétés physiques de deux argiles sont similaires. Le retrait est proche de zéro, ce comportement peut être expliqué par la stabilité de la chamotte à la température de cuisson considérée donc l'unique action est celui du dégraissant. L'ajout de 10 à 40 % de la chamotte dans les argiles MY3 et KG provoque un rétrécissement supérieur à 2 %. Au regard de ces comportements, nous avons préféré les mélanges constitués

de (50 % Chamottes + 50 % liants argileux) et de (60 % Chamottes + 40 % liants argileux) donc les retraits de cuisson sont inférieurs à 2 % et d'étudier la stabilité de ces mélanges en fonction du temps de cuisson. La Figure 59 montre l'évolution du retrait de cuisson de ces mélanges en fonction du temps de frittage.

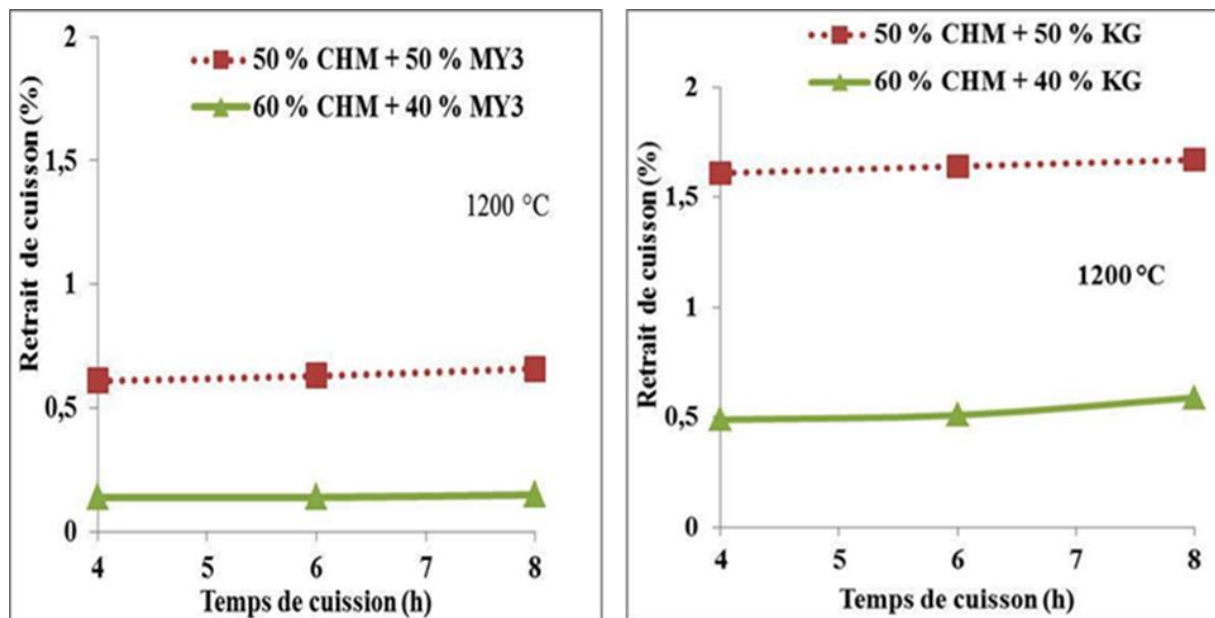


Figure 59: Evolution du retrait de cuisson en fonction du temps de frittage des mélanges (50 % CHM + 50 % (MY3, KG) et de (60 % CHM + 40 % (MY3, KG)).

La Figure 59 montre que les compositions étudiées sont stables avec l'augmentation du temps de cuisson. Cette stabilité confirme le rôle dégraissant de la chamotte. Ainsi, pour l'élaboration des réfractaires isolants, nous avons utilisé ces deux mélanges préalablement préparés, auxquels nous ajoutons des agents porogènes (balles de riz et résidus de café) dans les proportions 10, 15 et 20 %.

III.3.3.3 Caractéristiques des briques de chamotte / argiles/ agents porogènes

Elles sont obtenues en réalisant un mélange étalé constitué de la chamotte, d'argiles et d'agents porogènes dans les proportions 10, 15 et 20 %. Les produits isolants élaborés par ajout des résidus de café et balle de riz à l'état organique dans les mêmes proportions ont des propriétés physiques similaires. Les Tableaux XXI & XXII résument les caractéristiques physiques et la Figure 60 indique la représentation graphique pour la balle de riz. Celles relatives aux résidus de café sont regroupées à l'annexe.

Tableau XXI: Caractéristiques physiques des isolants élaborés par ajout de la balle de riz.

Formulations	Rc (%)	ρ_a (g/cm ³)	Π (%)
90% (50 % CHM + 50 % MY3) + 10 % Br	1,36	1,52	42,95
85 % (50 % CHM + 50 % MY3) + 15 % Br	1,48	1,42	46,52
80% (50 % CHM + 50 % MY3) + 20 % Br	2,11	1,33	49,79
90% (60 % CHM + 40 % MY3) + 10 % Br	0,89	1,52	42,80
85 % (60 % CHM + 40 % MY3) + 15 % Br	1,15	1,39	47,52
80 % (60 % CHM + 40 % MY3) + 20 % Br	1,61	1,29	50,84
90% (50 % CHM + 50 % KG) + 10 % Br	2,06	1,54	41,93
85 % (50 % CHM + 50 % KG) + 15 % Br	2,13	1,46	45,06
80 % (50 % CHM + 50 % KG) + 20 % Br	2,18	1,36	48,52
90 % (60 % CHM + 40 % KG) + 10 % Br	1,16	1,52	42,68
85 % (60 % CHM + 40 % KG) + 15 % Br	1,28	1,38	47,59
80 % (60 % CHM + 40 % KG) + 20 % Br	1,63	1,31	50,08

Tableau XXII: Caractéristiques physiques des isolants élaborés par ajout des résidus de café.

Formulations	Rc (%)	ρ_a (g/cm ³)	Π (%)
90% (50 % CHM + 50 % MY3) + 10 % Rc	1,26	1,49	43,64
85 % (50 % CHM + 50 % MY3) + 15 % Rc	1,84	1,40	47,08
80% (50 % CHM + 50 % MY3) + 20 % Rc	1,89	1,30	50,64
90% (60 % CHM + 40 % MY3) + 10 % Rc	0,80	1,49	43,73
85 % (60 % CHM + 40 % MY3) + 15 % Rc	1,01	1,39	47,42
80 % (60 % CHM + 40 % MY3) + 20 % Rc	1,23	1,29	50,99
90% (50 % CHM + 50 % KG) + 10 % Rc	1,93	1,52	42,37
85 % (50 % CHM + 50 % KG) + 15 % Rc	1,95	1,42	46,17
80 % (50 % CHM + 50 % KG) + 20 % Rc	2,50	1,33	49,31
90 % (60 % CHM + 40 % KG) + 10 % Rc	0,86	1,49	43,34
85 % (60 % CHM + 40 % KG) + 15 % Rc	1,04	1,39	47,06
80 % (60 % CHM + 40 % KG) + 20 % Rc	1,51	1,30	50,23

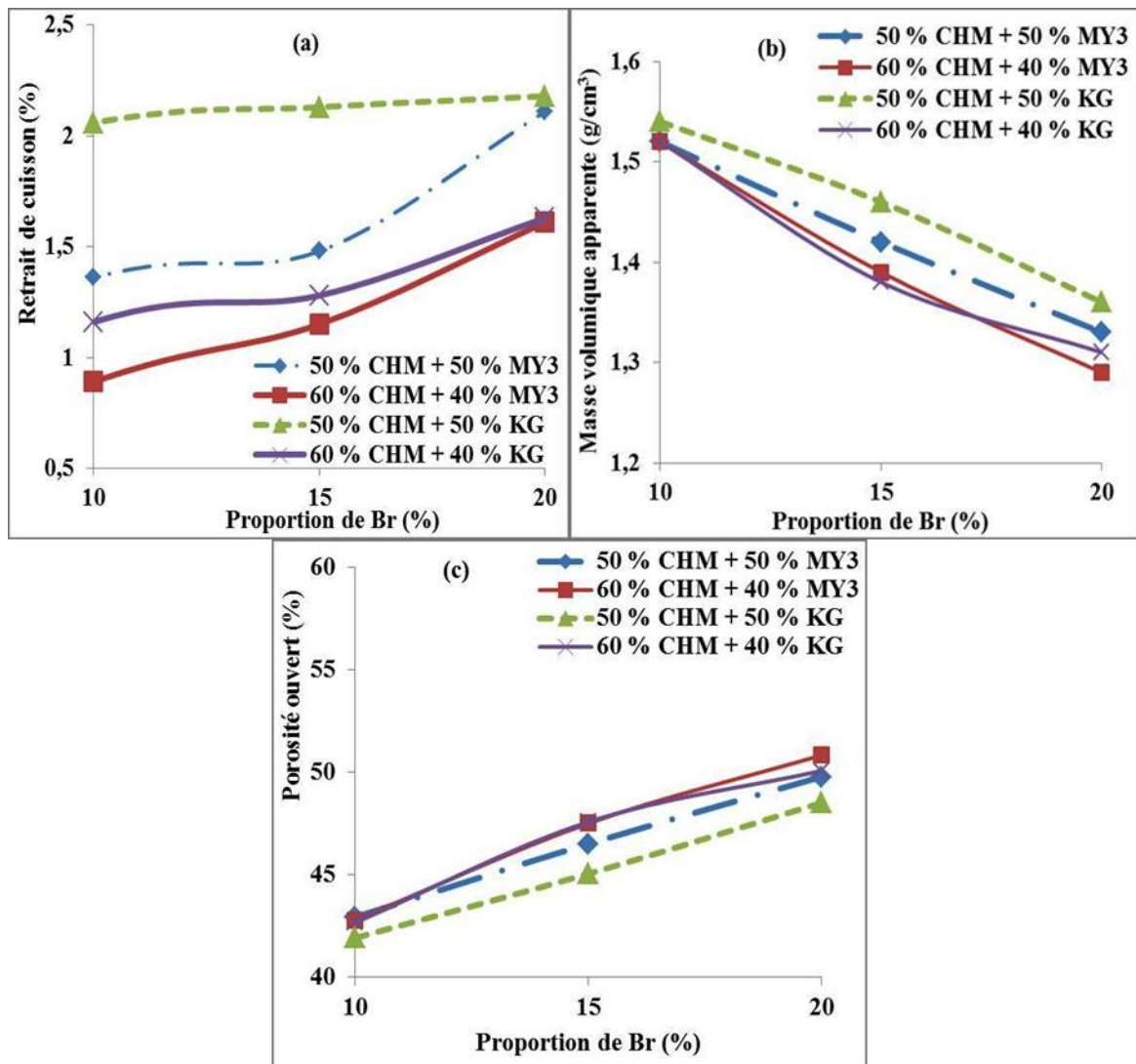


Figure 60: Evolution du retrait de cuisson (a), de la masse volumique apparente (b) et de la porosité ouverte (c) des produits isolants élaborés.

Il ressort de la Figure 60 que, le retrait de cuisson et la porosité ouverte augmentent avec la quantité d'agents porogènes ajoutés, tandis que la masse volumique apparente diminue. L'ajout de 10 à 20 % d'agents porogènes dans les différentes compositions entraîne une diminution de la masse volumique apparente de l'ordre de 13 % et une augmentation de la porosité ouverte en volume de 14 %. A 10 % d'agents porogènes, la masse volumique apparente est supérieure à $1,40 \text{ g/cm}^3$ et la porosité ouverte en volume est inférieure à 45 %. De telles compositions ne peuvent pas être considérées comme des produits isolants. Par contre à partir de 15 % d'agents porogènes, la variation linéaire de dimension après calcination à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h est inférieure à 2 %, la masse volumique apparente est comprise entre 1,29 et $1,52 \text{ g/cm}^3$ et la porosité ouverte en volume est supérieur à 45 %. Ces caractéristiques peuvent être comparables à celles des produits réfractaires isolants façonnés à faible teneur en alumine

selon les normes AFNOR NF B 40-007- 84 et ISO 2245-Révision 1984 . Bien que les compositions à 20 % d'agents porogènes présentent des caractéristiques isolantes qui sont meilleurs que celles à 15 %, elles présentent néanmoins quelques défauts de fissurations. Ainsi, pour éviter ces phénomènes, nous avons considéré les compositions à 15 % d'agents porogènes comme étant les compositions optimales et étudier la stabilité dimensionnelle des produits obtenus à cette température.

III.3.3.4. Stabilité dimensionnelle des briques de chamotte /argiles/ agents porogènes

Le but de cette étude est de déterminer le temps limite pendant lequel les produits réfractaires isolants façonnés ne présentent plus des variations dimensionnelles en volume à la température de cuisson considérée. Les compositions optimales (à 15 % d'agents porogènes) sont calcinées à 1200°C de 4 à 14 h de cuisson et les retraits de cuisson mesurés. Le Tableau XXIII présente les différents retraits évalués en fonction du temps de cuisson et la Figure 61, p.142 indique les représentations graphiques.

Tableau XXIII: Retrait de cuisson en fonction du temps de cuisson des compositions optimales.

Mélange (chamotte + argile + Br)	Retrait de cuisson (%) à 1200°C					
Temps de cuisson (h)	4	6	8	10	12	14
85 % (50 % CHM + 50 % MY3) + 15 % Br	1,48	1,53	1,56	1,66	1,67	1,67
85 % (60 % CHM + 40 % MY3) + 15 % Br	0,87	0,91	1,07	1,28	1,32	1,32
85 % (50 % CHM + 50 % KG) + 15 % Br	2,01	2,07	2,18	2,21	2,22	2,22
85 % (60 % CHM + 40 % KG) + 15 % Br	1,06	1,13	1,24	1,32	1,34	1,34
Mélange (chamotte + argile + Rc)	Retrait de cuisson (%) à 1200°C					
85 % (50 % CHM + 50 % MY3) + 15 % Rc	1,84	1,87	1,95	2,12	2,19	2,19
85 % (60 % CHM + 40 % MY3) + 15 % Rc	1,01	1,16	1,36	1,58	1,58	1,58
85 % (50 % CHM + 50 % KG) + 15 % Rc	1,95	2,16	2,20	2,22	2,22	2,22
85 % (60 % CHM + 40 % KG) + 15 % Rc	1,04	1,34	1,36	1,44	1,44	1,44

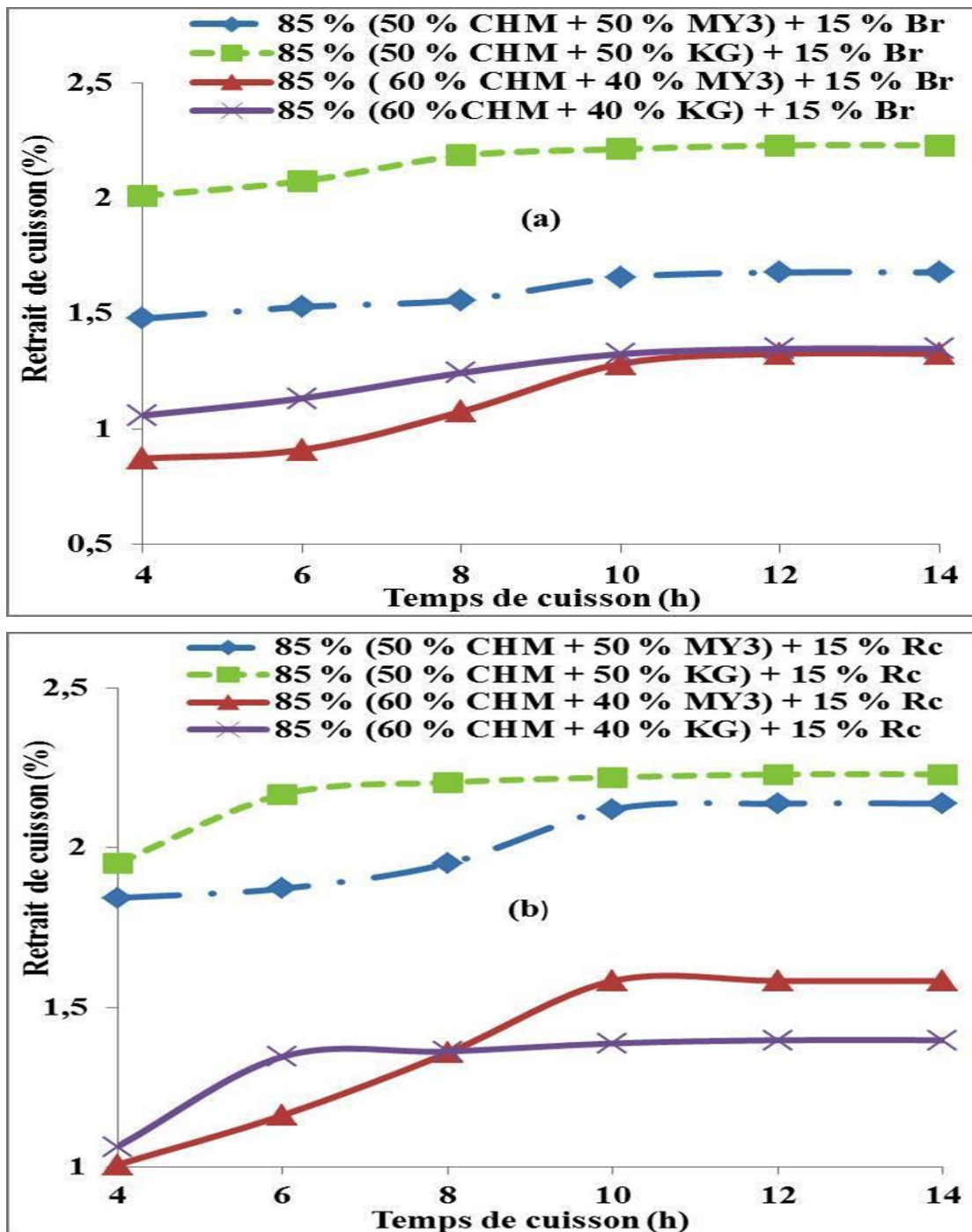


Figure 61 : Evolution du retrait de cuisson des compositions optimales en fonction du temps de cuisson.

Les résultats montrent que le retrait de cuisson des produits isolants façonnés croît entre 4 et 10 h de cuisson. Cependant, les compositions contenant de la balle de riz (Figure 60a) ont une faible augmentation due à l'action dégraissant de la silice présente en teneur élevée (93,37 %), contrairement aux compositions contenant les résidus de café (Figure 61 b) plus faible en silice et plus riche en l'oxyde de potassium (64,39 %) et ayant une action de flux grésant. Par ailleurs, les compositions contenant ((50 % CHM + 50 % de liant argileuse

(MY3, KG)) gardent de valeurs supérieures à celles contenant ((60 % CHM + 40 % de liant argileuse (MY3, KG)). À partir de 10 h de cuisson, le retrait devient constant pour toutes les compositions étudiées indiquant ainsi le temps de stabilité dimensionnelle des produits réfractaires isolants façonnés. Cependant, l'utilisation de ces produits nécessite la connaissance de la température limite d'utilisation.

III.3.3.5. Température limite d'utilisation des briques de chamotte/argiles/agents porogènes

Selon les normes ATSM C 155-68, AFRNOR NF B 40-007-84 et ISO 2245-Révision 1984, le principal critère d'utilisation des produits réfractaires est la température limite de stabilité dimensionnelle. Pour déterminer cette température limite d'utilisation, le principe consiste à calciner les compositions optimales pendant le temps de stabilisation (10 h) puis, les calciner à nouveau à une température supérieure à celle de l'expérience (1200 °C) et d'évaluer à nouveau leurs retraits. La Figure 62 montre l'évolution du retrait des briques réfractaires entre 1200 et 1300 °C.

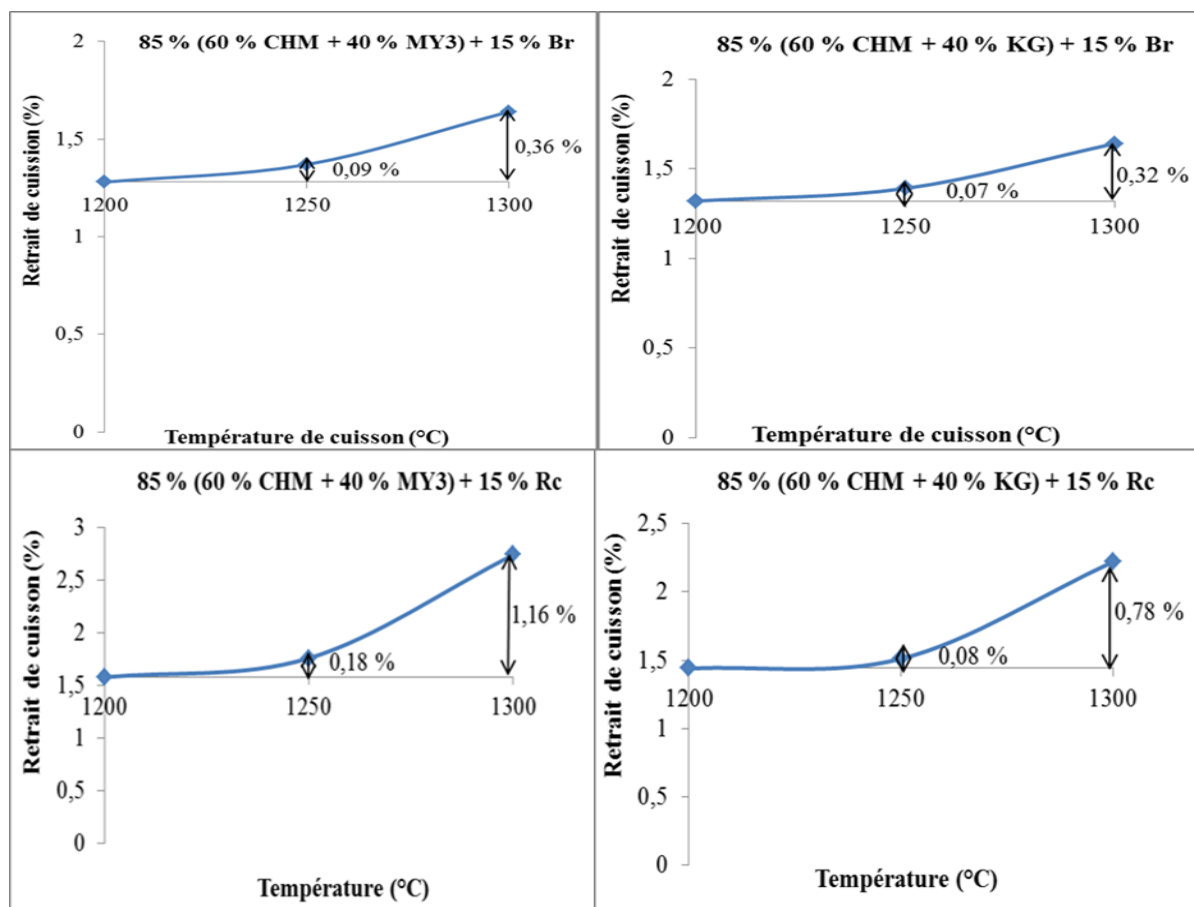


Figure 62 : Détermination de la température limite d'utilisation des isolants élaborés.

Les résultats montrent que les produits isolants testés ont pour température limite d'utilisation 1250 °C car, à cette température, le retrait de cuisson est inférieur à la limite de stabilité dimensionnelle (< 0,2 %). Au-delà de cette température, le retrait de cuisson devient supérieur à cette limite (0,2 %).

III.3.3.6. Minéralogie par diffraction des rayons X des produits réfractaires isolants élaborés

La Figure 63 montre les résultats des analyses qualitatives par diffraction des rayons X des produits isolants élaborés et le tableau 24 résume l'analyse semi-quantitative des phases cristallines identifiées.

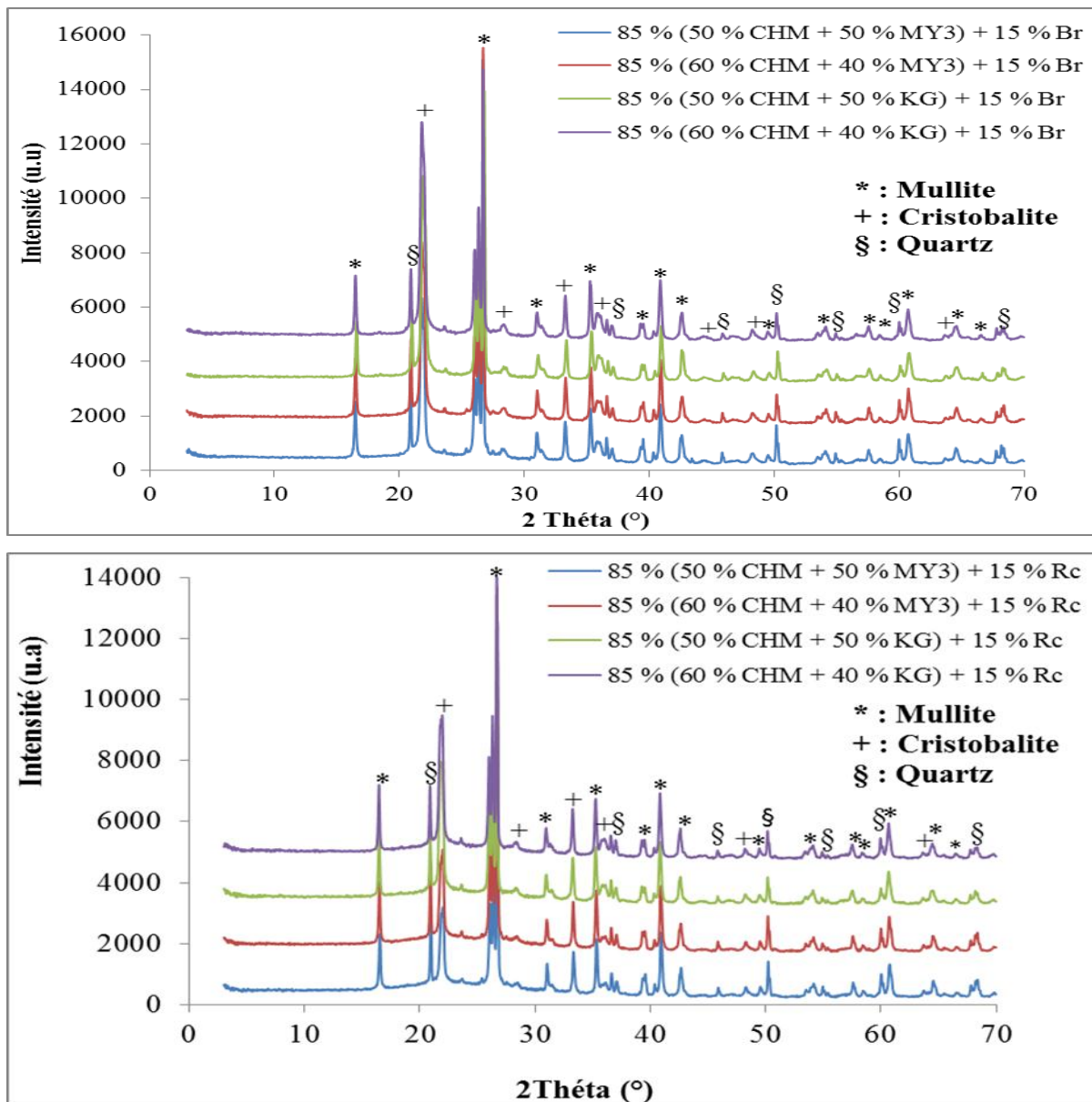


Figure 63 : Diffractogramme des rayons X des compositions optimales des isolants élaborés.

Tableau XXIV: Analyse semi-quantitative des compositions optimales des isolants élaborés.

Phase cristallines	Phase amorphe	Mullite	Cristobalite	Quartz
85 % (50 % CHM + 50 % MY3) + 15 % Br	25	37	17	21
85 % (60 % CHM + 40 % MY3) + 15 % Br	23	38	19	20
85 % (50 % CHM + 50 % KG) + 15 % Br	26	36	17	21
85 % (60 % CHM + 40 % KG) + 15 % Br	24	38	22	16
85 % (50 % CHM + 50 % MY3) + 15 % Rc	41	33	8	18
85 % (60 % CHM + 40 % MY3) + 15 % Rc	39	33	10	18
85 % (50 % CHM + 50 % KG) + 15 % Rc	40	33	13	14
85 % (60 % CHM + 40 % KG) + 15 % Rc	39	34	13	14

Les résultats montrent que les produits isolants élaborés sont constitués principalement de la mullite, de quartz et de la cristobalite comme phases minérales nouvellement formées et d'une phase amorphe. Toutefois, les pics intenses de la mullite observés dans les diffractogrammes des rayons X des matériaux sont justifiés par les résultats de l'analyse semi-quantitative qui montre une prédominance de cette phase (34 à 38 %). On note également une diminution de la quantité de mullite de l'ordre de 3 à 5 %, de cristobalite de 5 à 9 % et de quartz de 2 à 8 % et une augmentation de la quantité de phase amorphe de 14 à 16 % lorsqu'on substitue les balles de riz plus riche en silice par les résidus de café plus riche en éléments grésants.

III.3.3.7. Microscopie électronique à balayage des produits réfractaires isolants élaborés

La Figure 64 présente la morphologie des produits réfractaires isolants élaborés à 1200° C pendant 2 h observée par microscopie électronique à balayage.

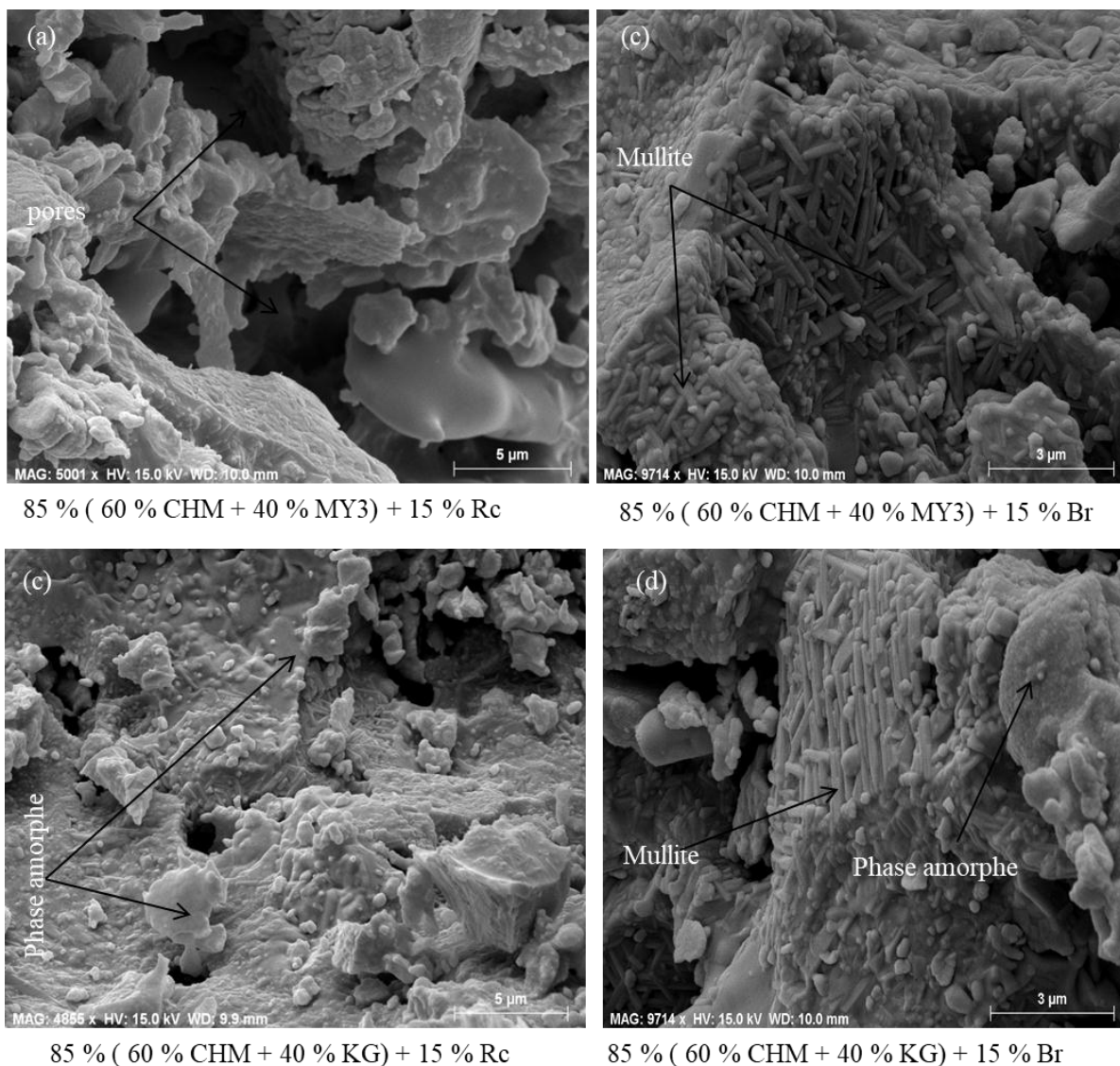


Figure 64: Image par microscopie électronique à balayage des produits réfractaires isolants élaborés.

Les résultats montrent que la microstructure des produits isolants élaborés ne présente pas de différence significative pour une même quantité de phase liante après cuisson à 1200 ° C. Cependant, on observe l'existence de cristaux de mullite à distribution aléatoire. Il est important de signaler que la mullite primaire se présente sous forme de petits cristaux aciculaires et la mullite dite secondaire est formée à plus haute température. Elle se distingue de la mullite primaire par la morphologie et la taille des cristaux plus grande que celle de mullite primaire. La structure des produits réfractaires montre la présence des pores de plus grandes dimensions. Les particules de mullite en forme de bâtonnets observés pour les produits ayant pour phase liante KG traités à 1200 ° C sont plus grands que ceux observés pour MY3 fritté à la même température. Cette différence est due à la teneur élevée en oxyde de fer dans la phase liante KG. Selon Lecomte, le traitement thermique effectué à 1400 ° C

sur des échantillons enrichis en fer donne lieu à la formation de grandes particules de mullite en forme de bâtonnets, largement séparés les uns des autres par une phase vitreuse. De plus, la présence d'impuretés (oxydes de fer et de titane) contribue à réduire la température de formation de la phase liquide. Cela favorise également l'augmentation de la vitesse de dissolution de l'alumine en phase liquide, dans laquelle les ions Aluminium réagissent dans des proportions plus élevées avec les ions fer (*Qlihaa et al., 2016*). Selon la littérature (*Hamdan et al., 2016 ; Qlihaa et al., 2016*), dans les minéraux argileux ou les mélanges de minéraux argileux, les oxydes alcalins, l'oxyde de fer et d'autres impuretés modifient la composition du liquide et influencent directement les mécanismes de recristallisation. Ainsi, une teneur élevée en oxydes alcalins favorise la croissance des cristaux.

Conclusion

Cette partie du travail est une contribution à l'élaboration des briques réfractaires d'isolations thermiques par incorporation de la matière organique dans les argiles de la région de Foumban. Les résultats obtenus montrent que :

les argiles MY3 et KK peuvent contenir respectivement 10 et 20 % de la matière organique sans se fissurer au cours de leurs traitements thermiques; par contre, l'introduction de 10 % des résidus de café et des balle de riz dans l'argile KG entraîne des fissurations et de casses des produits obtenus après cuisson à 1200 °C;

l'ajout de la chamotte de 10 à 60 % dans les argiles étudiés entraîne une diminution de retrait de cuisson;

les mélanges constitués de 50 % CHM + 50 % d'argiles et de 60 % CHM + 40 % d'argiles présentent des variations dimensionnelles inférieures à 2 % à 1200 °C pendant 10 h.

les produits réfractaires isolants élaborés ont pour compositions optimales, [85 % (50 % CHM + 50 % (MY3, KG) + 15 % (Br, Rc)] d'une part et d'autre part, de [85 % (60 % CHM + 40 % (MY3, KG) + 15 % (Br, Rc)], ils sont cuits à 1200 °C avec une vitesse de montée et descente en température de 3°C/min pendant 10 h et présentent les caractéristiques suivantes:

- retrait de cuisson < 2 % ;
- masse volumique apparente compris entre 1,29 et 1,52 g/cm³;
- porosité ouverte > 45 % en volume;

La température limite d'utilisation 1250 °C, température à laquelle la brique cuite à 1200 °C est recuite à 1250 °C faisant un second retrait de cuisson inférieur à 0,2 %.

Les caractéristiques des produits réfractaires isolants élaborés à partir des argiles de la localité de Fouban et des résidus café d'une part et d'autre part des balles de riz sont comparables à celles commercialisées (retrait de cuisson < 2 % ; masse volumique apparente compris entre 0,4 et 1,39 g/cm³; porosité ouverte > 45 % en volume). Ces produits peuvent être utilisés comme isolants thermiques dans la fabrication des fours pour production de la poterie, des briques de terre cuites.

III.4. PRODUCTION DES BRIQUES RÉFRACTAIRES DE DIMENSIONS STANDARDS

Il a été démontré dans les paragraphes précédents que, la fabrication des produits réfractaires est possible en laboratoire. Par contre, dans le cas d'une exploitation à l'échelle industrielle, il est recommandé de produire les briques de dimension standard, c'est -à-dire utilisées les éprouvettes ayant les dimensions normalisées 230 mm × 114 mm × 64 mm selon NF B 40-101. Dans notre cas, nous avons utilisé les éprouvettes ayant les dimensions standards d'une demi-brique 115 mm × 114 mm × 64 mm selon la norme NBN EN 1095-5.

III.4.1. Production des briques réfractaires denses de dimensions standards

Les briques normalisées (Figure 65) sont façonnées dans les mêmes conditions qu'en laboratoire et les propriétés physiques évaluées sont regroupées dans le Tableau XXV.

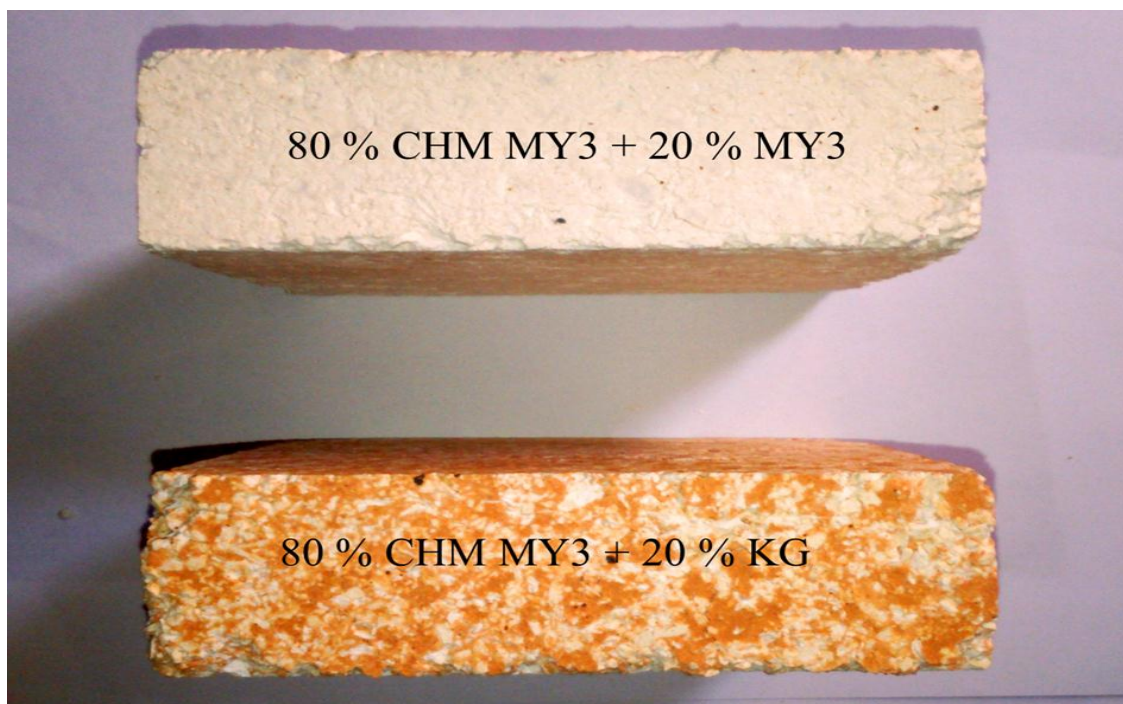


Figure 65 : Briques réfractaires denses de dimensions standards calcinées à 1400°C.

Tableau XXV: Caractéristiques physiques des briques réfractaires denses de dimensions standards.

Formulations	Dimensions	$\rho_a(\text{g/cm}^3)$	Π (%)	Wa (%)
80 % CHM MY3+ 20 % MY3	50 mm × 50 mm	2,06	21,59	10,46
	115 mm × 114 mm × 64 mm	2,09	19,86	9,51
80 % CHM MY3+ 20 % KG	50 mm × 50 mm	2,07	20,99	10,11
	115 mm × 114 mm × 64 mm	2,04	22,04	10,78

Les résultats obtenus montrent que, les produits réfractaires denses de dimensions normalisées ont les caractéristiques physiques similaires à celles réalisés en laboratoires sur les éprouvettes cylindriques de dimensions 50 mm × 50 mm. Il est donc possible d'utiliser les argiles de la localité de Fouban pour une production des produits réfractaires denses à l'échelle industrielle.

III.4.2. Production des briques réfractaires isolantes de dimensions standards

Le façonnage des réfractaires isolants de dimensions standards est réalisé aussi dans les mêmes conditions qu'en laboratoire. La Figure 66 montre l'aspect des produits isolants au séchage à l'air libre à 25°C pendant 24 h.

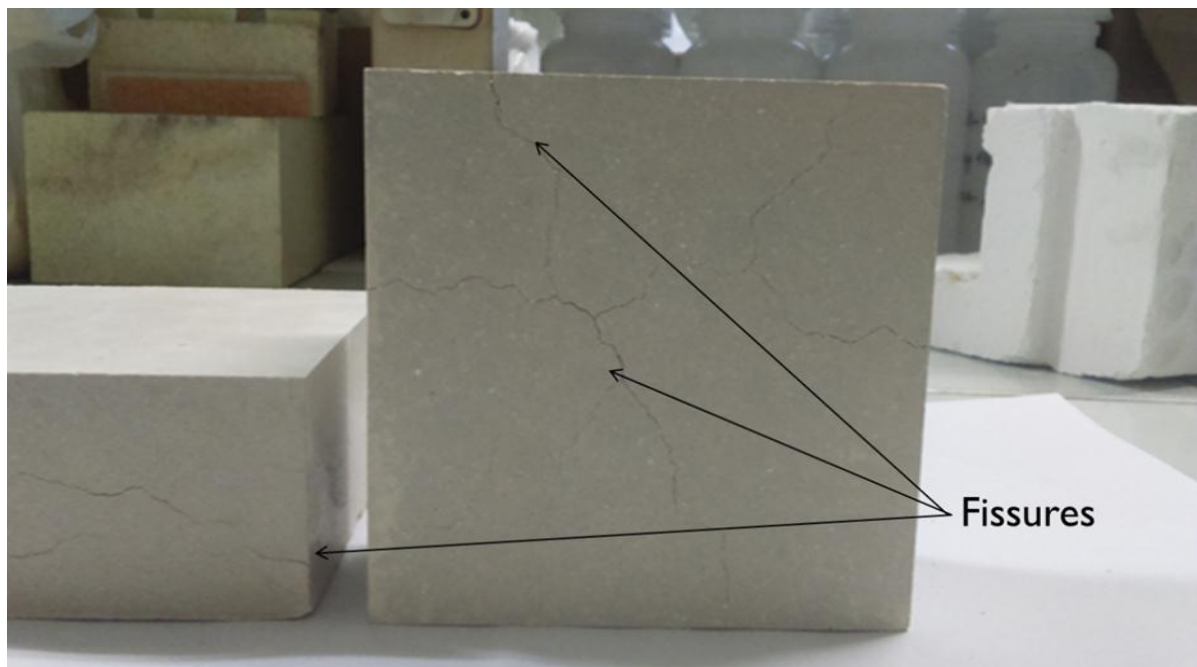


Figure 66: Aspect des produits isolants au séchage à l'air libre à 25°C.

Nous constatons qu'au cours du séchage à l'air libre, les produits élaborés sont fissurés. Cela peut s'expliquer par le fait qu'au cours du séchage, les particules élémentaires,

primitivement dispersées dans l'eau, tendent à se rapprocher et à s'imbriquer, ce qui entraîne un retrait, puis une consolidation ou prise de cohésion. Lorsque les particules sont au contact les unes des autres, il reste de l'eau, entre elles, qui continue à s'évacuer, alors qu'il ne se produit plus de retrait dans la pièce. Dans la première phase du séchage, l'eau se déplace dans un milieu saturé et les faces extérieures des produits élaborés sont recouvertes d'eau liquide. La vitesse d'évaporation est élevée, constante, et ne dépend que des conditions extérieures de séchage. Le déplacement de l'eau dans l'argile est rapide. Vers la fin de cette phase, il se crée cependant des gradients de concentration entre la surface et l'intérieur, ce qui entraîne des retrait différentiels et des contraintes localisées pouvant entraîner des déformations et des fissurations. Pour un séchage efficace et rapide, il est donc nécessaire de varier les conditions de séchage au cours du cycle, ce qui impose l'abandon du séchage naturel et l'emploi du séchage artificiel en atmosphère contrôlée.

Pour remédier à ce phénomène dans le présent cas, nous avons dû utiliser un liant organique qui est le polyéthylène glycol à 2 % en masse par rapport à la poudre utilisée (Boch, 2001). La Figure 67 nous présente l'aspect des produits isolants après séchage à 25°C et étuvage à 110°C pendant 24 h.

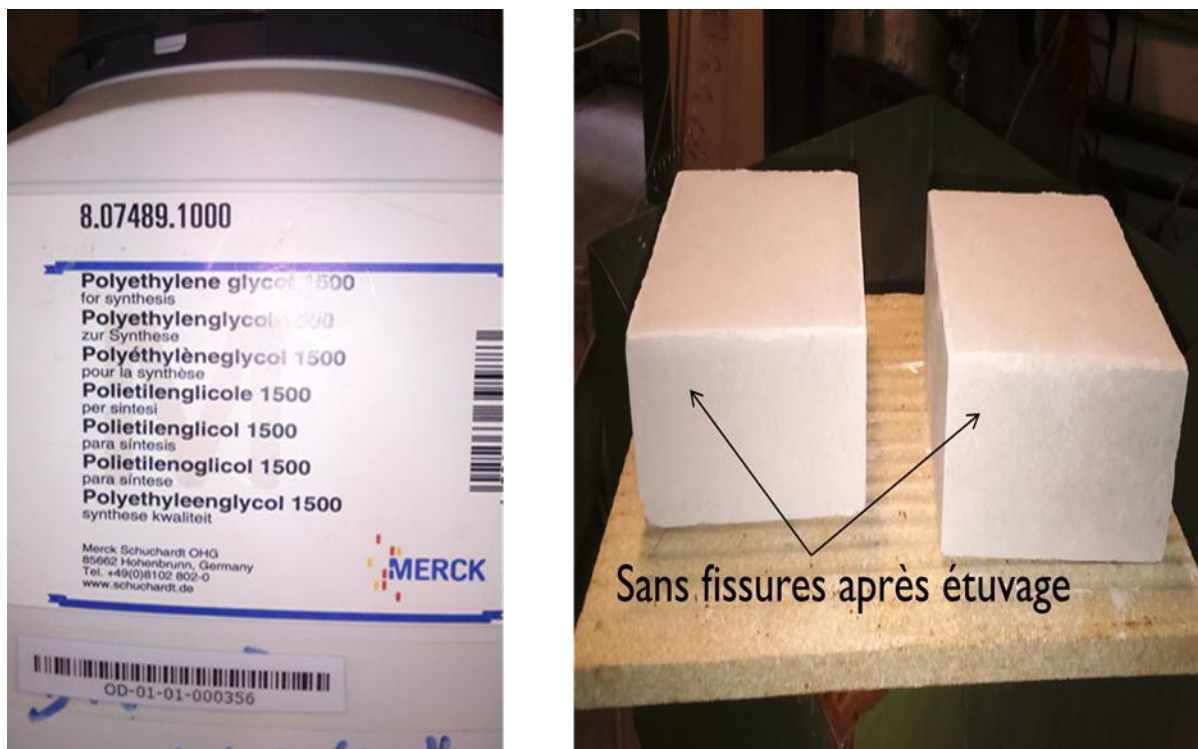


Figure 67: Aspect des produits isolants après étuvage à 110°C pendant 24 h.

Les résultats obtenus nous montrent que, l'ajout du liant polyéthylène glycol à 2 % en masse a assuré la cohésion des produits crus au cours du séchage. C'est donc le liant qui

impose généralement le comportement rhéologique au mélange. Ce liant organique est généralement un mélange d'un liant majeur et d'un liant mineur (Boch, 2001). Le liant majeur est un polymère à haut poids moléculaire (Boch, 2001). Il assure la cohésion des produits crus lors de la mise en forme et lors du séchage, mais il confère une viscosité élevée au mélange (Boch, 2001). Il est alors nécessaire d'abaisser la viscosité tout en gardant les caractéristiques mécaniques acceptables. C'est le rôle du liant mineur qui, d'une part, facilite son élimination lors du déliantage en ouvrant la porosité avant le départ du liant majeur (Boch, 2001).

Les produits obtenus après étuvage à 110°C pendant 24 h sont cuits à 1200 °C durant 10 h avec une vitesse de montée et de descente en température de 1 °C/min et la Figure 68 nous présente l'aspect des produits obtenus après cuisson.

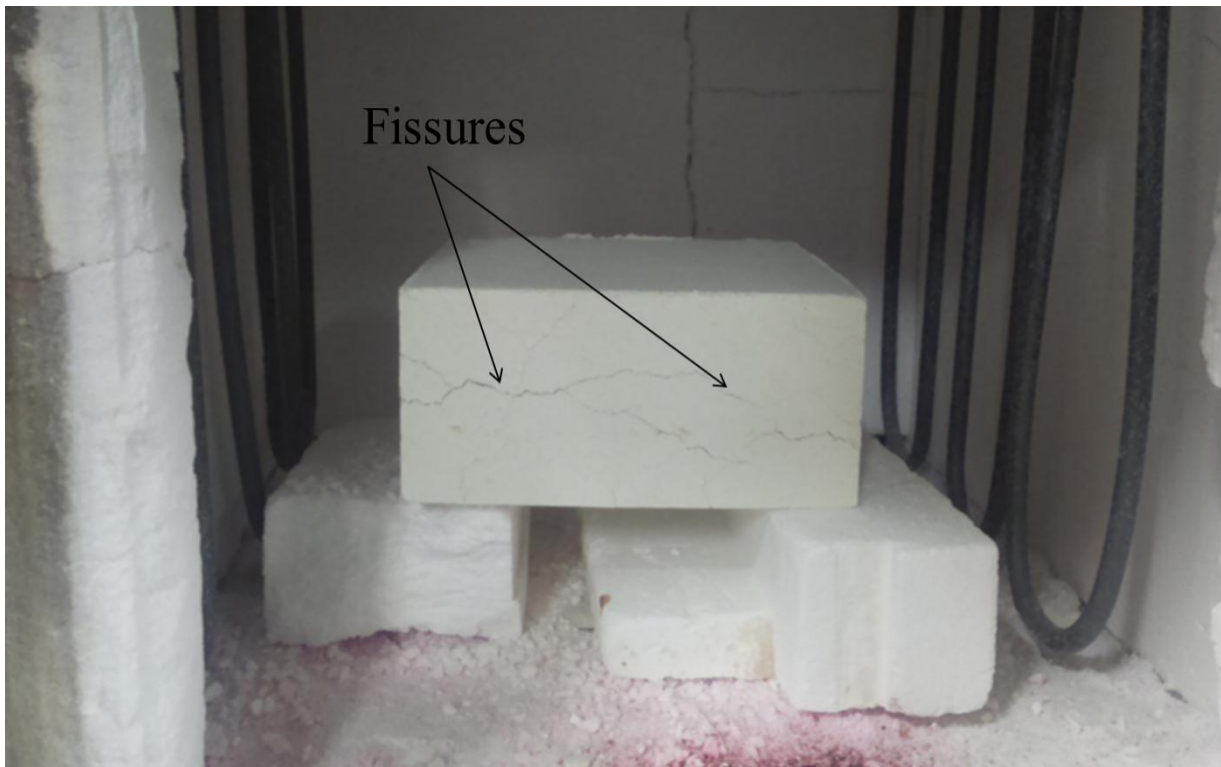


Figure 68: Aspect des produits isolants après cuisson à 1200°C.

Nous constatons que les produits obtenus après cuisson sont fissurés même lorsque la vitesse de frittage a été réduite à 1°C/min pendant tout le cycle de frittage. Cela peut s'expliquer par l'élimination des auxiliaires organiques de mise en forme. Cette opération dénommée déliantage est l'une des étapes les plus critiques des procédés céramiques (Boch, 2001). Il est d'autant plus délicat à effectuer que les parois des produits sont épaisses, ou que les produits présentent des variations de section importantes. Toute espèce organique présente une cinétique de transformation et de dégradation spécifique en fonction de la température, de

l'atmosphère et de la nature des matériaux argileux (*Boch, 2001*). La montée en température entraîne le ramollissement et éventuellement la fusion des liants, puis la dégradation des molécules en espèces volatiles qui sont éliminées par transport en phase gazeuse (*Boch, 2001*). Lorsque la température de déliantage atteint des valeurs supérieures à 180°C, les chaînes polymériques des liants organiques sont soumises aux réactions de dégradation chimique (*Boch, 2001*). Au déplacement du liant à l'état liquide, s'ajoute la diffusion des espèces gazeuses au sein de l'échantillon. Les composés gazeux formés (CO, CO₂, H₂O...) sont éliminés par diffusion et évaporation à la surface. Les défauts pouvant être créés par l'ensemble de ces mécanismes physiques sont divers. Au début du cycle de l'élimination de la matière organique, lorsque le liant utilisé est encore à l'état solide, les contraintes résiduelles résultant de la mise en forme (refroidissement non homogène de des échantillons) peuvent être relaxées et entraîner la déformation des produits ou la formation des fissures (*Boch, 2001*). Les molécules de liant organique peuvent également se réorienter pour entraîner une relaxation des contraintes. Le ramollissement des auxiliaires organiques et la redistribution de la phase organique liquide au sein de la porosité conduisent à la déformation ou à la fissuration des produits (*Boch, 2001*).

Pour remédier à ces phénomènes, il nous faudra faire recours à d'autres techniques d'extraction de la matière organique de mise en forme. Ces techniques reposent sur une sou- ou suppression de l'atmosphère de traitement, sur la migration capillaire du liant fondu, sur la sublimation d'un liant en phase aqueuse, ou encore sur la solubilisation par réaction catalytique ou par des solvants (*Boch, 2001*). Ceci sera développé dans nos prochains travaux ainsi que l'élaboration des produits réfractaires isolants par d'autres méthodes telles que la méthode de réplique, la méthode de moussage directe et la méthode d'évaporation de l'un des composants.



***CONCLUSION GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES***

Ce travail de recherche est intitulé « élaboration et caractérisation des briques réfractaires aluminosilicates à base des argiles de la région de Fouban : effet de l'ajout des résidus de l'activité agroindustrielle ». Il vise à améliorer la qualité des céramiques pour bâtiment, ainsi que les matériaux réfractaires destinés à l'industrie, en valorisant les ressources naturelles de la région. Trois matériaux argileux dénommés KK, KG et MY3 provenant des gisements argileux de Koutaba (KK et KG) et de Mayouom (MY3) et deux agents porogènes dénommés Br et Rc provenant de la localité de Koutaba et de Kouoptamo respectivement sont les matières premières utilisées dans ce travail. Elles ont également été caractérisées.

- les matériaux argileux étudiés ont une teneur en Al_2O_3 comprise entre 10 et 30 % et un taux de SiO_2 inférieur à 85 %. Ces échantillons d'argiles peuvent être utilisés comme matières premières pour la fabrication des matériaux réfractaires à faible teneur en alumine (Groupe LF10) selon la norme ISO 10081-1 ;

- les résidus de production de café et des balles de riz utilisées ont une perte au feu élevée (> 50 %) justifient leurs emplois en tant qu'agent porogènes;

- les trois argiles contiennent la kaolinite, le quartz et la goéthite. L'un est associé à l'illite (KK) ; à la montmorillonite et anatase (KG) ; à l'illite et anatase (MY3); les teneurs en argiles et le contenu d'impureté de ces trois matériaux argileux sont différents.

- leur comportement thermique peut être lié à la quantité d'argiles minéralogiques et d'impuretés (oxyde de fer, oxyde de titane, oxyde de sodium etc.). Les teneurs élevées en argiles et impuretés favorisent l'agglomération à basse température tandis que les faibles teneurs favorisent la densification à températures élevées ;

- après frittage à la température allant de 1300 à 1500 °C pendant 4 heures, les matériaux argileux MY3 et KG présentent les propriétés intéressantes pour la fabrication des réfractaires. L'échantillon KK plus riche en silice et plus faible en impuretés montre un niveau de densification faible jusqu'à 1500 °C ;

- l'étude des propriétés céramiques des échantillons d'argiles dans la plage de température (1300-1500 °C) explorée montre un retrait ou allongement linéaire compris entre -3,28 et 17,51 % ;

- pour éviter les déformations et des fissurations durant la cuisson des produits réfractaires, l'ajout à ces argiles de la chamotte est nécessaire;

- les températures de calcination des différentes chamottes d'argiles sont 1450 °C (CHM MY3 et CHM KG) et 1550 °C (CHM KK);

- la fabrication des briques réfractaires aluminosilicates (Groupe LF 10 - ISO 10081-1) à partir des argiles KK, MY3 et KG est possible de 1300 à 1500 °C pendant 4 h. Après l'optimisation des paramètres et du processus de fabrication, les matériaux réfractaires denses élaborés contiennent 70 - 86 % de la chamotte et 14 - 30 %, de liant argileux. Ces produits présentent des propriétés suivantes :

- retrait de cuisson : -2,67 - 2,09 %;
- masse volumique apparente: 1,9 - 2,17 g/cm³;
- porosité ouverte: 15 - 24 % en volume;
- résistance à l'écrasement: 13 - 73 MPa;
- affaissement sous charge: 1333 - 1417°C.

- le comportement des produits réfractaires denses face au feu nous a amené à élaborer un autre type de briques réfractaires, celles qui se trouvent dans les cloisons intermédiaires des fours et qui doivent assurer le minimum de transfert de chaleur, ce sont des réfractaires isolants thermiques ;

- l'ajout de la matière organique aux argiles étudiées montre que, les échantillons MY3 et KK peuvent contenir respectivement 10 et 20 % de la matière organique sans se fissurer au cours de leurs traitements thermiques ; par contre KG se fissure à 10 % de la matière organique;

- l'ajout de la chamotte de 10 à 60 % dans ces argiles entraîne une diminution de retrait de cuisson;

- les mélanges constitués de 50 % de chamotte + 50 % d'argiles et de 60 % de chamotte + 40 % d'argiles présentent des variations dimensionnelles inférieures à 2 % à 1200°C pendant 4 h ;

- les produits réfractaires isolants élaborés ont pour compositions optimales, [85 % (50 % CHM + 50 % (MY3, KG) + 15 % (Br, Rc)] d'une part et d'autre part, de [85 % (60 % CHM + 40 % (MY3, KG) + 15 % (Br, Rc)], ils sont cuits à 1200 °C avec une vitesse de montée et descente en température de 3 °C/min pendant 10 h et présentent les caractéristiques suivantes:

- retrait de cuisson < 2 % ;
- masse volumique apparente comprise entre 1,29 et 1,52 g/cm³;
- porosité ouverte > 45 % en volume;

La température limite d'utilisation 1250 °C, température à laquelle la brique cuite à 1200 °C est recuite à 1250 °C faisant un second retrait de cuisson inférieur à 0,2 %.

- les matériaux réfractaires denses élaborés à partir des chamottes KK et KG ne résistent pas aux essais de choc thermique. Ces matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication des fours continus en céramique. En raison de leur contenu élevé de silice, ils pourraient également intéresser des matériaux pour des applications résistant à l'acide. Par contre les réfractaires élaborés à partir de la chamotte MY3 sont caractérisés par une faible dilatation et une forte résistance au choc thermique. Les applications principales concernent la construction des hauts fourneaux, des revêtements de sécurité des poches à aciers, des cimenteries, des fours d'isolation thermique;

- les produits poreux élaborés peuvent être utilisés comme isolants thermique dans la fabrication des fours pour production de la poterie, des briques de terre cuite etc.

Les résultats obtenus montrent que les caractéristiques physiques et mécaniques des réfractaires élaborées à partir de la chamotte KK restent à améliorer. L'excès de silice dans sa composition est à l'origine de ces caractéristiques non satisfaisantes. Afin de remédier à cette situation et d'améliorer les performances de ces réfractaires, nous proposons l'ajout d'alumine dans la formulation initiale. Cette alumine se combinera à l'excès de silice pour former une mullite secondaire. Par conséquent, l'affaissement sous charge et les caractéristiques physiques et mécaniques seront améliorées.

Nous comptons aussi réduire les températures de calcination des chamottes par l'ajout d'éléments fondant dans les matières argileuses utilisées. Cela permettra aussi de réduire les températures de cuisson des produits réfractaires élaborés.

La connaissance de la conductivité thermique et du coefficient de dilatation thermique est indispensable pour les produits réfractaires d'isolation thermique élaborés ainsi que d'autres méthodes d'élaboration de ces produits (méthode de moussage directe, de réplique et d'évaporation de l'un des composants).



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Albuquerque F.R., Lima S.J.G., Paskocimas C.A., Longo E., Souza A.G. & Santos I.M.G. (2006) Processing of reticulated ceramics using natural raw material. *Ceramica*, 52, 185-192.

Aliprandi G. (1979) *Matériaux réfractaires et céramique techniques*. Septima, Paris.

Allen T. (2003) Powder Sampling and Particle Size Determination. *Elsevier Press, Amsterdam, the Netherland*, 653p.

Amrane B., Ouedraogo E., Mamen B., Djaknoun S. & Mesrati N. (2011) Experimental study of thermo-mechanical behaviour of alumina-silicat refractory materials based on a mixture of Algerian kaolinitic clays. *Ceramics International*, 37, 3217-3227.

Andji Y.Y.J. (1998) *Contribution à la caractérisation minéralogique et physico-chimique des argiles de Gounioubé (Cote d'Ivoire)* Thèse de Docteur de Troisième Cycle de Sciences Physique, U.F.R-S.S.M.T, Cote d'Ivoire, 154p.

Arib A., Sarhiri A., Moussa R., Remmal T. & Gomina M. (2007) Caractéristiques structurales et mécaniques de céramiques à base d'argiles : influence de la source de feldspath. *Comptes Rendu Chimie*, 10, 502–510.

Bain J. A. (1971) A plasticity chart as an aid to the identification and assessment of industrial clays. *Clay Minerals*, 9, 1, 64-78.

Baker T. J., Zimba J., Akpan E. T, Bashir I., Watola C. T. & Soboyejo W. O. (2006) Viscoelastic toughening of aluminosilicate refractory ceramics. *Acta Materialia*, 54, 2665–2675.

Bakr I.M. (2011) Densification behavior, phase transformations, microstructure and mechanical properties of fired Egyptian kaolins. *Applied Clay Science*, 52, 333–337.

Barea R., Osendi M.I., Miranzo P. & Ferreira J.M.F. (2005) Fabrication of highly porous mullite materials. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 88, 777-779.

Barea R., Osendi M.I., Ferreira J.M.F. & Miranzo P. (2005) Thermal conductivity of highly porous mullite material. *Acta Mater*, 53, 3313–3318.

Bennett H. & Oliver G.J. (1976) Development of fluxes for the analysis of ceramic materials by X-ray fluorescence spectrometry. *Anal J Chem Soc*, 101(1207), 761-832.

Bergaya F., Theng B.K.G. & Lagaly G. (2006) *Handbook of clay science. Development of clay. Science*. vol.1, Amsterdam, 1224p.

Berlin, Yacoubi N., Aberkan M. & Ouadia M. (2006) Potentialité d'utilisation d'argiles marocaines de Jbel Kharrou dans l'industrie céramique. *Compte Rendu Geoscience*, 338, 693–702.

- Boch P. (2001) *Propriétés et applications des céramiques*. Hermès Science Publications, paris, 319 p
- Boch P. (2001) *Matériaux et processus céramiques*. Hermès Science Publications, paris, 287p.
- Bouchetou M. L., Ildfonse J. P., Poirier J. & Daniellou P. (2005) Mullite grown from fired andalusite grains: the role of impurities and of the high temperature liquid phase on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance, *Ceramics International*, 31, 999–1005.
- Boudchicha M.R. (2010) *Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite*. Thèse de Doctorat, Université El-Hadj Lakhder-Batna, Algerie, 155p
- Bounib H. (2013) *Elaboration et caractérisation microstructurale et mécanique des réfractaires à base de kaolin DD3 et la dolomite (5-20 % poids)*. Thèse University Ferhat Abbas 6 Setif 1, Algerie, 97 p.
- Bouzerara F., Harabi A., Achour S. & Larbot A. (2006) Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 1663–1671.
- Bragança S.R., Bergmann C.P. & Hübner H. (2006) Effect of quartz particle size on the strength on triaxial porcelain. *Journal of the European ceramic society*, 26, 3761–3768.
- Brunet F. (1986) Les argiles et leur pouvoir d'adsorption. *Thèse de Doctorat 3^e cycle, Université Paris XI, France*, 106 P.
- Caillère S., Henin S. & Rautureau M. (1982). *Minéralogie des argiles, II: Classification et nomenclature*. Masson, Paris, 1-189
- Caillere S., Henin. S. & Rautureau M. (1989) *Les Argiles*. Ed. Septima, Paris, pp.5, 6, 28,105-117.
- Capoglu A. & Messer P.F. (2004) Design and development of a chamotte for use in a low-clay translucent whiteware. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2067–2072.
- Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés (1999) *Les Céramiques Industrielles. Applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes*, 118p.
- Carniglia S.C. & Barna G.L. (1992) *Handbook of Industrial Refractories Technology: Principles, types, properties and applications*, Noyes Publications Galtier L., Lécrivain L., Rocher P. & Vouillemet M. (1992) *Approvisionnement de la France en minéraux industriels*. Paris.

Carty W.M. & Senapaty U. (1998) Porcelain – Raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour. *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 1, 3-20.

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, Limoge, France 99p.

CDI-Craterre. (1996) Blocs de terre comprimée. Equipements de production. Série Technologies, N°5, ISBN (2-906901-12-1), 1-153.

Ceratec. (1987) Blocs en terre stabilisée. Technologie de production. 1-31.

Ceratec. (1997) Comportement des matières premières au cours du séchage et à la cuisson. Les défauts de cuisson. Formation professionnelle continue, Centre Technique des Tuiles et Briques, Touquet, Ploegsteert.

Chamayou H & Legros J.P. (1989) Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. presse Universitaire de France, 593p.

Chaouki S. (2014). Recent advances in silica-alumina refractory: A review. *J Asian. Ceram Soc*, 283–96.

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, 2389-2397.

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.

Cluzel F., Larnac G. & Phalippou J. (1991) Structure and thermal evolution of mullite aerogels, *J. Mater. Sci*, 26, 5979-5984.

Decarreau A. (1990) *Matériaux argileux, structure, propriétés et applications*. Société Française de minéralogie et de cristallographie, Paris, 586 P.

Ding S., Zeng Y.-P. & Jiang D. (2007) Fabrication of mullite ceramics with ultrahigh porosity bygel freeze drying. *J. Amer. Ceram. Soc*, 90, 2276-2279.

Dinger D. R. (2000) One-Dimensional Packing of Spheres, Part II. *The American Ceramic Society Bulletin*, April, 83-91.

Dion P. (1994) *Déshydroxylation de la kaolinite par Analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée. Etude de la Métakaolinite*. Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, Orléans, France.

Djangang C.N., Elimbi A., Melo V.C., Lecomte G.L., Nkoumbou C., Soro J., Bonnet J.P., Blanchart P. & Njopwouo D. (2007) Characteristics and ceramic properties of clays from Mayoum deposit (West Cameroon). *Ceramics International*, 33 (4), 79-88.

Djangang C. (2007) *Argile kaolinitiques des Mayouom et de Mvan: caractérisation et utilisation dans l'élaboration des briques réfractaires*, Thèse de Doctorat, Chimie Inorganique, Université de Yaoundé I, Yaoundé, 1-116.

Djangang C.N., Elimbi A., Melo V.C., Lecomte G.L., Nkoumbou C., Soro J., Bonnet J.P., Blanchart P., Njopwouo D. (2008) Sintering of clay-chamotte ceramic composites for refractory bricks. *Ceramics International*, 34, 1207-1213

Djangang C.N., Elimbi A., Lecomte G.L., Soro J., Nkoumbou C., Yvon J., Blanchart P. & Njopwouo D. (2008) Refractory ceramics from clays of Mayouom and Mvan in Cameroon. *Applied Clay Science*, 39 (1-2), 10 -18.

Djangang C., Lecomte G., Elimbi A., Blanchart. & Njopwouo D. (2010) Elaboration des céramiques poreuses à base de sciure de bois. *Anales de chimie*, 35, 1-16.

Dlmolon A.L.D. (1952) *Guide pour l'Etude Expérimentale du sol*. 2^{ème} Edition, Gauthier-Villars-Paris.

Dominique W.O. (2012) *Caractérisation et valorisation des matériaux argileux de la Province de Kinshasa (RD Congo)*. Thèse de Doctorat, Université de Liège, Liège, Belgique, 341p.

Echajia M., Hajjaji M., Kacim S. (2003) Mineralogy, technological properties and firing structural changes of a clay pottery of Safi (Morocco). *Sil. Ind.*, 68, 61-66.

Echajia, M., Hajjaji, M. & Kacim, S. (2005) Technological properties and structural change of a fired carbonatic clay from Ouarzazate. *Journal de Physique IV*, 123, 183-187.

Einarsrud M.A., Pedersen S., Larsen E. & Grande T. (1999) Characterization and sintering of gels in the System MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 389-397.

Elfil H., Srasra E. & Dogguy M. (1995) Caractérisation physico-chimique de certaines argiles utilisées dans l'industrie céramique. *Journal of Thermal Analysis*, 44, 663-683.

Elimbi A., Njopwouo D. & Wandji R. (2001) Propriétés des produits de cuisson des argiles kaolinitiques de Bomkoul (Cameroun). Actes de la première conférence sur la valorisation des matériaux argileux au Cameroun, Yaoundé 11-12 Avril, 91-100.

Elimbi A., Founyapté S. & Njopwouo D. (2004) Effets de la température de cuisson sur la composition minéralogique et les propriétés physiques et mécaniques de deux matériaux argileux de Bakong(Cameroun). *Ann. Chim. Sci. Mat*, 29 (2), 67-77.

Elimbi A. (2004) *Etude du comportement thermique et 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, Université de Yaoundé I, Yaoundé, Cameroun, 189p.

- Elimbi A., Lamilen D., Melo V.C. & Njopwouo D. (2005) Caracterisation chimico-minéralogique et comportement thermique de trois matériaux feldspathiques Camerounais utilisables comme fondants en céramique. *Sil. Ind.*, 71, 9-10, 149-153.
- Elimbi A., Njopwouo D., Pialy P. & Wandji R. (2011). Propriétés des produits de cuisson des deux argiles kaolinitiques de l'Ouest Cameroun, *Silicates industriels*, 66 (9-10), 121-125.
- Elton N.J., Gate L.F. & Hooper J.J. (1999) Texture and orientation of kaolin in coatings. *Clay Minerals*, 34, 89-98.
- Fagel N. (2004). *Géologie des argiles. Notes de cours*. Faculté des Sciences, Université de Liège, 1-185.
- Galtier L., Lécivain L., Rocher P. & Vouillemet M. (1992). Approvisionnement de la France en minéraux industriels. Paris : Ministère de l'Industrie, des Postes et Télécommunication et du Commerce Extérieur, Convention N° 92.2.83.0001, 1-163.
- Garcia Sanchez A., Alvarez Ayuso E. & Jimenez B. (1999) Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*, 34, 469-477.
- Gilbert F., Jean-Claude N. & Guillaume B. (2013) *Les Céramiques Industrielles. Propriétés, mise en forme et applications*. Ed DUNOD, Paris, 1-18.
- Gualtieri A. & Bertolani M. (1992) Mullite and cristobalite formation in fired products starting from halloysitic clay. *Applied Clay Science*, 7, 251 – 262.
- Guggenheim S. & Martin R.T. (1995). Definition of clay and clay minerals: joint report of the AIPEA and CMS nomenclature comities. *Clay mineral.*, 30, 257 – 259.
- Guillermo J.C. & Willian D.J. (1995) Mineralogical and ceramic properties of refractory clays from central Missouri (USA). *Applied Clay Science*, 9, 407-424.
- Gonon M., Fantozzi G., Osmani H., Hamidouche M., Madjoubi M. A., Loucif K. & Bouaouadja N. (2001) Etude de la transformation de trois nuances de kaolin en fonction de la température, *Silicates Industriels*, 65, (11-12), 119-124.
- Hajjaji M., Kacim S. & Boulmane M. (2002) Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Ourika (Morocco). *Applied Clay Science*, 21, 203-212.
- Hajjaji M. (2014) Minéralogie et transformation thermique des matériaux argileux de la région de Marrakech, Maroc, *Comunicações Geológicas* ,101, 1, 5-80.
- Hamdan Y., Mohd R. O. & Zainal A. A. (2016) Effect of Mullite Formation on Properties of Aluminosilicate, *Ceramic Balls Procedia Chemistry*,19, 922 – 928.
- Hassan U.J. & Maharaz M.N. (2015) Influence of addition of rice husk ash on porcelain composition. *Science World Journal*, 10 (No 1).

Haussonne J.M., Carry. C., Bowen P. & Barton J. (2005) *Traité des matériaux, Tome 16, céramiques et verres, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*. 1^e Ed.

Hubert F. (2008) *Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologique*. Thèse Doctorat, Université de Poitiers, Poitiers, France, 222p.

Hughes J.C. (1979) The effect of experimental conditions on the 950°C kaolinite exotherm in some tropical soil clays. *Clay Minerals*, 14, 21-28.

Jean-Claude G. (1997). *Carburants et moteurs. Technologie-énergie-environnement. Tome 1*. Edition technip, Paris, 99- 104.

Jean S.M. (2012) *Caractérisation et mise en œuvre des sols argileux destinés aux matériaux de construction cuits, cas de la province du KASAI oriental en république Démocratique du Congo*. Thèse de Doctorat, Université de Louvain, Louvain, Belgique, 247 p.

Jouenne C.A. (1984) *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. Septima, Paris, 657 p.

Jourdain A. (1966) *Technologie des produits céramiques réfractaires*. Edition, Paris, 177p.

Juettner T., Moertel H., Svinka V. & Svinka R. (2007) Structure of kaoline–alumina based foam ceramics for high temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, pp1435-1441.

Junge K. & Essen V. (2000) Additifs pour l'industrie des tuiles et des briques. Institut de recherche sur les tuiles et les briques (IZF) d'Essen Regd, Allemagne, 970, 268-271.

Kabre S.T., Traore K. & Blanchart P. (1998) Mineralogy of clay raw material from Burkina Faso and Niger used for ceramic wares. *Applied Clay Science*, 12, 310-317p.

Kamseu E., Leonelli C., Boccaccini D.N., Veronesi P., Miselli P., Giancarlo P. & Chinje U.M. (2007) Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon. *Ceramics International*, 33, 851–857.

Karfa T. (2003) *Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales*. Thèse de Doctorat des Universités de Limoges et d'Ouagadougou, Limoge, France, 190p.

Kenneth P. & Simon J.B. (2004) Particle Size Analysis of Sediments Soils and related Particulate Material Fer for forensic Purposes using Laser Granulometry. *Science Direct, Forensic Science International*, 144, 19-27.

Kingery W.D., Bowen H.K. & Uhlmann D.R. (1975) *Introduction to Ceramics*. 2^{ème} Edition, John Wiley & Sons, 1032 p.

- Khalifaoui A., Kacim S & Hajjaji M. (2006) Sintering mechanism and ceramic phases of an illitic-chloritic raw clay. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 161-167.
- Koffileon K. (2006) *Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*. Thèse de docteur de l'Université de Limoges, Limoge, France 143p.
- Kolli M., Hamidouche M., Fantozzi G. & Chevalier J. (2007) Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin. *Ceramics International*, 33, 1435–1443.
- Kolli M. (2008). *Elaboration et Caractérisation Thermomécanique de Réfractaires à Base de Kaolin DD3*. Thèse Doctorat en Sciences, Option : Optique et mécanique de précision de l'Université Ferhat Abbas-Setif Ufas, Algerie, 171p.
- Kornmann M. (2009) *Matériaux de terre cuite, propriétés et produits*. Ed.T-I, 199 p.
- Lamercy E. (1983). *Les matières premières céramiques et leur transformation par le feu*. Ed. Argiles, Paris, 510 p.
- Lamine Z., Brahim S., Sié K., Julien S., Younoussa M., Boubié G., Karfa, T., Moussa G. & Philippe B. (2012) Comportement thermique de céramiques à base d'argiles naturelles du Burkina Faso. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 034, 48 - 56.
- Lanson B., Bouchet A. (1995). Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X : apport du traitement numérique. *Bull Centre Rech Explor Prod. Elf. Aquitaine*, 19, 1, 91-118.
- Lapoujade P. & Le Mat, Y. (1986) *Traité pratique sur l'utilisation des produits réfractaires*. Edition, H.Vial-91410 Dourdan, 239 p.
- Lattella B.A., Henkel L. & Mehrtens E.G. (2006) Permeability and high temperature strength of porous mullite-alumina ceramics for hot gas filtration. *J. Mater. Sci*, 41, 423-430.
- Lee D. J. (1996) Estimating Tensile Creep Rate of Ceramics from Flexure data, *Journal of the European Ceramic Society*, 16, 1377-1383.
- Leonards G.A. (1968) Predicting Settlement of Buldings on Clay Soils Foundation Engineering. *Chicaco Soil Mechanics Lecture Series*, 3, 41-50.
- Mache J.R. (2013) *Mineralogie et proprietes physico-chimiques Des smectites de bana et sabga (cameroun)*. Utilisation dans la décoloration d'une huile végétale alimentaire, Thèse de Doctorat en Cotutelle Université de Liège, Liège, Belgique, 135p.
- Martin F. (1994) *Etude cristallographique et cristalochimique de l'incorporation du germanium et du gallium dans les phyllosilicates. Approche par synthèse minérale*. Thèse Doctorat Université Aix-Marseille, Marseille, France, 1-210.

- Menezes R.R., Fagury-Neto E., Fernandes M.C., Souto P.M. & Kiminami R.H.G.A. (2008) Porous mullite obtained using silica from rice husk and aluminium acetate. *Ceramica*, 54, 245-252.
- Moore D. & Reynolds Jr. R.C. (1997) X-Ray Diffraction and the identification and Analysis of Clay Minerals. *Oxford University Press, Oxford*, 332p.
- Moreno R. (1992) The role of slip additives in tape casting technology, *Am. Ceram. Sco. Bull*, Part I, 71, 10, 1521-1532, Part II, 71, 11, 1647-1657.
- Munsell Soil Color Charts (1975). Quoted in part from U.S. dept Agriculture hand book. 18-Soil Survery manuel, Batimore Maryland.
- Munz D. & Fett T. (2001) *Ceramics, Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*. Ed. Springer-Verlag, Berlin, 298 p.
- Nadia E.Y., M'hamed A. & Mohamed O. (2006) Potentialité d'utilisation d'argiles marocaines de Jbel Kharrou dans l'industrie céramique. *Compte Rendu Geoscience*, 338, 693-702.
- Nadia EL Y. (2006) *Potentialités d'utilisation des argiles marocaines dans l'industrie céramique : cas des gisements de Jbel Kharrou et de Benhmed (Meseta marocaine occidentale)*. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Maroc, 212p.
- Nana Koumtoudji L.G.L. (2004) *Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite*. Thèse de doctorat, université de Limoge, Limoge, France, 204 p.
- Nedjima B. (2012) *Influence des impuretés des Kaolins sur les propriétés des produits de cuisson*. Thèse de Doctorat en Co-tutelle entre l'Université de Bejaia (Algérie) et l'Ecole Nationale Supérieure de Mines de Saint-Etienne,Saint – Etienne, France, 1-19.
- 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 Doctorat d'Etat, Université de Yaoundé I, Yaoundé, Cameroun, 330p.
- Njoya A., Ekodeck G.E., Nkoumbou C., Njopwouo D. & Tchoua M.F. (2001) Matériaux argileux au Cameroun : gisement et exploitation, *acte de la première conférence sur la valorisation des matériaux au Cameroun*, Yaoundé, 11-12 Août, 13-30.
- Njoya A., Nkoumbou C., Grosbois C., Njopwouo D., Njoya D., Courtin N.A., Yvon J. & Martin F. (2006) Genesis of Mayouom kaolin deposit (West Cameroon). *Applied Clay Science*, 32, 125-140.

Njoya A. (2007). *Etude du gisement de Kaolin de Mayoum (Ouest- Cameroun) : cartographie, minéralogie et géochimie*. Thèse Doctorat Ph/D, Chimie Inorganique, Université de Yaoundé I, Cameroun, 150p.

Njoya A. (2007) *Etude du gisement de kaolin de Mayoum (Ouest-Cameroun) : Cartographie, minéralogie et géochimie*. Thèse doctorat PhD, Université de Yaoundé I, p 166.

Njoya D. (2004). *Minéralogie, propriétés physiques et mécaniques des céramiques des argiles des Mayoum (Cameroun)*. Thèse Doctorat de 3e cycle, Chimie Inorganique, Université de Yaoundé I, Yaoundé, Cameroun, 130p.

Njoya D., Hajjaji M., Nkoumbou C., Elimbi A., Kwekam M., Njoya A., Yvon J. & Njopwouo D. (2010). Chemical and mineralogical characterization and ceramic suitability of raw feldspathic materials from Dschang (Cameroon) ». *Bull. Chem. Soc. Ethiop*, 24,1, 39-46.

Njoya D., Hajjaji M. & Njopwouo D. (2012) Effects of some processing factors on technical properties of a clay-based ceramic material. *Applied Clay Science*, 65–66, 106–113.

Nkalih M.A., Yongue F.R., & Njoya A. (2011) Mineralogical, Physical Characterization and Construction Potential of Clays in Foumban (Western Cameroon). *International Conference on Clays and Clay Minerals in Africa. South Africa*, 19-21 October, 1-14.

Nkalih M.A., Yongué F.R., Njoya A., & Fagel N. (2012) Données préliminaires sur les argiles de Koutaba (Ouest-Cameroun). *6^{ème} Conférence de l'Association Africaine des Femmes en Géosciences « Femmes et géosciences pour l'intégration africaine Yaoundé »*, Ecole Normale Supérieure, Cameroun 23-27 avril, 1p.

Nkalih M.A., Njoya A., Yongue F.R., Tapon N.A., Nzeukou N.A., Mache J.R., Siniapkiné S., Flament P., Melo C.U., Ngono A., & Fagel N. (2015) Kaolin occurrence in Koutaba (West-Cameroon): Mineralogical and Physicochemical Characterization for Ceramic Products. *Clay Minerals*, 50, 593-606.

Nkalih M.A. (2016) *Cartographie et propriétés physico-chimiques des argiles de Foumban (Ouest- Cameroun)*, Thèse réalisée en co-tutelle pour l'obtention du grade de : Docteur en Sciences de l'Université de Liège, Liège, Belgique, Docteur Ph.D de l'Université de Yaoundé I, Yaoundé, Cameroun, 167p.

Nkoumbou C & Njpowouo D. (2001) *Actes de la première conférence sur la valorisation des matériaux argileux au Cameroun et de création du Groupe Camerounais des Argiles*. 331p.

Norme DIN 51 068 (1969) Essais des matières premières et matériaux céramiques, détermination de la résistance au choc thermique, procédé de la trempe à l'eau appliqué aux produits réfractaires, 5 p.

Norme ASTM-America Society for Testing Materials (1998) Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils, ASTM D-422-63.

Norme ASTM-America Society for Testing Materials (2000). Standard Test Method for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils ASTM D-4318, p14.

Norme ENV 993-11 (1997) Méthode d'essai des produits réfractaires façonnés denses- Partie 11: Détermination de la résistance au choc thermique, 3-8.

Norme ISO 1008-01 (2003) Classification of dense shaped refractory products- part1: Alumina-silia, 1-7.

Norme NBN EN 993-5 (1999) Méthodes d'essai pour réfractaires façonnés denses-partie 5: Détermination de la résistance à l'écrasement à température ambiante.

Norme NBN EN 993-8 (1997) Methods of testing dense shaped refractory products- part 8 : Determination of refractoriness-under-load.

Norme ISO 2245 (1990), Produit réfractaire isolants façonnés-classification, 1- 4.

Nyakairu G W A., Kurzweil 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.

Obaje S.O., Omada J.I. & Dambatta U.A. (2013) Clays and their Industrial Applications: Synoptic Review. *International Journal of Science and Technology*, 3,5, May, 264-270.

Oliveira M.C. & Bernardin M. A. (2008) Determination of clay plasticity: Indentation method versus Pfefferkorn method. *Applied Clay Science*, 40, 15 – 19.

Okada K., Uchiyama S., Isobe T., Kameshima Y., Nakajima A. & Kurata T. (2009). Capillary riseproperties of porous mullite ceramics prepared by an extrusion method using organic fibers as the pore former, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2491-2497

Paras J., Sanchez-Jimenez C., Rodas M., Luque F J. (1996) Ceramic applications of Middle Ordovician shales from central Spain. *Applied Clay Science*, 11, 25-41.

Pei – Yuan C., Meh – Ling L. & Zhi Z. (1997) On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiagsi, China. *Applied Clay Science*, 12, 1-25.

Pialy P., Nicolas T.D., Daniel N. & Jean-Pierre B. (2009) Effects of densification and mullitization on the evolution of the elastic properties of a clay-based material during firing. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 1579–1586.

Pialy P. (2009) *Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité*. Thèse doctorat Université de Limoges, Limoge, France, 1-130.

Pierre A.C. (1994) *Les céramiques techniques*. Edition Septima.

- Poirier J., Provost G., Rigaud M. (1991) Applications pratiques des données thermochimiques aux comportements des produits réfractaires dans quelques outils sidérurgiques, la revue de Métallurgie 88 (2) 179-191.
- Poirier J. (2011). Les céramiques réfractaires, de l'élaboration aux propriétés d'emploi. Verres Ceramiques & Composites, 1 (2), 28-42.
- Pownceby, M.I. & Macrae C. M. (2001) Electron Microbeam Analysis Techniques used for the Characterization of Industrial Minerals. EMU Notes in Mineralogy, 9, chapter 7, 227-286.
- Qlihaa A., Dhimni S., Melrhaka F., Hajjaji N. & Srhiri A. (2016) Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine, *Journal of. Material Environment Science*. 7(5) 1741-1750.
- Rabehi B. (2013) *Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh*. Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, Algerie, 166p.
- Reynolds J., Robert C. & Moore D.M. (1989) Principles and Techniques of Quantitative Analysis of Clay Minerals by X-Ray Powder Diffraction. *Oxford University Press, New York*, 332-337.
- Rhodes D. (1976) *Terre et Glaçure*. Dessain Tobra USA, 30-40.
- Rhodes D. (1999) *Terres et glaçures. Les techniques de l'émaillage*. Dessain et Tolra, 219 P.
- Ribeiro M.J., Tulyagavov D.U., Ferreira J.M. & Labrincha J.A. (2005) High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 703–710.
- Rollet A.P. & Bouaziz R. (1972) *L'analyse thermique tome 1: les changements de phase*. Gauthier - Villars Editeur, 85-123.
- Rouessac F. & Rouessac A. (2004) *Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes*. Dunod, Paris, 6^{ème} édition, 462p.
- Routschka G. (2004) *Refractory materials*. 2nd Edition, Vulkan-Verlag Essen, 512 p.
- Routshka G & Hartmut W. (2012) *Handbook of Refractory Materials*. 4th Edition, Vulkan-Verlag GmbH, pp 1-250.
- Sahnoune F., Chegaar M., Saheb N., Goeuriot P. & Valdivieso F. (2008). Algerian kaolinite used for mullite formation, *Applied Clay Science*, 38, 304–310.
- Schaller R., Daraktchiev M. & Testu S. (2004) Creep behavior of ceramics studied by mechanical loss measurements. *Materials Science and Engineering*, 387,389, 687-691.

- Serra M.F., Conconi M.S., Gauna M.R., Suárez G., Aglietti E.F. & Rendtorff N.M. (2016) Mullite ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4, 1, 61–67.
- Seynou M., Flament P., Sawadogo M., Tirlocq J. & Ouedraogo R. (2013) Formulation de briques réfractaires à base de matières premières kaolinitiques de Tikaré (Burkina Faso). *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 035, 49 – 56.
- Silva S.A., Brunelli D.D., Melo F.C.L. & Thim G.P. (2009) Preparation of a reticulated ceramic using vegetal sponge as templating, *Ceramics International*, 35, 1575-1579.
- Soboyejo W.O. & Mercer C. (2001) Investigation of Thermal Shock in a High-Temperature Refractory Ceramic: A Fracture Mechanics Approach, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 6, 1309-14.
- Soltani M.T., Boutarfaia. A., Achour. S. & Harabi A. (2003) Elaboration du réfractaire de l'oxyde de magnésium de haute pureté extrait de la dolomie. *Courrier du Savoir*, 04, 83-88.
- Soro N.S. (2003) *Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite*. Thèse de Doctorat, Université de Limoge, Limoge, France.
- Staphen C.C. & Gordon L.B. (1992) *Handbook of industrial refractories technology principles, types, properties and applications*. 1st Edition, 481-601.
- Stein R. (1985) Rapid Grain-Size Analyses of Clay and Silt Fraction by Sedigraph 5000D : comparison with Coulter Counter and Atterberg Methods. *Journal of sedimentary Petrology*, 55, 4, 590-615p.
- Strazzera B., Dondi M., Marsigli M. (1997) Composition and ceramic properties of Tertiary clays from southern Sardinia (Italy). *Applied Clay Science*, 12, 247-266.
- Tassongwa B., Nkoumbou C., Njoya D., Njoya A., Tchop J.L., Yvon J. & Njopwouo D. (2014) Geochemical and Mineralogical Characteristics of the Mayouom Kaolin Deposit, West Cameroon. *Earth Sci Res*, 3 (1), 14p.
- Tchamba A.B., Melo U.C., Yongue R. & Njopwouo D. (2011) Phase and Microstructure Evolution during Densification of Bauxite of Haleo-Danielle (Minim-Martap, Cameroon) between 1000 and 1600°C. *Int J Mater Sci*, 6 (1), 89-100.
- Tejiogap E., KamdemN., Depenyou F.J., Kengne C.B., Wouatong A. S. L, Elimbi A. & Njopwouo. D. (2001) Minéralogie des argiles kaolinitiques blanches de Lembo (Cameroun). Utilisation dans la céramique, *Acte de la première conférence sur la valorisation des matériaux argileux au Cameroun*, Yaoundé, 129-137.
- Truche C. (2010) *Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infra rouge aux échelles du terrain et du laboratoire*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 229 p.

Velde B. (1995) *Clays and the Environment*, vol. 1: Origin and Mineralogy of Clays.

Venturelli .C (2007) Sintering Behaviour of Clays for the Production of Ceramics. *Cfi/Ber. DKG* 84, 5, 1- 4.

Wilson A. & Eduardo J.V.D. (2015) *Ceramics Materials from Coffee Bagasse Ash Waste. Springer Briefs in Applied Sciences and Technology*, 1-91.

Zhu S., Ding S., Xi H. & Qin Li, Wang R. (2007) Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics. *Ceramics International*, 33, 115–118.



ANNEXES

Annexe 1: Appareillages et mesure des certains grandeurs utilisées



Figure 69: Mode de prélèvement des échantillons argileux.

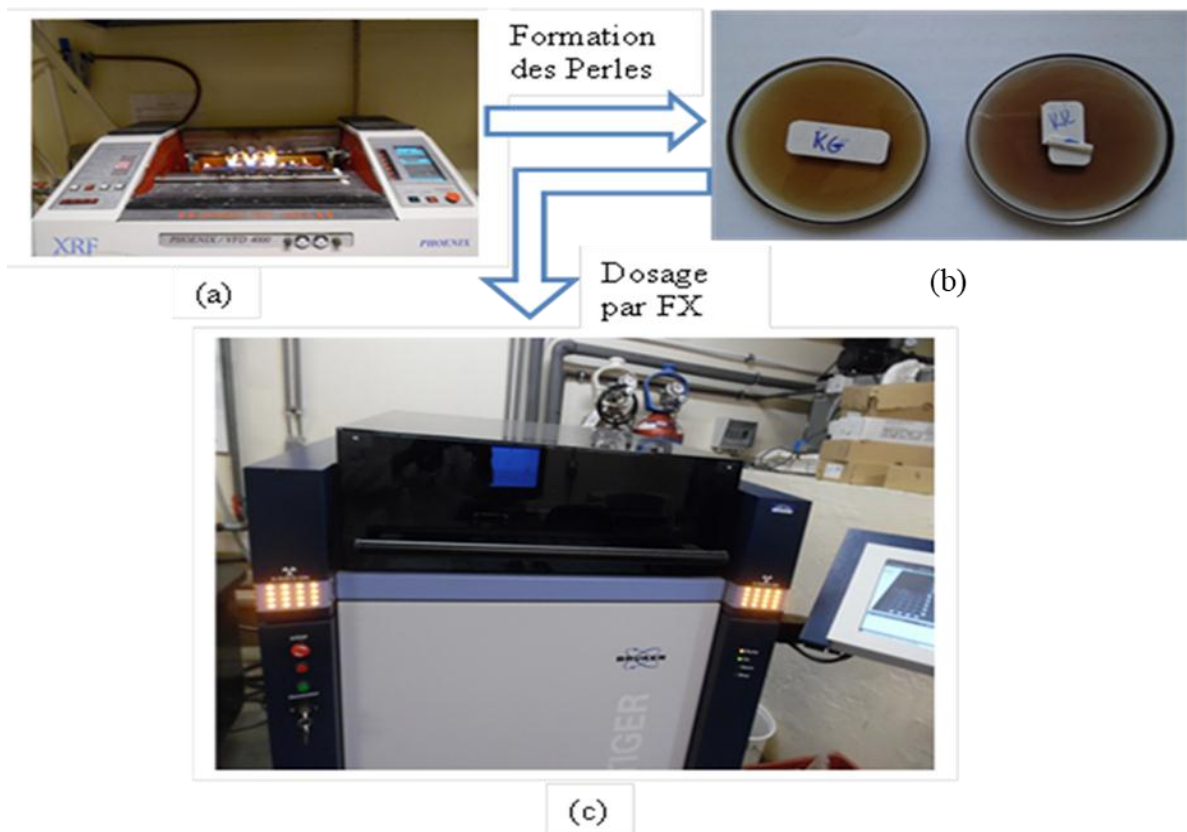


Figure 70: Protocole de l'analyse chimique par fluorescence X.

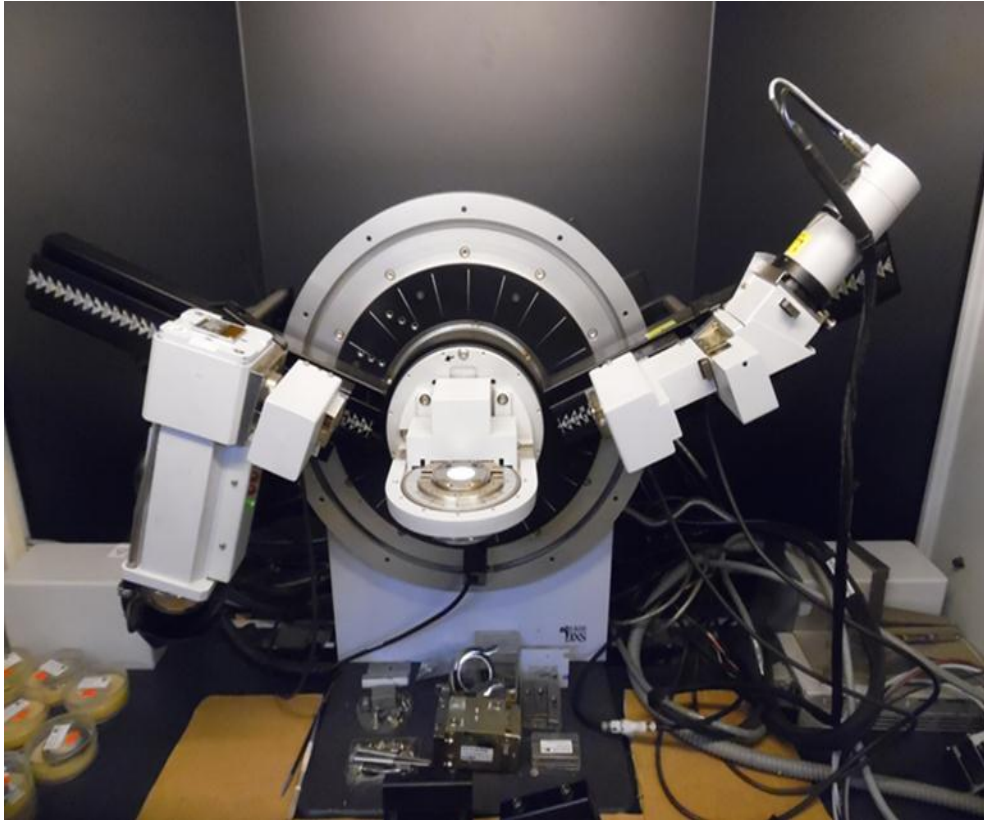


Figure 71: Diffractomètre de Rayons X type Bruker D8.

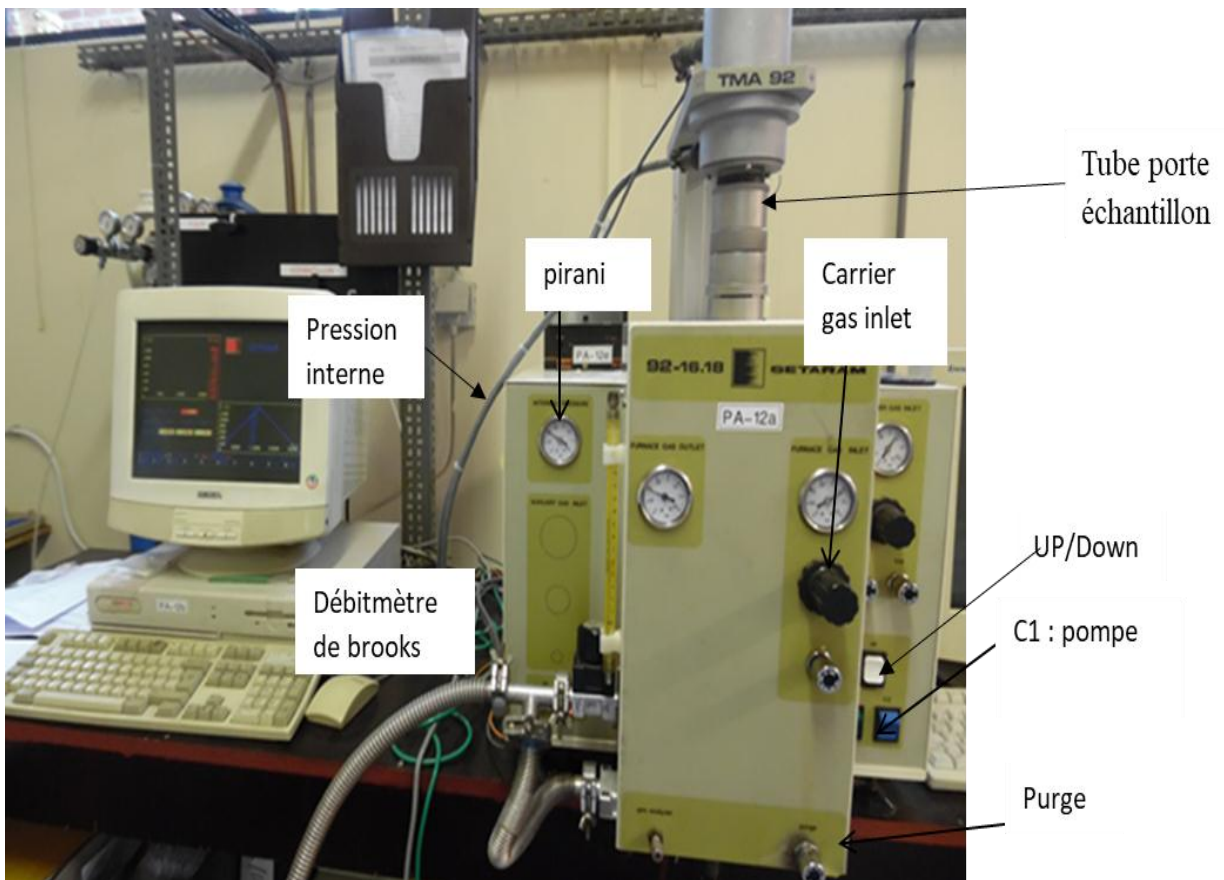


Figure 72: Dilatomètre vertical SETARAM TMA 92.16/18.



Figure 73: Mesure du retrait à l'aide d'un pied à coulisse électronique.

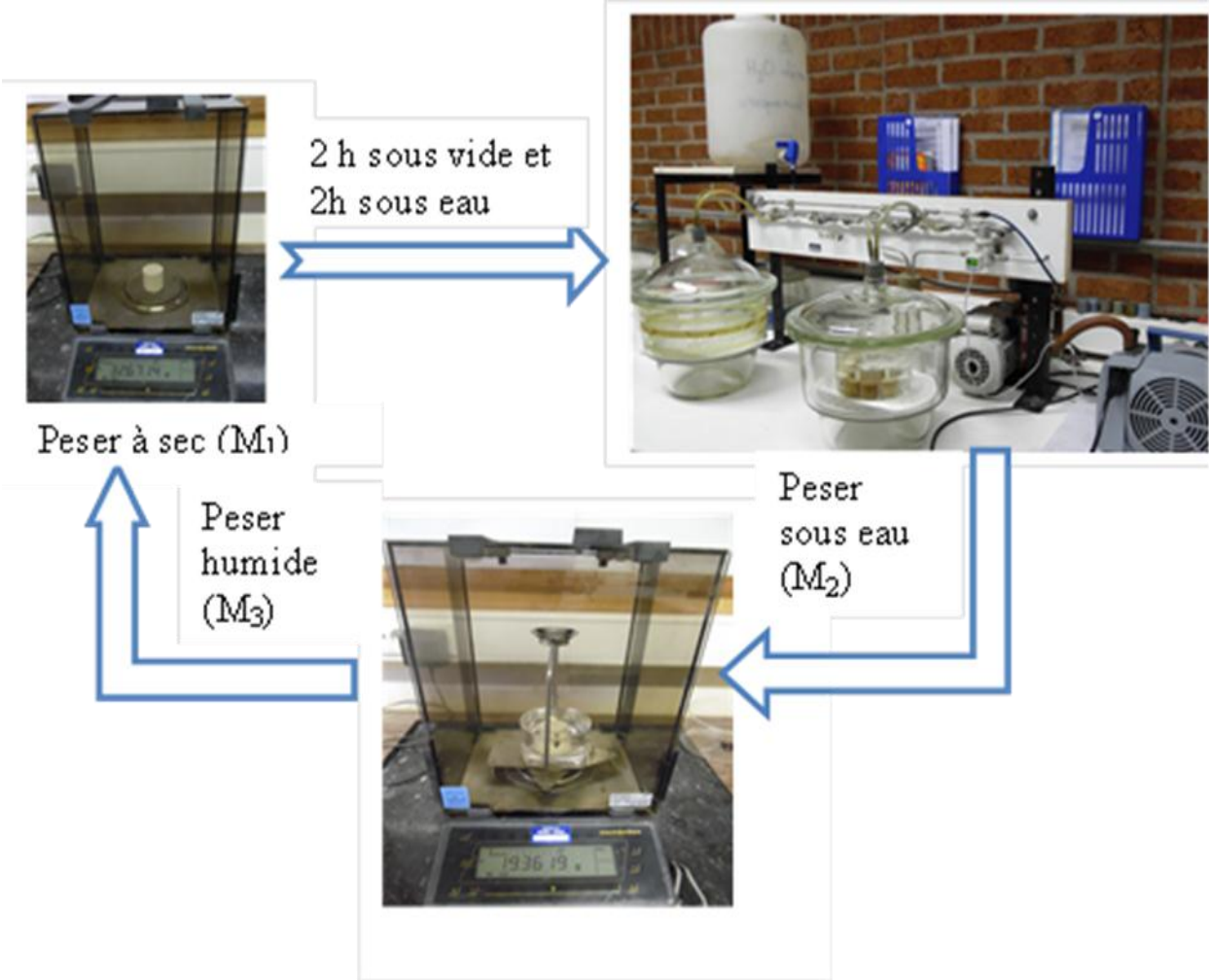
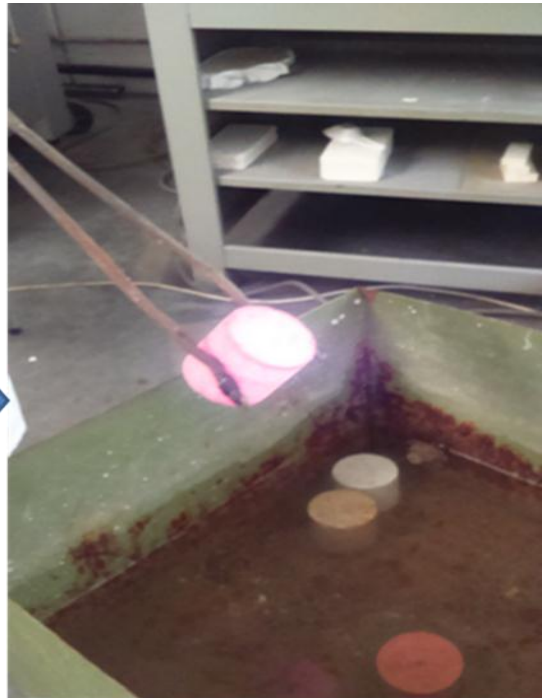


Figure 74: Détermination de masse volumique apparente, de l'absorption et de porosité ouverte.



Figure 75: Essai d'écrasement ou de compression à l'aide d'une presse électrique Toniversal.



Échantillon à 950 °C pendant 15 min

Refroidissement à 25 °C

Figure 76: Mesure de la résistance au choc thermique.

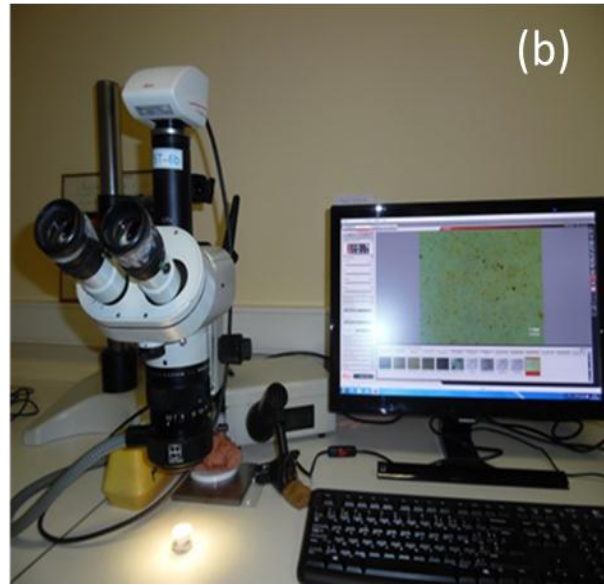


Figure 77: Polissage (a) et observation au microscope optique (b) de la surface d'un échantillon.

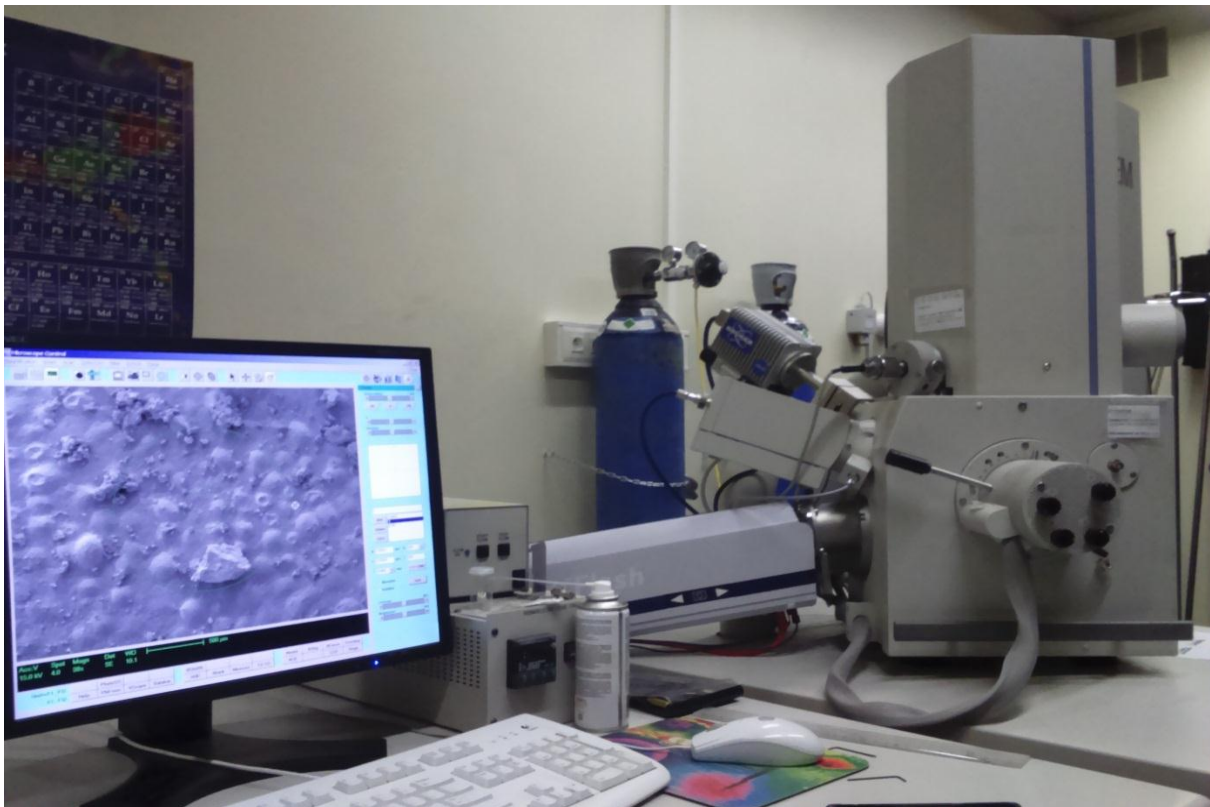


Figure 78: Observation à la microscopie électronique à balayage d'un échantillon.

Annexe 2 : Calcul du bilan minéralogique

Le calcul du bilan minéralogique est réalisé en utilisant la relation suivante :

$$T_a = \sum_{i=1}^n M_i P_i(a)$$

- T_a : teneur en élément « a » dans le matériau ;
- M_i : teneur en minéral « i » dans le matériau et contenant l'élément « a » ;
- $P_i(a)$: proportion de l'élément « a » dans le minéral « i ».

Les principes de calculs varient d'un matériau à l'autre selon la complexité de la composition minéralogique. Lorsque la somme des teneurs en minéraux n'atteint pas 100 %, on détermine le pourcentage des indéterminés (Ind) selon la relation :

$$\text{Ind} = \sum CC - \sum CM$$

Avec :

$\sum CC$ = Total composition Total chimique de l'échantillon ;

$\sum CM$ = Total composition minéralogique de l'échantillon.

Échantillon KK

Kaolinite: $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$

Illite: $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2$

Quartz: SiO_2

Goethite: $\text{FeO}(\text{OH})$

- *La teneur en illite est calculée à partir de celle de K_2O*

$$T_{(\text{K}_2\text{O})} = 0,76 \%$$

$$P_{(\text{K})} = \frac{2 M_{\text{K}}}{M_{\text{K}_2\text{O}}} = \frac{39 \times 2}{94} = 0,830$$

$$T_{(\text{K})} = P_{(\text{K})} \times T_{(\text{K}_2\text{O})} = 0,83 \times 0,76 = 0,631\%$$

- *Dans la kaolinite $[\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2]$*

$$P_{(K)I} = \frac{M_K}{M_I} = \frac{39}{398} = 0,098$$

$$M_{(\text{illite})} = \frac{T_{(K)}}{P_{(K)I}} = \frac{0,631}{0,098} = \mathbf{6,44 \%} \cong \mathbf{6 \%}$$

- *La teneur en kaolinite est calculée à partir de celle de Al_2O_3*

$$T_{(Al_2O_3)} = 15,26 \%$$

$$P_{(Al)} = \frac{2 M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} = \frac{27 \times 2}{102} = 0,529$$

$$T_{(Al)} = 0,529 \times 15,26 = 8,042 \%$$

• *Dans la kaolinite $[Si_2O_5Al_2(OH)_4]$ et l'illite $[K(Si_3Al)O_{10}Al_2(OH)_2]$*

$$P_{(Al)Kao} = \frac{2 M_{Al}}{M_{kao}} = \frac{27 \times 2}{258} = 0,209$$

$$P_{(Al)I} = \frac{2 M_{Al}}{M_I} = \frac{27 \times 3}{398} = 0,204$$

$$T_{(Al)} = P_{(Al)Kao} \times M_{(Kaolinite)} + P_{(Al)I} \times M_{(illite)}$$

$$M_{(Kaolinite)} = \frac{T_{(Al)} - P_{(Al)I} \times M_{(illite)}}{P_{(Al)Kao}}$$

$$AN: M_{(Kaolinite)} = \frac{8,042 - 0,204 \times 6,44}{0,209} = \mathbf{32,21 \%} \cong \mathbf{32 \%}$$

- *La teneur en quartz est calculée à partir de celle de SiO_2*

$$T_{(SiO_2)} = 77,30 \%$$

• *Dans la kaolinite $[Si_2O_5Al_2(OH)_4]$ et l'illite $[K(Si_3Al)O_{10}Al_2(OH)_2]$*

$$P_{(SiO_2)Kao} = \frac{2 M_{SiO_2}}{M_{kao}} = \frac{60 \times 2}{258} = 0,465$$

$$P_{(SiO_2)I} = \frac{3 M_{SiO_2}}{M_I} = \frac{60 \times 3}{398} = 0,452$$

$$T_{\text{SiO}_2} = M_{(Q)} + P_{(\text{SiO}_2)_{\text{Kao}}} \times M_{(\text{Kaonite})} + P_{(\text{SiO}_2)_I} \times M_{(\text{Illite})}$$

$$M_{(Q)} = T_{(\text{SiO}_2)} - (P_{(\text{SiO}_2)_{\text{Kao}}} \times M_{(\text{Kaonite})} + P_{(\text{SiO}_2)_I} \times M_{(\text{Illite})})$$

$$\text{AN: } M_{(Q)} = 77,30 - (0,465 \times 32,21 + 0,452 \times 6,44) = \mathbf{59,41\%} \cong \mathbf{59\%}$$

- *La teneur en goethite est calculée à partir de celle de Fe_2O_3*

$$T_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 0,86\%$$

$$P_{(\text{Fe})} = \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{56 \times 2}{160} = 0,7$$

$$T_{(\text{Fe})} = P_{(\text{Fe})} \times T_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 0,7 \times 0,86 = 0,602\%$$

• *Dans la goethite [$\text{FeO}(\text{OH})$]*

$$P_{(\text{Fe})_{\text{Goe}}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Goe}}} = \frac{56}{89} = 0,629$$

$$M_{(\text{Goethite})} = \frac{T_{(\text{Fe})}}{P_{(\text{Fe})_{\text{Goe}}}}$$

$$\text{AN: } M_{(\text{Goethite})} = \frac{0,602}{0,629} = \mathbf{0,96\%} \approx \mathbf{1\%}$$

$$\sum \text{CM} = 6,44 + 32,21 + 59,41 + 0,96 = \mathbf{99,02\%}$$

$$\sum \text{CC} = \mathbf{99,87\%}$$

$$\text{Ind} = \sum \text{CC} - \sum \text{CM}$$

$$\text{AN: } \text{Ind} = 99,87 - 99,02 = \mathbf{0,85\%} \cong \mathbf{1\%}$$

Échantillon KG

Kaolinite: $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$

Montmorillonite: $\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}(\text{OH})_2$

Quartz: SiO_2

Goethite: $\text{FeO}(\text{OH})$

Anatase: TiO_2

- *La teneur en TiO_2 est attribuée à anatase*

$$T_{\text{TiO}_2} = M_{(\text{Anatase})} = \mathbf{1,39\%} \cong \mathbf{1\%}$$

- *La teneur en montmorillonite est calculée à partir de celle de MgO*

$$T_{(\text{MgO})} = 0,32\%$$

$$P_{(\text{Mg})} = \frac{M_{\text{Mg}}}{M_{\text{MgO}}} = \frac{24}{40} = 0,6$$

$$T_{(\text{Mg})} = P_{(\text{Mg})} \times T_{(\text{MgO})} = 0,32 \times 0,6 = 0,192\%$$

• *Dans la montmorillonite [$\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}(\text{OH})_2$]*

$$P_{(\text{Mg})\text{Mont}} = \frac{0,33 M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mont}}} = \frac{0,33 \times 24}{359,01} = 0,022$$

$$M_{(\text{Montmorillonite})} = \frac{T_{(\text{Mg})}}{P_{(\text{Mg})\text{Mont}}} = \frac{0,192}{0,022} = \mathbf{8,73\%} \cong \mathbf{9\%}$$

- *La teneur en kaolinite est calculée à partir de celle de Al_2O_3*

$$T_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 26,06\%$$

$$P_{(\text{Al})} = \frac{2 M_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{27 \times 2}{102} = 0,529$$

$$T_{(\text{Al})} = 0,529 \times 26,06 = 13,79\%$$

- Dans la kaolinite $[Si_2O_5Al_2(OH)_4]$ et la montmorillonite $[Al_{1,67}Mg_{0,33}Si_4O_{10}Al(OH)_2]$

$$P_{(Al)Kao} = \frac{2 M_{Al}}{M_{kao}} = \frac{27 \times 2}{258} = 0,209$$

$$P_{(Al)Mont} = \frac{1,67 M_{Al}}{M_{Mont}} = \frac{27 \times 1,67}{359,01} = 0,126$$

$$T_{(Al)} = P_{(Al)Kao} \times M_{(Kaonite)} + P_{(Al)Mont} \times M_{(Montmorillonite)}$$

$$M_{(Kaonite)} = \frac{T_{(Al)} - P_{(Al)Mont} \times M_{(Montmorillonite)}}{P_{(Al)Kao}}$$

$$AN: M_{(Kaonite)} = \frac{13,79 - 0,126 \times 8,73}{P_{(Al)Kao}} = \mathbf{60,70 \%} \cong \mathbf{61 \%}$$

- *La teneur en quartz est calculée à partir de celle de SiO_2*

$$T_{(SiO_2)} = 57,63 \%$$

- Dans la kaolinite $[Si_2O_5Al_2(OH)_4]$ et la montmorillonite $[Al_{1,67}Mg_{0,33}Si_4O_{10}Al(OH)_2]$

$$P_{(SiO_2)Kao} = \frac{2 M_{SiO_2}}{M_{kao}} = \frac{60 \times 2}{258} = 0,465$$

$$P_{(SiO_2)Mont} = \frac{4 M_{SiO_2}}{M_{Mont}} = \frac{60 \times 4}{359,01} = 0,6997$$

$$T_{SiO_2} = M_{(Q)} + P_{(SiO_2)Kao} \times M_{(Kaolinite)} + P_{(SiO_2)Mont} \times M_{(Montmorillonite)}$$

$$M_{(Q)} = T_{(SiO_2)} - (P_{(SiO_2)Kao} \times M_{(Kaolinite)} + P_{(SiO_2)Mont} \times M_{(Montmorillonite)})$$

$$AN: M_{(Q)} = 57,63 - (0,465 \times 60,70 + 0,6997 \times 8,73) = \mathbf{23,30 \%} \cong \mathbf{23 \%}$$

- *La teneur en goethite est calculée à partir de celle de Fe_2O_3*

$$T_{(Fe_2O_3)} = 3,14 \%$$

$$P_{(\text{Fe})} = \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{56 \times 2}{160} = 0,7$$

$$T_{(\text{Fe})} = P_{(\text{Fe})} \times T_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 0,7 \times 3,14 = 2,198 \%$$

- Dans la goethite $[\text{FeO}(\text{OH})]$

$$P_{(\text{Fe})_{\text{Goe}}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Goe}}} = \frac{56}{89} = 0,629$$

$$M_{(\text{Goethite})} = \frac{T_{(\text{Fe})}}{P_{(\text{Fe})_{\text{Goe}}}}$$

$$\text{AN: } M_{(\text{Goethite})} = \frac{2,1982}{0,629} = \mathbf{3,49 \%} \cong \mathbf{3 \%}$$

$$\sum CM = 8,73 + 60,70 + 23,30 + 3,49 + 1,39 = \mathbf{97,61} \cong 98 \% \%$$

$$\sum CC = 99,85 \%$$

$$\text{Ind} = \sum CC - \sum CM$$

$$\text{AN: } \text{Ind} = 99,85 - 97,61 = \mathbf{2,24 \%} \cong \mathbf{2 \%}$$

Échantillon MY3

Kaolinite: $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$

Illite: $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2$

Quartz: SiO_2

Goethite: $\text{FeO}(\text{OH})$

Anatase: TiO_2

- *La teneur en TiO_2 est attribuée à l'anatase*

$$T_{\text{TiO}_2} = M_{(\text{Anatase})} = \mathbf{1,32 \%} \cong \mathbf{1 \%}$$

- *La teneur en illite est calculée à partir de celle de K_2O*

$$T_{(\text{K}_2\text{O})} = 0,99 \%$$

$$P_{(K)} = \frac{2 M_K}{M_{K_2O}} = \frac{39 \times 2}{94} = 0,830$$

$$T_{(K)} = 0,830 \times 0,99 = 0,822 \%$$

- Dans l'illite $[K(Si_3Al)O_{10}Al_2(OH)_2]$

$$P_{(K)_I} = \frac{M_K}{M_I} = \frac{39}{398} = 0,098$$

$$M_{(illite)} = \frac{T_{(K)}}{P_{(K)_I}} = \frac{0,822}{0,098} = \mathbf{8,38 \%} \cong \mathbf{8 \%}$$

- La teneur en kaolinite est calculée à partir de celle de Al_2O_3

$$T_{(Al_2O_3)} = 28,09 \%$$

$$P_{(Al)} = \frac{2 M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} = \frac{27 \times 2}{102} = 0,529$$

$$T_{(Al)} = 0,529 \times 28,09 = 14,803 \%$$

- Dans la kaolinite $[Si_2O_5Al_2(OH)_4]$ et l'illite $[K(Si_3Al)O_{10}Al_2(OH)_2]$

$$P_{(Al)_{Kao}} = \frac{2 M_{Al}}{M_{kao}} = \frac{27 \times 2}{258} = 0,209$$

$$P_{(Al)_I} = \frac{2 M_{Al}}{M_I} = \frac{27 \times 3}{398} = 0,204$$

$$T_{(Al)} = P_{(Al)_{Kao}} \times M_{(Kaolinite)} + P_{(Al)_I} \times M_{(illite)}$$

$$M_{(Kaolinite)} = \frac{T_{(Al)} - P_{(Al)_I} \times M_{(illite)}}{P_{(Al)_{Kao}}}$$

$$AN: M_{(Kaolinite)} = \frac{14,823 - 0,204 \times 8,38}{0,209} = \mathbf{62,65 \%} \cong \mathbf{63 \%}$$

- La teneur en quartz est calculée à partir de celle de SiO_2

$$T_{(SiO_2)} = 58,52 \%$$

- Dans la kaolinite $[Si_2O_5Al_2(OH)_4]$ et l'illite $[K(Si_3Al)O_{10}Al_2(OH)_2]$

$$P_{(SiO_2)_{Kao}} = \frac{2 M_{SiO_2}}{M_{kao}} = \frac{60 \times 2}{258} = 0,465$$

$$P_{(SiO_2)_I} = \frac{3 M_{SiO_2}}{M_I} = \frac{60 \times 3}{398} = 0,452$$

$$T_{SiO_2} = M_{(Q)} + P_{(SiO_2)_{Kao}} \times M_{(Kaolinite)} + P_{(SiO_2)_I} \times M_{(illite)}$$

$$M_{(Q)} = T_{(SiO_2)} - (P_{(SiO_2)_{Kao}} \times M_{(Kaolinite)} + P_{(SiO_2)_I} \times M_{(illite)})$$

$$AN: M_{(Q)} = 58,52 - (0,465 \times 62,65 + 0,452 \times 8,38) = \mathbf{25,59 \%} \cong \mathbf{26 \%}$$

- La teneur en goethite est calculée à partir de celle de Fe_2O_3

$$T_{(Fe_2O_3)} = 0,46 \%$$

$$P_{(Fe)} = \frac{2M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} = \frac{56 \times 2}{160} = 0,7$$

$$T_{(Fe)} = P_{(Fe)} \times T_{(Fe_2O_3)} = 0,7 \times 0,46 = 0,322 \%$$

- Dans la goethite $[FeO(OH)]$

$$P_{(Fe)_{Goe}} = \frac{M_{Fe}}{M_{Goe}} = \frac{56}{89} = 0,629$$

$$M_{(Goethite)} = \frac{T_{(Fe)}}{P_{(Fe)_{Goe}}}$$

$$AN: M_{(Goethite)} = \frac{0,322}{0,629} = \mathbf{0,51 \%} \cong \mathbf{1 \%}$$

$$\sum CM = 1,32 + 8,38 + 62,65 + 25,59 + 0,51 = \mathbf{98,45 \%} \cong \mathbf{98 \%}$$

$$\sum CC = \mathbf{99,79 \%}$$

$$Ind = \sum CC - \sum CM$$

$$AN: Ind = 99,79 - 98,45 = \mathbf{1,34 \%} \cong \mathbf{1 \%}$$

Annexe 3: caractéristiques physiques et mécanique des argiles cuites à différentes températures pendant 2 et 6 h de palier de cuisson.

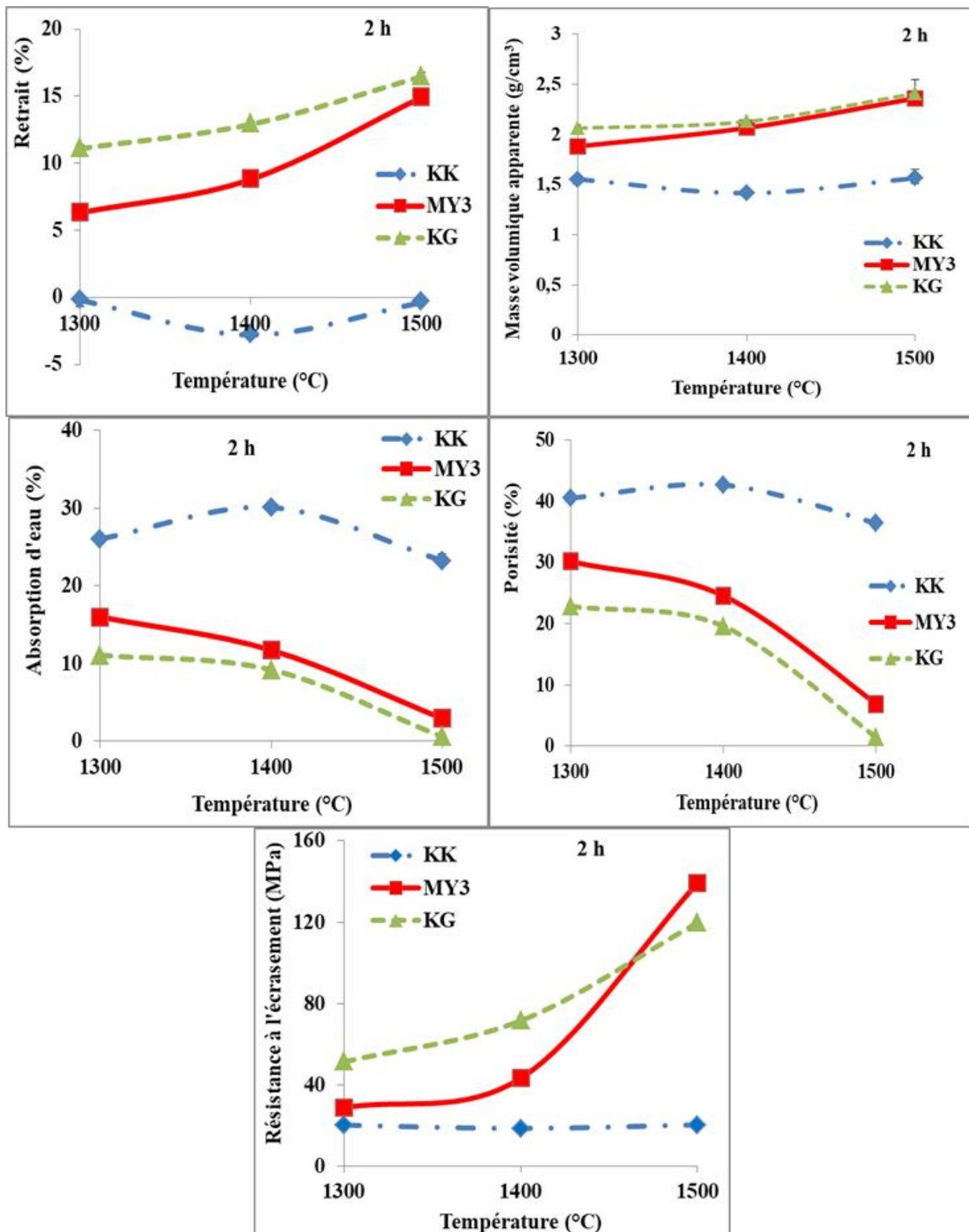


Figure 78: caractéristiques physiques et mécanique des produits de cuisson pendant 2 h.

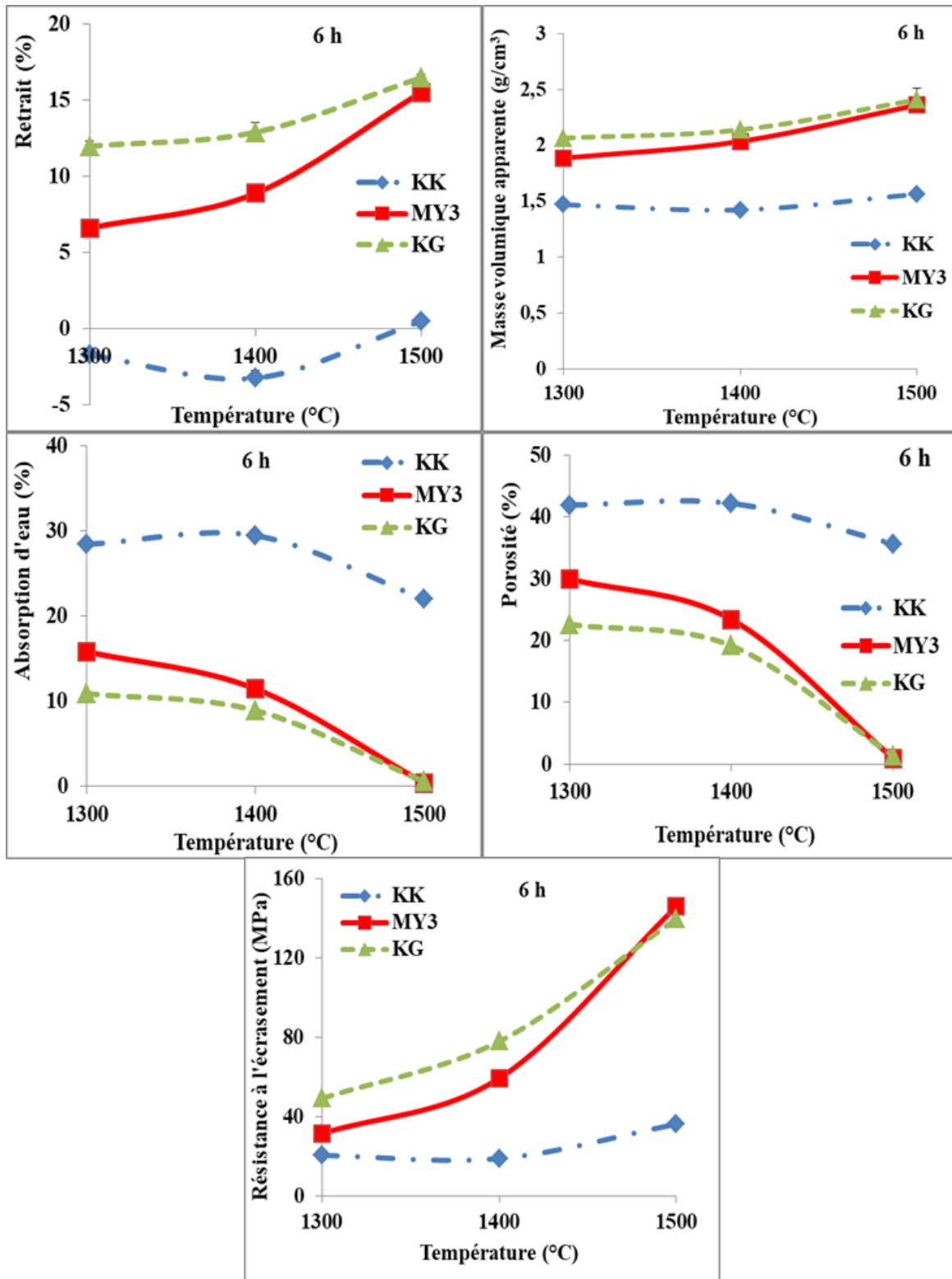


Figure 79: caractéristiques physiques et mécanique des produits de cuisson pendant 6 h.

Annexe 3 : Influence du temps de cuisson sur les propriétés physiques et mécaniques des produits de cuisson à 1300 et 1500 °C.

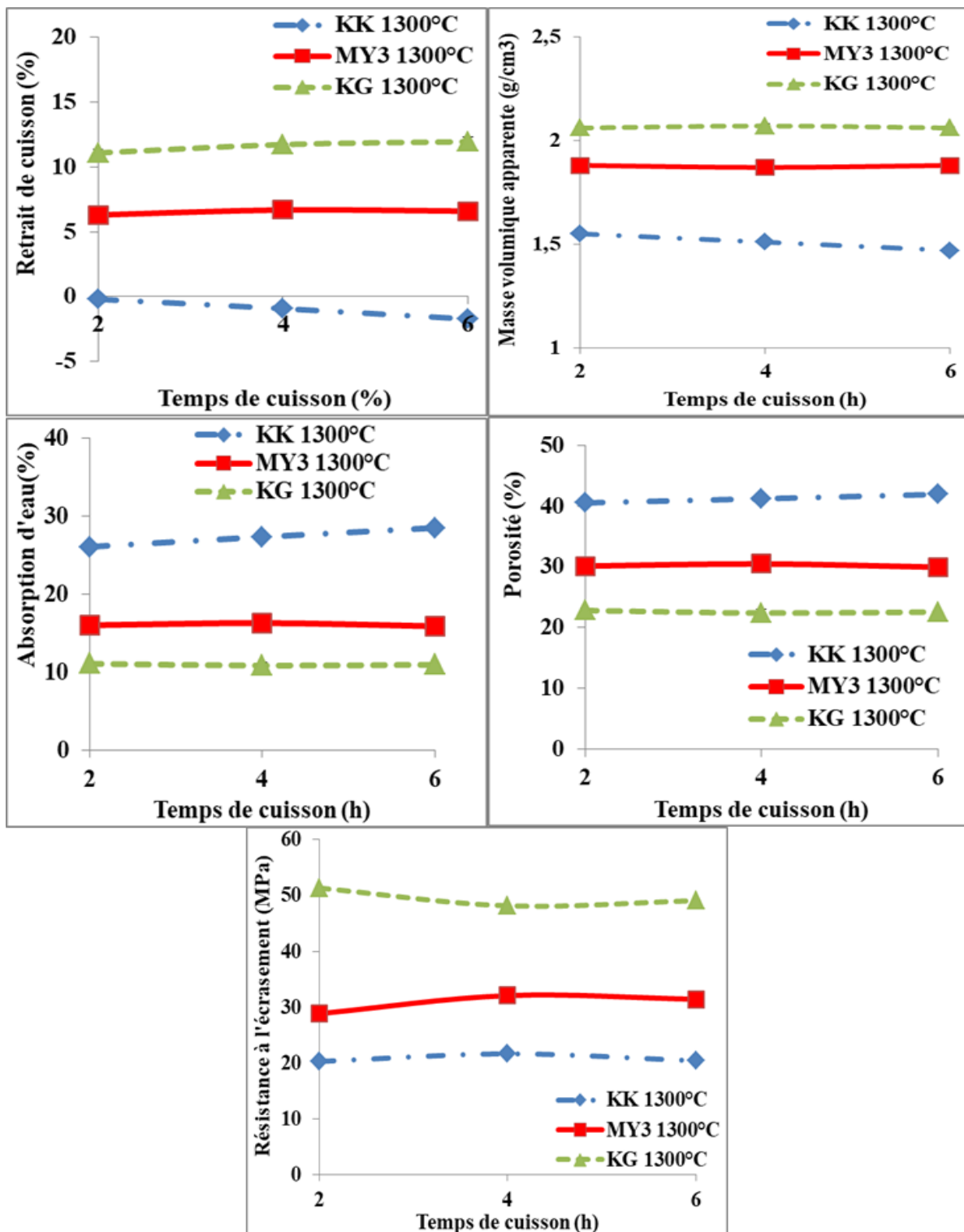


Figure 80: caractéristiques physiques et mécanique des produits de cuisson en fonction du temps de cuisson à 1300 °C.

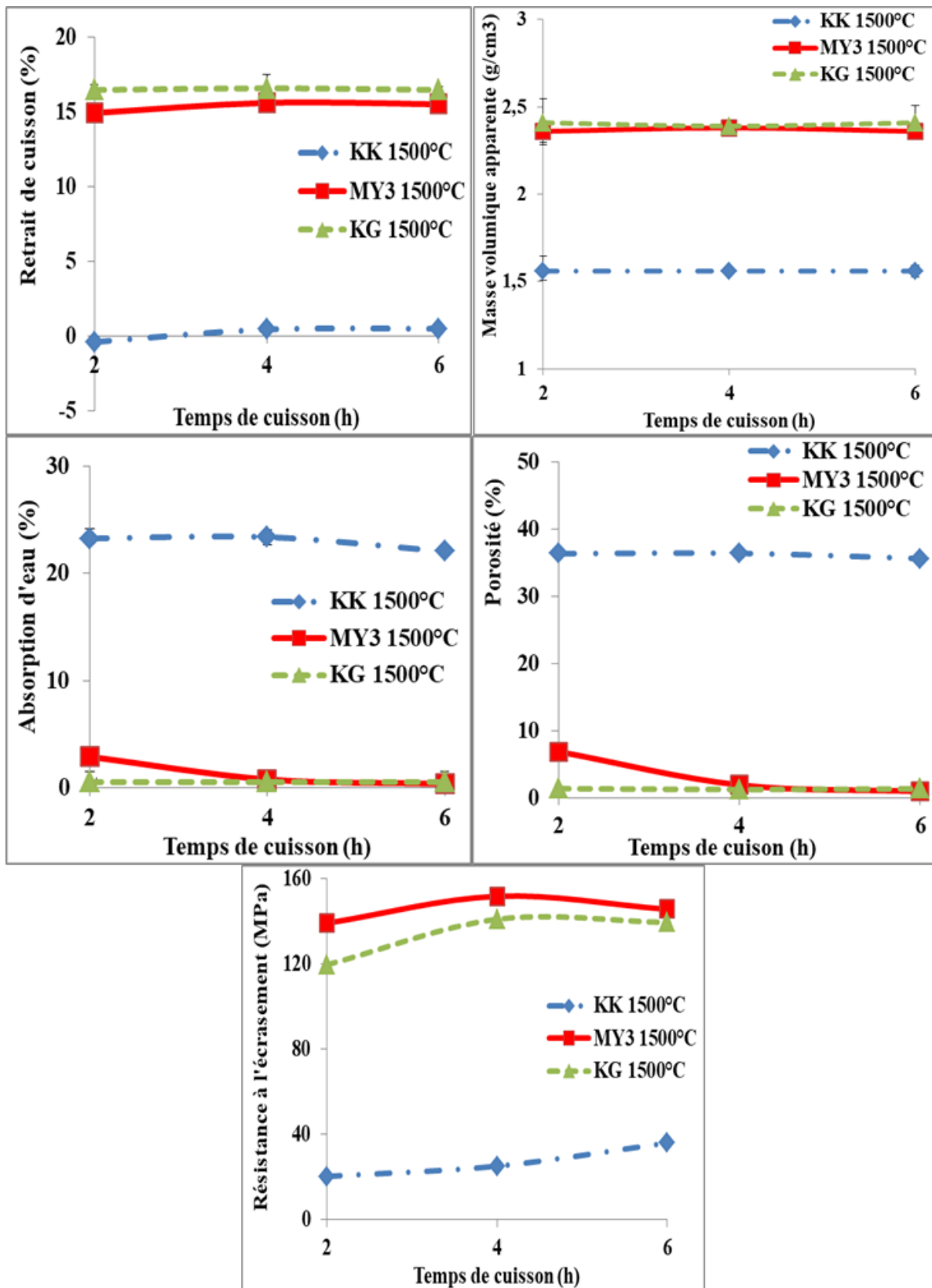
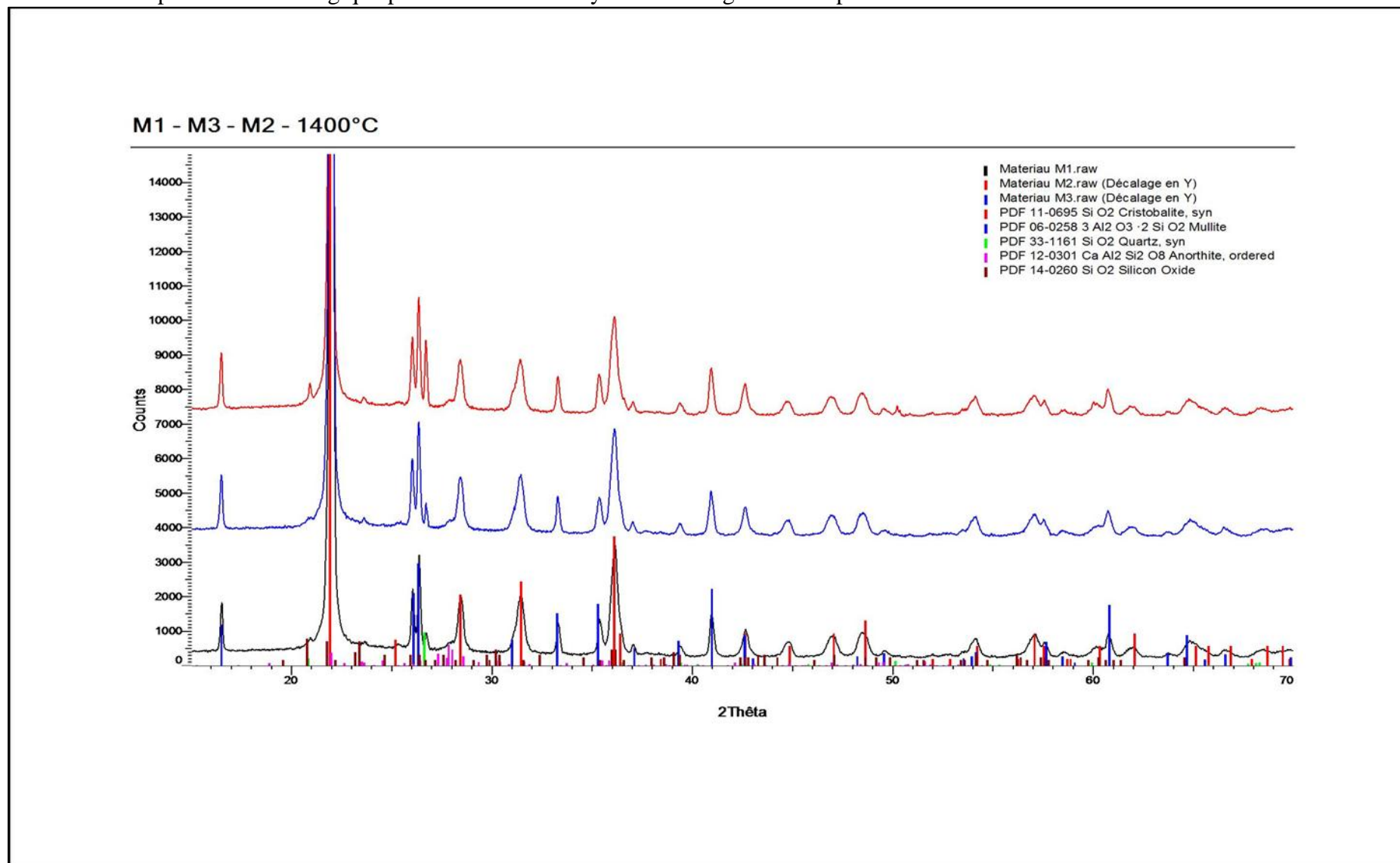
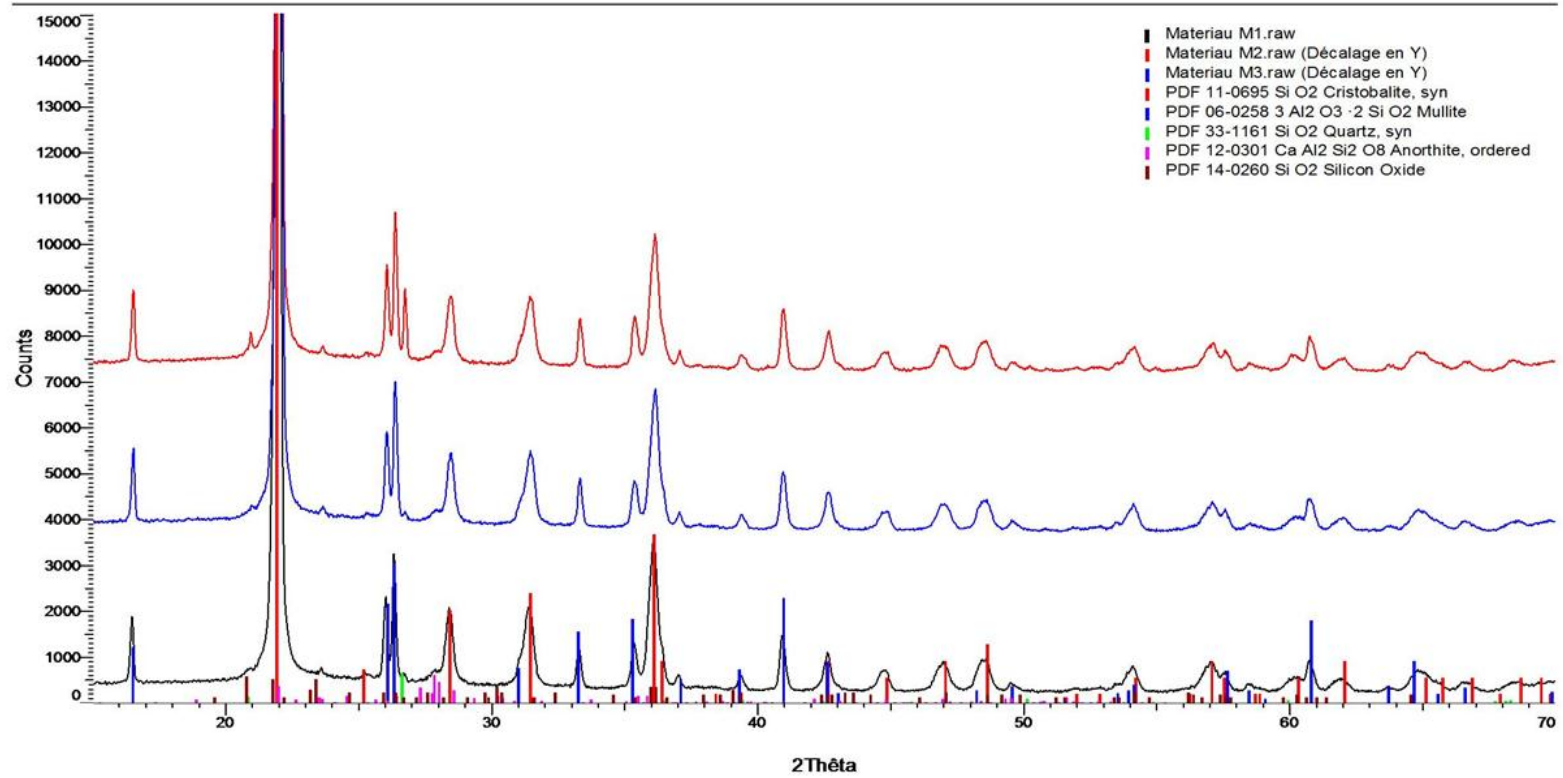


Figure 81: caractéristiques physiques et mécanique des produits de cuisson en fonction du temps de cuisson à 1500 °C

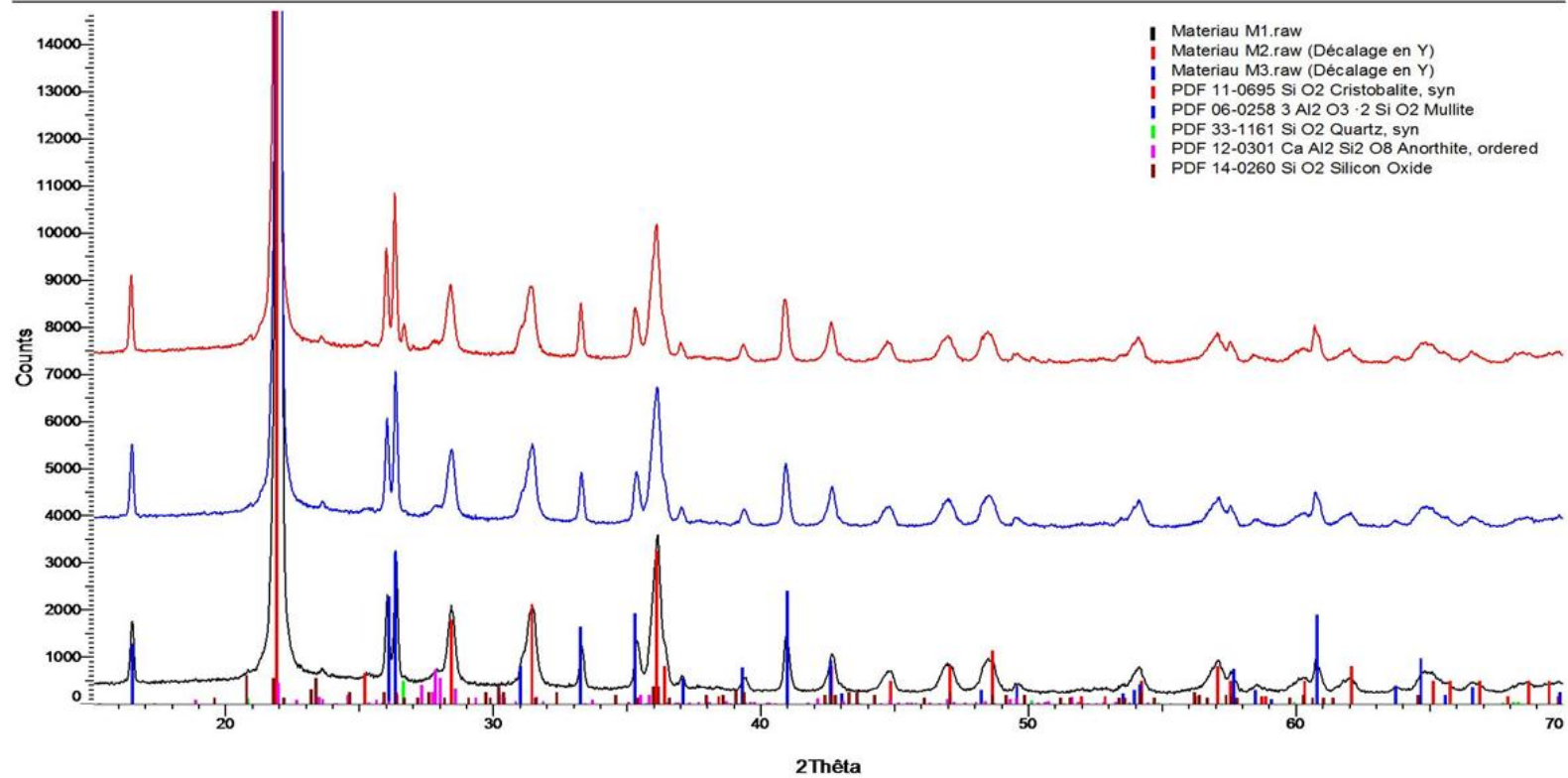
Annexe 4: composition minéralogique par diffraction des rayons X des argiles et des produits réfractaires élaborés.



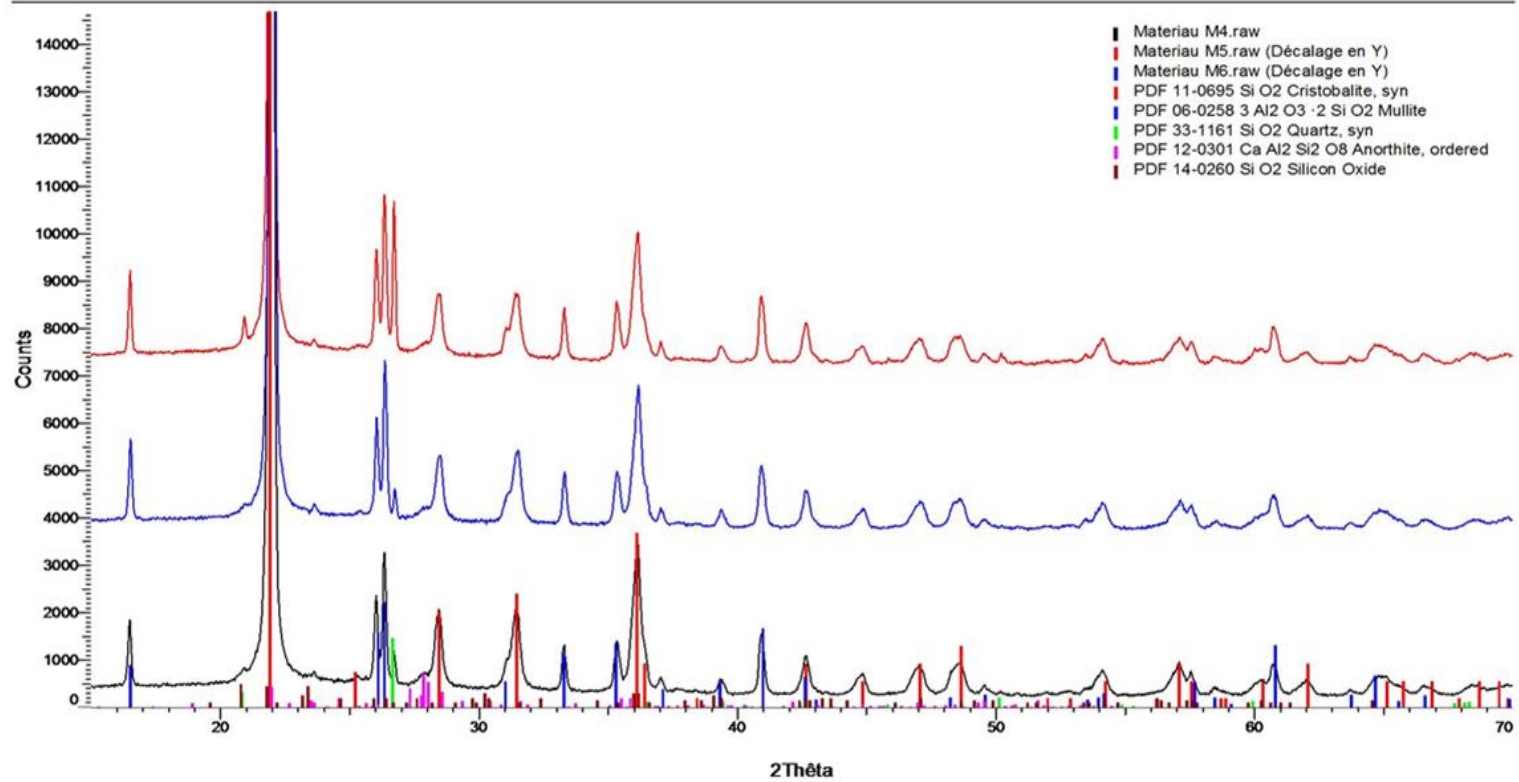
M1 - M3 - M2 - 1450°C



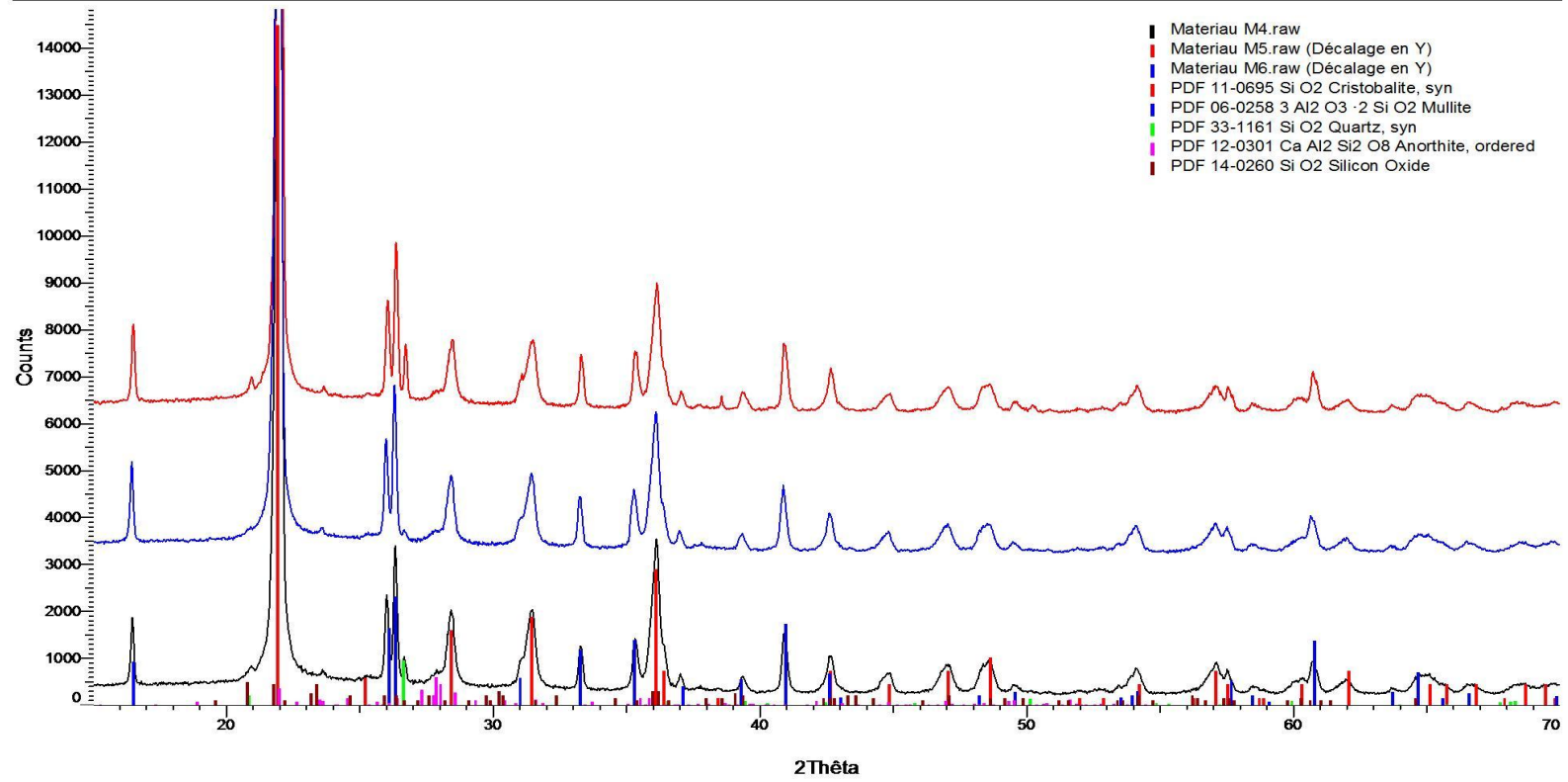
M1 - M3 - M2 - 1500°C



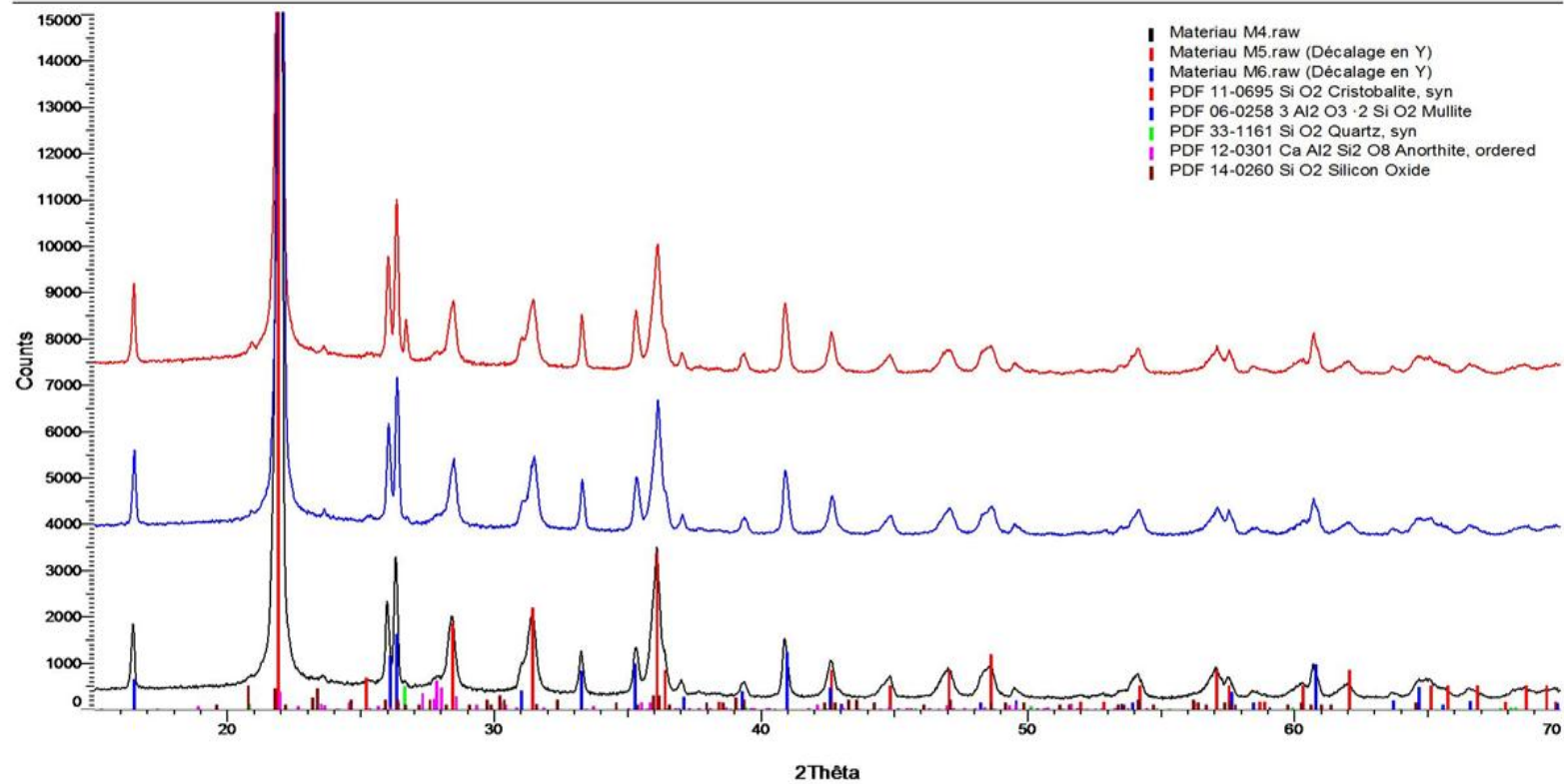
M4 - M6 - M5 - 1400°C



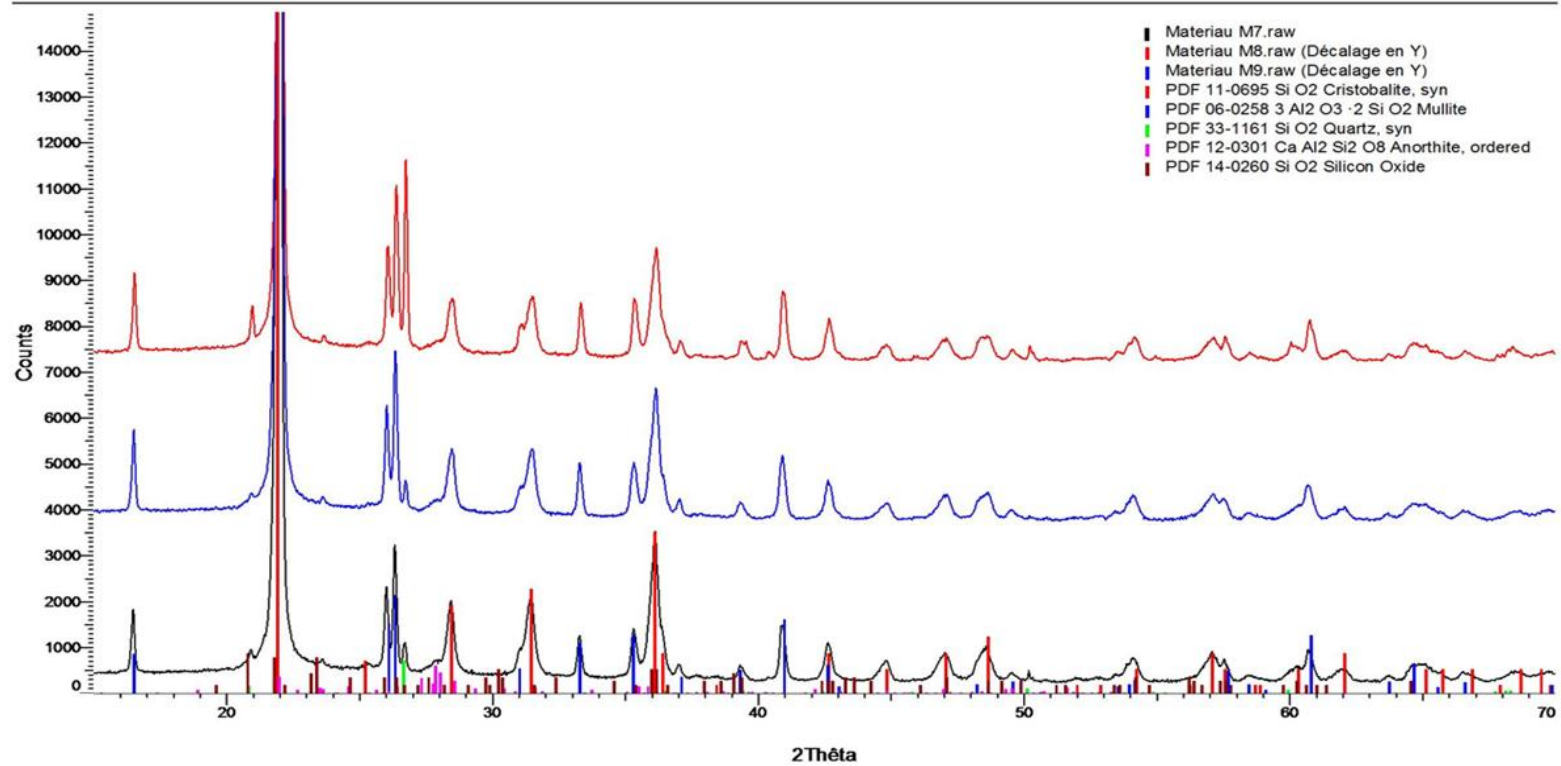
M4 - M6 - M5 - 1450°C



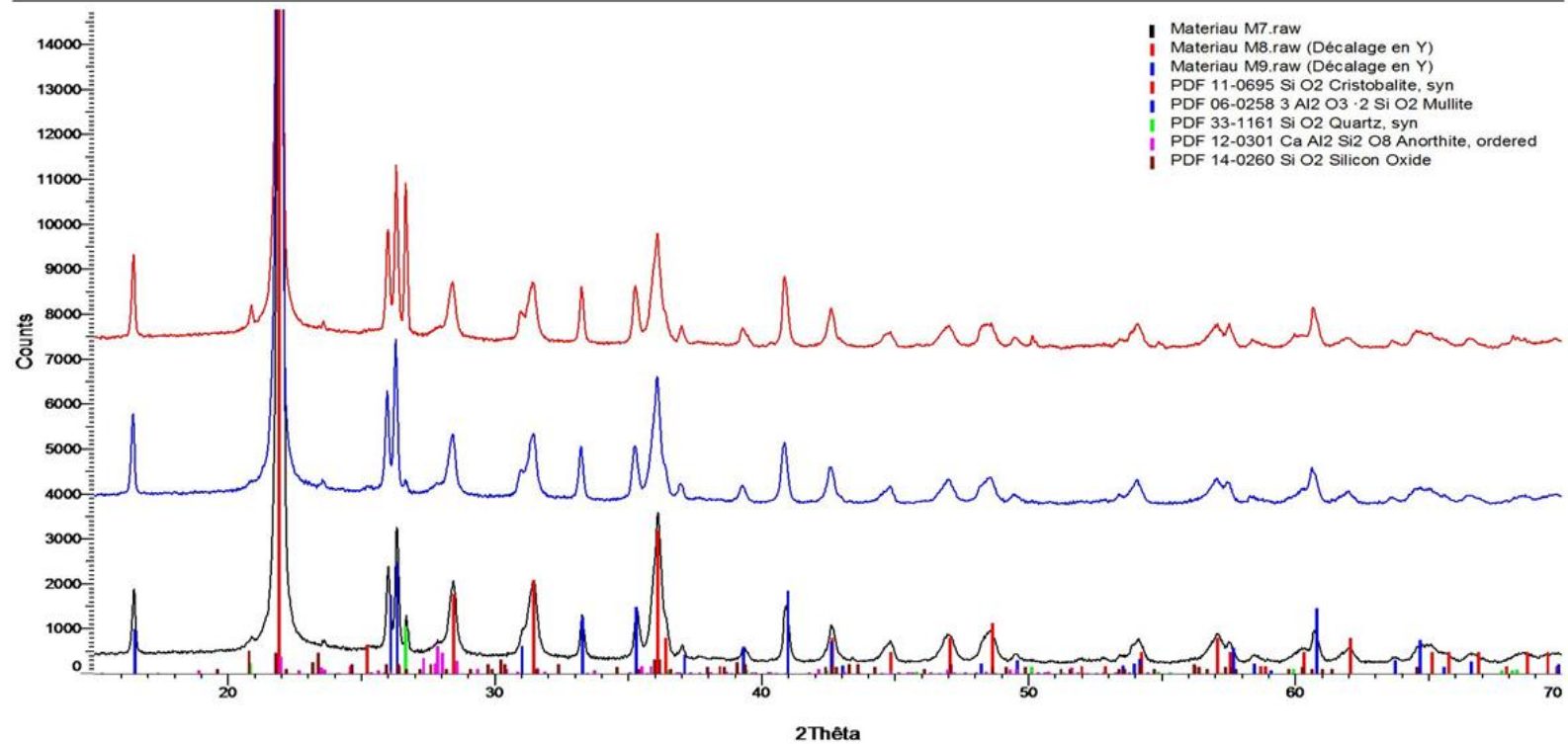
M4 - M6 - M5 - 1500°C



M7 - M9 - M8 - 1400°C



M7 - M9 - M8 - 1450°C



M7 - M9 - M8 - 1500°C

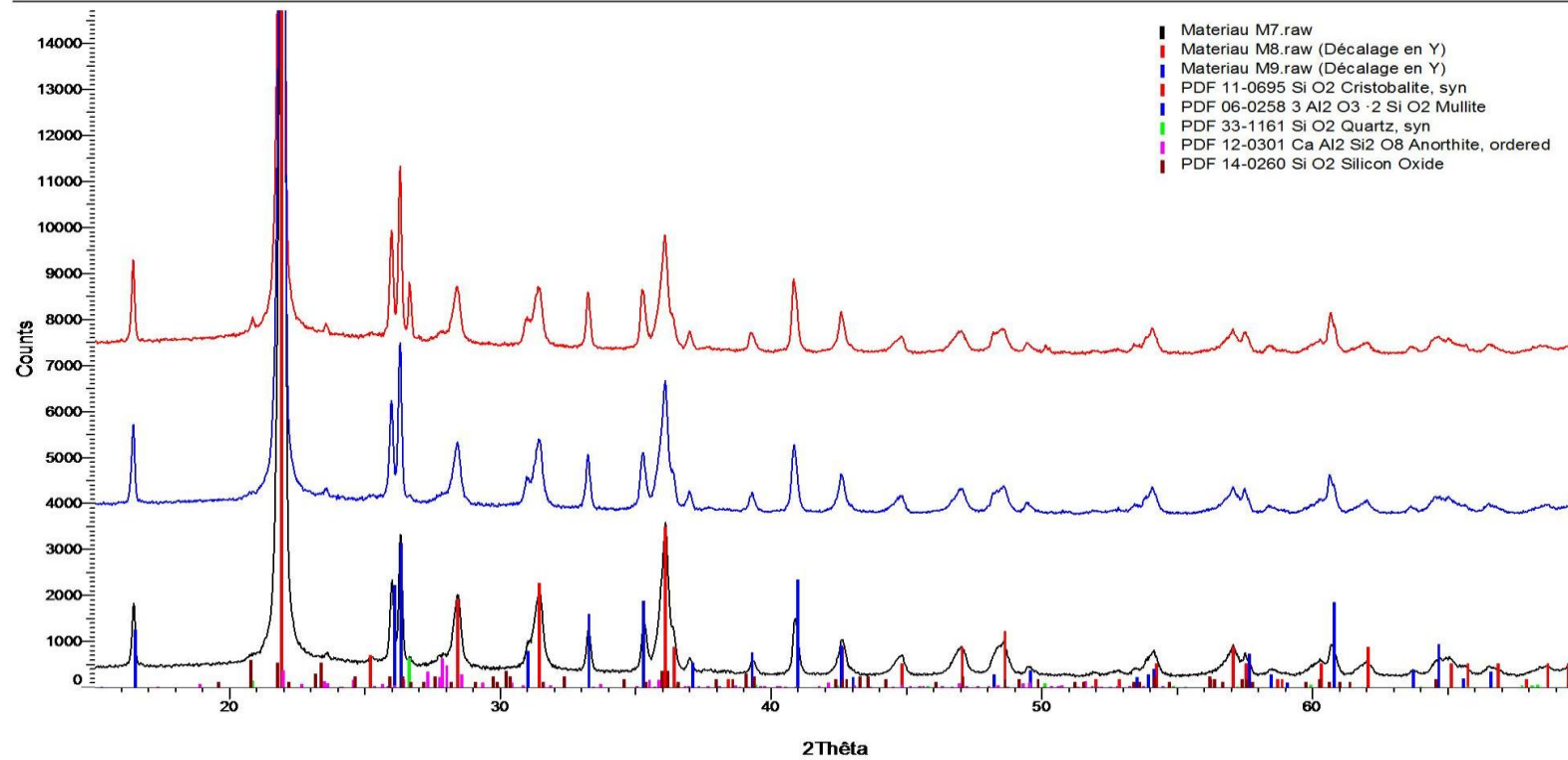


Figure 82 : diffractogramme des rayons X des produits réfractaires denses élaborés.

Tableau XXVI: analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X argiles cuites de 1300 à 1500 °C pendant 2, 4 et 6 h.

Argiles	Paliers (h)	T (°C)	Phase amorphe	Cristobalite	Mullite	Quartz	Rutile	Anatase
KK	2	1300	40	10	12	38	/	/
		1400	47	33	16	4	/	/
		1500	48	35	16	1	/	/
	4	1300	43	16	17	24	/	/
		1400	47	34	16	3	/	/
		1500	46	36	17	1	/	/
	6	1300						
		1400	48	33	17	2	/	/
		1500	31	52	17	/	/	/
MY3	2	1300	44	4	30	21	0,54	0,31
		1400	47	6	31	16		
		1500	58	6	29	7		
	4	1300	42	6	31	20	0,62	0,37
		1400	49	6	30	15		
		1500	46	7	31	16		
	6	1300	43	7	30	20	0,62	0,05
		1400	48	7	31	14	/	/
		1500	60	8	29	3	/	/
KG	2	1300	37	21	31	11		
		1400	43	22	31	4		
		1500	45	24	31	/		
	4	1300	26	23	41	10		
		1400	45	22	30	3		
		1500	44	26	30	/		
	6	1300	38	21	32	9		
		1400	38	30	31	1		
		1500	50	22	28	/		

Tableau XXVII: analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X des produits réfractaires élaborés à partir de la chamotte KK et de liant argileux KK, MY3 et KG.

liants	formulations	n	T (°C)	Phase amorphe	crystalite	mullite	quartz	tridymite	anorthite	total
KK	M ₁	0,5	1400	25	54	18	1	1	1	100
			1450	23	55	19	1	1	1	100
			1500	25	55	18	1	/	1	100
	M ₂	0,4	1400	22	55	20	1	1	1	100
			1450	25	53	19	1	1	1	100
			1500	27	52	19	/	1	1	100
	M ₃	0,3	1400	25	53	19	1	1	1	100
			1450	25	53	20	1	1	/	100
			1500	27	52	19	1	1	1	100
MY3	M ₄	0,5	1400	25	49	22	3	1	/	100
			1450	27	48	21	2	1	1	100
			1500	28	49	21	1	1	/	100
	M ₅	0,4	1400	26	45	23	4	1	1	100
			1450	30	44	22	2	1	1	100
			1500	29	45	22	2	1	1	100
	M ₆	0,3	1400	27	41	24	6	1	1	100
			1450	27	42	24	6	1	1	100
			1500	31	42	23	2	1	1	100
KG	M ₇	0,5	1400	23	53	21	1	1	1	100
			1450	26	51	21	/	1	1	100
			1500	27	51	21	/	/	1	100
	M ₈	0,4	1400	27	49	22	1	/	1	100
			1450	28	48	22	/	1	1	100
			1500	31	46	22	1	/	/	100
	M ₉	0,3	1400	27	47	23	1	1	1	100
			1450	30	46	22	1	/	1	100
			1500	32	45	22	1	/	/	100

Tableau XXVIII: analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X des produits réfractaires élaborés à partir de la chamotte MY3 et KG et de liant argileux MY3 et KG.

Liants	Formulations	n	T (°C)	Phase amorphe	Cristobalite	Mullite	Quartz	Total
CHM MY3								
MY3	M ₁₀	0,5	1350	31	17	39	13	100
			1400	34	16	39	11	100
			1450	40	12	39	9	100
	M ₁₄	0,4	1350	30	17	41	12	100
			1400	34	16	40	10	100
			1450	39	12	40	9	100
	M ₁₈	0,3	1350	33	16	38	13	100
			1400	33	15	39	13	100
			1450	42	11	39	8	100
KG	M ₁₁	0,5	1350	29	20	40	11	100
			1400	32	19	40	9	100
			1450	39	15	39	7	100
	M ₁₅	0,4	1350	29	22	39	10	100
			1400	32	21	39	8	100
			1450	34	20	38	8	100
	M ₁₉	0,3	1350	30	22	39	9	100
			1400	32	22	39	7	100
			1450	36	20	38	6	100
CHMKG								
KG	M ₁₂	0,5	1350	27	32	37	4	100
			1400	27	33	36	3	100
			1450	28	34	36	2	100
	M ₁₆	0,4	1350	31	32	34	4	100
			1400	26	33	37	4	100
			1450	31	35	32	2	100
	M ₂₀	0,3	1350	27	32	37	4	100
			1400	27	33	37	3	100
			1450	26	34	37	3	100
MY3	M ₁₃	0,5	1350	25	30	38	7	100
			1400	26	31	37	6	100
			1450	28	32	37	3	100
	M ₁₆	0,4	1350	27	30	36	7	100
			1400	25	31	38	6	100
			1450	25	32	38	5	100
	M ₂₁	0,3	1350	28	27	37	8	100
			1400	29	28	36	7	100
			1450	28	30	37	5	100

Refractory products from Koutaba and Mayouom clay (west region, Cameroon)

REFRACTORY PRODUCTS	AP1	AP2 I3	AP3 M2	AP4 N3	AP5 O3	AP6 P1	AP7 R1	AP8 S1
CHEMICAL ANALYSIS								
SiO ₂	62.94	62.97	62.95	63.66	63.91	61.96	64.07	64.10
Al ₂ O ₃	33.02	32.81	31.97	29.34	29.79	31.80	29.16	29.78
Fe ₂ O ₃	0.65	0.62	1.22	3.50	2.88	1.21	3.48	2.74
TiO ₂	1.48	1.49	1.49	1.51	1.49	1.48	1.52	1.50
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	0.16	0.11	0.13	0.44	0.32	0.27	0.38	0.26
CaO	0.05	0.05	0.09	0.28	0.23	0.10	0.28	0.31
Na ₂ O + K ₂ O	1.06	1.16	0.91	0.28	0.44	0.91	0.29	0.42
P ₂ O ₅	0.14	0.15	0.13	0.06	0.07	0.12	0.05	0.07
PHYSICAL PROPERTIES								
Bulk density (g/cm ³)	2.17	2.05	2.14	2.13	2.17	2.11	2.11	2.12
Open porosity (%)	17	20	18	19	18	19	20	20
Compressive strength (MPa)	73	32	39	46	49	45	40	43
REFRACTORINESS UNDER LAOD								
T _{0.5} (°C)	1416	1346	1395	1350	1360	1405	1389	1362

