

ADDITIFS UTILISÉS POUR AMÉLIORER LE COMPORTEMENT PLASTIQUE DE COMPOSITIONS ARGILEUSES POUR L'EXTRUSION

Table des matières :

Introduction	5
I. Généralités	7
I. 1. Plasticité des argiles	7
I. 2. Paramètres influents	8
I. 2. 1. Relation eau/argile	10
I. 2. 2. Composition minéralogique	11
I. 2. 3. Taille et forme des particules	13
I. 2. 4. État de défloculation	14
I. 3. Mesure de la plasticité	15
I. 3. 1. Méthodes directes	15
I. 3. 2. Méthodes indirectes	15
I. 3. 2. a) Méthode de Moore	15
I. 3. 2. b) Méthode de Atterberg	15
I. 3. 2. c) Méthode de Pfefferkorn	16
I. 3. 2. d) Résistance mécanique	16
I. 4. Mise en forme par extrusion	16
II. Objectifs	18
III. Expérimentations	19
III. 1. Matériel utilisé	19
III. 2. Techniques expérimentales	20
III. 2. 1. Préparation des poudres	20
III. 2. 2. Préparation des additifs	21
III. 2. 3. Préparation des pâtes	22
III. 2. 4. Méthode d'indentation	23
III. 2. 5. Mise en forme par extrusion	24

III. 2. 6. Mesure de la densité apparente	24
IV. Résultats	25
IV. 1. Résultats théoriques	25
IV. 1. 1. Plasticité de référence	25
IV. 2. Résultats d'un essai	25
IV. 3. Exploitation des résultats	27
IV. 3. 1. Plasticités	27
IV. 3. 2. Influence de la teneur en additif.....	29
IV. 3. 3. Extrusion.....	32
Conclusion	35
Remerciements	35
Table des illustrations	36
Bibliographie.....	38

Introduction

Dans le secteur des matériaux céramiques, le procédé d'extrusion s'est énormément développé et est très utilisé, que ce soit pour fabriquer des tubes, des briques, des tuiles ou encore des produits réfractaires. Ce procédé correspond à une méthode utilisant des pâtes plastiques, à l'origine pour des matériaux polymères. Afin de l'appliquer aux matériaux céramiques, il a donc été nécessaire d'adapter la formulation des pâtes utilisées.

La mise en forme par extrusion consiste en l'obtention de pièces grâce à l'application de pressions sur une pâte par une vis ou un piston à travers un tube. Les avantages de ce procédé sont nombreux. En effet, il est possible d'obtenir des pièces de tailles et diamètres variables, pleines ou creuses, et d'épaisseurs différentes. La géométrie du tube influence directement la forme finale du produit. Du fait qu'elles soient « victimes » de différentes pressions et frictions (apparitions possibles de fissures), il est important que la formulation des pâtes soit compatible au maximum au procédé ; principalement en ce qui concerne son comportement rhéologique et sa plasticité.

En ce qui concerne les céramiques traditionnelles, la plasticité est principalement obtenue par ajout d'eau aux argiles. Les argiles correspondent à des matières premières minérales, silicates ou aluminosilicates hydratés caractérisés par une structure en feuillet. De la disposition des feuillets qui détermine sa structure jusqu'aux types d'éléments présents entre ces derniers, les classifications des argiles sont diverses. En effet, les argiles ont la capacité de retenir les molécules d'eau, que ce soit entre les feuillets (combinaison de groupes hydroxyles) ou en surface (eau physisorbée). Certains types d'argiles peuvent également gonfler en présence d'eau et ensuite se rétracter par dessiccation. Cependant, dans certains cas, il est nécessaire d'améliorer la plasticité par d'autres moyens que l'ajout d'eau. Pour cela, il est possible d'utiliser des additifs comme des plastifiants par exemple.

Les plastifiants correspondent à des polymères de bas poids moléculaires qui permettent que la pâte soit plus malléable. Il est également possible d'utiliser d'autres additifs organiques, comme par exemple, des liants de bas poids moléculaires. Les liants utilisés sont généralement un mélange de polymères, et dans ce cas, ils vont permettre d'avoir un comportement rhéologique adéquate. De cette manière, la plasticité se verra améliorée. Comme dit précédemment, pour les céramiques traditionnelles, la plasticité est obtenue principalement par l'ajout d'eau aux argiles, mais en ce qui concerne les céramiques techniques, la plasticité est obtenue par addition d'additifs organiques en 20-50% en volume. Bien que le procédé d'extrusion soit beaucoup moins utilisé en céramiques techniques qu'en céramiques traditionnelles, il peut être tout de même utilisé pour fabriquer des tubes ou encore des supports de catalyseurs par exemple.

En céramiques traditionnelles, les additifs s'utilisent généralement en faible quantité (entre 0,5 et 2%), cependant, cette teneur change selon le type d'additif utilisé (solide, liquide, liant...). L'objectif du présent travail est d'étudier l'influence d'additifs sur la plasticité des compositions argileuses afin de l'améliorer. Différents types d'additifs ont été utilisés en différentes proportions et par des essais d'indentation et d'extrusion la plasticité des mélanges est ainsi quantifiée.

I. Généralités

I. 1. Plasticité des argiles

Les argiles sont des matières premières minérales caractérisées par une distribution en feuillet. Diverses classifications de ces silicates ou aluminosilicates hydratés existent. Les critères de classification peuvent être basés sur différents paramètres : la combinaison de couches, le type de cations dans l'octaèdre, la charge du feuillet, le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau...).

Les couches correspondent à une combinaison de plan, eux-mêmes constitués d'atomes. Les plans X par des atomes d'oxygènes, les plans Y par des atomes d'oxygène et des ions hydroxyles, et enfin les plans Z par des ions hydroxyles. Différentes combinaisons de plans sont possibles au sein des couches :

- Couche tétraédrique (T ou Te) : association d'un plan X et d'un plan Y
- Couche octaédrique (O ou Oc) : association d'un plan Y et d'un plan Z
- Association de deux plans Z

La figure 1 présente les éléments structuraux présents dans les différentes couches.

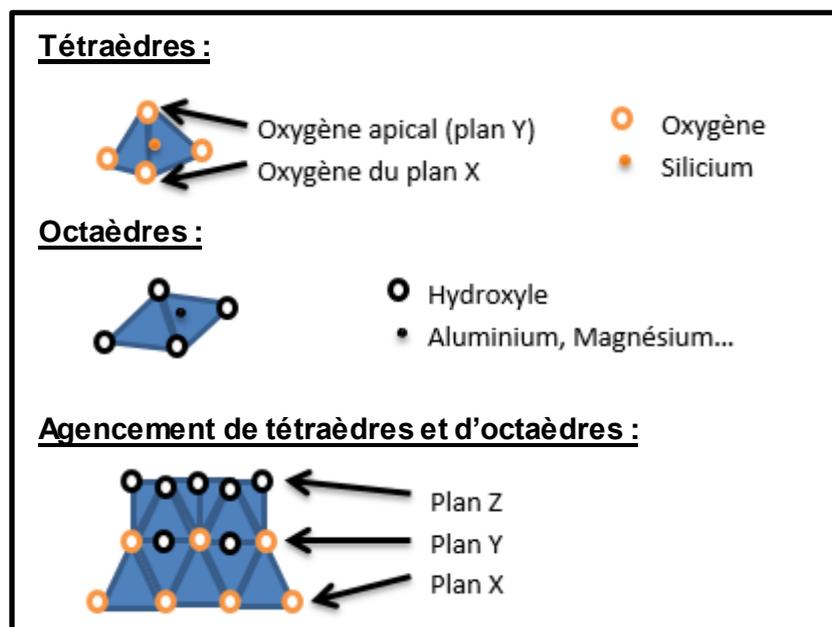


Figure 1 : Éléments structuraux présents dans les différentes couches

Les feuillets eux, correspondent à une combinaison de couches :

- TO ou Te-Oc ou 1:1
- TOT ou Te-Oc-Te ou 2:1

Les interstratifiés correspondent à un agencement de feuillets de nature différentes. Les liaisons chimiques entre plaquettes peuvent varier : lien hydrogène (partage H⁺ entre

OH^- [octaédrique] et O [tétraédrique]), cation monovalent, molécule d'eau (cas de l'halloysite), cation hydraté.

En plus de définir sa structure, ces différents éléments caractérisent le type d'argile dont il s'agit. Les argiles possèdent une propriété caractéristique appelée plasticité. Elles ont la capacité de retenir les molécules d'eau entre les feuillets ou en surface de ceux-ci. C'est pourquoi en addition à une quantité limitée d'eau, on obtient une pâte malléable et facile à mettre en forme. Cette propriété de plasticité est importante dans le cas de mise en forme en état plastique ou en état semi-sec. En effet, dans ce dernier cas, les déformations plastiques subies par les agglomérats sont importantes quand une pression est appliquée sur une poudre granulée. La plasticité des minéraux argileux permet alors d'obtenir un produit fini correct et présentant une résistance mécanique suffisante afin d'être manipulé sans grave conséquence. Il est donc primordial d'avoir une plasticité adéquate lors de la mise en forme du produit, cependant, cette propriété a une importance non négligeable sur les autres étapes du procédé de fabrication des matériaux céramiques. La *figure 2* illustre ces différentes étapes, précédant l'étape de cuisson.

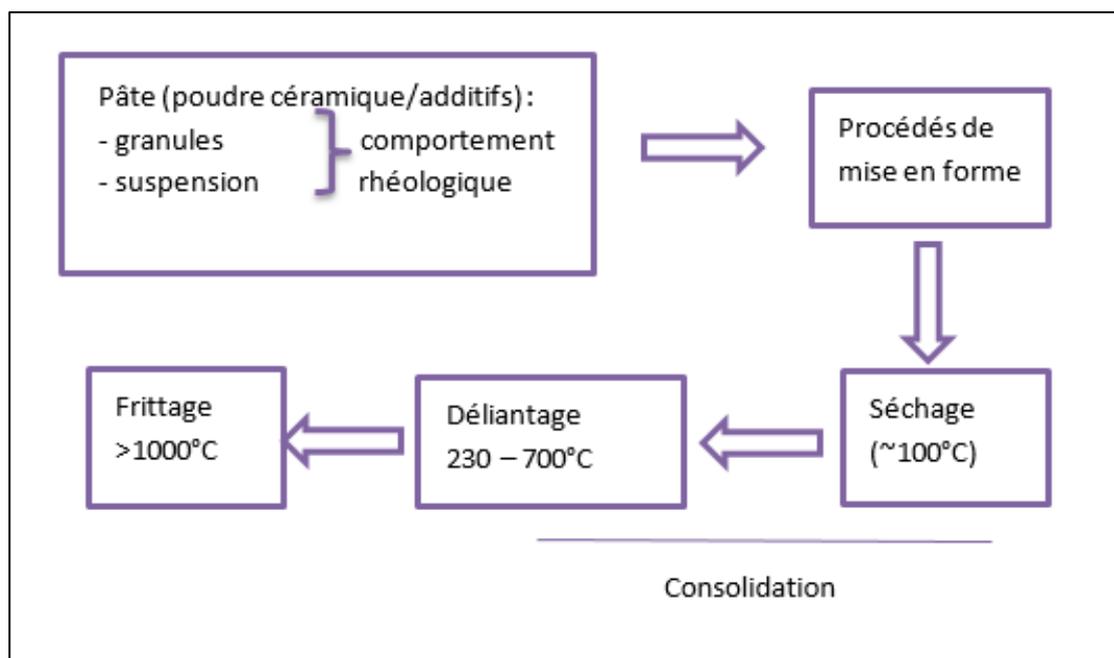


Figure 2 : Étapes du procédé de fabrication d'un matériau céramique

1. 2. Paramètres influents

La plasticité peut être définie par « la capacité d'un matériau à être déformé sans rupture sous l'action d'une force et de contenir, postérieurement, la déformation générée quand la force appliquée est éliminée ou réduite ».

En considérant la courbe de l'évolution de la force en fonction de la déformation générée dans un matériau en *figure 2*, il est possible d'observer divers domaines.

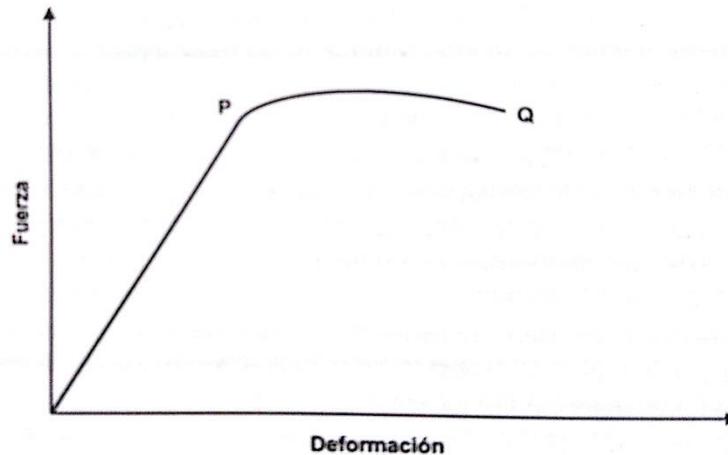


Figure 3 : Déformation subie par un matériau soumis à une force croissante

Il est, en premier lieu, possible d'observer que la déformation est linéaire jusqu'au point P. Cette partie de la courbe correspond à une déformation de type élastique, et le point P est appelé limite d'élasticité ou encore effort critique de fluage, il marque le début du domaine plastique. Dans ce domaine, la déformation n'est plus proportionnelle à la force appliquée, et le matériau peut alors se déformer de façon plus importante et avec plus de facilité. Dès que ce régime est atteint, la déformation plastique est conservée au sein du matériaux de façon permanente et il est alors impossible de revenir à sa forme originale. Le point Q marque la fin du domaine plastique. Il correspond au point de rupture. La propriété de plasticité serait donc bien plus qu'une simple propriété, elle décrirait également un comportement.

Dans le cas des minéraux argileux, le comportement plastique est obtenu par l'ajout d'eau. Il est donc important d'étudier ce comportement en présence d'eau, ainsi que les paramètres qui y sont liés. Divers paramètres jouent un rôle majeur dans la plasticité de la pâte, à savoir :

- La relation eau/argile
- Les caractéristiques physiques de l'eau (viscosité, tension superficielle, ...)
- Les caractéristiques physiques du solide (distribution en taille des particules, surface spécifique, ...)
- La composition minéralogique du solide (type de minéraux argileux, proportions de dégraissants, ...)
- L'état de défloculation des particules (dépendant des ions présents et des additifs ajoutés et de leur proportion)
- La température de la pâte
- Les facteurs liés au procédé de fabrication (charge appliquée, mode d'application, qualité de la pâte et de l'échantillon, ...)

L'influence des paramètres les plus importants sera développée dans la suite de cette partie.

I. 2. 1. Relation eau/argile

Le comportement plastique d'un matériau peut être caractérisé par deux paramètres clés : l'effort critique de fluage et la déformation maximale pouvant être subie avant la rupture. Le comportement plastique des argiles étant obtenu par l'ajout d'eau, il est donc important de connaître l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la teneur en eau. La *figure 4* présente la variation des deux paramètres indiqués précédemment en fonction de l'humidité contenue.

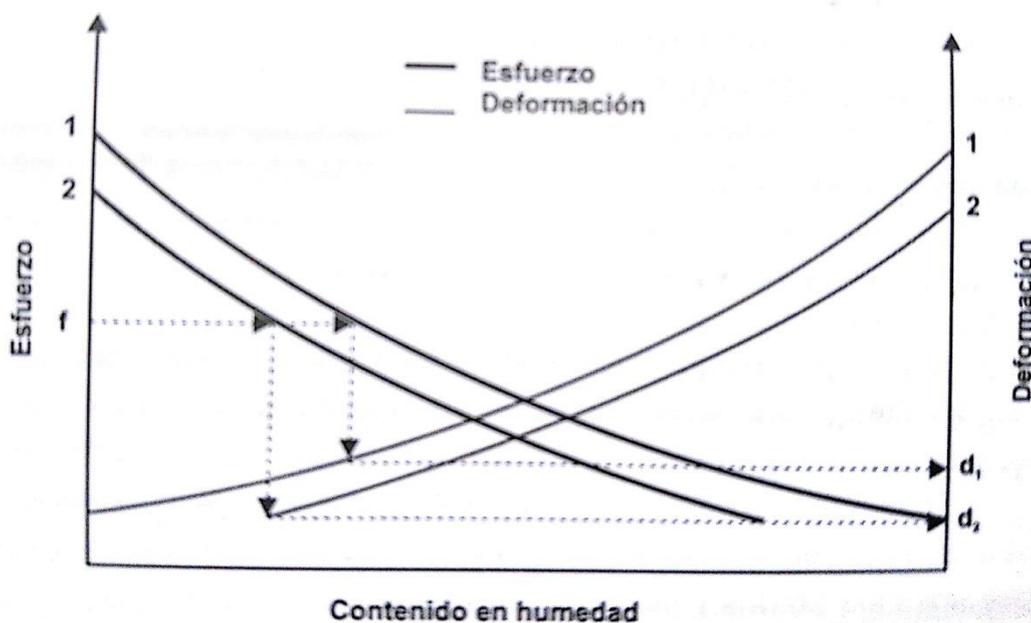


Figure 4 : Variation de l'effort critique de fluage et de la déformation maximum avant la rupture en fonction de l'humidité

Comme le montre la *figure 4*, la plasticité de n'importe quel minéral argileux dépend de sa teneur en humidité, soit de la quantité d'eau contenue. La relation eau/argile est donc un paramètre clé. Cependant, le type d'argile influence fortement ce comportement et ce, à dépend de la quantité d'eau présente. Comme le montre la *figure 4*, l'argile 1 supporte sans rupture une déformation plus importante que l'argile 2, et ce peu importe la teneur en humidité.

I. 2. 2. Composition minéralogique

La composition minéralogique joue un rôle clé sur le comportement plastique des argiles. En effet, en premier lieu, il est possible de remarquer une influence de la proportion de minéraux argileux inclus dans l'argile naturelle. Le *tableau 1* indique l'importance du comportement plastique pour différents types de minéraux argileux.

Minéral	Kaolinite	Illite, Chlorite	Montmorillonite
Plasticité	+	++	+++

Tableau 1 : Importance du comportement plastique de minéraux argileux

. Le *tableau 2* présente la plasticité de différents minéraux argileux calculées par la méthode d'indentation. Cette méthode sera présentée plus tard dans ce rapport.

		Limite plastique (%)	Limite liquide (%)	Indice de plasticité (%)
Kaolinite	(a)	36	58	22
	(b)	30	35	5
Illite	(a)	40	83	43
	(b)	44	95	51
	(c)	46	85	39
Montmorillonite	(a)	97	700	603
	(b)	81	117	36

Tableau 2 : Plasticité de différents minéraux argileux en état pur

Cependant, comme l'indique le *tableau 2*, la plasticité peut varier pour un même minéral argileux. En effet, il a été montré que cette propriété dépend du degré de cristallinité ou encore de la taille des particules. Par exemple, une kaolinite très cristallisée présente une plasticité inférieure à une kaolinite ayant une forme beaucoup plus désordonnée.

Les *tableaux 3* et *4* présentent les caractéristiques de plasticités d'argiles utilisées pour la fabrication de carreaux céramiques de pâtes blanche ou rouge. Les valeurs de limite liquide, limite plastique et d'indice de plasticité ont été obtenues par la méthode d'indentation.

Provenance	Limite liquide (%)	Limite plastique (%)	Indice de plasticité (%)
Royaume-Uni	63	25	38
	50	22	28
	47	21	26
	55	24	31
Espagne	42	22	20
	39	17	22
	47	21	26
	45	20	25

Tableau 3 : Plasticité d'argiles utilisées pour la fabrication de carreaux céramiques de pâte blanche

Provenance	Limite liquide (%)	Limite plastique (%)	Indice de plasticité (%)
Villar 1	44	20	24
Villar 2	35	18	17
Moró	23	14	9
Galve	38	19	19
Chulilla	37	21	16
Mas Vell	43	23	20
Sichar	46	24	22

Tableau 4 : Plasticité d'argiles utilisées pour la fabrication de carreaux céramiques de pâte rouge

De plus, comme il a été dit précédemment, la plasticité dépend de la teneur en dégraissant présent. Un dégraissant correspond à un matériau de plasticité très faible ou nulle, ajouté à l'argile au moment de la préparation de la pâte. Il permet de faciliter le séchage et de diminuer le retrait des pâtes céramiques, des engobes, voire même des chamottes.

La *figure 5* montre l'évolution de la plasticité d'une argile en fonction de sa teneur en dégraissant. Ici, il s'agit de quartz.

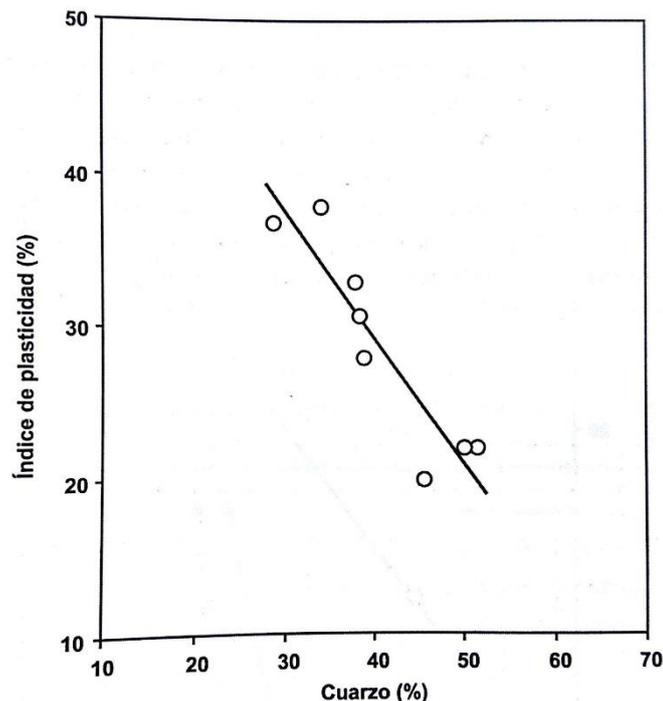


Figure 5 : Évolution de la plasticité d'argiles en fonction de sa teneur en quartz

Il a été prouvé que la plasticité est une propriété « additive ». En effet, la plasticité totale d'un mélange correspond à l'addition de la plasticité de ces constituants. Cela explique bien, comme le montre la *figure 5*, que plus le taux de quartz, ayant une plasticité quasi nulle, augmente, plus la plasticité de l'argile va donc diminuer.

Il est possible que d'autres composants des argiles affectent sa plasticité. C'est le cas de la matière organique colloïdale par exemple.

I. 2. 3. Taille et forme des particules

La taille des particules influence de façon non négligeable la plasticité, notamment lorsqu'il s'agit de particules très fines. Généralement, augmenter la quantité de particules fines occasionne une augmentation de la plasticité. De ce fait, le broyage peut devenir une étape clé du procédé de fabrication.

En revanche, en ce qui concerne l'ajout de grandes particules ou de particules de tailles moyenne, l'effet obtenu est moins évident. Cependant, il semblerait que remplacer des particules de tailles moyenne en partie par des particules de plus grandes tailles augmenterait légèrement la plasticité, certainement car la compacité se voit améliorée dans ce cas.

De même, la forme des particules a un effet sur la plasticité de la pâte. En effet, une variation de forme peut entraîner une variation de surface spécifique. La *figure 6*

présente l'évolution de la plasticité en fonction de la surface spécifique, elle-même directement liée à la forme des particules.

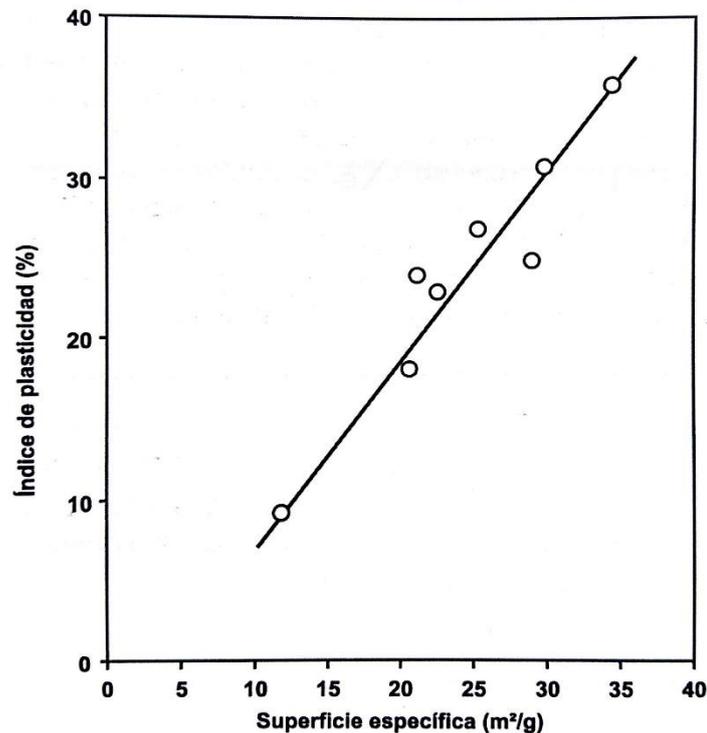


Figure 6 : Évolution de la plasticité en fonction de la surface spécifique

La *figure 6* montre clairement qu'une augmentation de la surface spécifique entraîne une augmentation de la plasticité. Il serait donc préférable d'avoir des particules laminaires qui offre une plus grande surface spécifique que des particules de formes cubique ou sphérique par exemple. Cependant, certains cas particuliers existent, et donc la plasticité est une propriété bien plus complexe.

I. 2. 4. État de défloculation

L'ajout de flocculant ou de défloculant, modifiant l'état de stabilité de la suspension, joue également un rôle sur la plasticité, de même que le pH de la suspension ou la nature des cations interfoliaires. En effet, ces éléments modifient les forces d'interactions entre particules.

Il a été montré que l'ajout de flocculant augmente la plasticité alors que l'ajout de défloculant (excepté en excès) la réduit.

En ce qui concerne la nature des ions interfoliaires, le *tableau 5* présente l'influence de ceux-ci sur la plasticité globale.

Cation	Na ⁺ , K ⁺	Ca ⁺ , Mg ²⁺ , H ⁺ , Al ³⁺
Plasticité	+	++

Tableau 5 : Importance du comportement plastique selon la nature des cations interfoliaires

1. 3. Mesure de la plasticité

Diverses méthodes de mesure de plasticité existent, cependant, il est important que ces méthodes suivent des critères de répétabilité et de reproductibilité. Les méthodes classiques peuvent être de type direct ou indirect, cependant la méthode utilisée pour ce projet est la méthode d'indentation. Elle sera expliquée de façon plus précise dans la partie des méthodes expérimentales de ce rapport.

1. 3. 1. Méthodes directes

Les méthodes directes de mesure de plasticité correspondent à des méthodes qui évaluent l'effet de la teneur en humidité de la pâte afin de caractériser l'évolution de la force appliquée selon la déformation subie. Parmi ces méthodes, on peut noter les méthodes de compression, d'extrusion, de traction, de flexion, de cisaillement ou de torsion. Certaines de ces méthodes sont illustrées en figure 7.

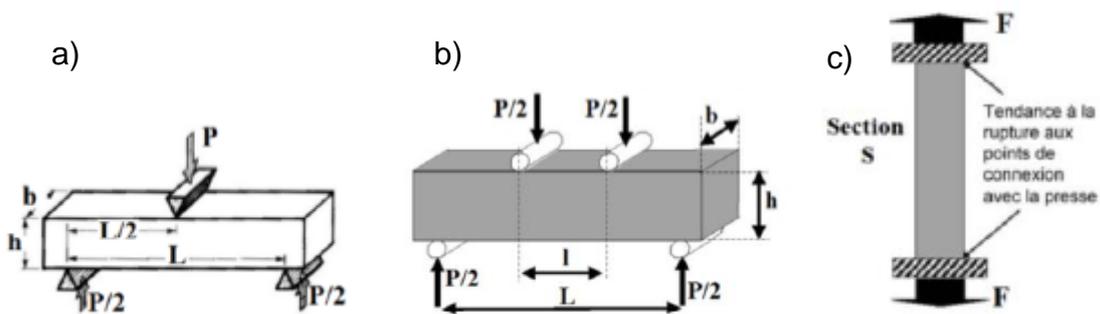


Figure 7 : Illustration d'essais de a) flexion 3 points b) flexion 4 points c) traction

1. 3. 2. Méthodes indirectes

Ces méthodes n'évaluent pas directement le comportement plastique, mais d'autres propriétés qui y sont liées. Certaines de ces méthodes seront expliquées par la suite de façon brève.

1. 3. 2. a) Méthode de Moore

Dans cette méthode, Moore définit un indice de plasticité comme étant le quotient des pressions nécessaires à déformer une éprouvette cylindrique à 10% et 50%. L'avantage de cette méthode est l'obtention d'un indice de plasticité de façon rapide et sans avoir besoin de déterminer au préalable la teneur en humidité des éprouvettes.

1. 3. 2. b) Méthode de Atterberg

Cette méthode permet de déterminer un intervalle d'humidité dans lequel une pâte argileuse est modelable. Pour cela, Atterberg définit l'indice de plasticité comme étant la différence entre la limite liquide et la limite plastique. Ces derniers

correspondent respectivement à la quantité maximale et minimale d'eau nécessaire pour que la pâte soit modelable. Cette méthode correspond à la méthode d'indentation, décrite plus précisément par la suite.

1. 3. 2. c) Méthode de Pfefferkorn

Dans cette méthode, Pfefferkorn définit l'indice de plasticité comme étant la teneur en humidité d'une éprouvette cylindrique subissant une déformation axiale de 70%.

1. 3. 2. d) Résistance mécanique

Cette méthode consiste à mesurer la contrainte à la rupture d'éprouvettes sèches. Pour cela, il est considéré que plus la plasticité est élevée, plus la résistance mécanique l'est.

1. 4. Mise en forme par extrusion

L'extrusion est un procédé très répandu dans l'industrie des matériaux céramiques, notamment dans le cas de céramiques traditionnelles pour la fabrication de briques, tuiles, produits réfractaires... Dans le cas d'utilisation de ce procédé, la plasticité joue un rôle clé car la pâte, extrudée dans un tube à l'aide d'une vis ou d'un piston, subit de nombreuses pressions et frictions. La figure 8 illustre une extrudeuse à piston.



Figure 8 : Extrudeuse à piston

Cette technique permet d'obtenir des pièces de tailles, formes, épaisseurs, diamètres variables, pleines ou creuses ; la forme dépendant, elle, fortement de la

géométrie de la filière utilisée. La figure 9 montre des exemples de pièces obtenue par extrusion.



Figure 9 : Exemples de pièces obtenues par extrusion

Afin d'obtenir des résultats optimaux, la formulation de la pâte doit répondre à certains critères :

- Présenter un taux de charge élevé : 40-85% en volume de poudre
- Présenter un comportement rhéofluidifiant comme le montre la *figure 10*
- Utilisée de certains constituants :
 - Solvant aqueux ou organique
 - Dispersant qui va permettre de stabiliser et d'homogénéiser la dispersion des particules
 - Liant qui va permettre d'obtenir un comportement rhéologique adapté (mélange de polymères)
 - Plastifiant qui rend la pâte plus malléable (polymère à bas poids moléculaire)
 - Lubrifiant qui minimise les frottements entre la pâte et l'outil de mise en forme

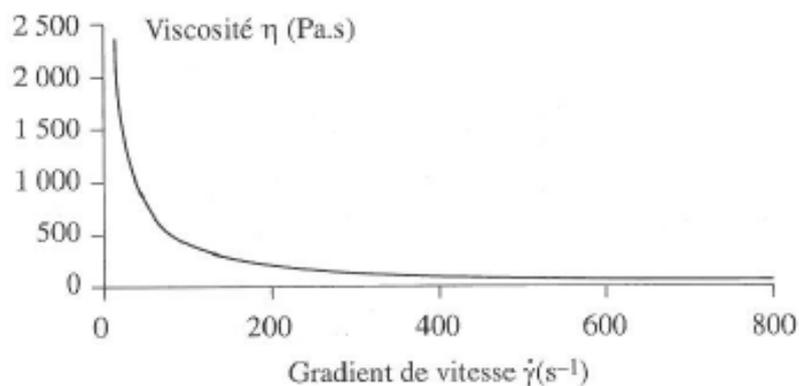


Figure 10 : Rhéogramme d'une pâte d'extrusion constituée d'argile et d'eau

II. Objectifs

Le projet mené avait pour objectif de rechercher des additifs afin d'améliorer la plasticité d'une composition argileuse destinée à l'extrusion. Pour ce faire une étude de plasticité ainsi que l'analyse des résultats d'essais d'indentation ont été nécessaires. De plus, des essais d'extrusion ont été menés à la fin de ce projet. Différents objectifs devaient être atteints à chaque étape de ce projet :

- Recherches bibliographiques sur la plasticité des compositions argileuses, les méthodes de mesures de plasticité
- Recherches d'additifs utilisables dans les compositions
- Préparation des poudres constituant le mélange
- Préparation des additifs
- Préparation des échantillons de pâte
- Mesures des limites plastique, liquide et indice de plasticité
- Évaluation de la plasticité du mélange
- Comparaison de la plasticité de la composition avec celle de la composition initiale

Pendant et après la réalisation de ces étapes du projet, des déductions ont dû être tirées sur la véracité de la méthode d'indentation ainsi que sur l'influence des additifs sur la plasticité. Les dernières étapes de ce projet ont donc été :

- Sélection des additifs améliorant au mieux la plasticité
- Préparation de pâtes destinées à être extrudées
- Mise en forme par extrusion
- Analyse des résultats d'extrusion
- Conclusion

III. Expérimentations

III. 1. Matériel utilisé

Différents équipements sont utilisés lors de la préparation des pâtes, de la méthode d'indentation et lors de la mise en forme par extrusion.

Pour la préparation des poudres et des pâtes :

- Un malaxeur présenté en figure 11 a)
- Une balance de précision $d=0,04g$ accompagnés d'un support en céramique de protection
- Un moule cylindrique de 4cm de hauteur, présenté en figure 11 b)

Pour la réalisation de la méthode d'indentation :

- Une balance de précision $d=0,04g$ accompagnés d'un support en céramique de protection
- Une étuve de séchage à $110^{\circ}C$ de précision $d=5^{\circ}C$
- Un moule cylindrique de 4cm de hauteur, présenté en figure 11 b)
- Un plasticimètre présenté dans la figure 12 de précision $d=7\%$

Pour la mise en forme par extrusion :

- Une extrudeuse à vis illustrée par le schéma en figure 13



Figure 11 : Matériel utilisé, a) Malaxeur b) Moule cylindrique

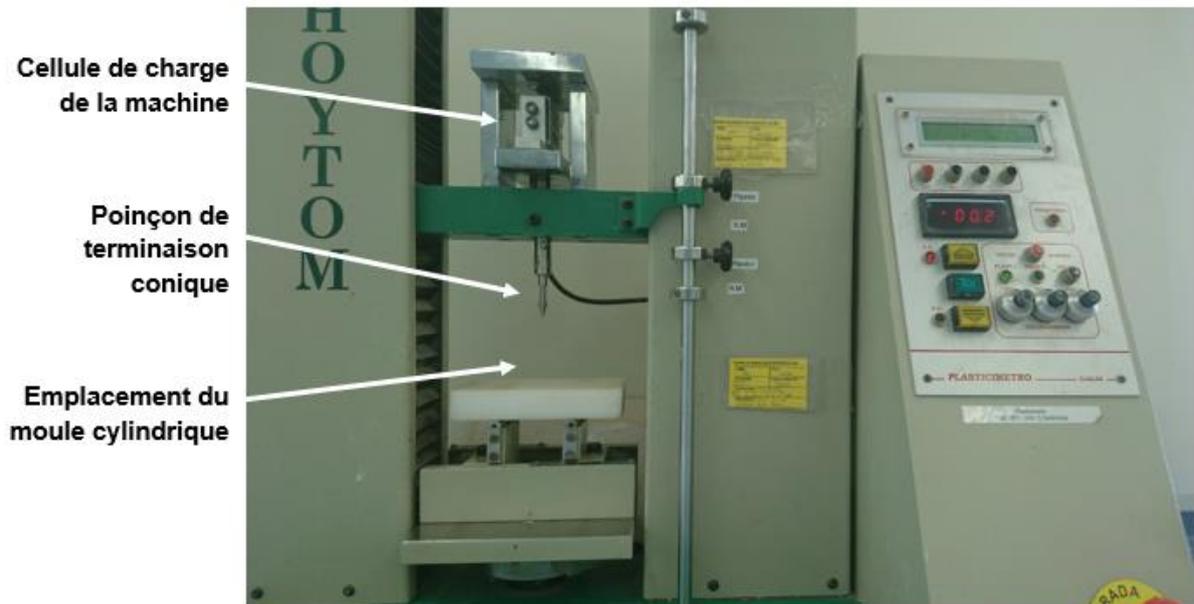


Figure 12: Plasticimètre

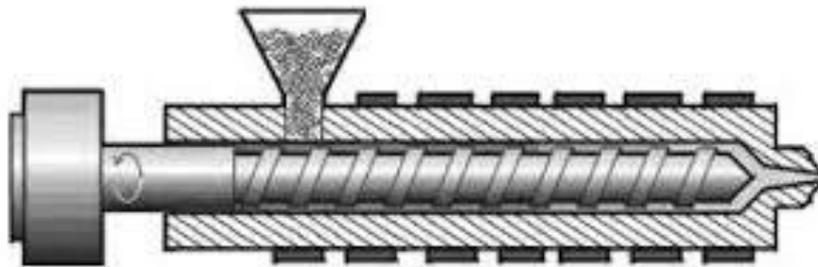


Figure 13: Schéma d'une extrudeuse à vis

III. 2. Techniques expérimentales

III. 2. 1. Préparation des poudres

La composition argileuse initiale est constituée de différentes matières premières sous forme de poudre. Deux mélanges ont été préparés : limite liquide (LL) d'une masse totale sèche de 600g et limite plastique (LP) d'une masse totale sèche de 400g.

L'humidité des matières premières a été préalablement mesurée. Pour cela, une petite quantité de matière a été prélevée et pesée. Cette quantité est ensuite introduite dans un verre séché à l'étuve et pesé. Après avoir introduit l'ensemble dans une étuve pendant 24 heures, la masse du verre est relevée. L'humidité de la matière première est déterminée par la formule suivante :

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{\text{Masse humide} - \text{Masse sèche}}{\text{Masse sèche} - \text{Masse verre}} \times 100$$

Suivant l'humidité de la composition, la masse humide de matière à peser a été calculée de la façon suivante :

$$\text{Masse humide} = \text{Masse sèche} \times \left(1 + \frac{\text{Humidité}}{100}\right)$$

III. 2. 2. Préparation des additifs

Les additifs utilisés lors de ce projet sont de quatre types.

- Électrolytes : NaCl, NH₄Cl
- Colle/Celluloses : HEC, HMPC 50, HMPC 3000, CMC
- Matières premières : Bentonite, Argile plastique
- Additifs industriels : Lignosulfonates

Les effets de ces additifs sur la pâte varient suivant leur type. En effet, en ce qui concerne les additifs de type matière première, la bentonite va permettre d'améliorer le comportement rhéologique de la pâte et de ce fait d'améliorer la plasticité. L'ajout d'argile plastique va lui permettre d'augmenter directement la plasticité car comme dit précédemment, la plasticité est considérée comme étant une propriété « additive ». Ces additifs doivent être ajoutés en quantité non négligeables.

Les additifs de type colle, sont des celluloses ou polymères généralement à bas poids moléculaire. Ils sont ajoutés à la préparation en quantités faibles voire très faibles (entre 0,5 à 2%). Les électrolytes vont quant à eux modifier les forces d'interactions entre particules.

Les additifs industriels sont de type lignosulfonates. Ils peuvent être de calcium, de sodium, d'ammonium.... Il s'agit de polymères polyélectrolytes anioniques. Ils peuvent être utilisés pour propriétés liantes, dispersantes et complexantes par exemple. Ils sont connus pour leur utilisation en tant que plastifiants dans les bétons. Récupérés à partir de liquides de pâtes usées, l'avantage de ces produits est qu'ils ont un faible impact environnemental.

Trois méthodes de préparation des additifs sont possibles suivant la forme de l'additif introduit dans la composition. Les conditions de dissolution dépendent de l'additif.

- *Additif liquide :*

L'additif liquide est alors dissout dans la quantité adéquate d'eau à température ambiante à utiliser et sous agitation magnétique afin d'obtenir une consistance de pâte finale correcte.

- *Additif solide :*

L'additif est dissous dans la quantité d'eau adéquate suivant la limite liquide ou plastique. Suivant le cas, l'eau est à température ambiante ou préalablement chauffée à 40°C. Après agitation magnétique, les consistances de dissolution obtenue varient suivant l'additif : liquide ou très visqueuse.

- *Additif considéré comme une matière première :*

L'additif est ajouté en quantité souhaitée au mélange de poudre initial qui sera ensuite homogénéisé.

La quantité d'eau adéquate est préalablement calculée. Ce calcul est détaillé dans la partie suivante de ce rapport.

III. 2. 3. Préparation des pâtes

En premier lieu, la quantité d'eau distillée minimale nécessaire est calculée puis introduite dans le malaxeur présenté en *figure 11 a)*. Si l'échantillon étudié doit contenir un additif qui nécessite une dissolution préalable, le contenu de cette dissolution est ajouté à la place de la quantité d'eau distillée nécessaire. Pour connaître la quantité minimale d'eau à introduire on procède de la façon suivante :

- Pour la limite liquide : $Eau = \frac{LP_{min}}{100} \times 600$
- Pour la limite plastique : $Eau = \frac{LP_{min}}{100} \times 400$

Cette quantité d'eau ajoutée est légèrement inférieure à celle calculée afin de pouvoir ajouter de l'eau en prévision de diminuer la consistance du mélange.

La poudre est ensuite ajoutée lentement, puis le tout est homogénéisé à l'aide du malaxeur. Afin d'obtenir la consistance adéquate, il est possible d'ajouter de la poudre (afin de l'augmenter) ou de l'eau distillée (afin de la réduire). Ces consistances, exposées dans le *tableau 6*, sont relevées à l'aide d'un plasticimètre et doivent appartenir à un intervalle précis. La force relevée correspond au point d'inflexion de la courbe force = f (déplacement). Les pâtes reposent alors 24 heures au moins afin d'avoir une homogénéisation optimale.

Pâte	Limite liquide	Limite plastique présentant un nombre faible de fissures	Limite plastique présentant de nombreuses fissures
Consistance	0,80 – 1,00 N	10 – 12 N	8 -10 N

Tableau 6 : Consistance des pâtes après préparation

III. 2. 4. Méthode d'indentation

8 verres (4 pour la limite plastique, 4 pour la limite liquide) sont placés 15 minutes avant le début des mesures dans l'étuve de séchage. Après une période d'environ 1 minute d'homogénéisation au malaxeur, le moule cylindrique est rempli manuellement de pâte comme le montre la *figure 14*, et la surface supérieure est lissée à l'aide d'une spatule. Il est important de faire attention à ne pas laisser d'air ou de porosités au sein de la pâte.

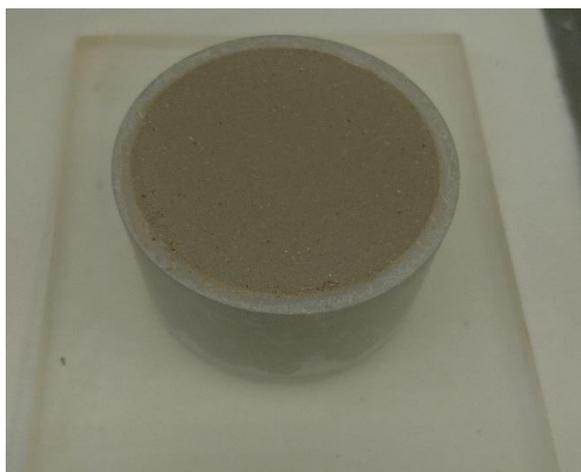


Figure 14 : Moule cylindrique rempli pour la méthode d'indentation

Les mesures sont réalisées approximativement toutes les minutes pour la limite plastique et toutes les 2 minutes pour la limite liquide, suivant la rapidité de séchage. Ces mesures doivent être comprises dans les intervalles de valeurs présentés dans le *tableau 7*. Après avoir réalisé chaque mesure, une quantité de pâte comprenant le point d'indentation est introduite dans un verre préalablement pesé, comme indiqué en *figure 15*, puis l'ensemble est introduit dans l'étuve pour 24 heures. Au total, 8 valeurs sont relevées : 4 pour la limite plastique et 4 pour la limite liquide. Après le temps de séchage imparti à l'étuve, les verres sont de nouveau pesés.

Pâte	Limite liquide	Limite plastique présentant un nombre faible de fissures	Limite plastique présentant de nombreuses fissures
Consistance	0,80 – 1,25 N	12 – 16 N	10 -14 N

Tableau 7 : Consistance des pâtes pendant l'indentation

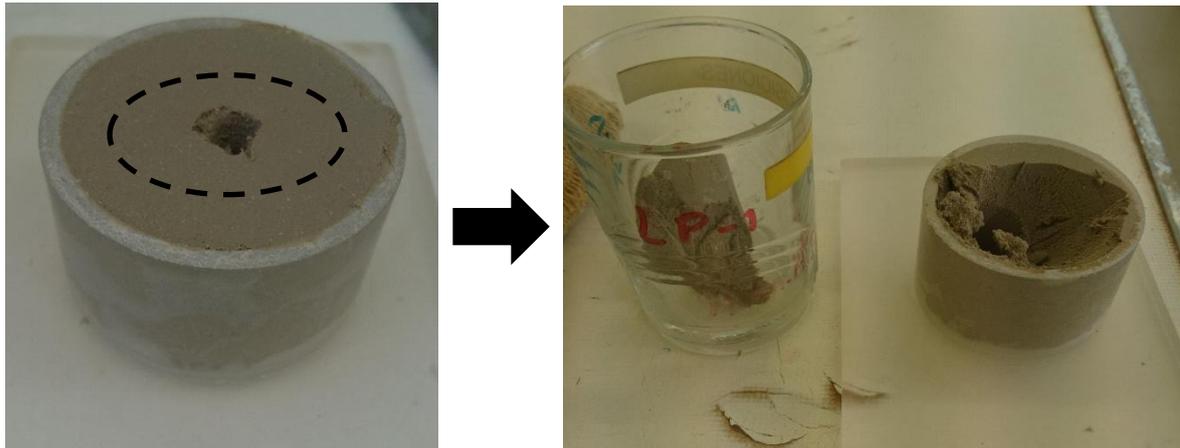


Figure 15 : Illustration d'une mesure d'indentation

III. 2. 5. Mise en forme par extrusion

Pour la mise en forme par extrusion, les additifs améliorant le plus la plasticité des pâtes ont été sélectionnés pour poursuivre les essais. Les étapes de préparation ont été réitérés pour une quantité de poudre de 4kg puis la mise en forme par extrusion est effectuée.

III. 2. 6. Mesure de la densité apparente

Il est possible de déterminer la densité apparente d'éprouvettes extrudées crues ou cuites par une méthode d'immersion dans du mercure. Cette méthode nécessite l'utilisation de règles d'hygiène et de sécurité particulières dues au niveau de toxicité du mercure.

Pour cette méthode sont utilisées 9 éprouvettes carrées ou rectangulaires, crues ou cuites, prélevées dans une pâte extrudées (loin des extrémités). Après avoir taré de façon adéquate le système de mesure, chaque éprouvette est pesée puis immergée dans le mercure. Le tout est ensuite pesé de nouveau.

La densité apparente de l'éprouvette est donnée par la formule :

$$D_{ap} = \frac{W_1 d_{Hg}}{W_2}$$

Avec : D_{ap} = densité apparente (g/cm³)

W_1 = masse de l'éprouvette (g)

W_2 = masse de l'éprouvette immergée dans le mercure (g)

d_{Hg} = densité du mercure = 13,53 g/cm³

IV. Résultats

IV. 1. Résultats théoriques

IV. 1. 1. Plasticité de référence

Afin d'évaluer de façon adéquate la plasticité des compositions utilisées, il était préalablement nécessaire d'avoir des valeurs théoriques. La plasticité de la composition initiale a été mesurée, ainsi que celle des 2 argiles entrant dans sa composition. Le tableau 8 présente les valeurs relevées de limite plastique, limite liquide et d'indice de plasticité.

Composition	Composition initiale	Argile 1 (100%)	Argile 2 (100%)
Limite liquide (LL) (%)	46,7	62,5	72,3
Limite plastique (LP) (%)	27,7	22	26,1
Indice de plasticité (IP) (%)	19	40,5	46,2

Tableau 8 : Valeurs de limites liquide, plastique et indice de plasticité pour 3 compositions

Il est possible d'observer que la plasticité des deux argiles est assez élevée, ce qui n'est pas le cas de la composition initiale utilisée. L'objectif est d'améliorer cette composition, en la modifiant et/ou en y ajoutant des additifs en différentes proportions. Plus l'indice de plasticité est élevé, plus la plasticité du mélange est importante.

IV. 2. Résultats d'un essai

Les résultats de l'essai présenté ci-dessous sont ceux réalisés pour la composition de base à laquelle un additif de type liquide a été ajouté à 2% en masse. Après avoir réalisé toutes les mesures de masse et de force d'indentation ; les teneurs en eau, la masse sèche et l'humidité de chaque échantillon sont calculées grâce aux formules suivantes :

$$Eau (g) = (Masse verre humide) - (Masse verre sec)$$

$$Masse sèche (g) = (Masse verre sec) - Tare$$

$$Humidité (\%) = \frac{Eau}{Masse sèche} \times 100$$

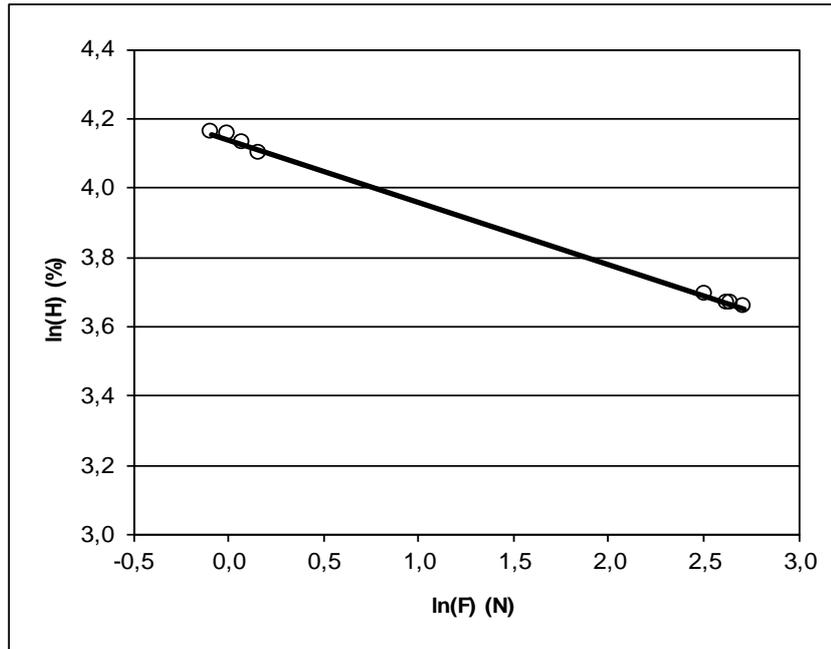


Figure 16 : Tracé $\ln(H) = f(\ln(F))$

En ce qui concerne cet essai, la plasticité de la composition initiale a nettement été améliorée, puisque l'on passe d'un indice de plasticité de 19% à 31,4%. Cet additif a donc été retenu pour réaliser des essais d'extrusion par la suite.

IV. 3. Exploitation des résultats

IV. 3. 1. Plasticités

Parmi tous les additifs utilisés lors de ce projet, 8 d'entre eux ont amélioré la plasticité moyenne de la composition initiale tandis que les 5 autres l'ont réduite comme le montre la *figure 17*.

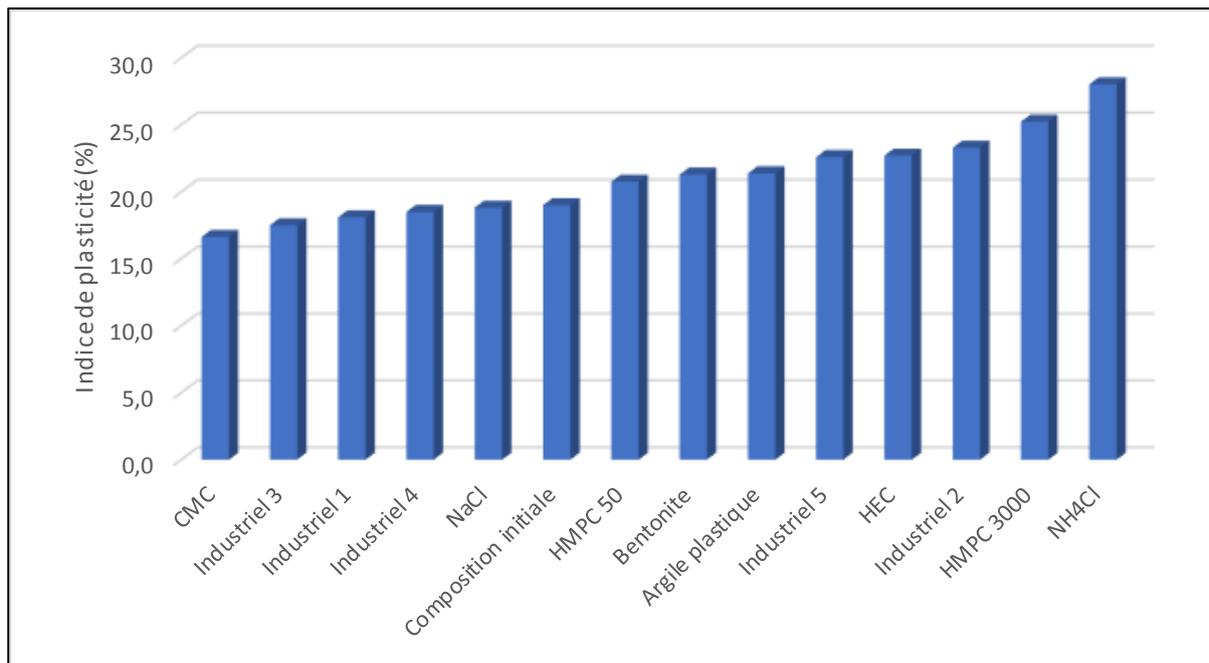


Figure 17 : Évolution de la plasticité moyenne du mélange selon l'additif utilisé

Les additifs de type matière premières, à savoir la bentonite et l'argile plastique, sont les seules à garder une influence « constante » sur le comportement plastique moyen de la composition. En effet, ces additifs améliorent la plasticité de la composition initiale puisqu'ils présentent eux-mêmes une plasticité importante. De ce fait, la plasticité étant une propriété « additive », elle s'en trouve améliorée. Cependant, le comportement plastique moyen n'est pas amélioré de façon considérable puisqu'il est remarquable que l'indice de plasticité passe en moyenne de 19% à 21,3 pour la bentonite et à 21,4 pour l'ajout d'argile plastique dans la composition.

En ce qui concerne les autres types d'additifs, à savoir les additifs industriels, les colles (cellulose) et les additifs de type électrolyte, le comportement plastique généré lors de leur ajout varie totalement. Certains d'entre améliorent la plasticité, tandis que d'autres la réduisent. Cela est normal car ces additifs ne présentent pas de plasticité à eux seuls à proprement dit. Ils vont agir sur les forces d'interactions entre particules, et ceci selon leur composition.

Les additifs améliorant le plus le comportement plastique sont l'additif « Industriel 2 », l'additif « HMPC 3000 » et l'additif « NH₄Cl ». Il serait donc envisageable de les retenir pour des essais d'extrusion tout comme les additifs de type matière premières. Cependant, la teneur en additif influence de façon non négligeable le comportement plastique du mélange. Pour cela, la partie suivante de ce rapport est destinée à l'étude de l'influence de la teneur en additif.

IV. 3. 2. Influence de la teneur en additif

Suivant la teneur en additif introduite dans le mélange, la plasticité peut être modifiée de façon importante. La *figure 18* présente la variation des limites liquides et plastiques suivant la quantité d'additif introduite dans la composition. L'écart-type de mesure a été préalablement calculé pour chaque valeur et les incertitudes ont été représentées sur la figure.

Les valeurs de limite liquide varient entre 45 et 65% tandis que, celle de la limite plastique, entre 25 et 35%, quel que soit l'additif utilisé. Dans une tendance générale, les valeurs de limite liquide augmentent quand la teneur en additif est augmentée, sauf dans le cas de NaCl. En ce qui concerne la limite plastique, il n'y a pas de tendance générale, cependant les variations relevées sont beaucoup moins importantes que pour la limite liquide. L'ajout de bentonite augmente les valeurs de limites plastiques et de limite liquide.

La *figure 19*, quant à elle, présente la variation de l'indice de plasticité des compositions suivant le pourcentage d'additif. L'indice de plasticité de la composition initiale est de 19%. Cette figure permet d'observer de façon rapide si la plasticité du mélange a été améliorée, et de plus d'observer l'évolution de cette plasticité en fonction de la teneur en additif. L'additif « industriel 2 » a été ajouté sur cette figure pour un pourcentage d'addition de 0,2%, ce qui correspond à la teneur la plus appropriée à améliorer la plasticité du mélange.

Il est possible d'observer de fortes variations suivant le type d'additif utilisé et la teneur de celui-ci. En effet, certains additifs de type cellulose réduisent la plasticité de la composition initiale, tandis que d'autres l'améliorent. De plus, en observant l'évolution de l'indice de plasticité de l'additif « HMPC 50 », il est possible d'observer que pour une teneur inférieure à 1 pourcent en masse, cet additif réduit le comportement plastique de la composition, et pour une teneur comprise entre 1 et 2 pourcents en masse, il améliore considérablement ce comportement.

L'addition d'argile présentant un comportement plastique à la composition initiale augmente la plasticité, et ce, plus la quantité introduite est importante. L'additif qui semble le plus améliorer le comportement plastique de la composition de base est NH₄Cl en quantité importante (2 pourcents en masse). Cependant, même en quantité réduite (0,5 pourcent en masse), il reste l'un des meilleurs additifs considérés.

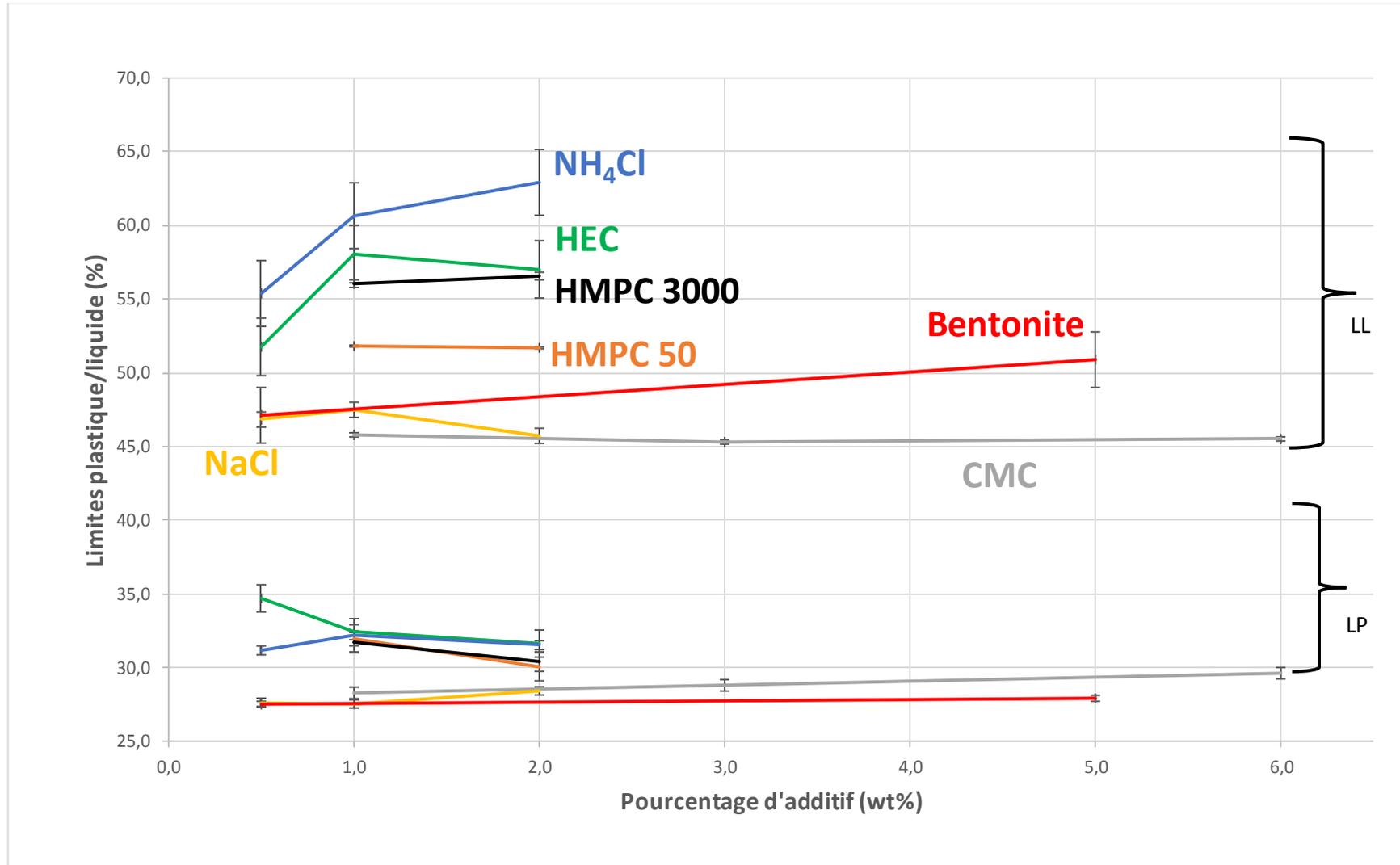


Figure 18 : Évolution des limites plastique (LP) et liquide (LL) des compositions suivant le pourcentage d'additif introduit

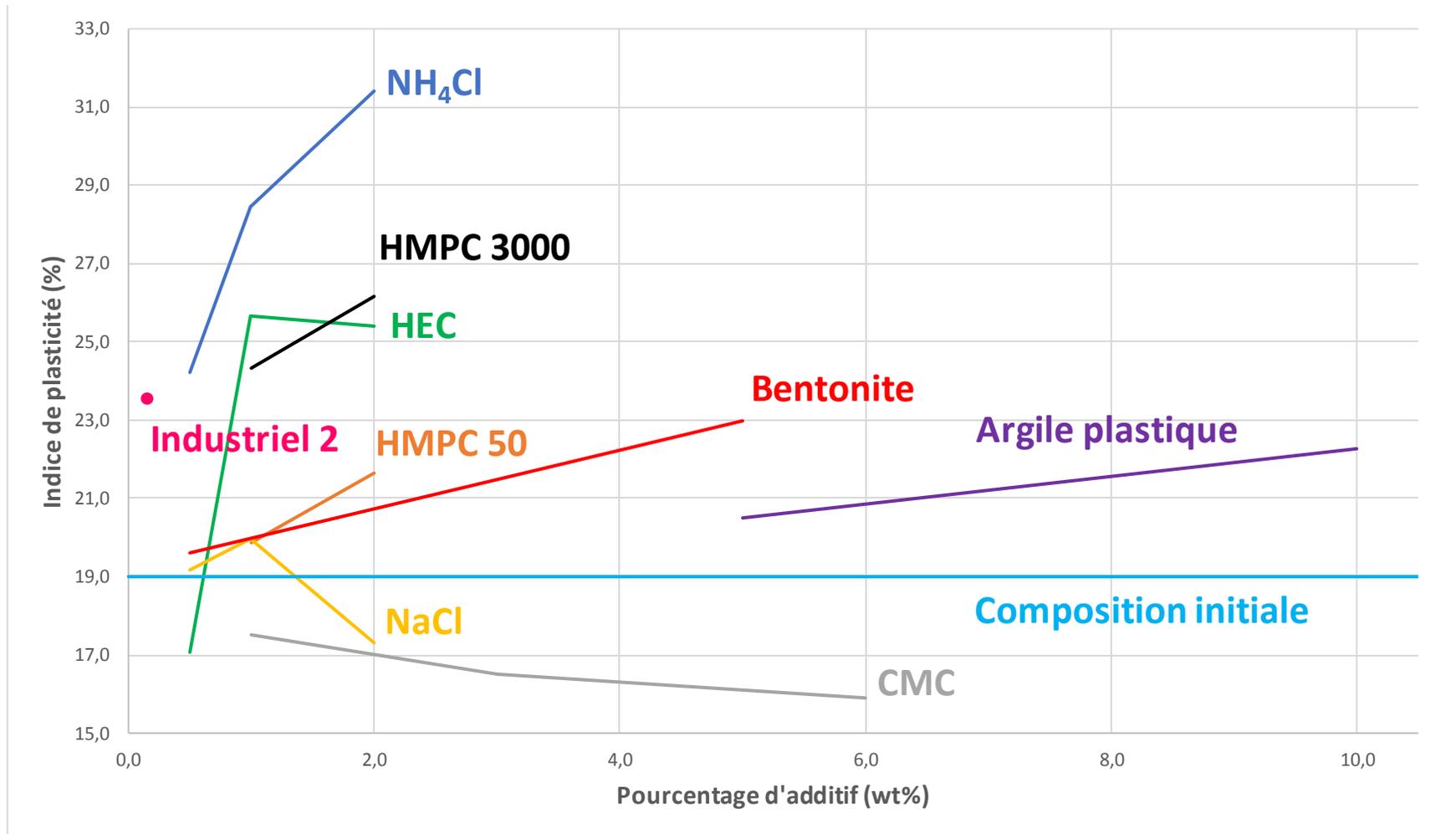


Figure 19 : Évolution de l'indice de plasticité des compositions suivant le pourcentage d'additif introduit

IV. 3. 3. Extrusion

Pour les essais d'extrusion, 3 additifs ont été sélectionnés, il s'agit de l'argile plastique, de l'additif industriel 2 et de NH_4Cl . L'additif « HMPC 3000 » n'a pas pu être utilisé même s'il améliore le comportement plastique de façon très importante lorsqu'il est introduit à une teneur de 2%. Ceci est dû au fait qu'il est extrêmement difficile de dissoudre cet additif, on obtient une pâte trop visqueuse pour être utilisée lors de la préparation des échantillons. Il est de plus impossible d'ajouter de l'eau pour améliorer cette dissolution puisque qu'il est nécessaire d'utiliser une quantité d'eau adéquate afin d'obtenir les consistances souhaitées.

Les figures 20, 21 et 22 montrent de échantillons de pâtes après la sortie de l'extrudeuse.



Figure 20 : Pâte contenant l'additif industriel 2 extrudée

La figure ci-dessus montre les premiers résultats d'extrusion de la pâte préparée à partir de la composition initiale à laquelle il a été ajouté 0,2% de l'additif industriel 2. Il est possible d'observer la présence de nombreuses fissures aux bords de la pâte extrudée à la sortie de la machine.



Figure 21 : Pâte contenant l'additif NH_4Cl extrudée

La figure 21 montre les résultats d'extrusion pour un pâte de composition initiale additionnée à 2% de NH_4Cl . Cette pâte peut être caractérisée par une mauvaise tenue plastique car des déformations non négligeables sont observables à la sortie de l'extrudeuse. De plus, comme pour la pâte contenant l'additif industriel 2, des fissures sont présentes aux bords de la pâte mais cependant en quantité plus réduite et de moins grande envergure.

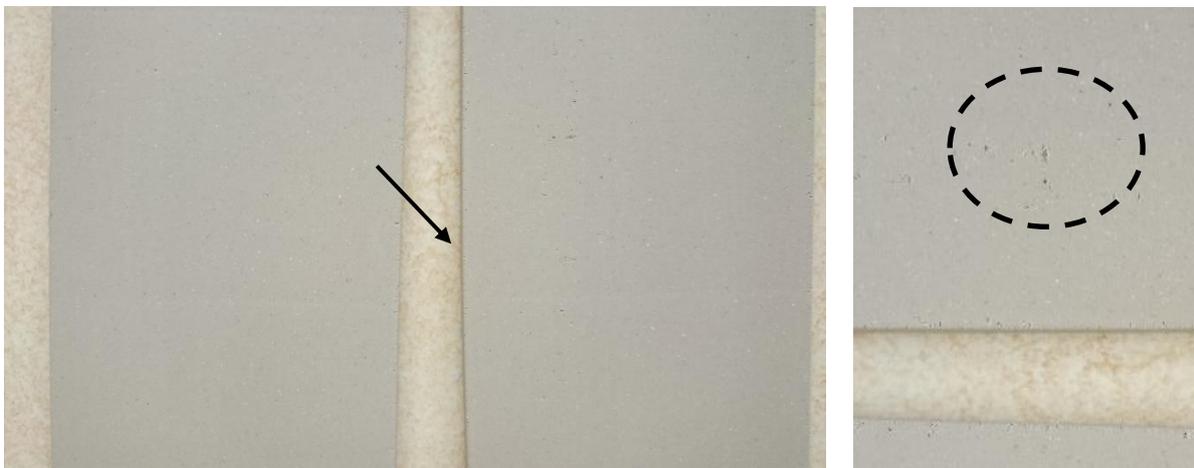


Figure 22 : Pâte contenant l'additif argile plastique extrudée

En ce qui concerne la pâte réalisée en ajoutant plus d'argile plastique, très peu de fissures sont observables aux bords de la pâte. Cependant, des aspérités (fissures, trous...) sont présentes à la surface de la pâte.

Après avoir extrudée la pâte, des éprouvettes carrées ont été découpées afin de réalisés des mesures de densités apparentes. Les résultats sont présentés dans le tableau 10, accompagnés des quantités d'eau de malaxage.

Echantillon	Densité apparente à sec (g/cm ³)	Eau de malaxage (%)
composition initiale	1,64	32,09
ajout d'argile plastique	1,67	32,09
ajout additif industriel 2	1,64	33,12
ajout NH ₄ Cl	1,47	37,69

Tableau 10 : Densités apparentes d'éprouvettes extrudées

Pour l'ajout d'argile plastique ou d'additif industriel 2, la densité apparente à sec et la quantité d'eau de malaxage sont similaires. Cependant, en ce qui concerne les échantillons auxquels ont été ajoutés du NH₄Cl, la quantité d'eau de malaxage est plus importante et la densité apparente est beaucoup plus faible. La densité apparente regroupe la matière ainsi que la porosité ouverte et la porosité fermée. C'est pourquoi, l'échantillon contenant du NH₄Cl serait considéré comme étant moins compact.

Conclusion

La plasticité des argiles est une propriété importante à étudier et dont il est nécessaire de comprendre l'influence non négligeable qu'elle présente sur les divers procédés de fabrication des matériaux céramiques. Dans ce projet, le procédé de mise en forme traité était le procédé d'extrusion, pour lequel les compositions argileuses utilisées présentaient un comportement plastique obtenu principalement par l'ajout d'eau. Cependant, divers paramètres influencent le comportement plastique des argiles : relation eau/argile, composition minéralogique, taille et forme des particules, état de défloculation...

L'objectif de ce projet était de rechercher des additifs capables d'améliorer le comportement plastique de compositions argileuses destinées à l'extrusion. Ces additifs pouvaient être soit des colles, des matières premières, des électrolytes ou encore des additifs de type lignosulfonates. Seules les matières premières (présentant un comportement plastique elles-mêmes) influençaient de manière constante (positive) la plasticité des mélanges. En ce qui concerne les autres types d'additifs, ils jouaient un rôle plus aléatoire, tantôt réduisant le comportement plastique, tantôt l'améliorant. Il a été vu également que la teneur en additif introduite dans le mélange influait de façon directe sur l'évolution de la plasticité de celui-ci.

Même si des résultats visuels ont été observés (présence de fissures, déformations visibles...), et des calculs de densités ont été effectués, il serait nécessaire d'approfondir les essais d'extrusions et d'exploiter les résultats issus de ses essais au mieux. En effet, afin de tirer des conclusions plus poussées sur cette étude, des résultats de séchage d'échantillon (retrait, perte de masse), de tenue en solution, de cuisson (comportement thermique...) pourraient être exploités.

Remerciements

Je souhaite particulièrement remercier mes tuteurs Sergio Mestre Beltrán y Enrique Sánchez Vilches, mes superviseurs Magdalena Lorente Ayza et Sonia Sales Pla, ainsi que toutes les personnes m'ayant aidé durant le déroulement de ce projet.

Table des illustrations

Figure 1 : Éléments structuraux présents dans les différentes couches	7
Figure 2 : Étapes du procédé de fabrication d'un matériau céramique	8
Figure 3 : Déformation subie par un matériau soumis à une force croissante	9
Figure 4 : Variation de l'effort critique de fluage et de la déformation maximum avant la rupture en fonction de l'humidité	10
Tableau 1 : Importance du comportement plastique de minéraux argileux	11
Tableau 2 : Plasticité de différents minéraux argileux en état pur	11
Tableau 3 : Plasticité d'argiles utilisées pour la fabrication de carreaux céramiques de pâte blanche	12
Tableau 4 : Plasticité d'argiles utilisées pour la fabrication de carreaux céramiques de pâte rouge	12
Figure 5 : Évolution de la plasticité d'argiles en fonction de sa teneur en quartz	13
Figure 6 : Évolution de la plasticité en fonction de la surface spécifique	14
Tableau 5 : Importance du comportement plastique selon la nature des cations interfoliaires	14
Figure 7 : Illustration d'essais de a) flexion 3 points b) flexion 4 points c) traction	15
Figure 8 : Extrudeuse à piston	16
Figure 9 : Exemples de pièces obtenues par extrusion	17
Figure 10 : Rhéogramme d'une pâte d'extrusion constituée d'argile et d'eau	17
Figure 11 : Matériel utilisé, a) Malaxeur b) Moule cylindrique	19
Figure 12: Plasticimètre	20
Figure 13: Schéma d'une extrudeuse à vis	20
Tableau 6 : Consistance des pâtes après préparation	22

Tableau 7 : Consistance des pâtes pendant l'indentation	23
Figure 14 : Moule cylindrique rempli pour la méthode d'indentation	23
Figure 15 : Illustration d'une mesure d'indentation	24
Tableau 8 : Valeurs de limites liquide, plastique et indice de plasticité pour 3 compositions.....	25
Tableau 9 : Résultats d'un essai d'indentation sur une composition initiale additionné à un additif liquide de 2% en masse	26
Figure 16 : Tracé $\ln(H) = f(\ln(F))$	27
Figure 17 : Évolution de la plasticité moyenne du mélange selon l'additif utilisé.....	28
Figure 18 : Évolution des limites plastique (LP) et liquide (LL) des compositions suivant le pourcentage d'additif introduit	30
Figure 19 : Évolution de l'indice de plasticité des compositions suivant le pourcentage d'additif introduit.....	31
Figure 20 : Pâte contenant l'additif industriel 2 extrudée	32
Figure 21 : Pâte contenant l'additif NH_4Cl extrudée	33
Figure 22 : Pâte contenant l'additif argile plastique extrudée.....	33
Tableau 10 : Densités apparentes d'éprouvettes extrudées	34

Bibliographie

- F. GINÉS, C. FELÍU, J. GARCÍA-TEN, V. SANZ; Análisis de los métodos tradicionales utilizados para evaluar la plasticidad, 1997.
- A MORENO, E. BOU, M^a C. NAVARRO, J. GARCÍA; Influencia de los materiales plásticos sobre las características de los engobes. I Tipo de material arcilloso, 2000.
- J. GARCÍA-TEN, A. MORENO, P. QUEREDA, V. SANZ, A. SABURIT, J. GARCÍA-SAÍNZ, J. MANRIQUE, J. USÓ; Utilización de ligantes para el prensado de materiales no plásticos; 2002.
- A. BARBA, V. BELTRÁN, C. FELÍU, J. GARCÍA, F. GINÉS, E. SÁNCHEZ, V. SANZ; Materias primas para fabricación de soportes de baldosas cerámicas, Instituto de Tecnología Cerámica, 2002.
- J. GARCÍA-TEN, A. MORENO, P. QUEREDA, V. SANZ, A. SABURIT, J. GARCÍA-SAÍNZ, J. MANRIQUE, J. USÓ; Use of Binders for Pressing Non-Plastic Materials; 2003.
- V. DOMÉNECH, E. SÁNCHEZ, V. SANZ, J. GARCÍA, F. GINÉS; Estimación de la plasticidad de masa cerámicas mediante la determinación de la fuerza de indentación.
- A. AIMABLE ; Cours : Mise en forme et procédés céramiques, École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle.
- M.HUGER, Cours : Comportement mécanique, École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle.