

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran
Mohamed BOUDIAF

FACULTE D'ARCHITECTURE ET DE GENIE CIVIL
DEPARTEMENT D'HYDRAULIQUE

MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : **HYDRAULIQUE**

OPTION : **AMENAGEMENTS HYDRAULIQUES**

PRESENTE PAR

Mr **GHELAIMI Abdallah**

SUJET DU MEMOIRE

*Observation des défauts lors de la fabrication de
la céramique par la caractérisation
physico-chimique et rhéologique*

SOUTENU LE DEVANT LE JURY COMPOSE DE

Mr. KHALDI Abdelkrim	Maitre de Conférences A	USTO-MB	PRESIDENT
Mr. BOUDJENANE Nasr- Eddine	Maitre de Conférences A	USTO-MB	RAPPORTEUR
Mr. BELHADRI Mansour	Professeur	USTO-MB	CO- RAPPORTEUR
Mr. BENAMARA Lakhdar	Professeur	USTO-MB	EXAMINATEUR
Mr. BOUKERMA Baghdadi	Maitre de Conférences A	USTO-MB	EXAMINATEUR

Avant propos

Cette étude a été réalisée au sein de Laboratoire de Rhéologie, Transport et Traitement des Fluides Complexes (LRTTFC), Faculté d'Architecture et de Génie civil, Département d'Hydraulique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTOMB).

Monsieur BALHADRI Mansour et Monsieur BOUDJNANE Nasr Eddine ont conjointement dirigé ce travail de recherche. Je voudrais les remercier pour leur apport scientifique et humain, je tiens à leur présenter ma profonde reconnaissance.

Monsieur HAMMADI Larbi, enseignant à la Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Mascara et Monsieur RAHMANI YAHIA enseignant à Faculté d'Architecture et de Génie civil, Département d'Hydraulique. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie chaleureusement Mme KOUADRI Mazouri enseignante à la Faculté d'Architecture et de Génie civil, Département d'Hydraulique. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTOMB).

Je voudrais remercier vivement Mlle TOUAFEK Aicha et Mme M'BARKI Karima Ingénieur de Laboratoire de Rhéologie (LRTTFC) et de mécaniques des sols (LMDS)

Je remercie vivement tout mes Professeurs de la Faculté d'Architecture et de Génie civil, Département d'Hydraulique.

Je tiens particulièrement à remercier les ingénieurs et les techniciens de la société URBOR (centre d'études et réalisations en urbanisme), Dr. RAHMANI BOUZINA S/D, SGARA NASAR, mes frères d'EL ZAOUIYA EL BOUABDALIYA.

DÉDICACES

Je dédie ce travail à toute ma famille.

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

γ	Vitesse de déformation ou gradient de vitesse (s^{-1})
τ	Contrainte de cisaillement (Pa)
τ_c	Contrainte critique (seuil) (Pa)
τ_p	Contrainte aux parois (Pa)
n	Indice d'écoulement (-)
K	Consistance du fluide ($Pa.s^n$)
μ	Viscosité dynamique (Pa.s)
ρ	Masse volumique du fluide ($g.cm^{-3}$)
Cm %	Concentration massique en pourcentage (-)
d_{50}	Diamètre d_{50} (mm)
W_L	Limite de liquidité
W_P	Limite de plasticité
IP	Indice de plasticité

Résumé

Cette étude porte sur l'étape de préparation de la barbotine en vue de son importance dans le processus de fabrication du carreau céramique dont elle dépend énormément la qualité et le prix de revient du produit fini.

Une caractérisation physique, géotechnique et chimique a été effectuée pour identifier la matière première utilisée dans la composition de ces formulations. La rhéométrie des argiles utilisées, sans et avec additifs, pour les différentes concentrations massiques de 30 à 50% a été étudié avec un grand soin en tenant compte des facteurs perturbateurs. L'effet du taux de l'humidité de la poudre atomisée et la force de pressage sur la résistance mécanique des carreaux céramique a été étudié.

Le comportement rhéométrique de trois argiles (A1, A2 et A3) sans et avec additifs, sont modélisés par le modèle de Bingham.

La contrainte seuil et la viscosité plastique diminuent en fonction de l'ajout des deux defloculants (STTP, MSI).

Lors de l'écrasement des éprouvettes, une augmentation de la charge de rupture à la flexion en fonction de l'augmentation du taux de l'humidité de la poudre atomisée et de la force de pressage est observée.

Mots-clés : barbotines, argiles, stabilité, céramiques, defloculants, métasilicate de sodium 'MSi', tripolyphosphate de sodium 'STPP', la viscosité plastique, seuil d'écoulement, charge de rupture, flexion, humidité, pressage, poudre atomisée.

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1</i>	8
<i>Tableau III.1. : Caractéristiques des défloculants utilisés.</i>	34
<i>Tableau III.3 La composition de suspensions</i>	39
<i>Tableau IV.1: Analyses physiques et géotechniques des argiles A1, A2, A3.....</i>	52
<i>Tableau IV.2: Analyses chimiques des argiles A1, A2, A3</i>	52

Liste des Figures

<i>Figure I.1: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.....</i>	<i>6</i>
<i>Figure I.2 : Principaux types d'association de feuillets pour les minéraux argileux.</i>	<i>7</i>
<i>Figure I.3 : Schéma de la structure de la kaolinite, du mica et de la montmorillonite</i>	<i>9</i>
<i>Figure I.4 : Structure multiéchelle de la montmorillonite</i>	<i>9</i>
<i>Figure I.5 : différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée.....</i>	<i>11</i>
<i>Figure I.6 : Mécanisme de la formation de la charge de surface pour la kaolinite en suspension dans l'eau.</i>	<i>12</i>
<i>Figure I.7 : Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite</i>	<i>13</i>
<i>Figure I.8 : Sémantisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile. ..</i>	<i>15</i>
<i>Figure II.1 : Lois de comportement élémentaires</i>	<i>22</i>
<i>Figure II.2 : Conséquence d'un glissement à la paroi du disque supérieur dans un rhéomètre plan-plan.....</i>	<i>24</i>
<i>Figure II.3 : Profils de concentration solide en fonction de la distance au sein d'une suspension près d'une paroi solide pour différentes échelles de rugosité.....</i>	<i>24</i>
<i>Figure II.4 : Conséquence d'une fracturation au sein d'un échantillon dans un rhéomètre plan-plan.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure II.5 : Aspect extérieur (vue de la périphérie) du creusement qui peut se former lors d'une expérience de rhéométrie dans une géométrie cône-plan ou plan-plan.....</i>	<i>25</i>
<i>Fig. II.6: Courbe d'hystérésis typique récoltée en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée (suspension de bentonite à 8 %).....</i>	<i>27</i>
<i>Figure III.1. : Mode d'action d'un polyphosphate dans la dispersion d'une suspension d'argile.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure III.2 : Diagramme de solubilité de la kaolinite en fonction du pH.</i>	<i>36</i>

<i>Figure III.3 : Energie minimale des interactions (F-F, F-B et B-B) en fonction du PH....</i>	<i>37</i>
<i>Figure III.4 : Représentation schématique de la stabilisation stérique, cas d'une sphère (a) et d'une plaquette plane (b).</i>	<i>37</i>
<i>Figure III.5 Effet de la teneur en MSI et le TPPNA(STPP).....</i>	<i>39</i>
<i>Figure III.6 La conception de mélange utilisée.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure III.7 La viscosité apparente en fonction de l'ajout du NaHMP</i>	<i>40</i>
<i>Figure III.8: a) La contrainte seuil du mélange bentonite – xanthane – NaCl en fonction de la concentration du polymère et de l'électrolyte [M'bodj et al. (2004)]. b) Rhéogrammes d'un mélange CMC – montmorillonite et de ses constituants en solution aqueuse.....</i>	<i>41</i>
<i>Figure III. 9: Viscosité plastique de suspension de montmorillonite purifiée en fonction de la concentration de SDS et SDBS.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure IV.1 : courbe granulométrique de l'argile A1</i>	<i>47</i>
<i>Figure IV.2 : courbe granulométrique de l'argile A2</i>	<i>48</i>
<i>Figure IV.3 : courbe granulométrique de l'argile A3</i>	<i>49</i>
<i>Figure IV.4: Poids spécifiques de trois échantillons.</i>	<i>50</i>
<i>Figure IV.5 : Diagramme de plasticité de Casagrande de l'argile A1.</i>	<i>50</i>
<i>Figure IV.6: Diagramme de plasticité de Casagrande de l'argile A3.....</i>	<i>51</i>
<i>Figure IV.7: Diagramme de plasticité de Casagrande de l'argile A2.....</i>	<i>51</i>
<i>Figure VI.8 : Spectre DRX de l'argile A1.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure VI.9 : Spectre DRX de l'argile A2.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure VI.10 : Spectre DRX de l'argile A3.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure. V.1: Rhéomètre RS 600 (HAAKE).....</i>	<i>58</i>
<i>Figure. V.2: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de l'argile A3 pour différents concentrations massiques</i>	<i>59</i>
<i>Figure. V.3: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de l'argile A2 pour différentes concentrations massiques.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure. V.4 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de l'argile A1 pour différentes concentrations massiques.....</i>	<i>60</i>

<i>Figure. V.5 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la concentration massique des trois argiles A1, A2, et A3</i>	60
<i>Figure. V.6 : Evolution de la viscosité plastique en fonction de la concentration massique des trois argiles (A1, A2, et A3)</i>	61
<i>Figure V.7: Influence de l'ajout du STPP sur le comportement rhéométrique de l'argile A1 (60% massique)</i>	62
<i>Figure V.8 : Influence de l'ajout du STPP sur le comportement rhéométrique de l'argile A1 (40% massique)</i>	63
<i>Figure V.9: Influence de l'ajout du STPP sur le comportement rhéométrique de l'argile A2 (60% massique)</i>	63
<i>Figure V.10 : Influence de l'ajout du STPP sur le comportement rhéométrique de l'argile A2 (40% massique)</i>	64
<i>Figure V.11 : Influence de l'ajout du STPP sur le comportement rhéométrique de l'argile A3 (60% massique)</i>	64
<i>Figure V.12. : Influence de l'ajout du STPP sur le comportement rhéométrique de l'argile A3 (40% massique)</i>	65
<i>Figure V.13 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de l'ajout du STPP pour les trois argiles (A1, A2, A3).</i>	66
<i>Figure V.14 : Evolution de la viscosité plastique en fonction de l'ajout du STPP pour les trois argiles (A1, A2, A3)</i>	67
<i>Figure V.15: Evolution du pH en fonction de l'ajout du STPP pour les trois argiles (A1, A2, A3) (60% massique).</i>	68
<i>Figure V.16: Evolution du pH en fonction de l'ajout du STPP pour l'argile A3 (40%,60%...)</i>	68
<i>Figure V.17: Evolution du pH en fonction de l'ajout du STPP pour l'argile A2 (40%,60%).</i>	69
<i>Figure V.18: Evolution du PH en fonction de l'ajout du STPP pour l'argile A1 (40%,60%).</i>	69
<i>Figure V.19 : Influence de l'ajout du MSI sur le comportement rhéométrique de l'argile A1 (60%) massique.</i>	70

<i>Figure V.20.: Influence de l'ajout du MSI sur le comportement rhéométrique de l'argile A1 (40%) massique.....</i>	71
<i>Figure V.21: Influence de l'ajout du MSI sur le comportement rhéométrique de l'argile A2 (60%) massique.</i>	71
<i>Figure V.22: Influence de l'ajout du MSI sur le comportement rhéométrique de l'argile A2 (40%) massique.</i>	72
<i>Figure V.23: Influence de l'ajout du MSI sur le comportement rhéométrique de l'argile A3 (60%) massique.</i>	72
<i>Figure V.24 : Influence de l'ajout du MSI sur le comportement rhéométrique de l'argile A3 (40%) massique.....</i>	73
<i>Figure V.25 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de l'ajout du MSI pour les trois argiles (A1, A2, A3).</i>	73
<i>Figure V.26 : Evolution de la viscosité plastique en fonction de l'ajout du MSI pour les trois argiles (A1, A2, A3)</i>	74
<i>Figure V.27. : Evolution du pH en fonction de l'ajout du MSI pour les trois argiles (A1, A2, A3) (60% massique).....</i>	75
<i>Figure V.28. : Evolution du pH en fonction de l'ajout du MSI pour les trois argiles (A1, A2, A3) (40% massique).....</i>	75
<i>Figure V.29 : Evolution de la viscosité plastique en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour l'argile (A1) (60%,40% massique).</i>	76
<i>Figure V.30.: Evolution de la contrainte seuil en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour l'argile (A1) (60% ,40%massique).</i>	77
<i>Figure V.31.: Evolution de la viscosité plastique en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour l'argile (A2) (60%,40% massique).</i>	77
<i>Figure V.32: Evolution de contrainte seuil en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour l'argile (A2) (60% ,40% massique).....</i>	78
<i>Figure V.33: Evolution de la viscosité plastique en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour l'argile (A3) (60%,40% massique).</i>	78
<i>Figure V.34: Evolution de la contrainte seuil en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour l'argile (A3) (60% ,40% massique).....</i>	79

<i>Figure VI.1 : Organigramme de fabrication des carreaux céramiques mono-cuisson et bi-cuisson adopté par l'industrie des carreaux céramiques.</i>	84
<i>Figure VI. 2 : ProcédSé de broyage (Tambour broyeur discontinu).</i>	85
<i>Figure VI.3 : Schéma de la cuve de stockage de la barbotine.</i>	86
<i>Figure.VI.4 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la barbotine pour différentes concentrations</i>	88
<i>Figure.VI.5 : Evolution de la viscosité plastique et de seuil d'écoulement en fonction de la concentration massique de la barbotine.....</i>	88
<i>Figure.VI.6 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de barbotine pour différentes concentrations de STPP (58%massiques)</i>	89
<i>Figure.VI.7 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la barbotine pour différentes concentrations de MSi (58%massiques).....</i>	90
<i>Figure VI.8. : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour la barbotine (58 % massique).....</i>	90
<i>Figure VI.9 : Evolution de la viscosité plastique en fonction de l'ajout du STPP et du MSI pour la barbotine (58 % massique).....</i>	91
<i>Figure VI.10 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes concentrations de mélanges (STPP-MSI) pour la barbotine (58 % massiques).....</i>	92
<i>Figure VI.11 : Evolution de la contrainte seuil et la viscosité plastique en fonction de l'ajout de mélanges (STPP – MSI) à différentes concentrations pour la barbotine (58 % massiques).</i>	92
<i>Figure VI.12 Prix de revient du défloculants</i>	93
<i>Figure VI.13 : Evolution de la charge de rupture à la flexion en fonction du taux de l'humidité de la poudre atomisée.....</i>	94
<i>Figure VI.14 : Evolution de la variation relative de la charge de rupture à la flexion en fonction du taux de l'humidité de la poudre atomisée.</i>	95
<i>Figure VI.15 : Evolution de la charge de rupture à la flexion en fonction du taux de la force de pressage de la poudre atomisée.</i>	95
<i>Figure VI.16: Carreaux après écrasement.....</i>	96

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références bibliographiques	4

PARTIE 1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur les constituants de la barbotine céramique

INTRODUCTION.....	5
I.1 les matériaux argileux	6
I.1.1 Classification des argiles	7
I.1.2 Kaolinite :	8
I.1.3 Smectites :	8
I.1.4 Illite :	9
I.1.5 Microstructure des argiles	9
I.1.5.1 Le feuillet.....	10
I.1.5.2 La particule primaire	10
I.1.5.3 L'agrégat	11
I.1.5.4 Propriétés colloïdales des argiles.....	11
I.1.6 Le système argile- eau	13
I.1.6.1 Dispersion des feuillets	13
I.1.6.2 Rôle des cations compensateurs	14
I.1.6.3 Double couche électrique	15
I.2 Matières premières non plastiques	16
I.2.1 Les dégraissants	16

I.2.2 Les fondants	16
I.2.3 Les chamottes.....	17
I.2.4 La silice	17
I.2.5 Les sables.....	17
1.2.6 Les feldspaths	17
Conclusion	18
Références bibliographies.....	19

II. Etude rhéométrique de la barbotine à base d'argile

INTRODUCTION.....	21
II.1 Notions utiles	21
II.1.1 Viscosité.....	21
II.1.2 Modèles rhéométriques.....	22
II.2.1 Effets perturbateurs des expériences du rhéométrie	23
II.2.1 Le glissement.....	23
II.2.2 La fracturation	25
II.2.3 Le creusement.....	25
II.2.4 L'évaporation.....	26
II.3 Caractérisation rhéométriques de la mixture eau-argile	26
II.3.1 Comportement en écoulement de la mixture eau-argil.....	26
II.3.2 Contrainte seuil	27
II.3.3 Thixotropie.....	27
II.3.4 Facteurs influençant le comportement rhéométriques de la mixture eau-argile.....	28
Conclusion	29
References bibliographiques	30

III. Rhéométrie de système argile-Additif

INTRODUCTION.....	32
III.1 Principaux défloculants utilisés.....	32
III.1.1 Les silicates alcalins (essentiellement sodiques).....	33
III.1.2 Les carbonates alcalins (Na ⁺ , Li ⁺ , NH ₄ ⁺)	33
III.1.3 Les polyphosphates alcalins (essentiellement Na ⁺ et NH ₄ ⁺).....	33
III.2 Paramètres influençant la stabilité des suspensions	34
III.2.1 Mouvement Brownien et diffusion :	34
III.2.2 Forces de répulsion de Born :.....	34
III.2.3 Forces de Van der Waals :	34
III.2.4 Forces osmotiques (répulsion de la double couche) :	35
III.2.5 Forces de solvatation et d'interactions stériques :	35
III.2.5.1 Influence du PH.....	36
III.2.5.2 Stabilisation stérique.....	37
III.2.5.3 Rhéométrie des suspensions argile- additif.....	38
Conclusion	43
References bibliographiques	44

PARTIE 2. ETUDE EXPERIMENTALE

IV. Caractérisations physiques, géotechniques et chimiques de la barbotine à base d'argile

INTRODUCTION.....	47
IV.1 Propriétés physique	47
IV.1.1 Analyse granulométrique des échantillons étudiés	47
IV.1.2 Poids spécifique des grains solides	50
IV.2 Propriétés géotechniques.....	50

IV.2.1 Les limites D'Atterbeg :	50
IV.3 Propriétés physiques et géotechniques des échantillons étudiées	52
IV.4 Caractérisation chimique.....	52
IV.4.1 Analyse chimique quantitative	52
IV.4.2Analyse minéralogique par DRX	53
Conclusion	55
Références bibliographiques	56

V. Etude de la stabilité des barbotines constituées d'argiles seules

INTRODUCTIONS	57
V. Méthodes et matériels utilisés.....	57
V.1 Préparation des échantillons	57
V.2 Moyens expérimentaux.....	57
V.3 Procédures expérimentales.....	58
V.4 Effet de la concentration massique.....	58
V.5 Effet du seuil d'écoulement	60
V.6 Effet de la viscosité plastique	61
V.7 Effet de type et du taux des defloculants.....	61
V.7.1 Effet du Tripolyphosphate de sodium (STPP)	61
V.7.1.1 Effet du STPP sur le comportement en écoulement	61
V.7.1.2 Effet du Tripolyphosphate de sodium (STPP) sur le seuil d'écoulement	65
V.7.1.3 Effet du Tripolyphosphate de sodium (STPP) sur la viscosité plastique.....	66
V.7.1.4 Influence du pH.....	67
V.7.2 Effet du Métasilicate de sodium (MSi)	70
V.7.2.1 Effet du MSi sur le comportement en écoulement	70
V.7.2.2 Effet du MSi sur la contrainte seuil.....	73
V.7.2.3 Effet du MSi sur la viscosité plastique	74
V.7.2.4 Influence du pH.....	75

V.8 Comparaison entre l'effet de deux defloculants.....	76
Conclusion	79
Références bibliographiques	82

VI. Etude de la stabilité et de la résistance de la barbotine industrielle

INTRODUCTION.....	83
VI.1 Procès de fabrication des carreaux céramiques	84
VI.1.1 Préparation de la matière première.....	85
VI.1.2 Broyage	85
VI.1.3 Stockage et contrôle de la barbotine.....	85
VI.1.4 Atomisation	86
VI.1.5 Pressage	86
VI.1.6 Cuisson.....	87
VI.2 Etude des mélanges industriels.....	87
VI.2.1 Procédures expérimentales	87
VI.2.2 Effet de la nature et du taux de defloculants sur la barbotine industrielle :	89
VI.2.3 Effet du mélange (STPP – MSi)	91
VI.2.4 prix de revient de defloculant (STPP, MSi)	93
VI.2. 5 Effet du taux de l'humidité de la poudre atomisé sur la résistance mécanique à la contrainte de flexion des carreaux céramiques.....	93
VI.2.6 Effet de la force de pressage sur la résistance mécanique à la flexion des carreaux céramiques.....	95
CONCLUSION	97
Références bibliographiques	98
CONCLUSION GENERALE.....	99

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le procédé céramique adopté pour la fabrication du carreau, comporte plusieurs étapes allant du choix des matières premières à la validation du produit fini. L'optimisation impose la maîtrise des paramètres propres à chaque étape du processus : le choix de matières premières, l'optimisation de la durée de broyage, le contrôle de la mise en forme (stabilité des barbotines, atomisation, compactage et séchage) et l'adoption d'un cycle de cuisson en relation avec la qualité souhaitée pour le produit fini...

L'industrie du carreau est consommatrice d'énergie. La part de cette dernière est d'environ de 27 % du prix de revient du carreau, les matières premières interviennent avec environ de 33% (ALI, A. (2002)). C'est à ces niveaux que se situe le véritable défi que doit relever ce secteur industriel : présenter sur le marché un produit dont le rapport coût – qualité est de nature à concurrencer des produits locaux ou importés.

Cette étude s'intéresse à l'étape relative à la mise en forme, et plus précisément, celle correspondant à la stabilisation des barbotines. Il s'agit d'une étape déterminante dans le procédé de fabrication par voie humide. Elle consiste à réaliser un mélange homogène de matières premières en grande quantité (argiles, sable, feldspath,..) et de défloculants en suspension dans l'eau.

Les fortes quantités quotidiennes utilisées par les usines de céramique, en matières premières de départ, en défloculant et en eau justifient largement l'intérêt de ce travail.

Pour être exploitable, une barbotine doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Etre homogène en tout point,
- Etre stable pendant une durée suffisamment longue
- Avoir comportement rhéométrique adéquat pour pouvoir s'écouler facilement dans les canalisations sans éprouver les pompes.
- Posséder la plus haute teneur en matières sèches de manière à minimiser la dépense énergétique lors du séchage par atomisation et augmenter la résistance des carreaux.

INTRODUCTION GENERALE

Pour pouvoir atteindre ces objectifs, il est primordial de comprendre les mécanismes de la défloculation responsables de l'état de la dispersion des particules solides en suspension dans une solution. Cette dispersion est due à l'action de deux forces antagonistes :

- une force attractive, de type Van Der Waals, qui s'exerce, à très courtes distances, sous l'effet des mouvements Brownien,
- une force répulsive, de type électrostatique, due à la création, en milieu aqueux, de charges électriques de surface sur les particules argileuses. [F. Andreola, et al. (2004), F. Andreola, et al (2006), M. Romagnoli, (2007), Prashant Shankar, et al.,(2011),].

Pour bien mener cette étude, le travail que nous présentons se compose de deux parties.

La première partie est une étude bibliographique composée de trois chapitres.

Dans le premier chapitre, des généralités ont été développés sur les constituants de la barbotine céramique, la microstructure des argiles, ses propriétés de dispersion, les interactions et les modes d'associations entre les particules dans le système argile-eau. Le deuxième chapitre concerne les études rhéométriques de la barbotines à base d'argile sans additifs, orientées notamment sur leurs comportements en écoulements, ainsi que les facteurs influençant la rhéométrie de ce système.

Enfin dans le chapitre trois, la rhéométrie du système eau-argile-additif a été détaillée.

La seconde partie concerne l'étude expérimentale qui a été effectué au sein du Laboratoire de Rhéologie, Transport et Traitement des Fluides Complexes (LRTTFC), Département d'Hydraulique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTOMB). Cette partie est composée de trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous avons étudié la caractérisation physique, géotechnique et chimique des argiles A1, A2 et A3 entrant dans La composition pour la fabrication des carreaux céramiques.

Le deuxième chapitre comporte quatre points, le premier point consiste à étudier expérimentalement la rhéométrie des argiles utilisées dans la fabrication des carreaux céramiques, sans additifs, à différentes concentrations massiques (30 à 60%) pour comprendre le comportement rhéométrique de ces suspensions argileuses dans leurs états brutes sans additifs.

INTRODUCTION GENERALE

Le deuxième point s'intéresse à l'étude de l'effet du Tripolyphosphate de sodium (STPP) sur les trois argiles utilisées (A1, A2, A3). L'effet du métasilicate de sodium (MSi) a été étudié dans le troisième point. Le but de ces deux derniers points est de comprendre l'effet de chaque defloculant sur le comportement rhéométrique de ces trois argiles. Le quatrième point consiste à comparer l'effet des deux defloculants sur le comportement rhéométrique.

Le troisième chapitre de la partie expérimentale a été consacré à l'étude de la stabilité et de la résistance des barbotines industrielles. Le but de cette dernière étude est d'optimiser l'étape de préparation des barbotines et de proposer des solutions adéquates à fin de d'améliorer la qualité tout en réduisant le prix de revient du produit fini.

Références bibliographies

Ali A., « Étude de la stabilité de barbotines à base d'argiles locales. Application aux formulations céramiques industrielles ». Thèse de doctorat de l'Université Hassan II Ain-Chock Faculté des Sciences Casablanca (2002).

F. Andreola, E. Castellini, J.M.F. Ferreira, S. Olhero, M. Romagnoli. «Effect of sodium hexamétaphosphate and ageing on the rheological behavior of kaolin dispersions». Applied Clay Science 31 (2006)

Fernanda Andreola, Elena Castellinib, Tiziano Manfredinia, and Marcello Romagnolia «The role of sodium hexamétaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin». Journal of the European Ceramic Society 24 (2004)

M. Romagnoli, F. Andreola, 2007. «Mixture of défloculants: A systematic approach ». Journal of the European Ceramic Society 27 (2007)

Prashant Shankar, Jeremy Teo, Yee-Kwong Leong, Andy Fourie, Martin Fahey. «Adsorbed phosphate additives for interrogating the nature of interparticles forces in kaolin clay slurries via rheological yield stress». Advanced Powder Technology 21 (2010)

Chapitre I

Généralités sur les constituants de la barbotine céramique

INTRODUCTION

Les barbotines céramiques industrielles sont constituées de matières premières tels que les argiles, les feldspaths, les silices, calcites, etc., en suspension dans l'eau en présence des défloculants.

Ces matières premières peuvent être divisées en deux grandes classes :

- ***Les matériaux plastiques*** sont des argiles (la kaolinite, illites, etc.)
- ***Les matériaux non plastiques*** qui réduisent la plasticité des argiles et leur retrait au séchage. Elles comprennent en particulier les matières dégraissantes (sables, chamottes, etc.) et les matières fondantes (feldspath, calcite, talc, etc.).

La stabilité des barbotines céramiques est en relation avec le degré de dispersion des matières premières en suspension, notamment celles qui sont les plus réactives avec l'eau, en particulier les matières colloïdales (argiles). Les propriétés colloïdales de ces argiles sont associées essentiellement à leur grande surface spécifique et à l'apparition de charges électriques sur leur surface. Ces charges électriques ont deux origines principales :

- les charges, de valeur constante, caractéristiques de la structure cristalline du minéral et,
- les charges, à valeur variable, liées à la réactivité des surfaces formées par la rupture des feuillets.

I.1 les matériaux argileux

Les minéraux argileux utilisés dans la fabrication des carreaux céramiques appartiennent à la famille des phyllosilicates [JOUENNE C. A., (1990) ; Van Olphen (1963)]. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [Le Pluart (2002)]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentées sur la figure I.1.

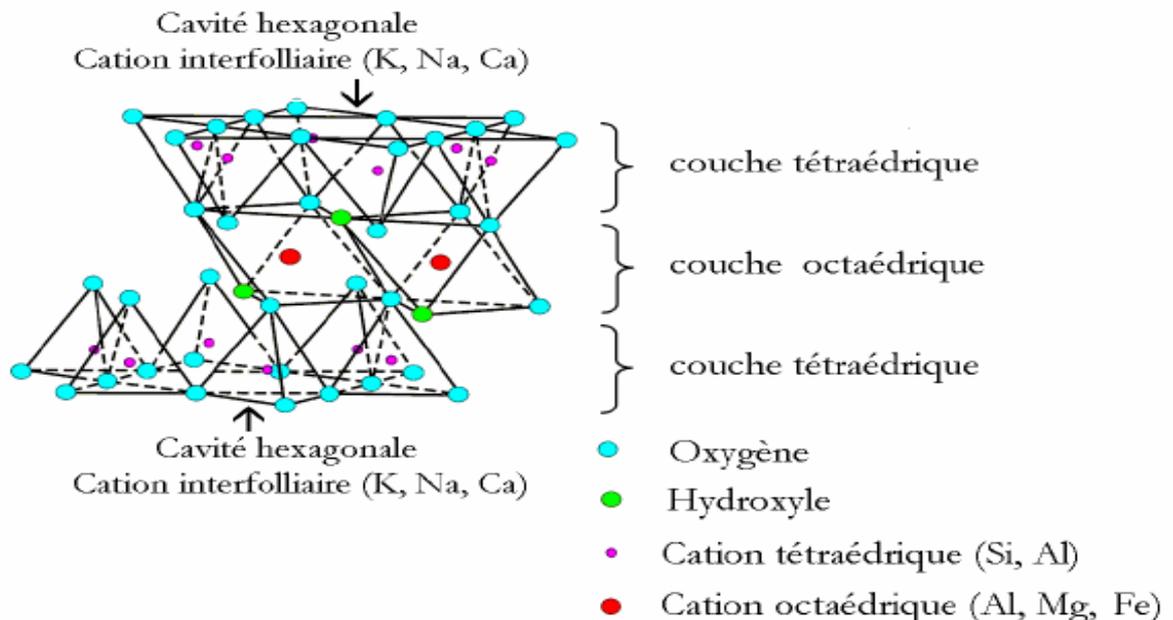


Figure I.1: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [Luckham et Rossi (1999)].

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [Caillère et al. (1982)]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si_4^+ , Al_3^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet.

I.1.1 Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [Jozja (2003)] :

- a. **Minéraux à 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- b. **Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- c. **Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaire,
- d. **Minéraux internes et stratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

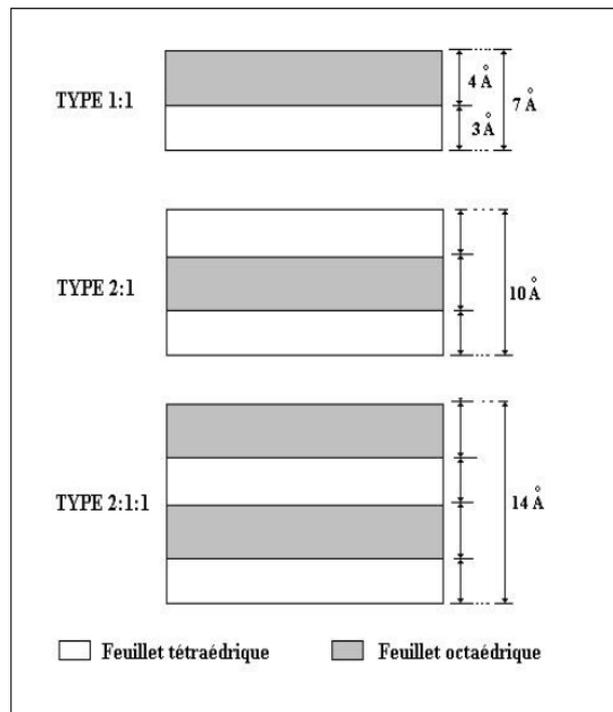


Figure I.2 : Principaux types d'association de feuillets pour les minéraux argileux [JOUENNE C. A., (1990) ; MOREL R (1996)].

I.1.2 Kaolinite :

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [Jozja (2003)].

I.1.3 Smectites :

Ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l’hectorite et la saponite. [Viallis-Terrisse (2000)].

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1 [Jozja (2003)].

Feuillet	Charge par maille	Dioctaédriques	Trioctaédriques
	0	Kaolinite	Antigorite
1: 1		$(Si_4)(Al_4)O_{10}(OH)_8$	$(Si_4)(Mg_3)O_{10}(OH)_8$
	#0		Berthierines $(Si_{4-x}Al_x)(Mg^{2+}_{6-x}M^{3+}_x)O_{10}(OH)_8$
	#0	Pyrophyllite	Talc
		$(Si_8)(Al_4)O_{20}(OH)_4$	$(Si_8)(Mg_6)O_{20}(OH)_4$
SMECTITES			
	0.4 à	Montmorillonite $(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4,My^+$	Hectorite $(Si_8)(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4My^+$
2: 1	1.2	Beidellite $(Si_{8-x}Al_x)Al_4O_{20}(OH)_4,M^+_x$	Saponite $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4,M^+_x$
	1.2 a	Illites $(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2+}_y)O_{20}(OH)_4$	Vermiculites $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M^{3+}_y)O_{20}(OH)_4$
	1.8	K^+_{x+y}	K^+_{x-y}
MICAS			
	2	Muscovite $(Si_6Al_2)(Al_4)O_{20}(OH)_2K^+_2$	Phlogopite $(Si_6Al_2)(Mg_6)O_{20}(OH)_2K^+_2$
	4	Margarite $(Si_4Al_4)(Al_4)O_{20}(OH)_2Ca^{2+}_2$	Clintonite $(Si_4Al_4)(Mg_6)O_{20}(OH)_2Ca^{2+}_2$

I.1.4 Illite :

Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables. L'illite a une capacité d'échange cationique faible. [Jozja (2003) ; M'bordj et al, (2004)].

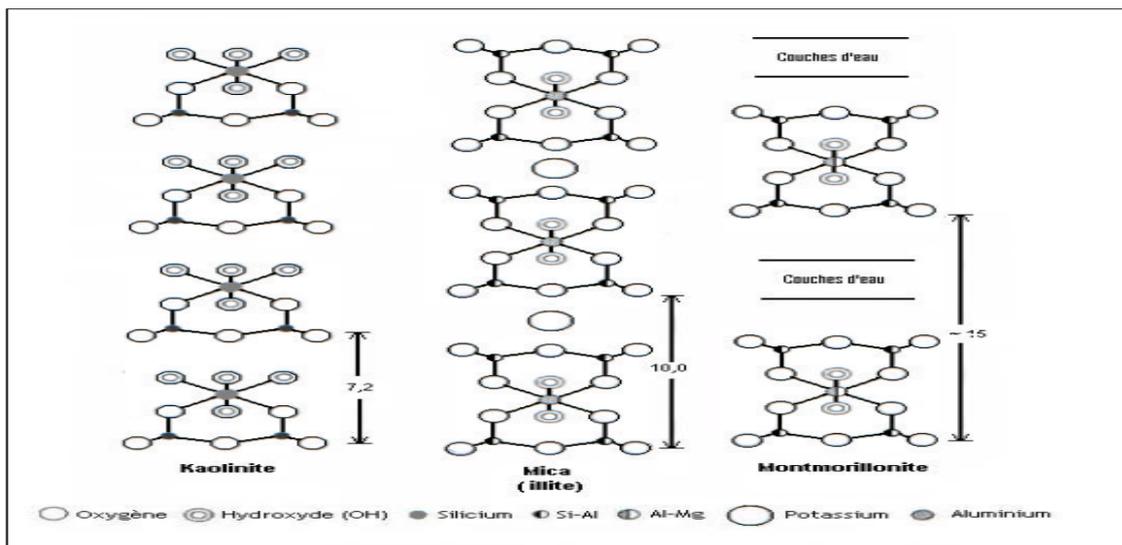


Figure I.3 : Schéma de la structure de la kaolinite, du mica et de la montmorillonite [CAILLERE S., (1982)].

I.1.5 Microstructure des argiles

Ce paragraphe se présente une revue bibliographique sur la microstructure de la montmorillonite en tenant compte en considération les différents types de minerais et d'empilements des particules constituant l'argile en question. Cette démarche est motivée par la forte présence de la montmorillonite dans la littérature [Didier (1972) ; Luckham et Rossi (1999) ; Durán et al. (2000) ; Tombácz et Szekeres (2004)]

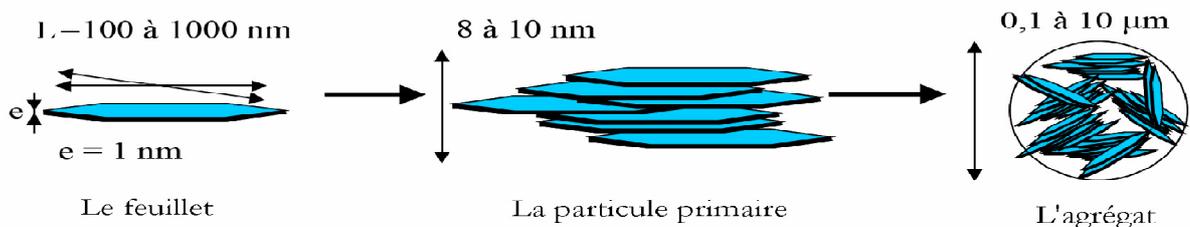


Figure I.4 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [Le Pluart et al. (2004)].

I.1.5.1 Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques.

La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille [Le Pluart (2002)]. Comme nous l'avons dit plus haut, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite « calcique » et de montmorillonite « sodique » pour faire référence à la nature de ces cations.

I.1.5.2 La particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. En considérant les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire sur le plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements :

- a) **Empilement ordonné** ou les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait.
- b) **Empilement semi-ordonné** (ou désordre translationnel). Dans ce cas, les feuillets successifs présentent des translations « semi-définies ». Ils sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.
- c) **Empilement désordonné** (ou désordre turbostratique). Dans ce cas, des feuillets successifs présentent des translations des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule Pons(1980).

I.5.3 L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure. I.5 Le Pluart (2002).

Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein d'agrégats, plus aux moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. Tessier (1975).

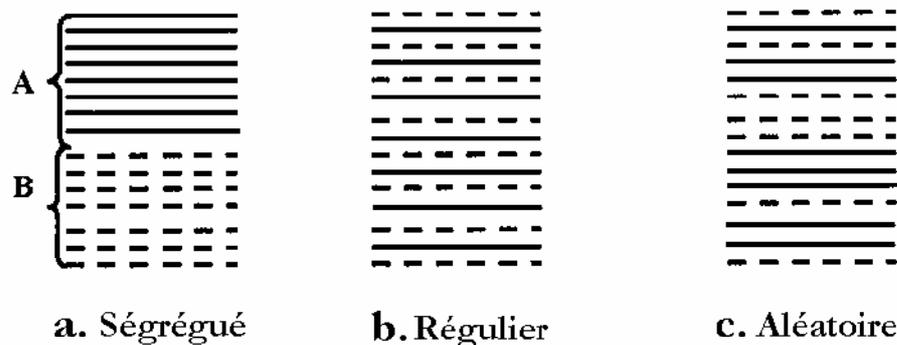


Figure I.5 : différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée Tessier (1975).

I.5.4 Propriétés colloïdales des argiles

En suspension dans l'eau, les propriétés des minéraux argileux dépendent de quatre caractéristiques essentielles MOREL R., (1996) :

- La dimension des particules ;
- La structure minéralogique particulière (structure phylliteuse) ;
- La densité de charge électrique négative constante sur les surfaces de base ;
- Le caractère amphotère des hydroxydes formés aux extrémités des feuillets.
- La finesse des particules (inférieure à quelques microns) leur confère les propriétés des substances dites *colloïdales*. C'est cette propriété qui permet aux autres caractéristiques (charge, structure,..) de se manifester.

Chapitre I : Généralités sur les constituants de la barbotine céramique

La structure des minéraux argileux, organisée en feuillets et espaces interfoliaires de dimensions variables pour certains types d'argiles, conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- une très grande surface spécifique (Tableau I.2.) ;
- des propriétés d'insertion, dans les espaces interfoliaires, d'ions minéraux, de molécules organiques et d'eau en quantités parfois importantes (hydratation).

Ces propriétés sont quantifiées par un paramètre appelé capacité d'échange cationique (CEC).

La présence de charges électriques induites des propriétés capitales et en particulier :

- la possibilité de fixations ioniques et d'échanges ioniques.
- des propriétés de floculation et de dispersion.

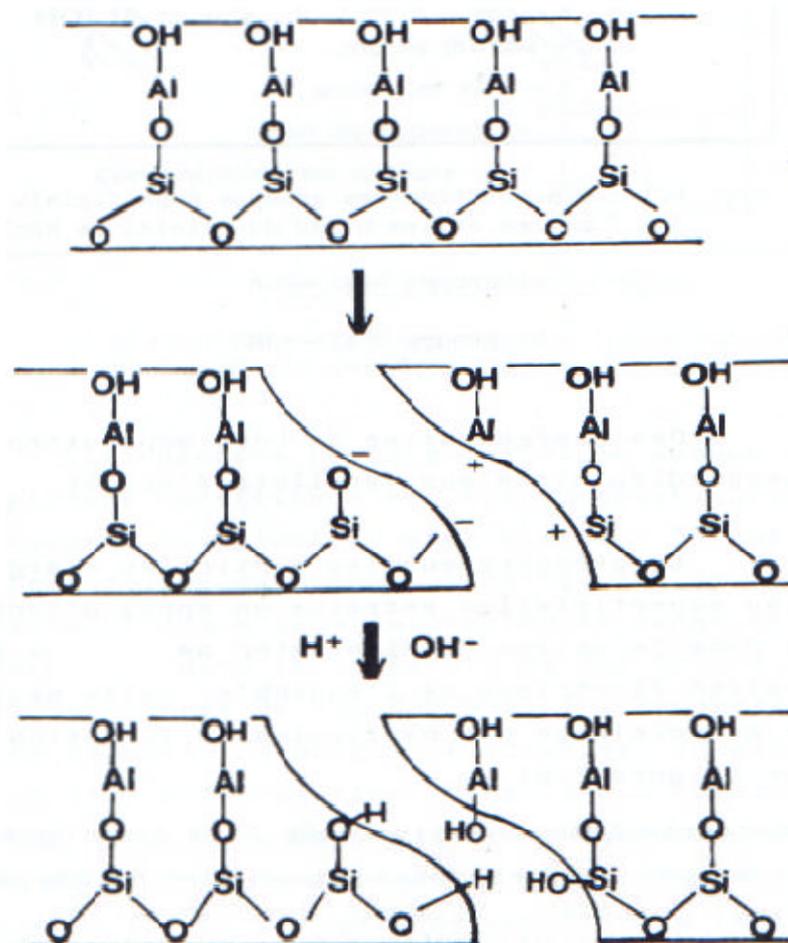


Figure I.6 : Mécanisme de la formation de la charge de surface pour la kaolinite en suspension dans l'eau.

I.1.6 Le système argile- eau

Les particules d'argile présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets va contribuer à accentuer les interactions argile-eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å [Touret et al. (1990)]. Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de l'argile. Les particules sont séparées les unes des autres par une quantité d'eau, relativement importante, mais elles ne sont cependant pas indépendantes. Du fait de la très grande étendue des feuillets dans leur plan et des forces d'attraction interfeuille, il se forme des connexions entre particules par rapprochement de deux zones de feuillets extérieurs à deux particules adjacentes, ou par interaction entre feuillets que l'on détaillera par la suite [Luckham et Rossi (1999)]. Comme cela a été expliqué plus haut, les particules ainsi connectées forment des agrégats ou des super agrégats suivant la densité des suspensions. Cette organisation est caractéristique de ce qu'on appelle « milieu granulaire ».

I.1.6.1 Dispersion des feuillets

En présence d'eau, une argile peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce comportement est traité en détail par différents auteurs [Norrish (1954) ; Swartzen-Allen et Matijevic (1974) ; Van Olphen (1977) ; Luckham et Rossi (1999)].

Le phénomène de gonflement au niveau de l'organisation structurale de la bentonite, on peut distinguer deux échelles différentes :

- *une dispersion interparticulaire* où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les particules élémentaires ;
- *une hydratation interfeuillets* où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les feuillets qui constituent une particule [Hendricks et al. (1940) ; Pons (1980)].

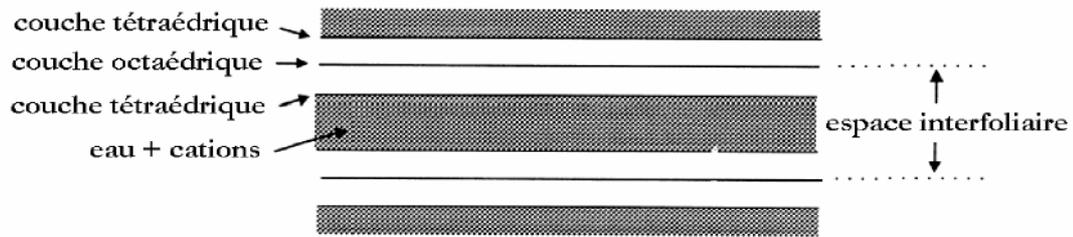


Figure I.7 : Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite [Luckham et Rossi (1999)].

Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. Cela a été établi à travers une succession de travaux antérieurs effectués sur les phyllosilicates en général et la montmorillonite en particulier [Hendricks et al. (1940) ; Norrish (1954) ; Pons (1980) ; Ben Rhaiem et al. (1986) ; Bérend (1991)].

I.1.6.2 Rôle des cations compensateurs

La stabilité des dispersions des suspensions colloïdales dépend fortement de la charge électrique existante à l'interface entre la particule et le milieu liquide. Les particules argileuses présentant une charge négative sur leurs surfaces extérieures [Caillère et al. (1982)], les particules argileuses sont dispersées dans l'eau, semble évident. Dans ce cas, les particules se repoussent entre elles à cause des forces électrostatiques. Elles n'ont donc aucune tendance à s'agglomérer et, par conséquent, la suspension demeure stable. Cependant, la réalité est beaucoup plus complexe, le caractère stable ou instable des suspensions aqueuses de bentonite étant lié à la nature des cations compensateurs et aux dimensions et interaction entre les « doubles couches électriques » existant autour de chaque particule. Dans la littérature, la stabilité colloïdale des particules chargées se résume, en grande partie, à l'étude de la distribution des charges électriques sur les surfaces des particules argileuses hydratées (la double couche électrique) et à l'étude des différentes conditions de stabilité ou d'agrégation à travers la combinaison entre toutes les forces d'attraction et de répulsion dans le système (la théorie DLVO) [Luckham, Rossi, (1999)].

I.1.6.3 Double couche électrique

Les premières études sur la distribution de charges et le potentiel de l'interface solide/liquide ont été menées par [Gouy \(1910\)](#) et [Chapman \(1913\)](#). Ce modèle a été amélioré significativement par [Stern \(1924\)](#) et [Grahame \(1947\)](#). Ils considèrent que les ions ne sont plus des charges ponctuelles et que l'électrolyte n'est plus assimilé à un diélectrique homogène et ils ont introduit le concept d'adsorption des ions à la surface des particules.

Les études qui ont succédé les travaux de [Stern \(1924\)](#) et [Grahame \(1947\)](#) n'ont que peu modifié la modélisation de la couche électronique. La figure 1.10 représente une schématisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile. Il s'agit d'une reproduction du diagramme proposé par [Li et al. \(2003\)](#) que nous avons modifié en tenant compte de la description proposée par [Güven et Pollastro \(1992\)](#). C'est une représentation de synthèse de la double couche électronique décrite en termes de plans de molécules d'eau et de contre-ions.

On remarque sur la même figure (fig. I.8) que la présence des charges négatives à la surface d'une particule argileuse affecte la distribution ionique dans la région interrassiale entre la particule et l'eau. Il en résulte une augmentation de la concentration en contre-ions près de la surface ainsi que l'apparition d'une double couche électrique autour de chaque particule.

La couche de liquide qui entoure la particule peut donc être modélisée sous la forme de deux couches :

- La première couche correspond à la région la plus proche de la surface et comporte des ions solidement liés à cette dernière. Cette couche de cations immobiles liés à la surface est appelée couche de Stern.
- La seconde est plus mobile et présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques, mais aussi par les mouvements thermiques aléatoires (couche diffuse) [[Güven et Pollastro \(1992\)](#) ; [Luckham et Rossi \(1999\)](#)].

La double couche électrique et l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule suivant [[Güven et Pollastro \(1992\)](#) ; [Li et al. \(2003\)](#)].

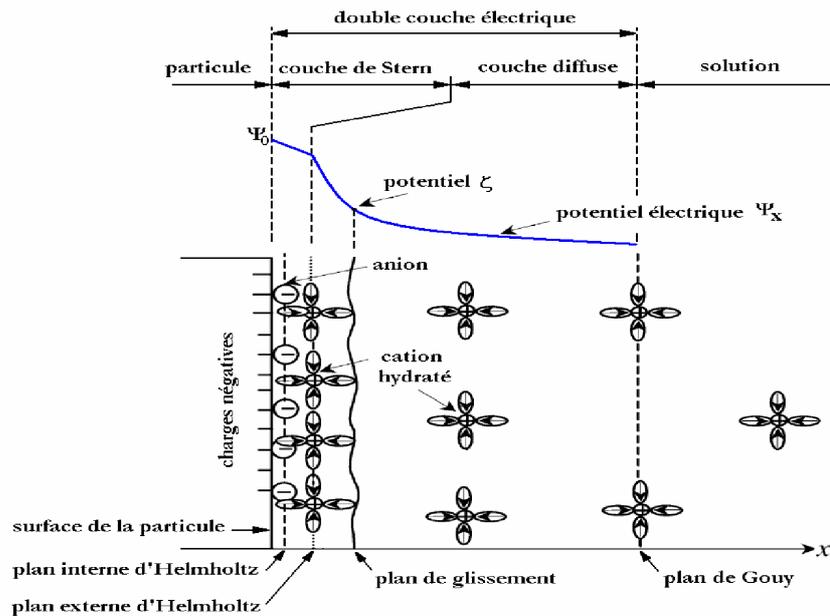


Figure I.8 : Sémantisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile [Güven et al. (1992) ; Li et al. (2003)].

I.2 Matières premières non plastiques

I.2.1 Les dégraissants

Elles sont appelées matières dégraissantes, car leur adjonction aux argiles diminue la plasticité de celles-ci, les rendant moins « onctueuses » au toucher, ceci justifiant du qualificatif « moins grasses ». L'incorporation de matières inertes relativement au mélange de la composition avec de l'eau a pour autre conséquence de diminuer le retrait lors du séchage de la pièce mise en forme et, généralement, augmente la porosité de la pâte crue sèche. Cette dernière remarque explique le fait que l'adjonction de matières premières inertes facilite la mise en forme de pièces de dimensions importantes en permettant de limiter l'apparition de fissures et de déformations lors du séchage.

Ils sont essentiellement : les argiles cuites ou **chamottes**, la **silice (quartz)**, les rebuts de cuisson.

I.2.2 Les fondants

Certaines matières premières ont une action dégraissante et permettent d'abaisser la température de cuisson.

Ces derniers sont souvent dénommés fondants. Les principales sont le **quartz**, le plus souvent sous forme de **sables**, les **feldspaths**, pour quelques applications, les **talcs** et les

micas.

Les vernis sont des verres qui, à la température de cuisson, fondent et s'étalent à la surface des céramiques. On regroupe sous ce terme général, dépendant de leur épaisseur, de leur transparence et, plus généralement, de leur utilisation spécifique, les glaçures, les couvertes et les émaux.

Les matières premières principales des vernis sont la silice sous forme de sables très purs, les feldspaths, les pegmatites, la craie, la chaux, et, parfois, des kaolins. Dans le cas d'utilisations à basse température, on adjoint également des fondants énergiques tels le minium, le borax ou le carbonate de soude.

I.2.3 Les chamottes

Les chamottes Sont des compositions argileuses calcinées. Si le chamottage a été réalisé à des températures inférieures à celle de cuisson des pièces dans laquelle elles sont incorporées, elles prendront encore un peu de retrait lors de ces cuissons. Si les calcinations ont lieu à des températures égales ou supérieures à celles de cuisson de la pièce, les chamottes seront parfaitement inertes et n'auront alors strictement qu'un rôle de dégraissant.

I.2.4 La silice

Un des minéraux les plus abondants sur la surface de la Terre et elle est en conséquence utilisé pour de nombreuses applications. On la trouve le plus souvent sous forme de quartz, mais aussi sous d'autres formes dans la nature par exemple la cristobalite et la diatomite, etc.

I.2.5 Les sables

Les sont les dégraissants les plus communs et les moins couteux. Ils sont définis comme un ensemble de particules de roche granulaires de taille comprise entre 4.75mm et 75 µm produits par un broyage ou désintégration naturelle de roches cimentées (grès ou quartzite). Ils sont composés de silice SiO₂ sous la forme de quartz, mais peuvent être également introduits sous forme d'argile sableuse.

I.2.6 Les feldspaths

Les feldspaths sont des roches dures composées essentiellement de silice d'alumine et d'alcalins. Ces derniers permettent lors de la cuisson la formation de verres relativement fusibles qui permettent une densification à plus basse température. Les feldspaths sont donc des fondants.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux principaux minéraux argileux entrant dans la formulation des carreaux céramiques et aux charges électriques développées sur les surfaces de ces minéraux, ensuite, nous présenterons les différents types d'interactions dans le système argile-eau.

Enfin, nous identifions les différentes matières non-argileuses utilisées dans la préparation de la barbotine céramique.

Références bibliographiques

Ben Rhaïem, H., D. Tessier and C. H. Pons, «Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation ; I, Cas des montmorillonites calciques». Clay Minerals 21, 9-29 (1986).

Bérend, I., «Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95».Thèse d'université (Institut National Polytechnique de Lorraine) (1991).

Caillère S., Hénin S., and Rautureau M., «Minéralogie des argiles »Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p (1982).

Chapman, D. L., «A contribution to the theory of electrocapillarity » Philos. Mag. 6, 475-481 (1913).

Didier, G., «Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision» Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon (1972).

Durán J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, «Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions» J. Colloid Interface Sci. 229, 107-117 (2000).

Gouy, M. G., «Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un électrolyte» J. Phys. Radium (Paris) 9, 457-468 (1910).

Grahame, D. C., «The electrical double layer and the theory of electrocapillarity" Chem. Rev. 41, 441-501 (1947)»

Güven, N. and R. M. Pollastro. «Clay-water interface and its rheological implications»vol. 4. CMS Workshop Lectures. The Clay Minerals Society. Boulder, Colorado, USA 1992.

Hendricks, S. B., R. A. Nelson and L. T. Alexander,«Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite Saturated with Various Cations» J. Am. Chem. Soc. 62, 1457-1464 (1940).

Jouenne C., «Traité de céramiques et matériaux minéraux,» Ed. Septima, (1990)

Jozja N., «Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation 'multiéchelle' d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité.» Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).

Chapitre I : Généralités sur les constituants de la barbotine céramique

Le Pluart L., «Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux,» Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences appliquées de Lyon (2002).

Le Pluart, L., J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley and J.-F. Gerard, «Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors» Appl. Clay Sci. 25, 207-219 (2004).

Li, H., S. Wei, C. Qing and J. Yang, «Discussion on the position of the shear plane» J. Colloid and Interface Science 258, 40-44 (2003).

Luckham P. F., Rossi R., Adv. Colloid and Interface Sci., 82, pp. 43-92 (1999)

Morel R., les sols cultivés, Ed. Lavoisier, Paris, (1996)

Norrish, K., «The swelling of montmorillonite» Disc. Faraday Soc. 18, 120-134 (1954).

Pons, C. H., 'Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron,' Thèse de doctorat de L'Université d'Orléans (1980).

Stern, O., «Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht" Zeit. Elektrochem. 30, 508-16 (1924)».

Swartzen-Allen, S. L. and E. Matijevic, «Surface and colloid chemistry of clays» Chem. Rev. 74, 385-400 (1974).

Tessier, D., «Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les Argiles. Application à l'étude de 4 pâtes argileuses 'calciques' en voie de dessiccation,» Thèse ingénieur CNAM, Paris (1975).

Tombácz, E. and M. Szekeres, «Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes» Appl. Clay Sci. 27, 75-94 (2004).

Touret, O., C. H. Pons, D. Tessier and Y. Tardy, «Étude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau» Clay Minerals 25, 217-233 (1990).

Van Olphen H., «An Introduction to Clay Colloid Chemistry» Ed. Inter science, New York (1963).

Viallis-Terrisse H., «Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.» Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne (2000).

Chapitre II

Etude rhéométrique de la barbotine à base d'argile

INTRODUCTION

Le terme « rhéologie » signifie l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière. Cette définition a été acceptée lorsque la société américaine de rhéologie a été fondée en 1929 [SOR (1930)]. Elle est apparue pour pallier l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides à décrire les propriétés de matériaux intermédiaires entre solide et liquide. [Ferguson et Kemblowski (1991)] ; Couarraze et Grossiord (2000)].

II.1 Notions utiles

La rhéologie consiste à déterminer la relation qui relie la contrainte de cisaillement au taux de déformation. Cette relation peut être linéaire ou non linéaire dans le cas d'un fluide complexe comme une suspension de barbotine d'argile. Ces fluides complexes dits « non-newtonien » sont caractérisés différemment, soit parce que la viscosité n'est pas constante, mais dépend de la vitesse de cisaillement, soit parce qu'il apparaît des termes diagonaux dans le tenseur des contraintes qui sont le signe d'effets élastiques (viscoélasticité).

II.1.1 Viscosité

La viscosité est une propriété analogue aux frottements des solides lors de leur déplacement [COURASSE G., GROISSIORD J.L. (2000) ; JOUENNE C. A. (1990)]. Le coefficient de viscosité η représente la force de frottement d'un plan sur l'autre. Son unité est le poise (P) dans le système CGS, et le pascal seconde (Pa.s) dans le système MKSA. Elle est définie par la relation :

$\dot{\gamma}$ Le gradient de cisaillement en [s^{-1}]

τ Force de cisaillement exprimé en [Pa]

La viscosité s'écrit alors

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{-1(1-n)} \dots\dots\dots II.2$$

K est une constante et n un exposant qui traduisent l'écart au comportement newtonien pour lequel $n = 1$. Si $n < 1$ le fluide est rhéofluidifiant et si $n > 1$ le fluide est rhéoépaississant. En réalité, un fluide n'est en général rhéofluidifiant que pour une certaine gamme de taux de cisaillement Fig. II.1 pour les faibles cisaillements, on observe souvent un comportement newtonien, avec un plateau de viscosité à une valeur η_0 appelée viscosité à cisaillement nul. Pour des cisaillements élevés, on observe aussi un plateau de viscosité de valeur η_∞ appelée viscosité à cisaillement infini.

Les deux modèles les plus utilisés pour caractériser les fluides à seuils sont, respectivement, le modèle de Bingham (1922) et le modèle de Herschel-Bulkley(1926) [fig. II.1]

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \dots\dots\dots II.3$$

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \dots\dots\dots II.4$$

Où τ_0 est la viscosité plastique, k la consistance du fluide et n l'indice d'écoulement. Ces deux modèles permettent de représenter le comportement rhéométrique d'un fluide à seuil

II.2.1 Effets perturbateurs des expériences du rhéométrie

II.2.1 Le glissement

C'est le phénomène le plus couramment rencontré lors de l'étude rhéométrique des fluides. Il peut se produire dans toutes les géométries d'écoulement et résulte du cisaillement préférentiel d'une fine couche du fluide testé près des parois.

Ce phénomène conduit à des erreurs sur les mesures, en particulier pour les mesures de contraintes seuil avec un rhéomètre à contrainte imposée [Barnes (1995)]. Des travaux sur la Rhéométrie des suspensions argileuses ont montré l'existence de ce phénomène aux parois [Yoshimura et Prud'homme (1988)].

D'autre part, on note l'existence d'une autre méthode où l'effet de glissement est contrôlé expérimentalement. Cette deuxième solution consiste à rendre les parois plus rugueuses pour augmenter les frottements. Des auteurs procèdent en recouvrant la

surface du plan et du cône par un papier de verre rugueux [Magnin et Piau (1990)].cf. (Figure II.2)

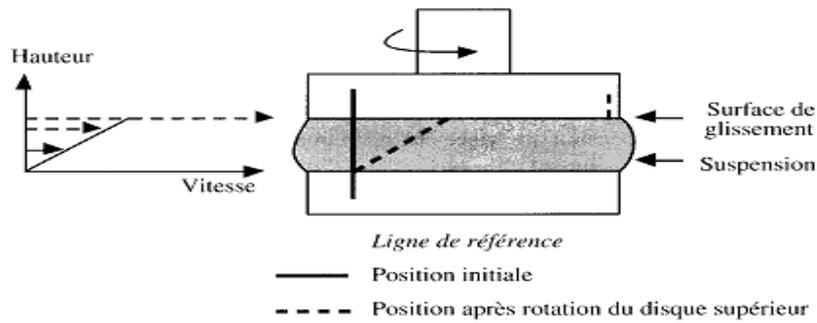


Figure II.2 : Conséquence d'un glissement à la paroi du disque supérieur dans un rhéomètre plan-plan.

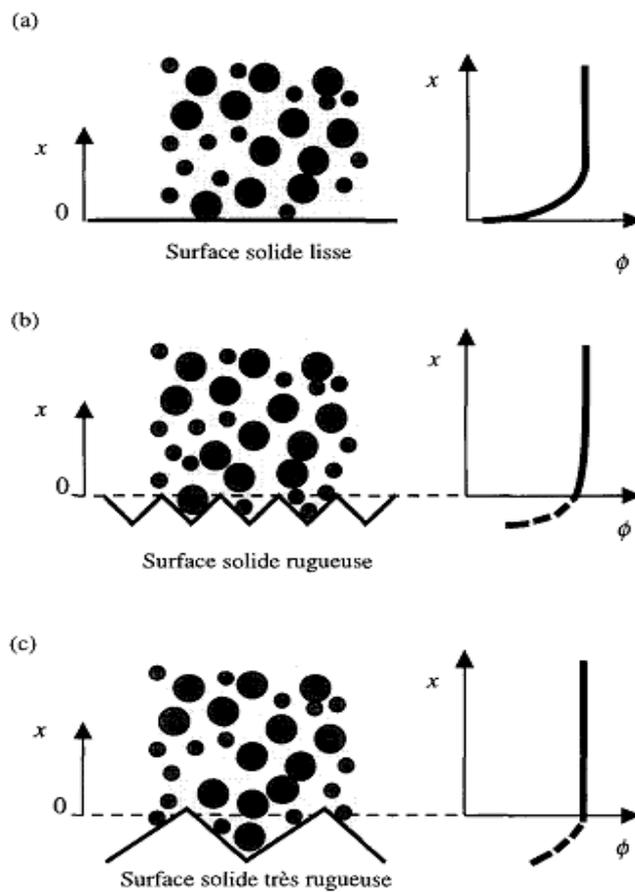


Figure II.3 : Profils de concentration solide en fonction de la distance au sein d'une suspension près d'une paroi solide pour différentes échelles de rugosité.

- (a) paroi lisse (rugosité négligeable devant la taille des particules solides).
- (b) paroi de rugosité du même ordre que la taille des particules.
- (c) paroi de rugosité nettement supérieure à la taille des particules.

La chute de concentration solide à l'approche de la surface limite (enveloppe des sommets de la rugosité) diminue lorsque la rugosité augmente.

II.2.2 La fracturation

Le phénomène de fracturation est analogue à celui du glissement décrit ci-dessus dans la mesure où il s'agit toujours d'une discontinuité marquée du profil de vitesses le long d'un plan de cisaillement (Figure II.4). Cependant, la surface de discontinuité n'est ici plus spécifiquement située le long d'une interface outil-suspension, sauf lorsque la distribution hétérogène des contraintes l'impose. Comme le glissement, d'un point de vue général, la fracturation conduit à sous-estimer la viscosité du matériau. Il est important de bien distinguer ce phénomène du creusement lors duquel la suspension est véritablement ouverte en deux parties sur une certaine distance.

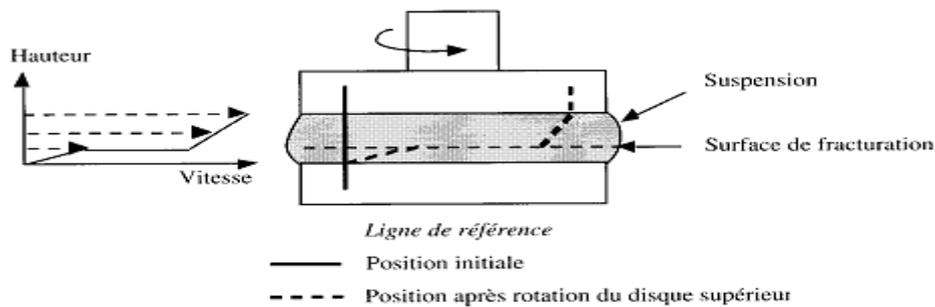


Figure II.4 : Conséquence d'une fracturation au sein d'un échantillon dans un rhéomètre plan-plan.

II.2.3 Le creusement

Il convient de bien distinguer ce phénomène, de creusement, de la fracturation qui est liée à une discontinuité du profil des vitesses interne de l'échantillon. Du point de vue de son influence sur les mesures, le creusement intervient souvent au second plan par rapport à un glissement ou à une fracturation éventuels.

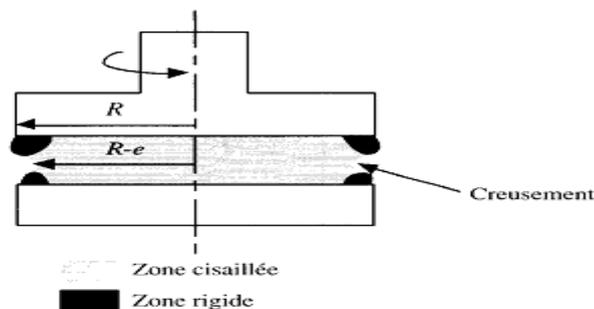


Figure II.5 : Aspect extérieur (vue de la périphérie) du creusement qui peut se former lors d'une expérience de rhéométrie dans une géométrie cône-plan ou plan-plan.

Cependant, un creusement important peut dans certains cas engendrer des erreurs de l'ordre de 100 % sur les valeurs de la contrainte mesurée pour un gradient de vitesse donné.

II.2.4 L'évaporation

L'évaporation intervient naturellement avec des suspensions dont le fluide interstitiel est un liquide lors d'expériences de rhéométrie mettant en jeu une surface libre. Deux effets s'opposent alors si on ne prend pas en compte cette évaporation dans les calculs :

- le volume total du matériau cisailé diminue, ce qui induit une diminution de la viscosité mesurée.
- la viscosité du matériau restant augmente car la concentration en particules solides augmente.

II.3 Caractérisation rhéométriques de la mixture eau-argile

De nombreux travaux de thèse ont étudié sur le comportement de suspensions de la barbotine à base d'argile seule et spécialement pour la bentonite lors de l'écoulement [Mollet (1996)]. Une synthèse des travaux antérieurs est présentée sur le comportement en écoulement, viscoélastique et thixotrope des suspensions des argiles, puis nous exposons les facteurs influençant la rhéométrie de ces complexes.

II.3.1 Comportement en écoulement de la mixture eau-argile

La concentration en argile et les structures adoptées par les feuillets sont les paramètres influençant les propriétés rhéométriques des suspensions aqueuses de l'argile. Lorsque la concentration est faible, on parle d'un état dispersé. Dans ce cas, la suspension adopte un comportement rhéométrique proche du milieu dispersant, c'est-à-dire un comportement de type newtonien [Luckham et Rossi (1999)].

Lorsque l'on ajoute davantage d'argile à la suspension (généralement à des concentrations de bentonite dépassant 3 %), on parle de suspensions fortement concentrées [Darley et Gray (1988)]. Cela est vrai pour des pH élevés où la suspension est qualifiée à « seuil ». Ce comportement se manifeste par le fait qu'il faut casser la structure gel avant de passer à l'étape d'écoulement [Luckham et Rossi (1999)]. Traditionnellement on représente un tel comportement par le modèle de Bingham (1922). D'autres modèles ont été considérés pour la description du comportement des

suspensions argileuses comme le modèle de Herschel-Bulkley (1926) ou celui de Casson (1959).

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + K \cdot \sqrt{\dot{\gamma}} \dots \dots \dots II.7$$

Speers et al. (1988) ont présenté une évaluation des propriétés rhéométriques d'un ensemble de suspensions commerciales de bentonite. Les essais rhéométriques ont été effectués pour des taux de cisaillement de 5,11 à 10,22 s⁻¹ à des concentrations massiques de 1,5 à 7 % de bentonite.

II.3.2 Contrainte seuil

Si la suspension colloïdale est concentrée, un réseau d'interaction fort peut alors exister à travers l'ensemble de la suspension et les forces électrostatiques peuvent devenir considérables. Dans le cas des suspensions argileuses, la contrainte seuil est toujours liée à la formation de l'état gel résultant des différents types d'associations entre particules [Khandal et Tadros (1988) ; Lagaly (1989) ; Tadros et Hopkinson (1990)]. Ramos-Tejada et al. (2001)]. Ont étudié les propriétés rhéométriques de montmorillonite de sodium.

II.3.3 Thixotropie

Lorsque l'on applique un taux de cisaillement constant ou une contrainte constante à un fluide, il peut arriver que sa viscosité ne soit pas constante au cours du temps. Si la viscosité diminue au cours du temps à taux de cisaillement constant, on dit que le fluide est thixotrope ; si elle augmente, le fluide est anti-thixotrope [Mewis (1979) ; Cheng (1987)]

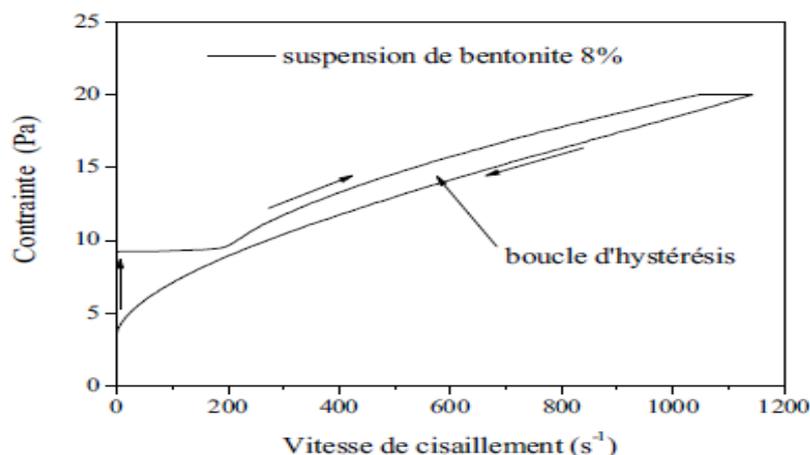


Fig. II.6: Courbe d'hystérésis typique récoltée en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée (suspension de bentonite à 8 %) [Bekkour et al. (2005)].

En général, ce phénomène est mis en évidence par l'apparition d'une boucle d'hystérésis lors du tracé de la courbe d'écoulement en charge puis en décharge. [Callaghan et Ottewill(1974)].

II.3.4 Facteurs influençant le comportement rhéométriques de la mixture eau-argile

Tous les paramètres clés permettant de définir le comportement rhéométrique des suspensions d'argile, à savoir la valeur de la contrainte seuil, l'amplitude de la thixotropie et la viscosité apparente, dépendent des interactions entre les particules d'argile aux différentes échelles dans la suspension. Les propriétés rhéométriques seront donc affectées par tous les paramètres pouvant modifier cet équilibre. Nous pouvons les résumer en :

- PH de la suspension,
- Concentration en électrolyte,
- Concentration de l'argile,
- Structure des particules argileuses (charge, surface spécifique, granulométrie, capacité d'échange cationique), nature des cations compensateurs,
- Température [Ramos-Tejada et al. (2001)].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous exposons quelques notions utiles sur la rhéométrie, puis les phénomènes perturbateurs des mesures rhéométriques ont été présentés. La dernière partie est consacrée à l'étude du comportement rhéométrique des suspensions de la barbotine constituées d'argiles seules à travers la littérature.

References bibliographiques

- Barnes, H. A.**, «A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure» *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **56**, 221-251 (1995).
- Barnes, H. A., J. F. Hutton and K. Walters**, «An Introduction to Rheology» Elsevier Science Publishers B.V (1989).
- Bekkour, K., M. Leyama, A. Benchabane and O. Scrivener**, «Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study» *J. Rheol.* **49**, 1329-1345 (2005).
- Callaghan, I. C. and R. H. Ottewill**, «Interparticle forces in montmorillonite gels» *Faraday Discussions of the Chemical Society* **57**, 110 -118 (1974).
- Casson, N.** «A flow equation for pigment-oil suspensions of printing ink type. In *Rheology of disperse systems*» C-C-Mills, Ed. Pergamon 1959, p. 84-102.
- Cheng, D. C.-H. and F. Evans**, «Phenomenological characterisation of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids» *Brit. J. Appl. Phys.* **16**, 1599-1617 (1965).
- Couarraze, G. and J. L. Grossiord**, «Initiation à la rhéologie» 3e éd., Tec & Doc Lavoisier, 300p. (2000).
- Darley, H. C. H. and G. R. Gray**, «Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids» 5th edn., Gulf Publ. Co., TX, USA, 643pp (1988).
- Ferguson, J. and Z. Kemplowski**, «Applied Fluid Rheology» Elsevier Applied Science, 323p. (1991).
- JOUENNE C. A.**; «*Traité de céramiques et matériaux minéraux*» Ed. Septima, (1990)
- Khandal, R. K. and T. F. Tadros**, «Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions» *J. Colloid Interf. Sci.* **125**, 122-128 (1988).
- Lagaly, G.**, «Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions» *Appl. Clay Sci.* **4**, 105-123 (1989).
- Luckham, P. F. and S. Rossi**, «Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions» *Adv. Colloid Interface Sci.* **82**, 43-92 (1999).
- Magnin, A. and J. M. Piau**, «Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel» *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **36**, 85-108 (1990).

Mewis, J., «THIXOTROPY - A GENERAL REVIEW.» *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **6**, 1-20 (1979).

Mollet, F., «Contribution à l'étude de l'écoulement d'un fluide thixotrope»Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré (1996).

Ramos-Tejada, M. M., F. J. Arroyo, R. Perea and J. D. G. Durán, «Scaling behavior of the rheological properties of montmorillonite suspensions: Correlation between interparticle interaction and degré of flocculation» *J. Colloid Interface Sci.* **235**, 251-259 (2001).

Speers, R. A., M. A. Tung and D. T. Williamson, «Rheological determination of peptizing agents in bentonite clays» *Rheol. Acta* **27**, 561-564 (1988).

Tadros, T. F. and A. Hopkinson, «Use of viscoelastic measurements for investigating the stability/flocculation of concentrated dispersions» *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **90**, 41-55 (1990).

Yoshimura, A. and R. K. Prud'homme, «Wall slip corrections for Couette and parallel disk viscometers» *J. Rheol.* **32**, 53-67 (1988).

Chapitre III

Rhéométrie de système argile-additifs

INTRODUCTION

L'introduction d'un défloculant dans une barbotine céramique permet d'augmenter la fluidité de celle-ci tout en gardant une teneur en matières sèches assez élevée. Les défloculants qui favorisent la stabilisation électrostatique sont en général des sels alcalins (Na^+ , NH_4^+ , Li^+ ,...). Ces défloculants assurent l'augmentation des potentiels de la surface électrocinétique par adsorption spécifique des anions sur la couche de Stern, [KOHUT W, (1992)]

III.1 Principaux défloculants utilisés

Les principaux types de défloculants utilisés dans la préparation des barbotines céramiques sont :

La plupart des sels de sodium ont un anion qui peut être adsorbé aux extrémités des feuillets, surtout au niveau des couches octaédriques rompues. Il en résulte une modification de la charge apparente sur les surfaces argileuses.

Tous les anions utilisés n'ont pas la même efficacité vis à vis de la dispersion. Ceci dépend du type d'argile et du type de complexe formé. Ainsi, on utilise surtout les anions suivants : CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , en association avec les sels solubles alcalins. On utilise aussi des polymères solubles à radicaux carboxyliques COO^- qui sont fortement adsorbés. Dans tout les cas, l'énergie de formation du complexe change globalement la rhéologie de la suspension, comme on le verra lors de la caractérisation des suspensions d'argiles.

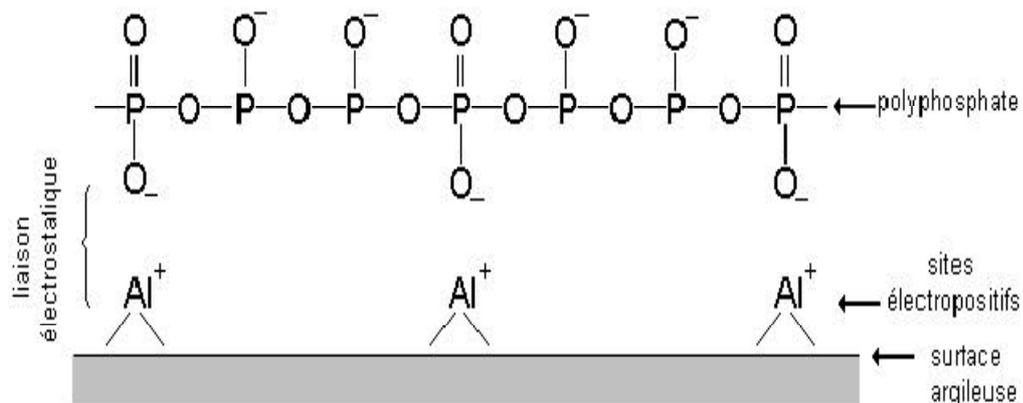


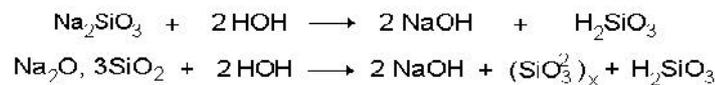
Figure III.1. : Mode d'action d'un polyphosphate dans la dispersion d'une suspension d'argile.

III.1.1 Les silicates alcalins (essentiellement sodiques)

Le silicate de sodium (Na_2SiO_3) est un défloculant très efficace pour les barbotines à base d'argiles, il permet de précipiter les cations plurivalents tels que le Ca^{2+} présent dans la couche diffuse selon la réaction [PHELPS G. W (1982)] :



L'hydrolyse du silicate de sodium permet d'obtenir l'acide silicique (H_2SiO_3) ou l'acide silicique plus un colloïde $(\text{SiO}_3^{2-})_x$ selon les réactions :



III.1.2 Les carbonates alcalins (Na^+ , Li^+ , NH_4^+)

Leur adsorption et leur pouvoir défloculant sont plus faibles que ceux des silicates. Ils permettent néanmoins d'augmenter le pH de la suspension. Le pH correspondant à une meilleure fluidité se situe entre 9,5 et 10.

III.1.3 Les polyphosphates alcalins (essentiellement Na^+ et NH_4^+)

Ils sont ionisés en solution et seraient fortement absorbés sous forme d'anions sur les faces latérales des argiles au niveau des sites Al-OH (Figure III.1). Ces polyanions ont le pouvoir d'inverser facilement la charge positive de ces sites et d'engendrer une potentielle électrocinétique fortement négative. Il est à noter aussi que leur pouvoir séquestrant vis-à-vis des cations plurivalents tels Ca^{2+} , Mg^{2+} est élevée. Les polyphosphates, présentent par hydrolyse, une évolution très lente en orthophosphates ; ceci diminue leur pouvoir défloculant au cours du vieillissement des suspensions [FAISON J., et al. (1991) ; ANDREOLA F., (1998)]. Les principaux défloculants sont le Tripolyphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), le pyrophosphate de sodium ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) et l'hexamétaphosphate de sodium ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$).

Tableau III.1. : Caractéristiques des défloculants utilisés.

<i>Nom</i>	<i>Notation</i>	<i>Formule chimique</i>
Tripolyphosphate de sodium	TppNa	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Méta silicate de sodium	MSi	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Tri Silicate de sodium	TSi	$\text{Na}_3\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Orthophosphate de sodium	NaP	NaPO_3
Carbonate de sodium	NaCO	Na_2CO_3

III.2 Paramètres influençant la stabilité des suspensions

Au niveau pratique, afin d'avoir une dépense énergétique minimale lors du séchage (par atomisation) des barbotines, la suspension doit posséder la plus haute teneur possible en matières sèches. Très généralement, des valeurs de 40 à 50% massique de matières sèches sont souhaitables. Lorsque la concentration en matières sèches augmente, la distance interparticules diminue et les couches diffuses s'interpénètrent. L'état de dispersion (ou défloculation) des particules d'argile dans l'eau, résulte de l'interaction des mécanismes électrostatique et / ou stérique [LEWIS J et al. (2000), HOGG R. (1987)]

III.2.1 Mouvement Brownien et diffusion :

Ce type de force est caractérisé par l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner de leur position initiale les particules solides en suspension dans un fluide.

III.2.2 Forces de répulsion de Born :

Elles proviennent lorsque les particules sont séparées par de courtes distances (0.1 nm). Elles résultent de l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques et ont pour rôle d'empêcher un contact trop étroit entre les particules et, de ce fait, génèrent un potentiel d'interaction assez important.

III.2.3 Forces de Van der Waals :

Ces forces d'attraction résultent des fluctuations thermodynamiques du champ électromagnétique à l'intérieur et autour des particules. Elles sont liées aux interactions entre dipôles fluctuants. Même les atomes ou les molécules

non polaires possèdent un dipôle instantané créé par le mouvement des électrons. Ce dipôle génère un champ électrique qui polarise n'importe quel atome environnant devenant alors un dipôle induit. L'interaction entre ces deux dipôles crée une force attractive instantanée dont la moyenne temporelle n'est pas nulle. La portée de ce type de force est relativement grande (10nm).

III.2.4 Forces osmotiques (répulsion de la double couche) :

Ce sont les forces de répulsion provenant du rapprochement de deux surfaces chargées de même signe (leur double couche est de même signe également). Les principaux paramètres de cette force sont le potentiel de surface (<0), la concentration en électrolyte et la valence des ions. L'énergie répulsive définie par ces paramètres conduit à une barrière d'énergie limitant l'agrégation des particules.

III.2.5 Forces de solvation et d'interactions stériques :

Puisque les modèles classiques utilisés pour décrire les forces de Van der Waals et les forces osmotiques ne tiennent pas compte de la taille des molécules du solvant et donc, de la nature discrète du milieu de séparation des particules aux courtes distances, le solvant (l'eau) ne peut être considéré simplement comme une phase continue. Par sa structure spécifique et ses propriétés, l'eau interagit spécifiquement avec la surface et les ions (effet stériques et physicochimiques) [Güven et Pollastro (1992)]. Un type particulièrement important d'interaction "stérique" sera traité dans le troisième chapitre. Il s'agit de particules argileuses ayant adsorbé des polymères.

La courbe force-distance entre deux particules résulte de la combinaison de toutes les forces précitées. Elle permet de connaître les conditions de stabilité ou d'agrégation irréversible. Une analyse théorique des interactions entre particules colloïdales a été développée par Derjaguin et Landau (1941) et Verwey et Overbeek (1948). Le modèle développé ("DLVO" comme initiales des noms des auteurs) décrit les interactions entre colloïdes comme une compétition des forces répulsives développées par les doubles couches électriques et les forces attractives de Van der Waals. Il permet de rendre compte quantitativement de la stabilité d'un grand nombre de systèmes colloïdaux dont les systèmes eau-bentonite.

III.2.5.1 Influence du PH

Divers auteurs ont étudié l'influence du PH sur l'évolution des énergies d'interaction (F–F, F–B et B–B) pour des suspensions de la kaolinite [BAUDET G., (1981)], de la bentonite [LUCKHAM P. F., (1999)] et de la montmorillonite [Durán et al. (2000)].

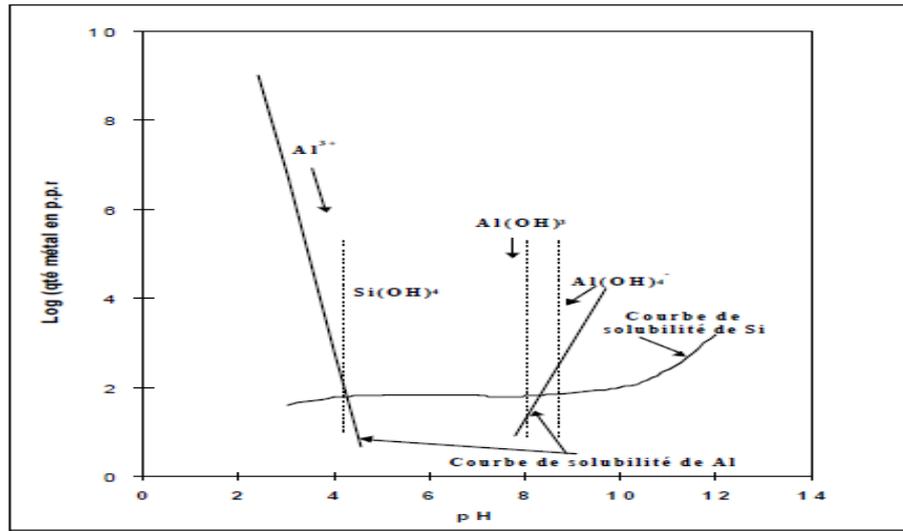


Figure III.2 : Diagramme de solubilité de la kaolinite en fonction du pH [BAUDET G, (1981)].

Les résultats obtenus (Figure III.2) ont montré que les interactions *face-face* sont indépendantes du pH, tandis que celles correspondant aux interactions *bord-bord* sont plus attractives au voisinage du point isoélectrique (pH~7). Les interactions *face-bord* présentent des variations en fonction du pH : en milieu basique (pH > 7), l'énergie d'interaction est semblable à celle des F–F et B–B, alors qu'en milieu acide (pH < 7), une forte attraction a été observée. Elle est due à la formation d'un gel de structure de type 'château de cartes' proposé par Van Olphen (1977).

L'évolution des charges selon le pH du milieu peut être expliquée par un phénomène de lixiviation de la surface des minéraux argileux. Ce phénomène est significatif aux valeurs de pH > 9 et pH < 3,5, comme le montre Figure III.2. Une certaine quantité d'ions Al³⁺ ou Si⁴⁺ hydratés vont modifier la force ionique du liquide de la suspension et interférer avec les mécanismes de formation des couches adsorbées. On observe aussi des variations de pH avec le temps, en raison d'échanges possibles de cations avec les ions H⁺ du liquide ou de la formation d'hydroxydes solubles.

III.2.5.2 Stabilisation stérique

La stabilisation stérique des particules colloïdales est assurée par l'adsorption de macromolécules organiques non ioniques sur les surfaces des particules. Cette adsorption permet d'empêcher les particules de s'agglomérer et favorise la stabilité du système (Figure III.3).

La stabilisation stérique offre un certain nombre d'avantages. Elle est en particulier peu sensible à l'addition des électrolytes :

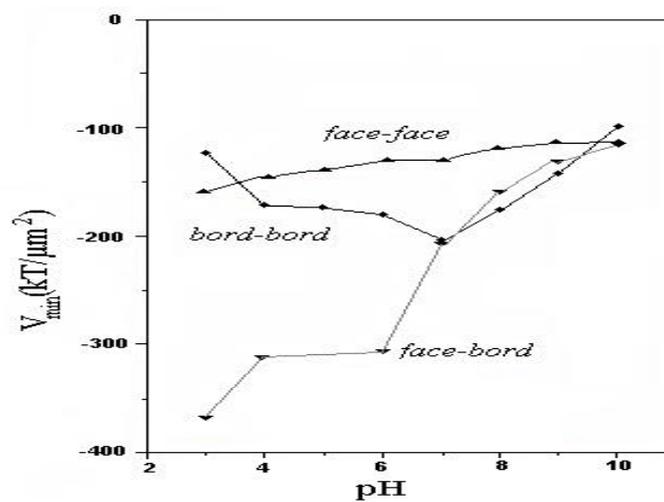


Figure III.3 : Energie minimale des interactions (F-F, F-B et B-B) en fonction du PH [Durán et al. (2000)].

La surface de la particule est protégée par l'adsorption d'un film de polymère. La stabilisation stérique peut avoir lieu dans un milieu aqueux ou non aqueux [HOGG R., (1987)].

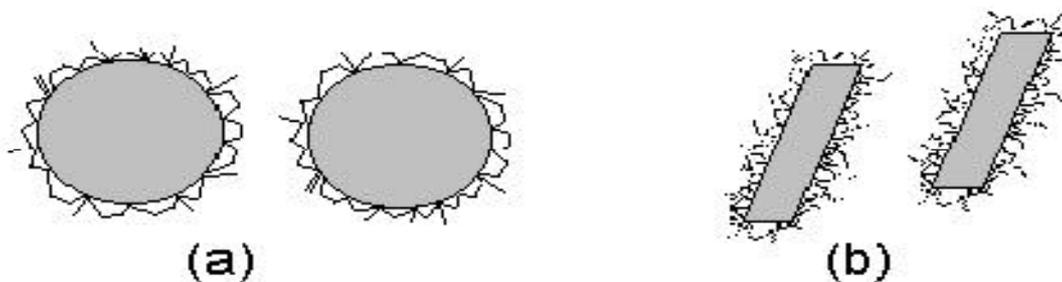


Figure III.4 : Représentation schématique de la stabilisation stérique, cas d'une sphère (a) et d'une plaquette plane (b) [PHELPS G. W., (1982)].

Le degré de stabilité stérique dépend de l'épaisseur de la couche adsorbée, de la configuration, des caractéristiques et de la nature du polymère à la surface et de la fraction des molécules adsorbées [PHELPS G. W., (1982), LEWIS J. A., (2000), WORRALL W. E., (1986)].

Les défloculants macromoléculaires jouent un rôle important dans la stabilité stérique des barbotines céramiques. Adsorbés en faibles quantités, ils peuvent déplacer les ions compensateurs dans la couche de Stern, ce qui entraîne un déplacement de la couche diffuse vers l'intérieur de la solution. Pour une distance interparticulaire donnée, le recouvrement des doubles couches est plus important, ce qui accroît la répulsion interparticulaire et la stabilité.

Les principaux défloculants organiques sont : les tartrates, les citrates, les polyacrylates alcalins (Na–NH₄), les lignosulfonates (groupement fonctionnel (SO₃⁻)) et les polymères à radicaux carboxyliques (COO⁻) [CORRADI A. B., et al. (1994), A. BONAMARTINI; (1994).]

III.2.5.3 Rhéométrie des suspensions argile- additif

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, les interactions entre particules d'argiles déterminent d'une manière directe le comportement rhéométrique de la suspension. Ainsi, la présence d'un additif organique dans le système aura une influence sur le comportement d'ensemble quel que soit le type d'interaction macromolécules – particules [Chang et al. (1992) ; Feret (1992) ; Luckham et Rossi (1999) ; Ramos-Tejada et al. (2001) ; Heinz et al. (2004) ; M'bodj et al. (2004) ; Isci et al. (2005)].

Dans les paragraphes suivants, nous présentons l'effet de l'ajout des defloculants sur la contrainte seuil et la viscosité.

En général l'ajout des défloculants entraîne une diminution de viscosité et la limite d'écoulement, cette diminution est liée à l'augmentation de l'intensité des forces électrostatiques répulsives entre les doubles couches électriques des particules.

Ali ASSIFAOU (2002) est préparé des barbotines composées essentiellement d'argile C3 de type illitique ou C4 de type kaolinite.

Leur mise en suspension est effectuée dans l'eau contenant le tripolyphosphate de sodium STPP ou le métasilicate de sodium MSI à différents pourcentages (0,15 ; ,35 ; 0,55 ; 0,75 et 1,00%). La fraction massique en matières sèches étant fixée à 59,7%.

Il est observé une diminution de la viscosité apparente et de la contrainte seuil pour les deux argiles

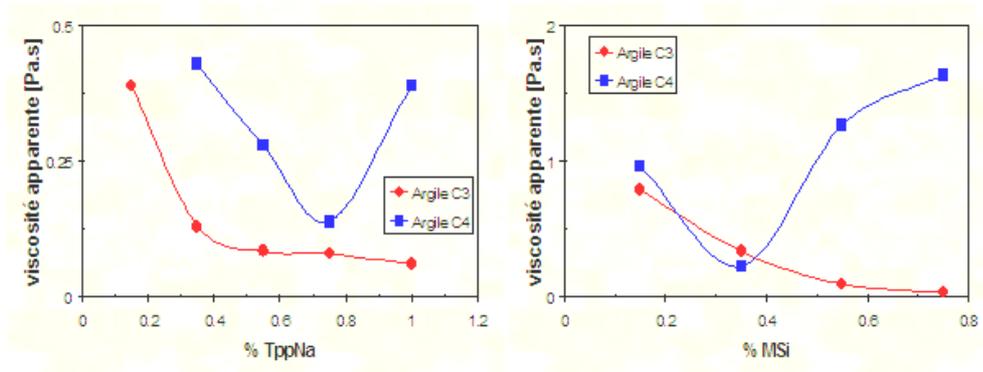


Figure III.5 Effet de la teneur en MSI et le TPPNA(STPP).

M. Romagnoli et Andreola F. (2007) ont préparé des barbotines composées essentiellement de kaolinite ou illite- kaolinite ou illite-chlorite.

Composition of suspensions			
	Kaolinitic clay (wt.%)	Illitic-kaolinitic clay (wt.%)	Illitic-chloritic clay (wt.%)
Solid loading (%)	67	70	55
Water loading (%)	33	30	45
Deflocculant (% dry matter active principle)	0.3	0.3	0.3

Tableau III.3 La composition de suspensions.

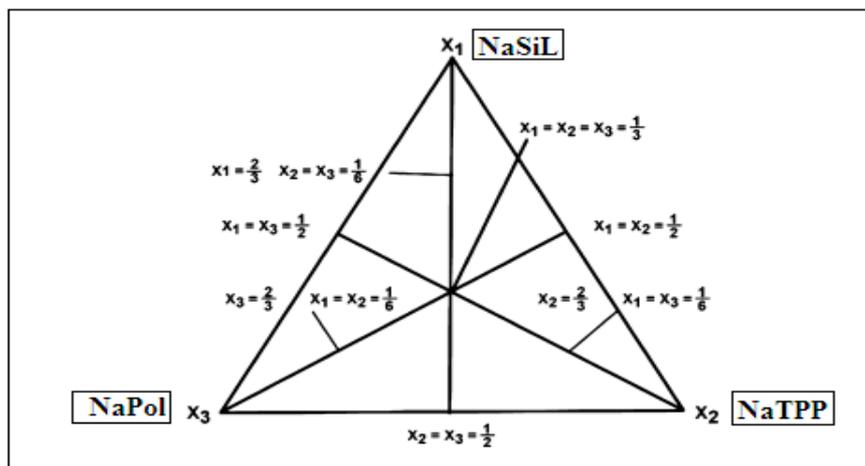


Figure III.6 La conception de mélange utilisée.

Ils ont observé que le métasilicate de sodium est moins efficace entre les trois substances chimiques et le tripolyphosphate de sodium NaTPP montre la meilleure efficacité et la Napol est très proche de NaTPP.

Fernanda Andreol et al. (2004) ont préparé des barbotines à base d'argile de type kaolinite dans une solution de l'hexamétaphosphate de sodium (NaHMP) à des concentrations différentes, ont été conservé à température constante pendant 4h

Ils ont trouvé que :

- l'hexamétaphosphate de sodium (NaHMP) exerce un effet direct et important sur la dissolution de kaolin.
- Les minéraux constituant de l'argile sont participé directement sur le procédé de dissolution.

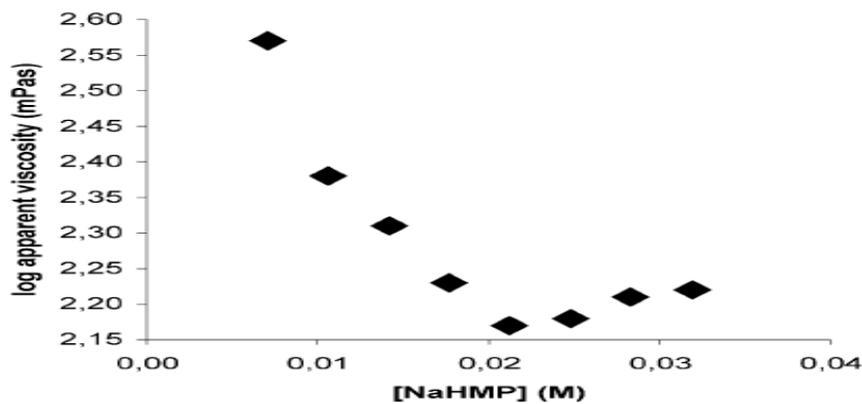


Figure III.7 La viscosité apparente en fonction de l'ajout du NaHMP (Fernanda Andreol et al. (2004)).

En général et à des faibles cisaillements et salinités, et quel que soit la quantité ou le type de la macromolécule anionique adsorbée, la contrainte seuil disparaît ou diminue fortement lorsque quelques macromolécules sont adsorbées sur les bords [Feret (1992)]. Pour cet auteur, les chaînes adsorbées perturbent la formation d'une structure de l'argile en château de carte, les suspensions présentant dans ce cas un comportement simple en écoulement.

La défloculation se fait, d'une part, par l'adsorption des cations Na^+ , issus de l'hydrolyse du défloculant (tripolyphosphate de sodium 'TppNa' ou métasilicate de sodium 'MSi'), dans la double couche électrochimique et d'autre part, par la complexation des cations flocculants (Ca^{2+} , Mg^{2+} ,...). Pour l'argile, la défloculation est essentiellement influencée par l'adsorption des anions phosphates ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ et PO_3^-) ou silicates (SiO_3^{2-}), sur les sites chargés positivement, ce qui a pour effet une inversion du signe de ces charges. Cette inversion a un effet bénéfique sur la défloculation, la rhéologie des mélanges devient dépendante de la couche adsorbée, notamment de son épaisseur et du type de défloculant employé. [Ali A., (2002)].

FERET(1992) dans son travail de thèse a étudié l'effet de l'ajout CMC – montmorillonite, Ce type d'additif a un rôle de dispersant des particules d'argile a montré que pour des faibles concentrations en CMC (106 g/mol), la contrainte seuil devient négligeable et la structure de l'argile au repos est détruite. Lorsque la quantité de polymère adsorbé augmente, un seuil de contrainte réapparaît et augmente rapidement. Un résultat similaire est présenté par M'bodj et al. (2004) sur les mélanges bentonite–xanthane–NaCl. On remarque sur la figure III.9.a que les plus faibles contraintes seuil correspondent au mélange de la plus faible salinité (NaCl=0%), à des fortes concentrations de sel, M'bodj et al. (2004) ont montré que l'adsorption du xanthane augmente avec la concentration de polymère, ce qui diminue sa tendance à se disperser (fig.III.9). Dans ce cas, à forte force ionique, l'effet écran des charges rend la configuration du polyélectrolyte plus compacte autour des particules de bentonite. Ce qui isole davantage les agrégats solides en diminuant les contacts entre eux. Cela favorise la facilité de cisaillement et par conséquent la diminution de la contrainte seuil

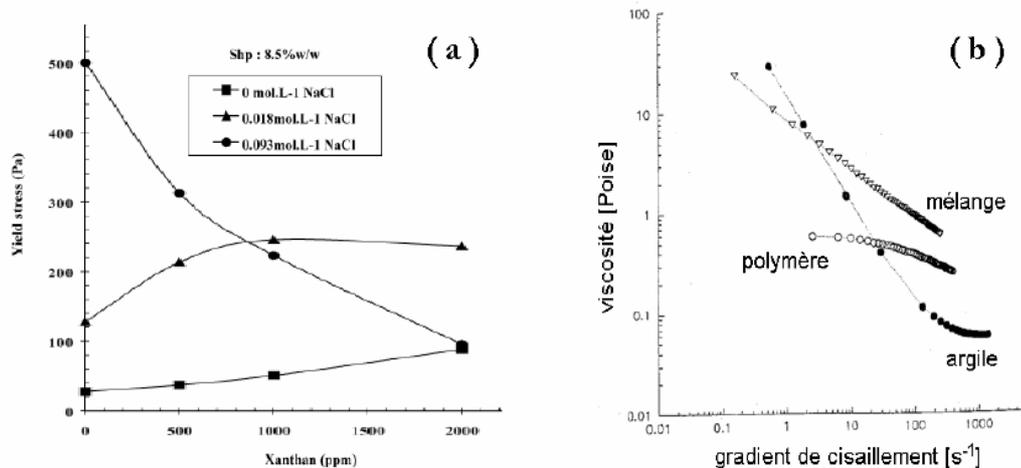


Figure III.8: a) La contrainte seuil du mélange bentonite – xanthane – NaCl en fonction de la concentration du polymère et de l'électrolyte [M'bodj et al. (2004)]. b) Rhéogrammes d'un mélange CMC – montmorillonite et de ses constituants en solution aqueuse [Feret (1992)].

Du point de vue viscosité, la présence de defloculant anionique ou organique entraîne généralement une diminution remarquable de la viscosité des suspensions de barbotine à base d'argile.

Par ailleurs, nous avons reproduit, sur la Figure III.8, la variation de la viscosité d'une suspension de montmorillonite en fonction de la concentration de deux defloculant la viscosité apparente a tendance à diminuer. Nous pouvons donc supposer que le groupement silicique est à l'origine de cette tendance l'adsorption des ions SiO_3^{2-}

sur les surfaces latérales de l'argile serait plus prononcée. Nous pouvons en déduire que, la défloculation de cette argile se fait d'une part par l'adsorption de Na^+ et par l'inversion des charges de bords d'autre part. L'inversion de ces charges se fait par augmentation du pH et par adsorption des ions siliciques.

La présence de quantité plus élevée de silice dans cette barbotine, ne favorise pas la défloculation. Celle-ci sera le résultat de l'adsorption des ions Na^+ dans la DCE et surtout à l'inversion de la charge positive développée sur les surfaces latérales des particules argileuses. Cette inversion est due à l'élévation du pH par l'ajout du MSi selon la réaction.

La variation de la viscosité d'une suspension de montmorillonite purifiée en fonction de la concentration de SDS et SDBS [Alemdar et al. (2003)]. Les auteurs rapportent que contrairement au tensioactif cationique, le tensioactif anionique est faiblement adsorbé par la surface d'argile. Il se comporte, généralement, comme un sel en diminuant l'épaisseur de la double couche électronique autour des particules. Ce qui cause la diminution de la viscosité plastique des dispersions pour une concentration inférieure à 2.103 mol/l (Figure III.9).

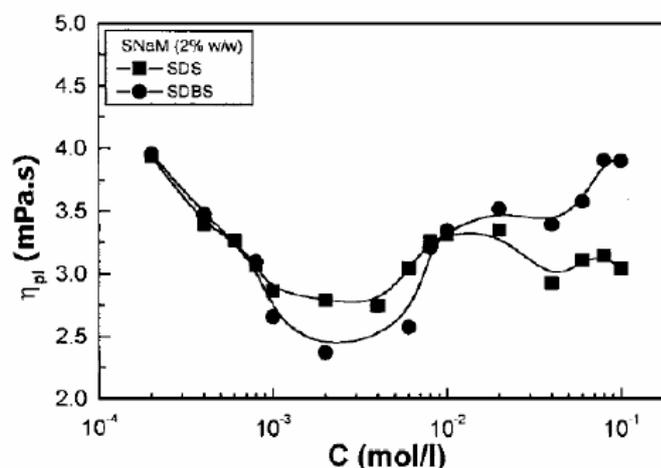


Figure III. 9: Viscosité plastique de suspension de montmorillonite purifiée en fonction de la concentration de SDS et SDBS [Alemdar et al. (2003)].

Conclusion

Dans le présent chapitre, nous commençons par introduire les principaux types de défloculants utilisés dans la préparation des barbotines céramiques. Nous exposons par la suite les paramètres influençant la stabilité des mixtures argiles –additifs, en mettant l’accent sur la caractérisation rhéométrique et colloïdale des systèmes eau - argile- additif à travers la littérature, notamment, les publications les plus récentes.

References bibliographiques

A. BONAMARTINI; J. Am. Ceram. Soc. 77, N° 2, pp. 509-513, (1994)

Abend, S. and G. Lagaly, "Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions" Appl. Clay Sci.16, 201-227 (2000).

Alemdar, A., N. Güngör and F. B. Erim, "Effect of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate on the flow behavior of purified bentonite dispersion" Journal of Materials Science Letters 22, 89-90 (2003).

BAUDET G., Ind. Céram., N°753, pp. 627-723, (1981)

Bekkour, K., M. Leyama, A. Benchabane and O. Scrivener, "Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study" J. Rheol. 49, 1329-1345 (2005).

Benchabane, A. and K. Bekkour, "Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions" Rheol. Acta 45, 425-434 (2006).

Benna, M., N. Kbir-Ariguib, A. Magnin and F. Bergaya, "Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions" J. Colloid Interface Sci. 218, 442-455 (1999).

Besq, A., C. Malfoy, A. Pantet, P. Monnet, and D. Righi, "Physicochemical characterization and flow properties of some bentonite muds," Appl. Clay Sci. 23 (2003).

Brandenburg, U. and G. Lagaly, "Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions" Appl. Clay Sci. 3, 263-279 (1988).

Callaghan, I. C. and R. H. Ottewill, "Interparticle forces in montmorillonite gels" Faraday Discussions of the Chemical Society 57, 110 -118 (1974).

Chang, S. H., R. K. Gupta and M. E. Ryan, "Effect of the adsorption of polyvinyl alcohol on the rheology and stability of clay suspensions" J. Rheol. 36, 273-287 (1992).

CORRADI A. B., MANFREDINI T., PELLACANI G. C., ROSSI P. P., J. Am. Ceram. Soc. 77, N° 2 pp. 509-513 (1994).

Darley, H. C. H. and G. R. Gray, "Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids" 5th edn., Gulf Publ. Co., TX, USA, 643pp (1988).

Derjaguin, B. V. and L. Landau, "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes" *Acta Physico-chemical (URSS)* 14, 633–662 (1941).

Durán, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions" *J. Colloid Interface Sci.* 229, 107-117 (2000).

F.ANDREOLA; *Am. Ceram. Soc. Bull.* pp. 68-71, Dec. (1998)

FAISON J., HABER R.A., *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12, N° 1-2 pp. 106-115 (1991)

Feret,B., "Interactions dans les systèmes montmorillonite/Carboxyméthylcellulose : application aux fluides de forage," Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (1992).

Fernanda Andreolaa, Elena Castellinib,* , Tiziano Manfredinia, Marcello Romagnolia "The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin" *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2113–2124

FRIPIAT J. J., CHAUSSIDON J., AZELLI, *Chimie physique des phénomènes de surface*, Masson & Cie (1971).

Güven, N. and R. M. Pollastro. Clay-water interface and its rheological implications, vol. 4. CMS Workshop Lectures. The Clay Minerals Society. Boulder, Colorado, USA 1992.

Heinz, A., R. Hermanns Stengele and M. Plötze. Rheological properties of bentonite suspensions modified with polymers. *Annual transactions of the Nordic rheology society* 2004, p. 221-226.

HOGG R., *Am. Ceram. Soc.* 21, *Ceramic Powders Science*, (1987)

Isci, S., E. Günister, Ö. I. Ece and N. Güngör, "The modification of rheologic properties of clays with PVA effect" *Mater. Lett.* 58, 1975-1978 (2004).

Khandal, R. K. and T. F. Tadros, "Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions" *J. Colloid Interf. Sci.* 125, 122-128 (1988).

KOHUT W., *Ceram. Bull.* 71, N° 6, pp. 943-946, (1992).

Le Pluart, L., "Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux," Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).

LEWIS J. A., J. Am. Ceram. Soc. 83, N°10 pp. 2341-59 (2000)

Leyama, M., "Etude de l'écoulement des suspensions de bentonite," Thèse de doctorat de l'ULP (2001).

Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92 (1999).

M. Romagnoli et F. Andreola "Mixture of deflocculants: A systematic approach" Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1871–1874

M'bodj, O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan" J. Colloid Interface Sci. 273, 675-684 (2004).

PHELPS G. W., Ceramic Monographs – Handbook of Ceramics (1982)

Ramos-Tejada, M. M., F. J. Arroyo, R. Perea and J. D. G. Durán, "Scaling behavior of the rheological properties of montmorillonite suspensions: Correlation between interparticle interaction and degree of flocculation" J. Colloid Interface Sci. 235, 251-259 (2001).

Tombácz, E. and M. Szekeres, "Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes" Appl. Clay Sci. 27, 75-94 (2004).

Van Olphen, H., "Internal mutual flocculation in clay suspension" J. Colloid Interf. Sci. 19, 313-322 (1964).

Verwey, E. J. W. and J. T. G. Overbeek. Theory of the stability of lyophobic colloids. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands 1948.

WORRALL W. E., Clays and ceramic raw materials, Elsevier Applied Pub (1986)

Chapitre IV

***Caractérisations physiques, géotechniques et chimiques
de la barbotine à base d'argile***

INTRODUCTION

Dans le but de valoriser et évaluer les matières premières utilisées dans la fabrication des carreaux céramique. Des caractérisations physiques, géotechniques et chimiques des argiles locales de différents gisements de la zone ouest de l'Algérie, wilaya de Tlemcen ont été étudiés.

IV.1 Propriétés physique

IV.1.1 Analyse granulométrique des échantillons étudiés (NF P94-056,057)

A/ Echantillon A1

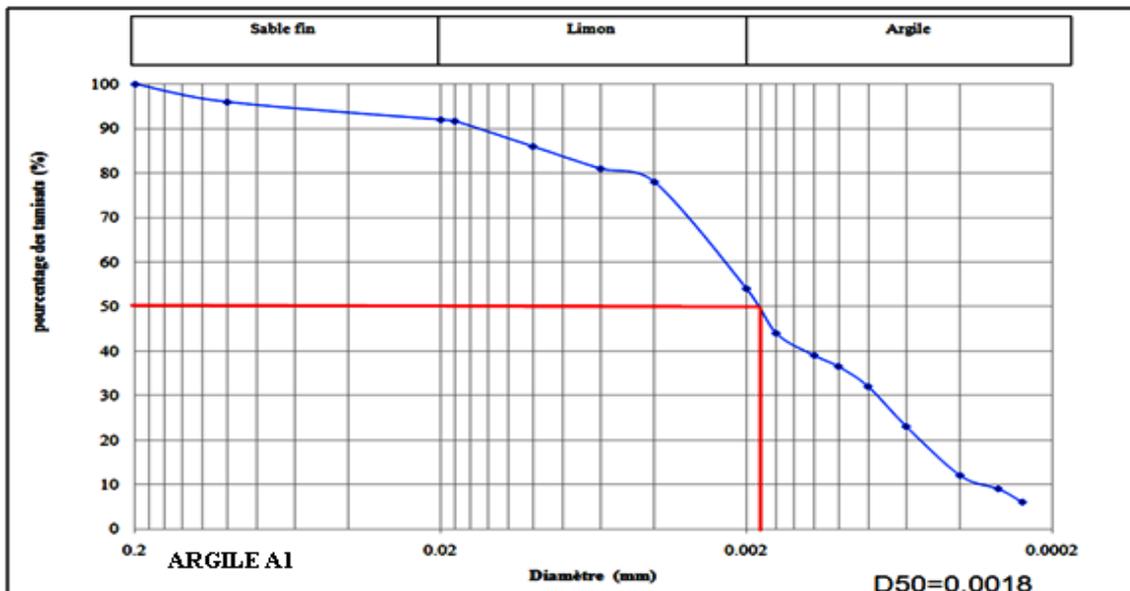


Figure IV.1 : courbe granulométrique de l'argile A1

La distribution de pourcentage des particules constituant l'argile A1 est :

- Argile : 50%
- Limon : 42%
- Sable : 8%
- Le d_{50} est de l'ordre de $0,18 \mu$.
- La fraction d'argile est de 40% et la fraction de limon est 46%.
- L'échantillon est une argile limoneuse.

B/ Echantillon A2

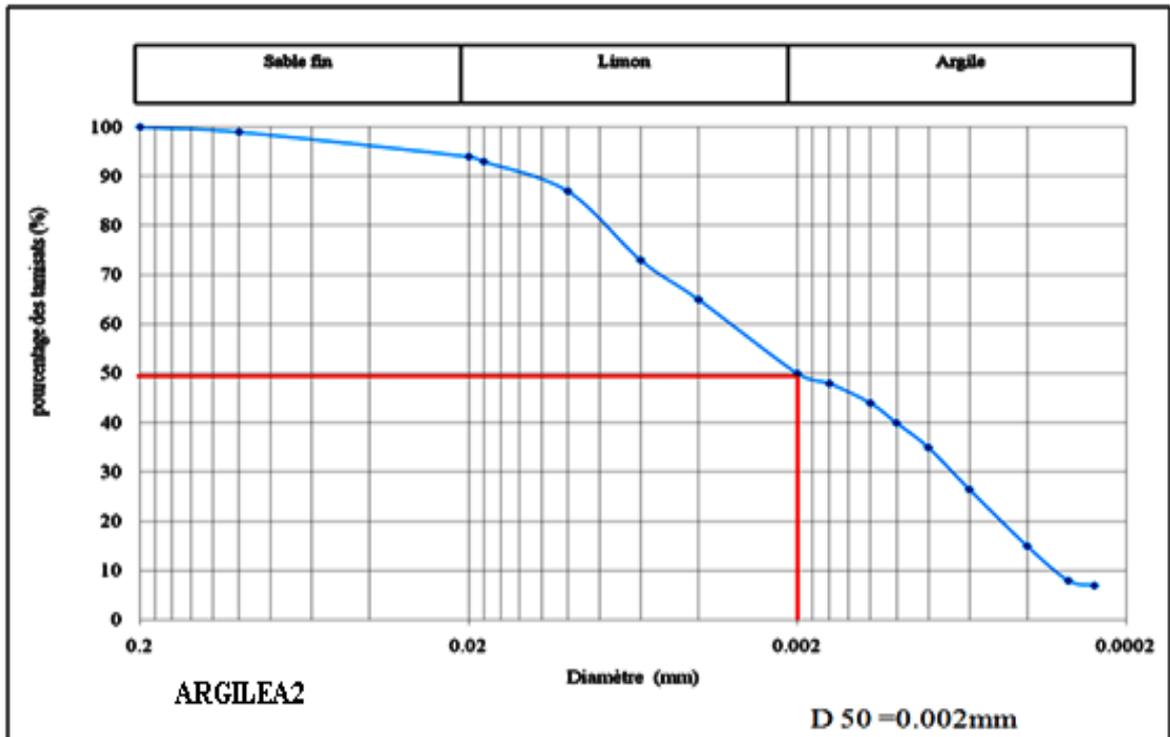


Figure IV.2 : courbe granulométrique de l'argile A2

La distribution de pourcentage des particules constituant l'argile A2 est :

- Argile : 50%
- Limon : 45%
- Sable : 5%
- Le d_{50} est de l'ordre de 0.2μ .
- La fraction d'argile est de 44% et la fraction de limon est 42%.
- L'échantillon est L'échantillon est une argile limoneuse.

Chapitre IV : Caractérisations physiques, géotechniques et chimiques de la barbotine à base d'argile

C/ Echantillon A3

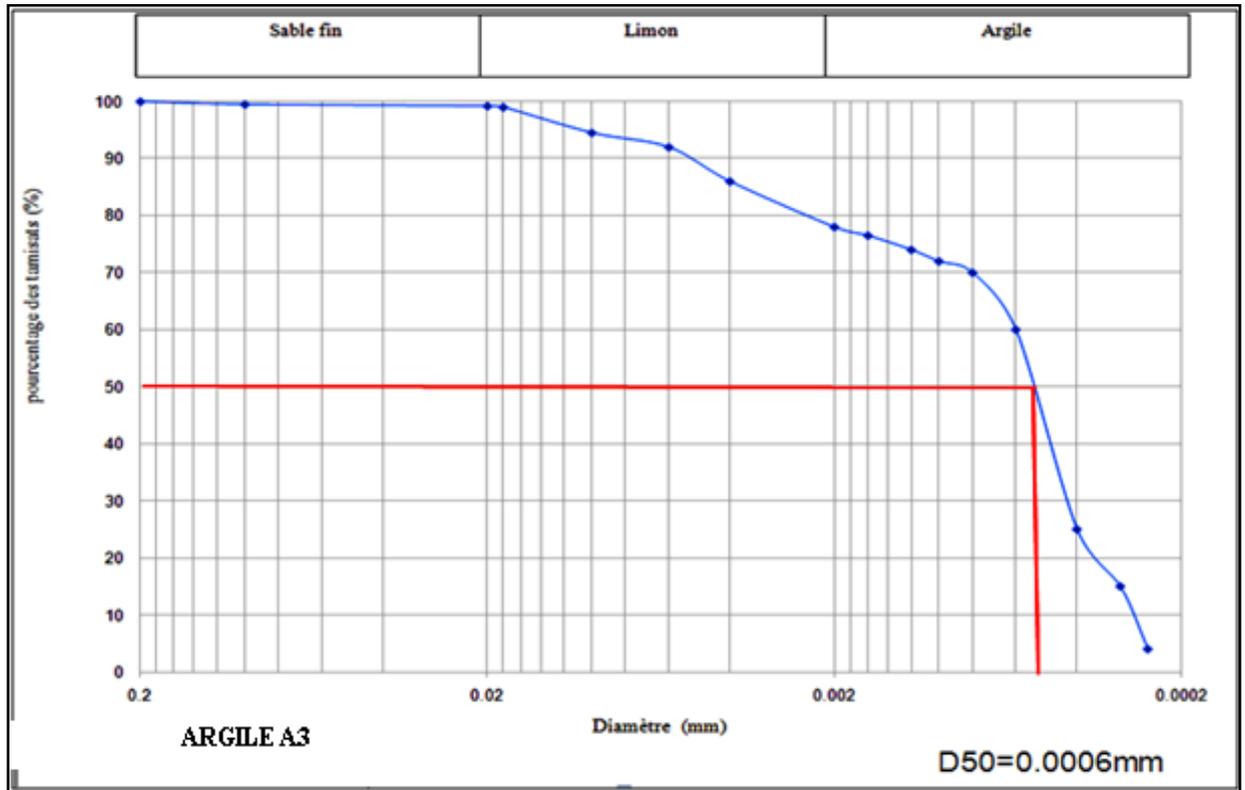


Figure IV.3 : courbe granulométrique de l'argile A3

La distribution de pourcentage des particules constituant l'argile A3 est :

- Argile : 50%
- Limon : 49%
- Sable : 1%
- Le d_{50} est de l'ordre de $0,06 \mu$.
- La fraction d'argile est de 55% et la fraction de limon est 39%.
- L'échantillon est une argile limoneuse

Chapitre IV : Caractérisations physiques, géotechniques et chimiques de la barbotine à base d'argile

IV.1.2 Poids spécifique des grains solides [C. Albert, (1966) ; J. Verdeyen, (1968)]

Les échantillons étudiés par l'auteur ont respectivement les valeurs suivants :

$\rho_s = 2550 \text{ kg / m}^3$ (échantillon A1), $\rho_s = 2560 \text{ kg / m}^3$ (échantillon A2) et $\rho_s = 2680 \text{ kg / m}^3$ (échantillon A3).

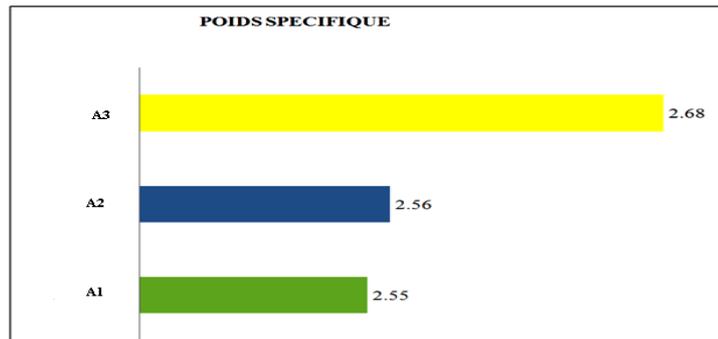


Figure IV.4: Poids spécifiques de trois échantillons.

IV.2 Propriétés géotechniques

IV.2.1 Les limites D'Atterbeg (NF P94-051 ; (C. Albert, 1966 ; J. Verdeyen, 1968 ; F. Sclosser, 2003, Terzaghi et al.1961)

A/Argile A1

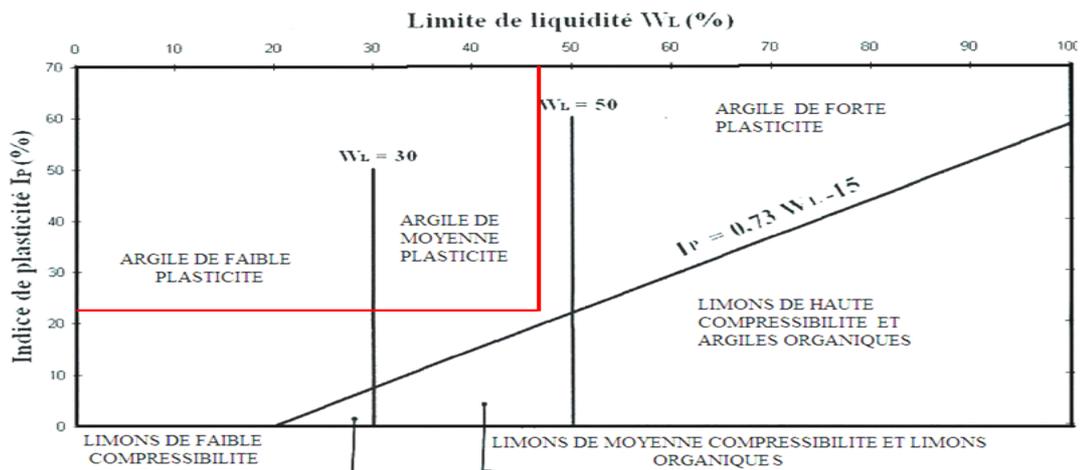


Figure IV.5 : Diagramme de plasticité de Casagrande de l'argile A1.

- $WL \text{ moy} = 47.2$, $WP \text{ moy} = 21.5$, $IP = 21.5$,
- D'après le diagramme de Casagrande, cet échantillon est représenté une argile de moyenne plasticité

Chapitre IV : Caractérisations physiques, géotechniques et chimiques de la barbotine à base d'argile

B/Argile A3:

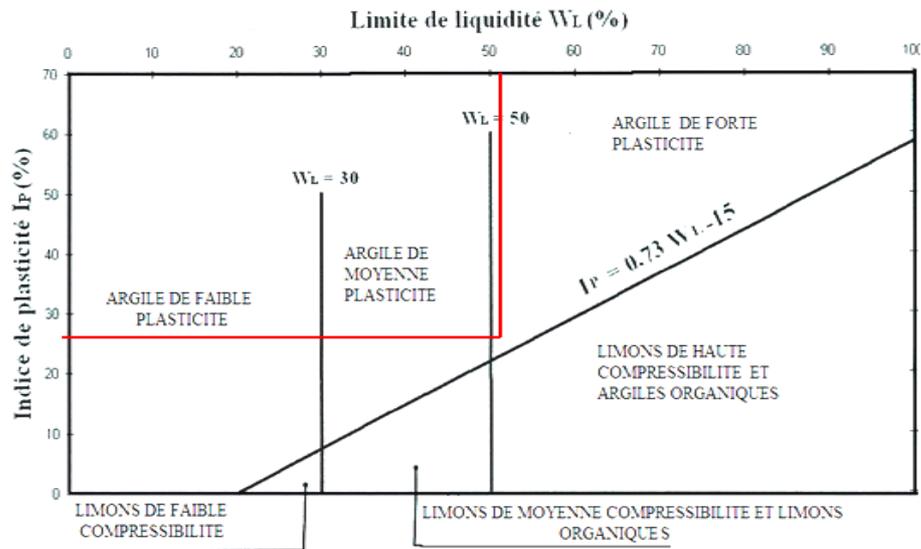


Figure IV.6: Diagramme de plasticité de Casagrande de l'argile A3.

- $W_{L\text{ moy}} = 51$, $W_{P\text{ moy}} = 24.1$, $I_P = 25.15$,
- D'après le diagramme de casagrande, cet échantillon représente une argile de forte plasticité

C/Argile A2 :

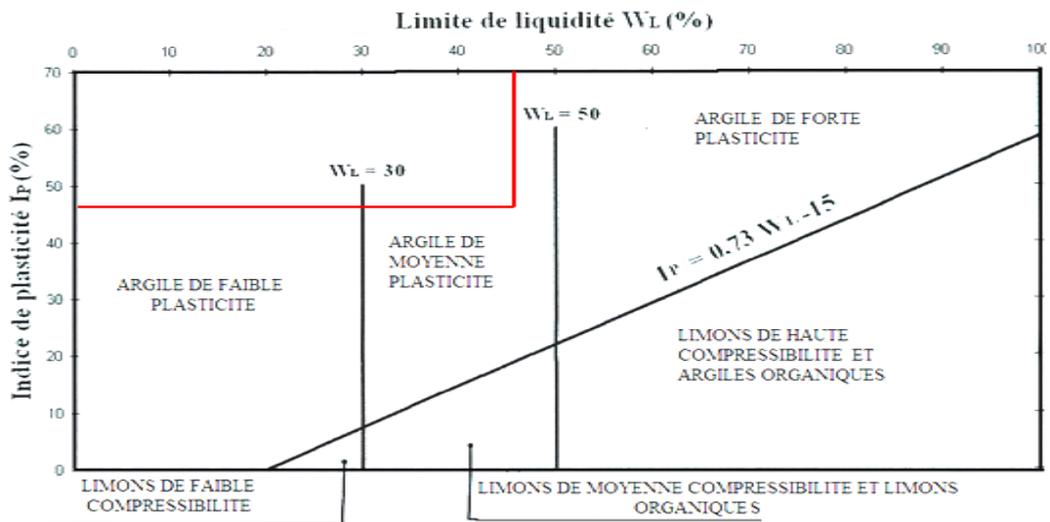


Figure IV.7: Diagramme de plasticité de Casagrande de l'argile A2.

- $W_{L\text{ moy}} = 46.4$, $W_{P\text{ moy}} = 21.5$, $I_P = 25.38$
- D'après le diagramme de casagrande, cet échantillon est une argile de moyenne plasticité

Chapitre IV : Caractérisations physiques, géotechniques et chimiques de la barbotine à base d'argile

IV.3 Propriétés physiques et géotechniques des échantillons étudiés

Nous avons rassemblé dans *le tableau IV.1* les résultats d'essais concernant les propriétés physiques et géotechniques des argiles étudiées.

Tableau IV.1: Analyses physiques et géotechniques des argiles A1, A2, A3

Echantillon	ρ_s (kg / m^3)	W_L (%)	W_P (%)	I_P (%)	d_{50} (μm)
A1	2550	47.2	21.50	21.65	0.18
A2	2560	46.4	21.5	25.38	0.2
A3	2680	51	24.1	25.15	0.06

IV.4 Caractérisation chimique

IV.4.1 Analyse chimique quantitative

La caractérisation chimique a été réalisée au niveau de laboratoire de la cimenterie de ZAHANA. Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

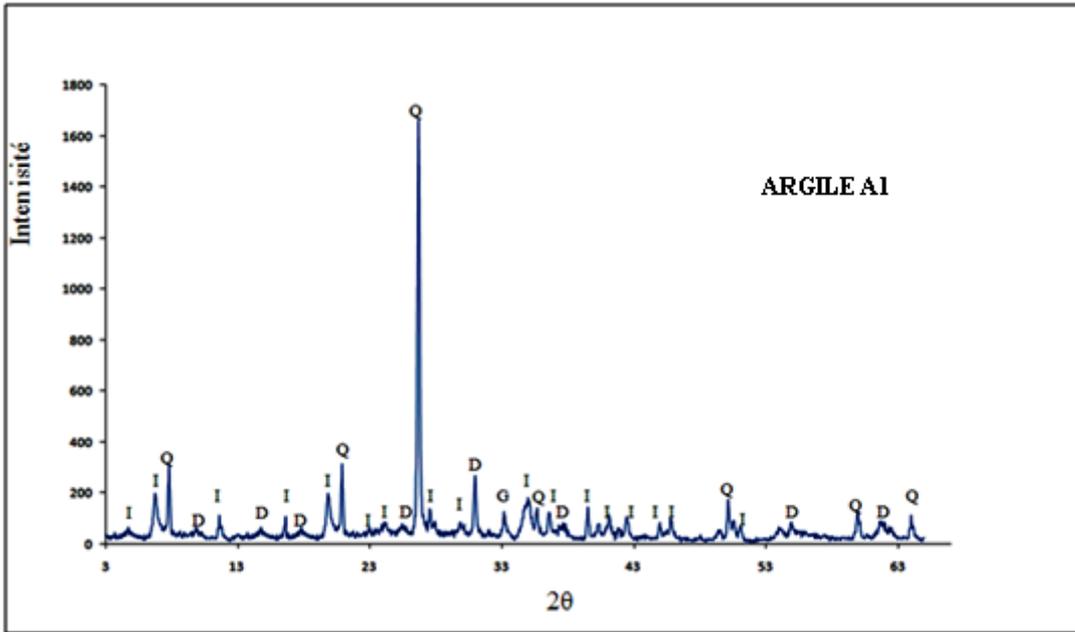
Tableau IV.2: Analyses chimiques des argiles A1, A2, A3 (CIMENTERIE DE ZAHANA)

OXYDES EN %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂
A1	49.80	14.91	1.2	2.09	7.26	2.67	7.47	0.30	0.13	0.97
A2	47.45	13.67	1.5	2.21	10.14	3.31	6.61	0.38	0.15	0.83
A3	49.92	15.10	1.22	2.27	6.96	2.64	7.62	0.26	0.13	0.98

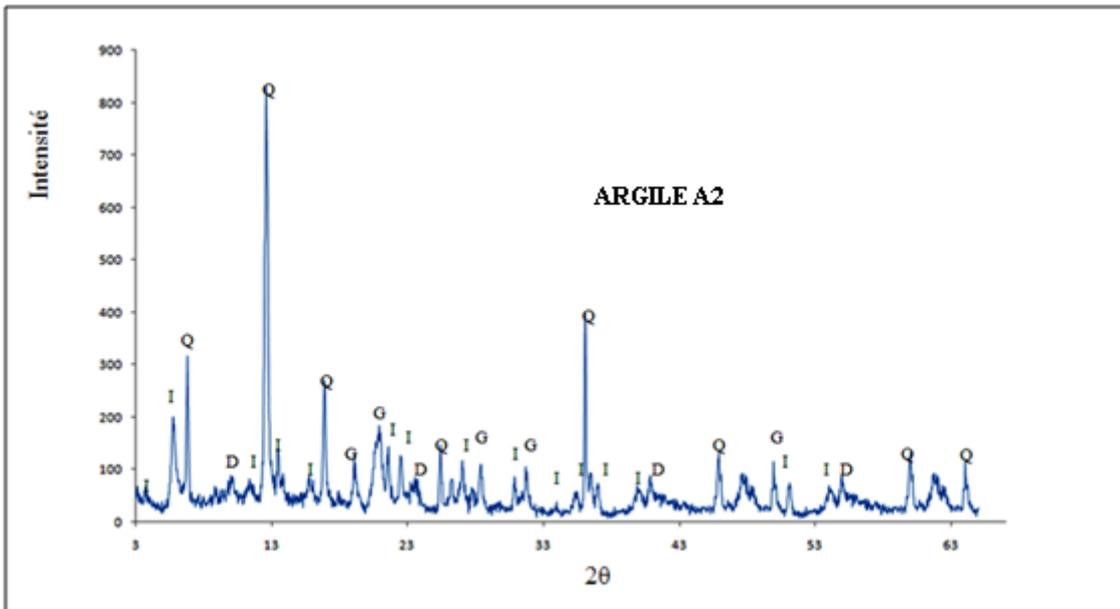
On remarque que les trois argiles présentent un taux élevé en silice SiO₂, le taux de SiO₂ est respectivement de l'ordre de 49.80, 47.45, 49.92 pour les trois argiles A1, A2 et A3. Elles présentent aussi en fondants alcalins, précisément en K₂O, le taux est de l'ordre de 2.09, 2.21, 2.27 pour les trois argiles A1, A2 et A3.

IV.4.2 Analyse minéralogique par DRX

Les figures VI.16, VI.17 et VI.18 représentent respectivement les diffractogrammes des argiles (A1, A2, A3)



*Figure VI.8 : Spectre DRX de l'argile de A1
(I : illite, Q : quartz, D : dolomite)*



*Figure VI.9 : Spectre DRX de l'argile de l'argile A2
(I : illite, Q : quartz, G : goethite, D : dolomite)*

Chapitre IV : Caractérisations physiques, géotechniques et chimiques de la barbotine à base d'argile

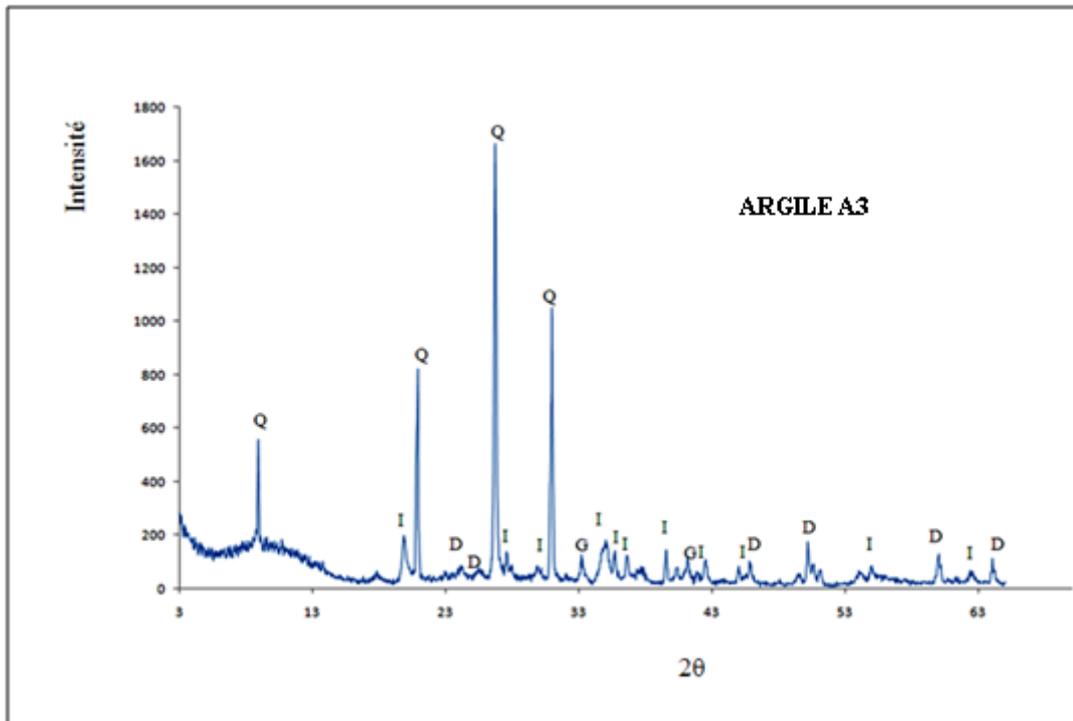


Figure VI.10 : Spectre DRX de l'argile de l'argile A3
(I : illite, Q : quartz, G : goéthite, D : dolomite)

- Une prédominance du quartz (SiO_2) est observée pour les trois argiles. En effet, la raie caractéristique du quartz ($3,34 \text{ \AA}$) est la plus intense dans les diffractogrammes de trois argiles.
- la présence des raies de la dolomite de formule $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ($2,88 \text{ \AA}$) et de la goéthite de formule $\text{FeO}(\text{OH})$ ($2,58 \text{ \AA}$) ont été également observées pour les trois argiles,
- on peut conclure que les trois argiles sont probablement illitiques.

Conclusion

Une caractérisation physique, géotechnique et chimique a été effectuée pour identifier la matière première utilisée dans la composition de la fabrication des carreaux céramiques.

Les poids spécifiques des trois argiles utilisées sont respectivement de l'ordre de 2.55, 2.56 et de 2.68 g/cm³. Les diamètres d₅₀ des particules sont de l'ordre de 0.10, 0.18 et 0.20 µm. Ces résultats montrent que les échantillons étudiés sont des argiles limoneuses.

Les limites de liquidité, limites de plasticité et l'indice de plasticité montrent que les échantillons A1 et A2 sont des argiles de moyenne plasticité, en revanche l'échantillon A3 est une argile de forte plasticité.

L'analyse chimique montre que ces échantillons étudiés sont probablement illitique, elles sont riches en illite et en quartz en vue du taux élevé de K₂O et (SiO₂). La présence des raies de la dolomite et de la goéthite ont été également observées pour les trois argiles.

Chapitre IV : Caractérisations physiques, géotechniques et chimiques de la barbotine à base d'argile

Références bibliographiques

A.Caquot, J. Kérisel, «Traité de mécanique des sols». Gauthier-Villars éditeur, Paris, (1966).

F. Sclosser, « Éléments de mécanique des sols, Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, ». Paris, (2003)

J. Verdeyen, V. Roisin, J. Nuyens, «La Mécanique des sols». P. 31, Presses universitaires de Bruxelles, Dunod, (1968)

Normes AFNOR «Reconnaissance et essais géotechniques», Mars 1993 :

- **NF P94-051** : Détermination des limites d'Atterberg.
- **NF P94-056** : reconnaissance et essais - Analyse granulométrique - Méthode par tamisage à sec après lavage.
- **NF P94-057** : reconnaissance et essais - Analyse granulométrique des sols - Méthode par sédimentation.

Terzaghi et Peck, «Mécanique des sols appliquée aux travaux publics et aux bâtiments, ». Dunod, Paris, (1961).

Chapitre V

Etude de la stabilité des barbotines constituées d'argiles seules

INTRODUCTIONS

Dans cette partie, l'étude de la stabilité des barbotines céramiques à base d'argiles seules a été effectuée par des mesures rhéométriques. Ces mesures permettent d'évaluer le degré de défloculation de la barbotine. Ce dernier est influencé par plusieurs paramètres tels que la teneur en matières sèches, la nature et le taux de défloculant, la température, le pH, etc. [Ali, A., (2002) ; Kaci, A., et al. (2011) ; Gridi-Bennadj, F., et al. (2011)].

Nous nous sommes essentiellement intéressés à l'étude du comportement rhéométrique des trois argiles A1, A2 et A3 utilisées dans la fabrication des carreaux céramiques. L'effet de la concentration massique en matières sèches et l'effet de l'ajout de défloculants (tripolyphosphate de sodium 'STPP', métasilicate de sodium 'MSi') ont été aussi étudiés. Nous avons tenu en compte des mesures du pH, afin de comprendre l'action de ces défloculants sur les trois argiles étudiées.

V. Méthodes et matériels utilisés

V.1 Préparation des échantillons

Les argiles étudiées A1, A2 et A3 ont été mis dans l'étuve pendant 24 heures à 105°C pour les déshydrater, puis broyés à l'aide d'un broyeur, en suite, elles sont tamisées à l'aide du tamis de diamètres de 80µm. Enfin on mélange la poudre d'argile à la concentration massique voulue (30% à 50%), dans l'eau distillée. Les suspensions argileuses sont agitées à l'aide d'un agitateur magnétique pendant un temps minimal de 1 heures à fin d'avoir une meilleur homogénéisation des mélanges.

V.2 Moyens expérimentaux

Les caractérisations rhéométriques des suspensions des argiles ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte de cisaillement imposées RS 600 en géométrie Cône- Plan (C60/T2° 60 mm de diamètre, 2 degrés d'angle, entrefer 0,105mm), il dispose d'un système Peltier de contrôle de température qui permet d'avoir une réponse très rapide à tout changement de température.



Figure. V.1: Rhéomètre RS 600 (HAAKE).

V.3 Procédures expérimentales

Pour les trois argiles une rampe de vitesse de 0,05 à 1000 s⁻¹ a été appliquée aux l'échantillon pendant 600s. Afin d'assurer la reproductibilité des résultats, plusieurs essais ont été réalisés pour chaque concentration.

V.4 Effet de la concentration massique

Pour les barbotines à différentes concentrations massiques comprises entre 30 et 50%, cf. (figures V.2, V.3, V.4). On remarque l'augmentation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des trois argiles étudiées. Le modèle de Bingham est le plus représentatif des courbes d'écoulement.

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} \quad \text{V.1}$$

Avec : τ_0 le contrainte seuil en (Pa), η_p : La viscosité plastique en (Pa.s) et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement en (s⁻¹).

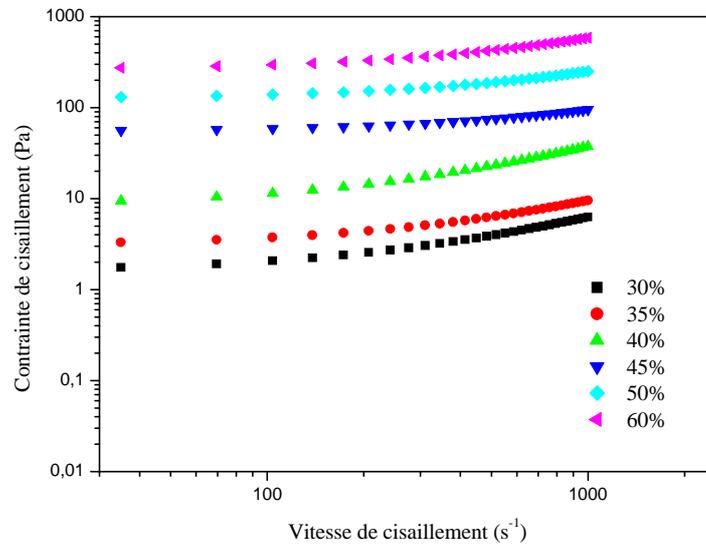


Figure. V.2: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de l'argile A3 pour différentes concentrations massiques.

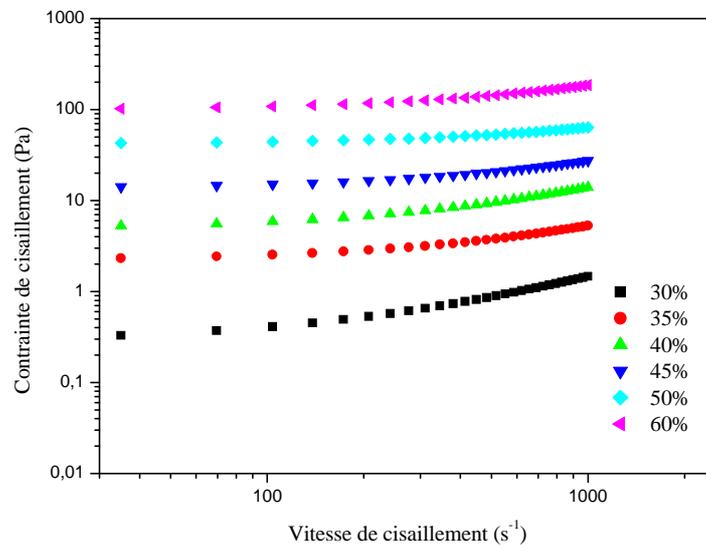


Figure. V.3: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de l'argile A2 pour différentes concentrations massiques.

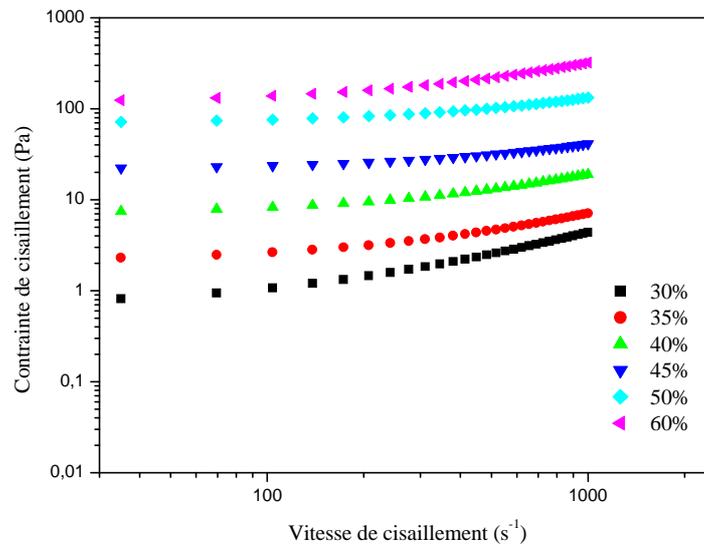


Figure. V.4 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de l'argile A1 pour différentes concentrations massiques.

V.5 Effet du seuil d'écoulement

La figure V.5 montre une augmentation du seuil d'écoulement en fonction des concentrations massiques comprises entre 30 et 50%. Cette augmentation est lente de 30% jusqu'à 40%, au de la de 40%, l'augmentation est accentuée.

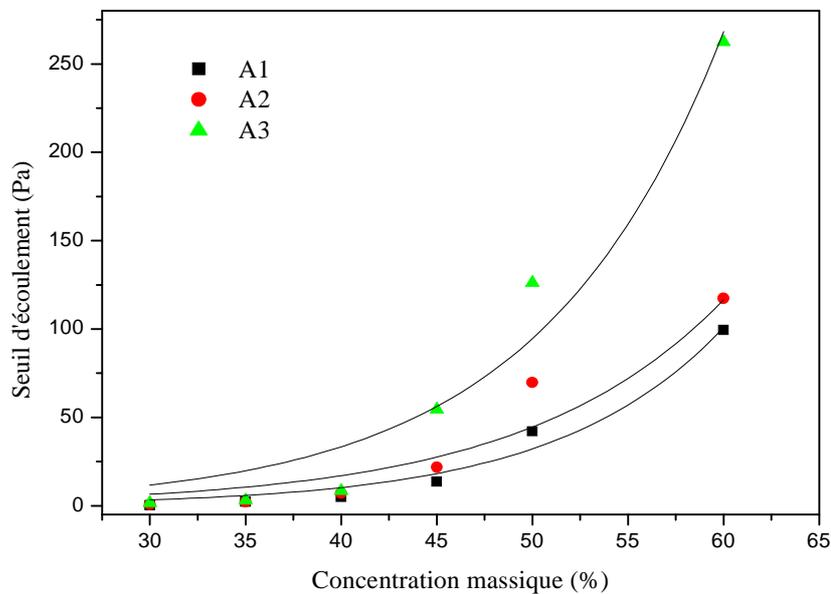


Figure. V.5 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la concentration massique des trois argiles A1, A2, et A3.

V.6 Effet de la viscosité plastique

La figure V.6 montre l'évolution de la viscosité plastique en fonction de la concentration massique des argiles. On observe sur la figure une augmentation de la viscosité plastique en fonction de la concentration massique.

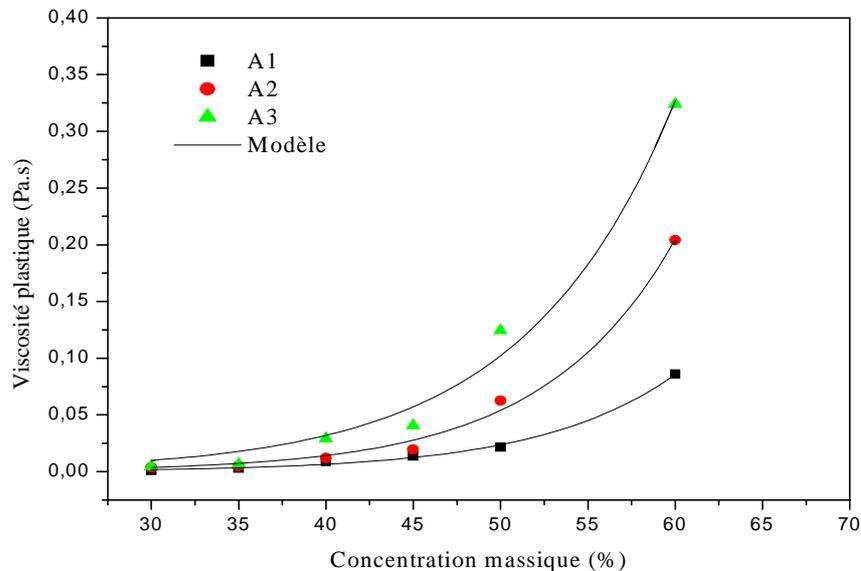


Figure. V.6 : Evolution de la viscosité plastique en fonction de la concentration massique des trois argiles (A1, A2, et A3).

V.7 Effet de type et du taux des defloculants

Deux types de défloculants ont été étudiés, il s'agit du tripolyphosphate de sodium (STPP) et du métasilicate de sodium(MSi).

V.7.1 Effet du Tripolyphosphate de sodium (STPP)

V.7.1.1 Effet du STPP sur le comportement en écoulement

A fin de comprendre les mécanismes de la défloculation des argiles (A1, A2, A3) par l'ajout des différentes concentrations de Tripolyphosphate de sodium (STPP) variant de 0.2 à 1%, des barbotines d'argile ont été préparé. Les concentrations massiques en matières sèches des argiles étudiées ont été fixées pour 40% et 60%.

Chapitre V : Etude de la stabilité de barbotines constituées d'argiles seules

Les figures V.7, V.8, V.9, V.10, V.11, V.12 représentent l'évolution de la contrainte de cisaillement (τ) (Pa) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) (S^{-1}) à différentes concentrations du STPP pour les argiles A1, A2 et A3 respectivement. Ces résultats confirment que le comportement rhéométrique de ces trois argiles est ajusté par le modèle de Bingham.

Les résultats montrent également que le comportement rhéométrique de ces trois argiles est indépendant de l'état de défloculation. On peut en déduire que le comportement rhéométrique est une propriété intrinsèque d'une argile, qui dépend essentiellement de sa nature minéralogique. Toutefois, nous avons observé une variation des paramètres rhéométriques des barbotines (contrainte seuil, viscosité plastique) avec le taux du STPP.

Argile A1 (60% massique)

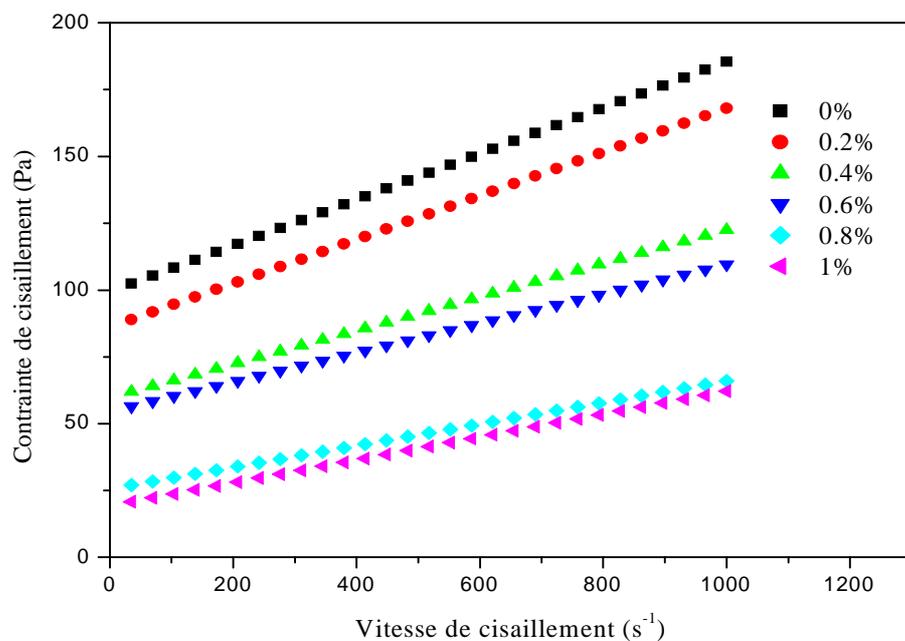


Figure V.7: Influence de l'ajout du STPP sur le comportement rhéométrique de l'argile A1 (60% massique).

Argile A1 (40% massique)

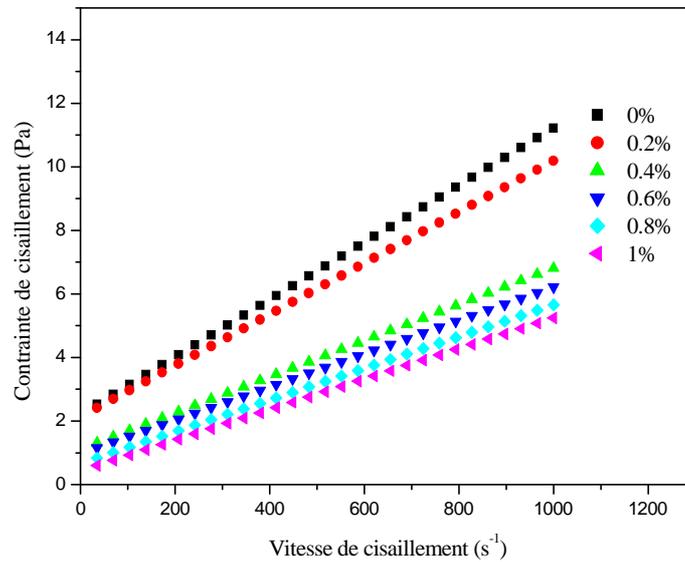


Figure V.8 : Influence de l'ajout du STPP sur le comportement rhéométrique de l'argile A1 (40% massique).

Argile A2 (60% massique)

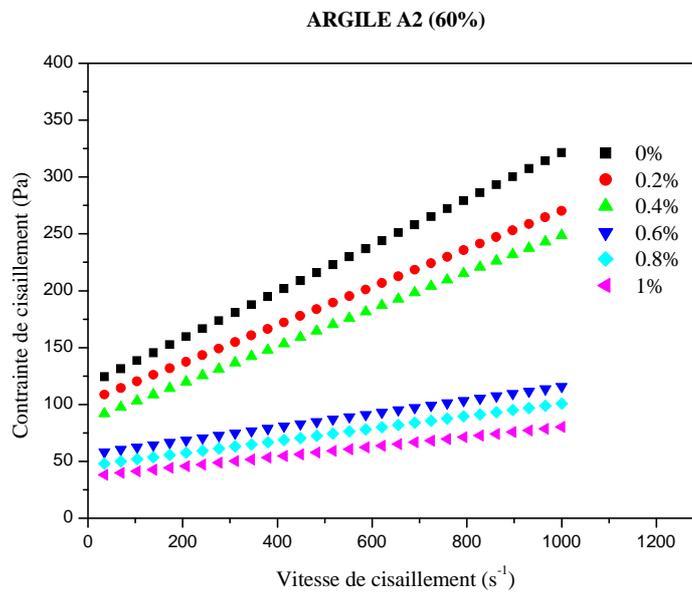


Figure V.9: Influence de l'ajout du STPP sur le comportement rhéométrique de l'argile A2 (60% massique).

Argile A2 (40% massique)

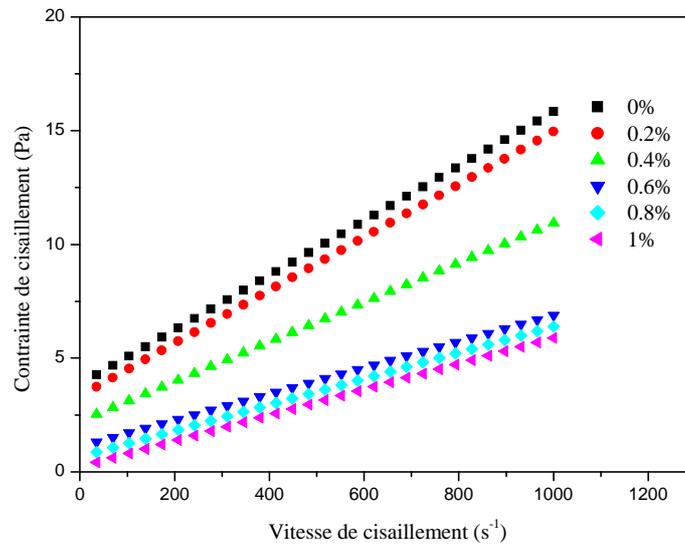


Figure V.10 : Influence de l'ajout du STPP sur le comportement rhéométrique de l'argile A2 (40% massique).

Argile A3 (60% massique)

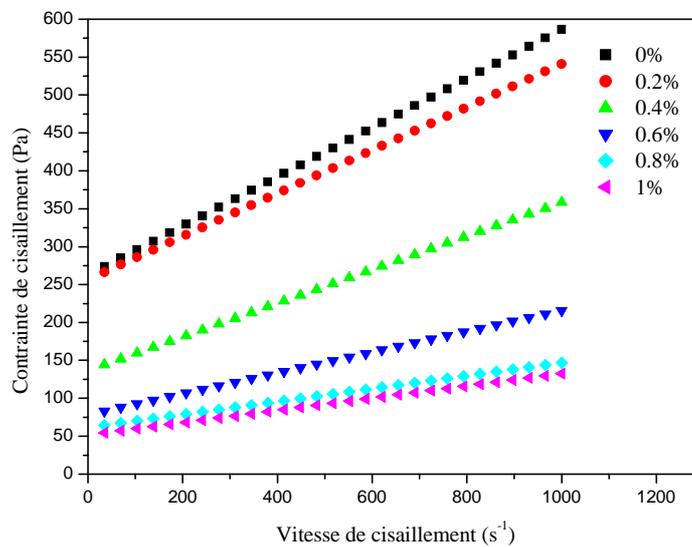


Figure V.11 : Influence de l'ajout du STPP sur le comportement rhéométrique de l'argile A3 (60% massique).

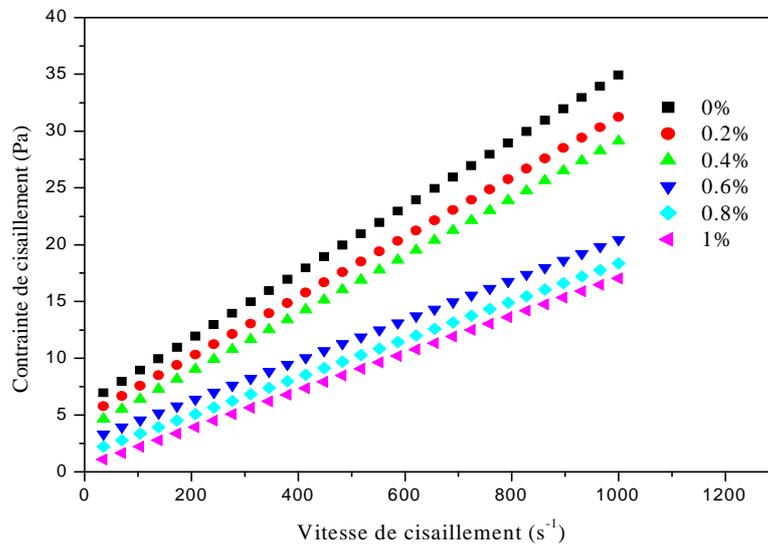
Argile A3 (40% massique)

Figure V.12. : Influence de l'ajout du STPP sur le comportement rhéométrique de l'argile A3 (40% massique).

V.7.1.2 Effet du Tripolyphosphate de sodium (STPP) sur le seuil d'écoulement

La Figure V.14 montre l'évolution de la contrainte seuil en fonction de l'ajout du STPP pour les deux concentrations fixes en argiles.

L'ajout du Tripolyphosphate de sodium (STPP) à différentes concentrations variant de 0.2 à 1% pour les barbotines A1, A2 et A3 de concentration massique de 40% et 60% montre une diminution de la contrainte seuil.

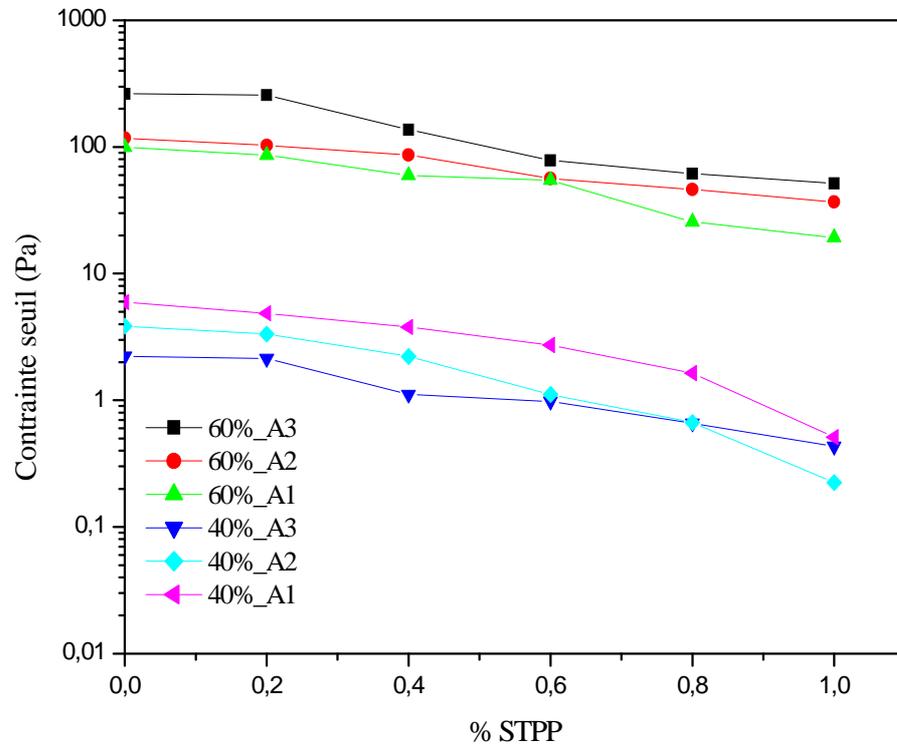


Figure V.13 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de l'ajout du STPP pour les trois argiles (A1, A2, A3).

V.7.1.3 Effet du Tripolyphosphate de sodium (STPP) sur la viscosité plastique

Nous avons tracé l'évolution de la viscosité plastique (*Figure V.13*) en fonction de l'ajout du STPP pour ces trois argiles.

L'ajout du Tripolyphosphate de sodium (STPP) à différentes concentrations (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1%) pour les barbotines A1, A2 et A3 de concentration massique de 40% et 60% montre une diminution de la viscosité plastique. On remarque au-delà de 0.6% du STPP, une stabilité de la viscosité.

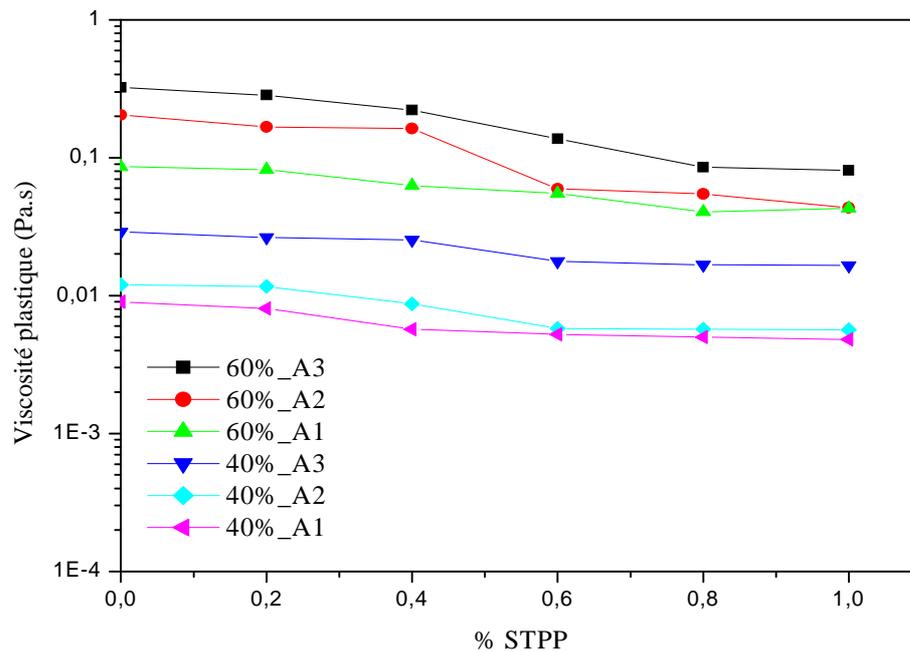


Figure V.14 : Evolution de la viscosité plastique en fonction de l'ajout du STPP pour les trois argiles (A1, A2, A3).

La diminution de la viscosité plastique et la contrainte seuil observée pour les trois barbotines à base d'argile est probablement liée à l'augmentation de l'intensité des forces électrostatiques répulsives entre les doubles couches électriques des particules. Cette augmentation pourrait être due à l'adsorption de l'anion orthophosphate PO_3^- , issu de l'hydratation du STPP, sur les faces latérales des argiles, au niveau des sites $(Al_2 OH_4)_2$ de la couche octaédrique. [Andreola, F., et al. (2004) ; Andreola, F., et al. (2006) ; Romagnoli, M. (2007), Shankar, P., et al. (2011)].

V.7.1.4 Influence du pH

Nous avons tenu en compte des mesures du PH, afin de comprendre l'action de tripolyphosphate de sodium (STPP) sur les trois argiles étudiées. On remarque que l'introduction du STPP augmente le PH de 7.5 à 9.1 (Figure V.15). Cette augmentation est probablement due à l'adsorption des ions OH^- sur l'argile. En effet, et comme le montrent les Figures V.16, V.17, V.18, plus la teneur en matières sèches augmente plus l'adsorption des ions OH^- diminue ce qui entraîne une diminution du PH. Ces résultats trouvés sont confirmés par Ali A., (2002).

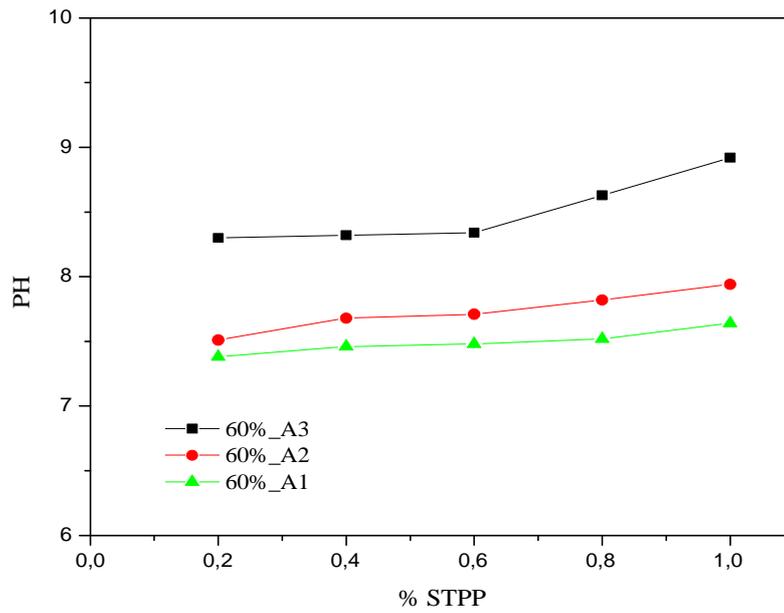


Figure V.15: Evolution du pH en fonction de l'ajout du STPP pour les trois argiles (A1, A2, A3) (60% massique).

Argile A3

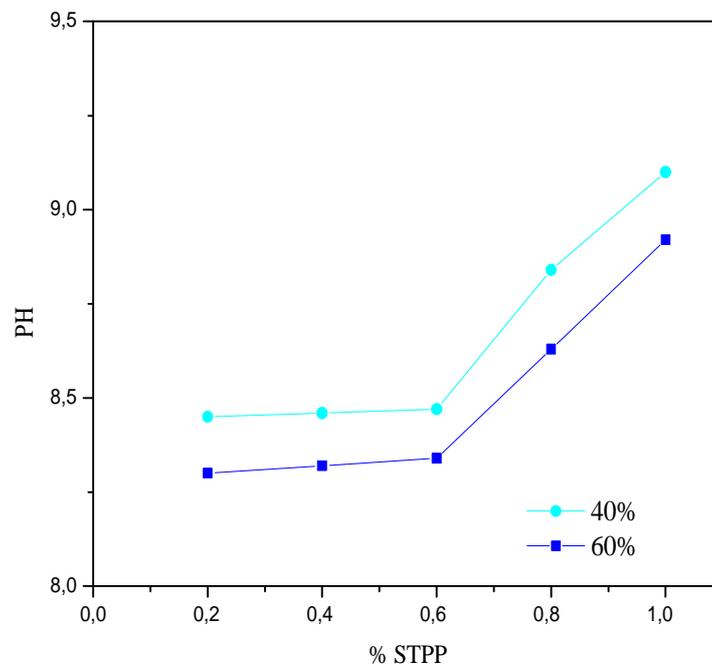


Figure V.16: Evolution du pH en fonction de l'ajout du STPP pour l'argile A3 (40%,60%) .

Argile A2

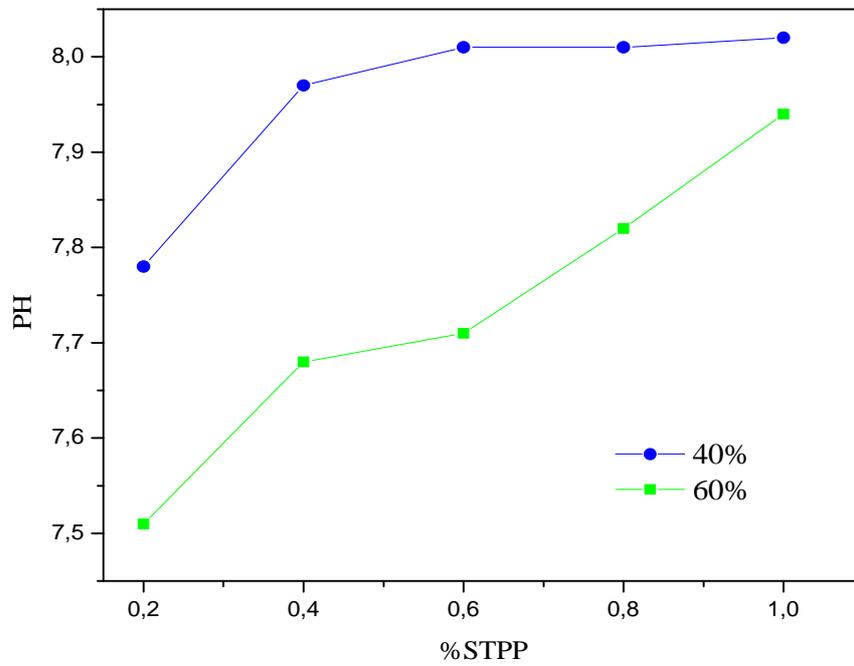


Figure V.17: Evolution du pH en fonction de l'ajout du STPP pour l'argile A2 (40%,60%).

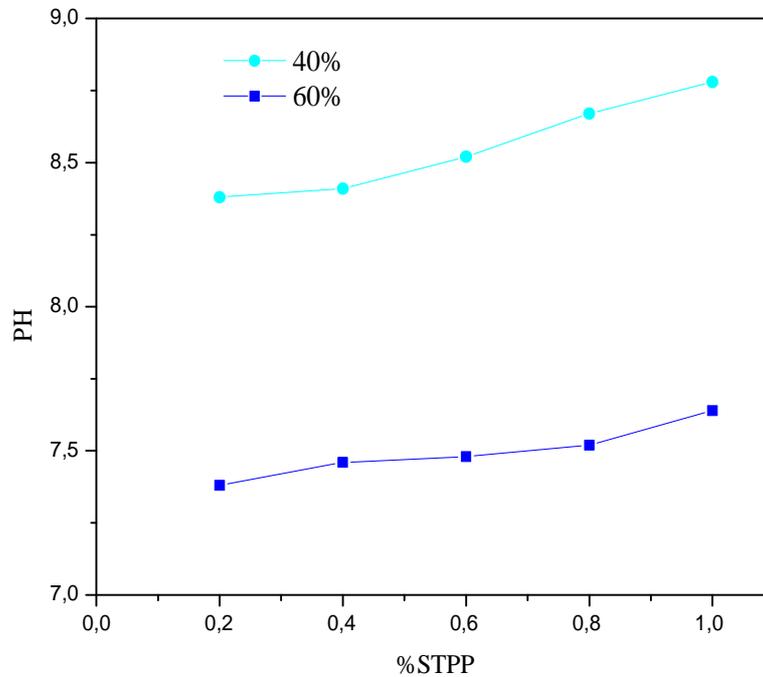
Argile A1

Figure V.18: Evolution du PH en fonction de l'ajout du STPP pour l'argile A1 (40%,60%).

V.7.2 Effet du Métasilicate de sodium (MSi)**V.7.2.1 Effet du MSi sur le comportement en écoulement**

Pour la compréhension de l'Effet du Métasilicate de sodium (MSi), des barbotines ont été préparées avec différentes concentrations de métasilicate de sodium (MSi) (0.2 ,0.4, 0.6, 0.8, 1%), les teneurs en matières sèches ont été fixés pour 40% et 60% massique. Sur *les figures V.19, V.20, V.21, V.22, V.23, V.24*, le comportement rhéométrique de ces trois argiles est représenté aussi par le modèle de Bingham.

Argile A1 (60% massique)

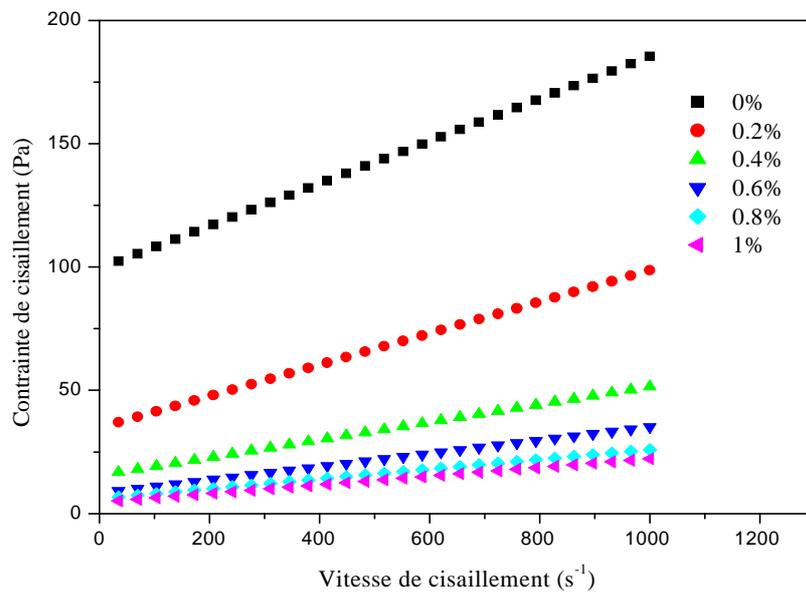


Figure V.19 : Influence de l'ajout du MSI sur le comportement rhéométrique de l'argile A1 (60%) massique.

Argile A1 (40% massique)

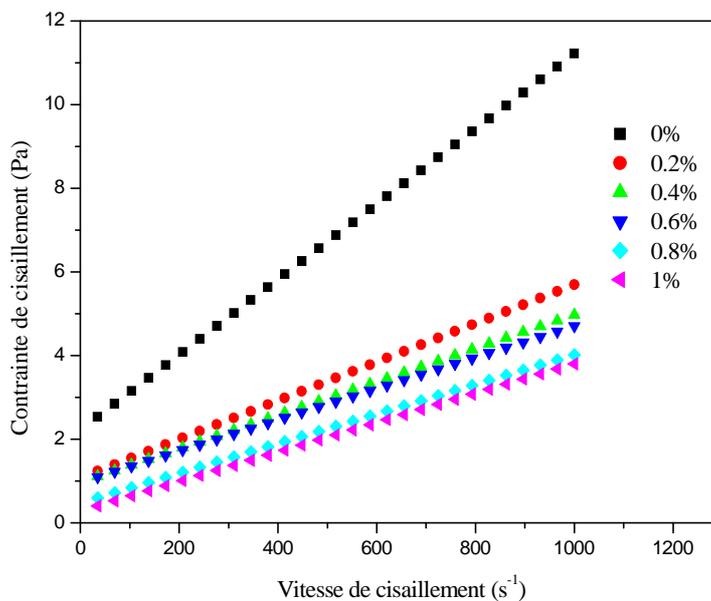


Figure V.20.: Influence de l'ajout du MSI sur le comportement rhéométrique de l'argile A1 (40%) massique.

Argile A2 (60% massique)

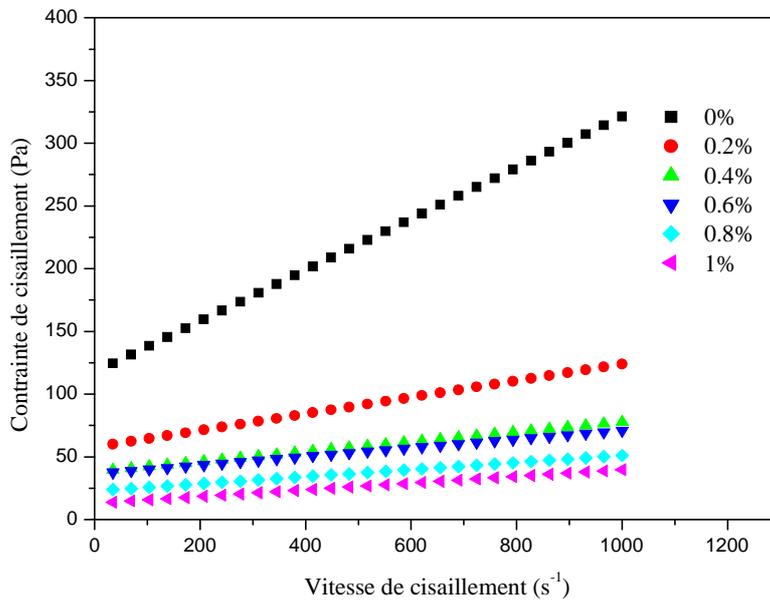


Figure V.21: Influence de l'ajout du MSI sur le comportement rhéométrique de l'argile A2 (60%) massique.

Argile A2 (40% massique)

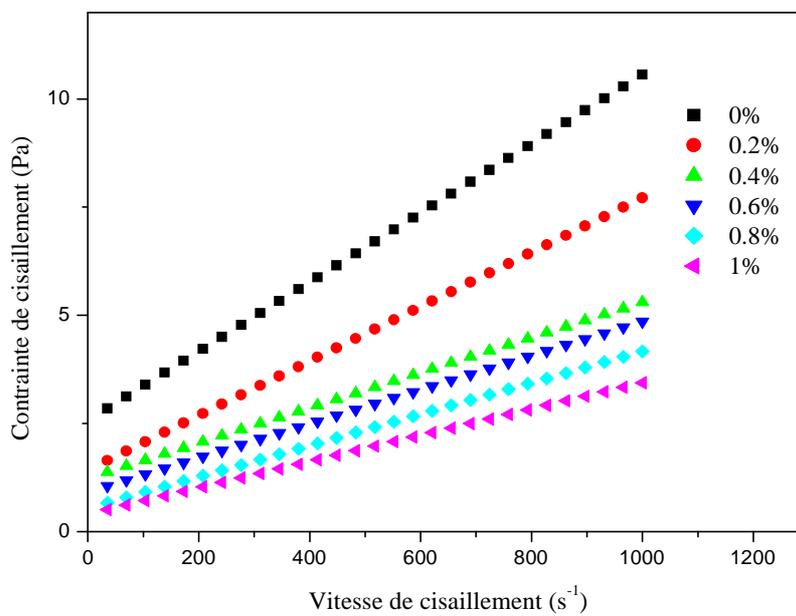


Figure V.22: Influence de l'ajout du MSI sur le comportement rhéométrique de l'argile A2 (40%) massique.

Argile A3 (60% massique)

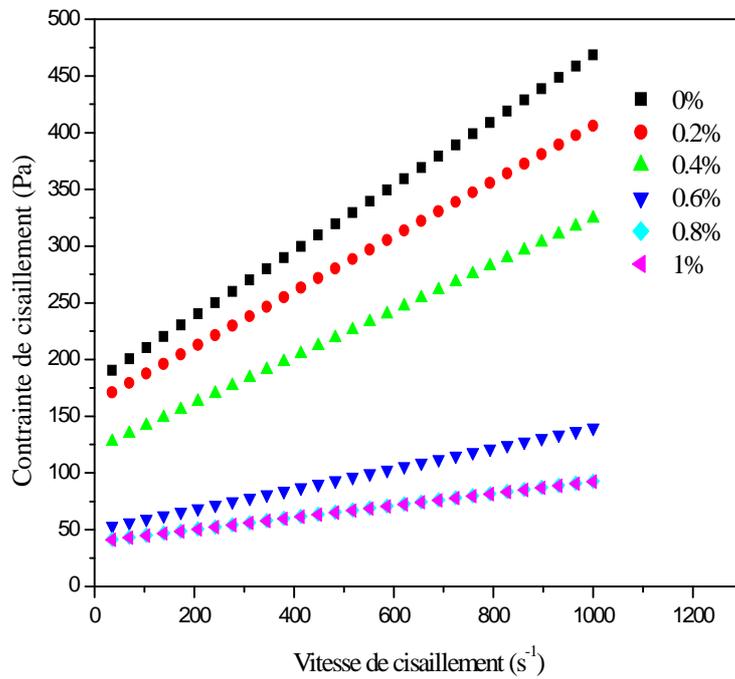


Figure V.23: Influence de l'ajout du MSI sur le comportement rhéométrique de l'argile A3 (60%) massique.

Argile A3 (40% massique)

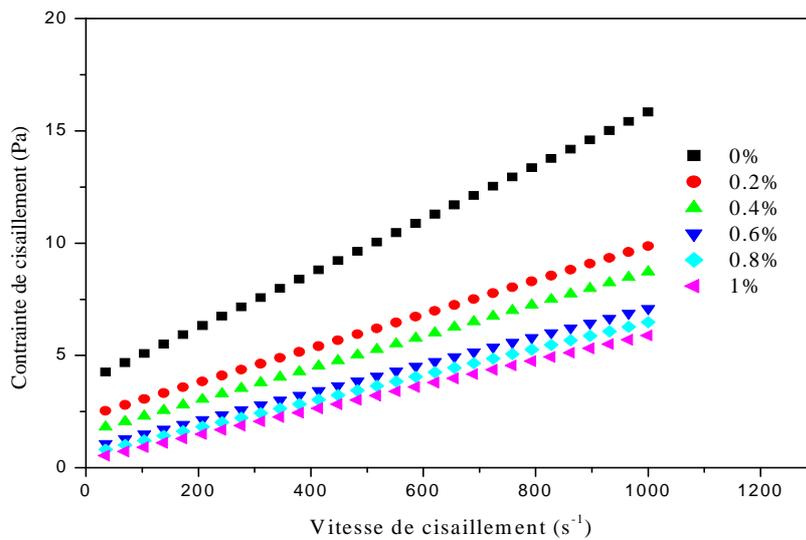


Figure V.24 : Influence de l'ajout du MSI sur le comportement rhéométrique de l'argile A3 (40%) massique.

V.7.2.2 Effet du MSi sur la contrainte seuil

Nous avons ensuite suivi l'évolution de la contrainte seuil en fonction de l'ajout du Métasilicate de sodium (MSi) pour les trois argiles A1, A2 et A3. Les résultats obtenus sont représentés sur *les figures V.25*, on observe que la contrainte seuil diminue avec l'augmentation de la concentration du MSi.

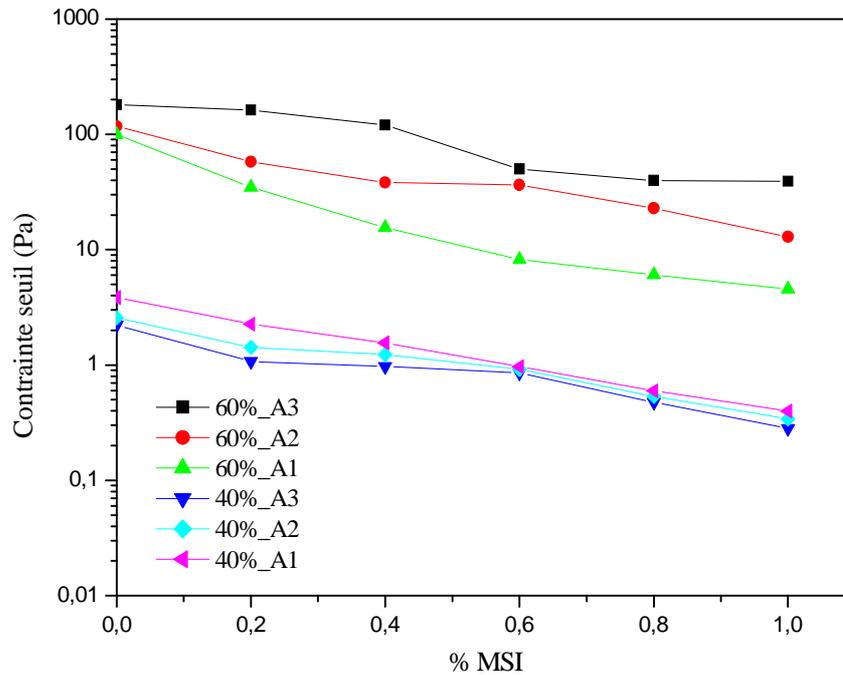


Figure V.25 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de l'ajout du MSi pour les trois argiles (A1, A2, A3).

V.7.2.3 Effet du MSi sur la viscosité plastique

La figure V.26 montre une diminution de la viscosité plastique avec l'augmentation de la concentration du MSi. Pour les deux argiles A3 et A1 de concentration massique de 60%, au de la de 0.8% de STPP, la viscosité est stable, en revanche les argiles de concentration massique de 40%, la stabilité de viscosité a été remarquable pour les concentrations de MSi supérieur de 0.6%.

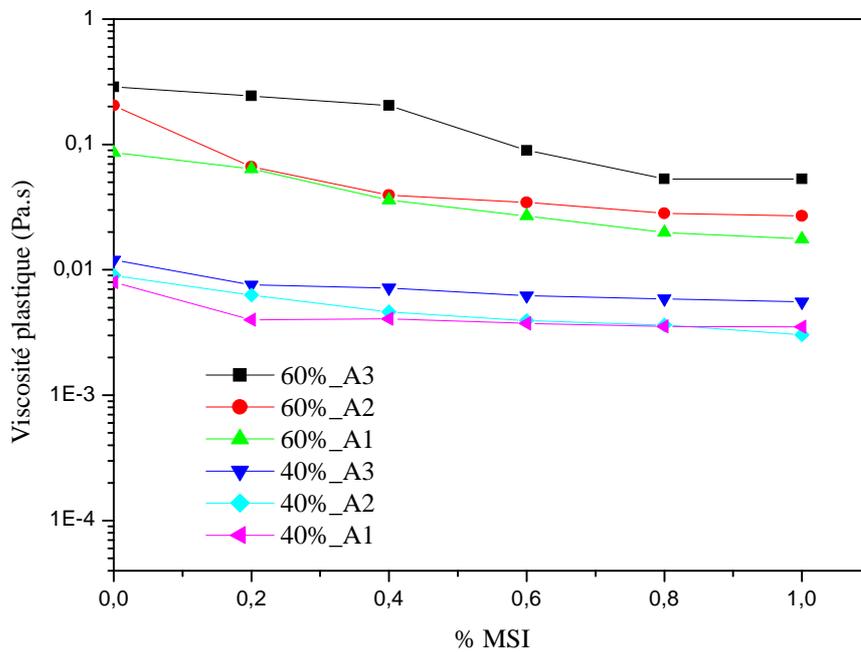


Figure V.26 : Evolution de la viscosité plastique en fonction de l'ajout du MSI pour les trois argiles (A1, A2, A3).

La défloculation du Métasilicate de sodium (MSi) se fait par l'adsorption de Na⁺ d'une part et d'autre part par l'inversion des charges de bords. L'inversion de ces charges se fait adsorption des ions siliciques [Andreola, F., et al. (2004) ; Andreola, F., et al (2006) ; ALI, A., (2002)]

V.7.2.4 Influence du pH

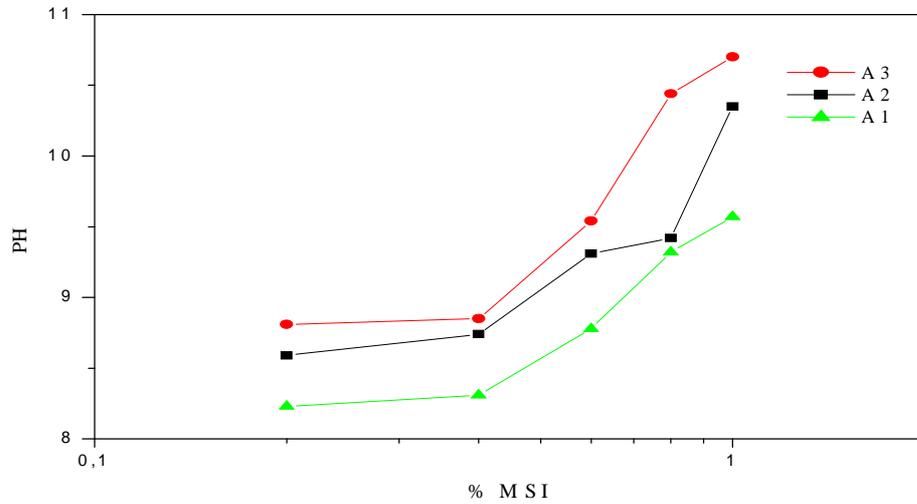


Figure V.27. : Evolution du pH en fonction de l'ajout du MSI pour les trois argiles (A1, A2, A3) (60% massique).

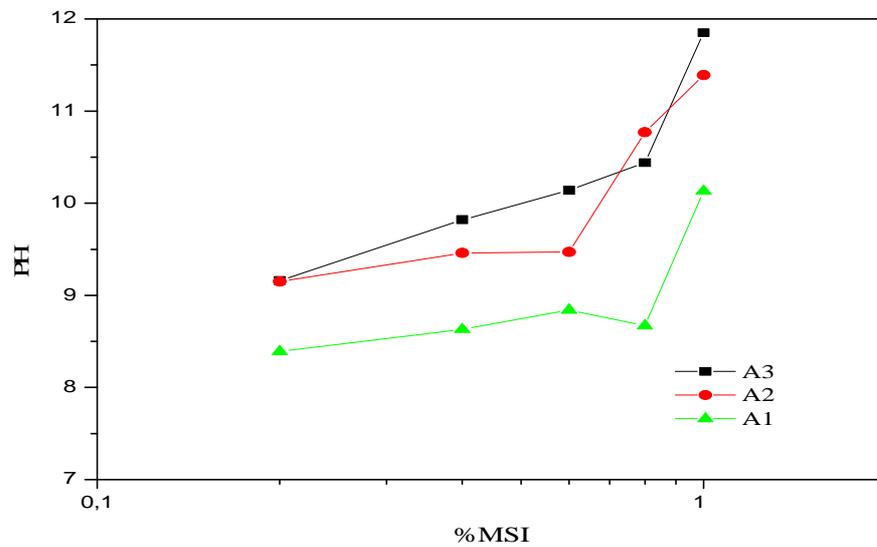


Figure V.28. : Evolution du pH en fonction de l'ajout du MSI pour les trois argiles (A1, A2, A3) (40% massique).

Les résultats obtenus montrent que le pH augmente avec l'introduction du MSi (Figure V.27, V.28) pour les argiles (A1, A2 ; A3). Nous pouvons supposer alors que les surfaces de bords des particules seront chargées négativement. Ce qui favoriserait les interactions répulsives et entraînerait la défloculation de la barbotine [Ali, A., (2002) ; Palomino, A.M., et al. (2005) ; Basim, A., (2011)].

V.8 Comparaison entre l'effet de deux defloculants

L'étude de l'action du STPP et du métasilicate de sodium sur la défloculation de trois argiles (A1, A2, A3) a montré une différence de réactivité entre ces deux défloculants. Pour mieux visualiser cette différence, nous avons tracé l'évolution de la viscosité plastique et la contrainte seuil en fonction de l'ajout du STPP et du MSi pour chaque argile (*Figure V.29, V.30, V.31, V.32, V.33, V.34*).

On remarque que l'utilisation du métasilicate de sodium permet d'avoir une diminution de la viscosité et de la contrainte seuil. Nous pouvons en déduire que l'emploi du MSi permet d'inverser les charges positives développées sur les surfaces de bords des particules argileuses, ont tendance à réduire les forces répulsives conduisant à la floculation de la barbotine. [Ali A., \(2002\)](#). Le MSi s'avère donc plus efficace que le STPP en tant que défloculant. En effet, la viscosité plastique et la contrainte seuil des barbotines sont largement plus faibles dans le cas du MSi.

Argile A1

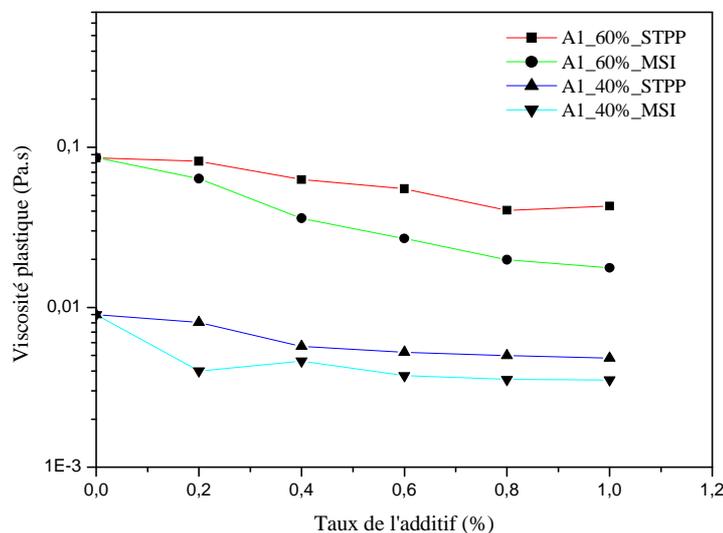


Figure V.29 : Evolution de la viscosité plastique en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour l'argile (A1) (60%,40% massique).

Argile A1

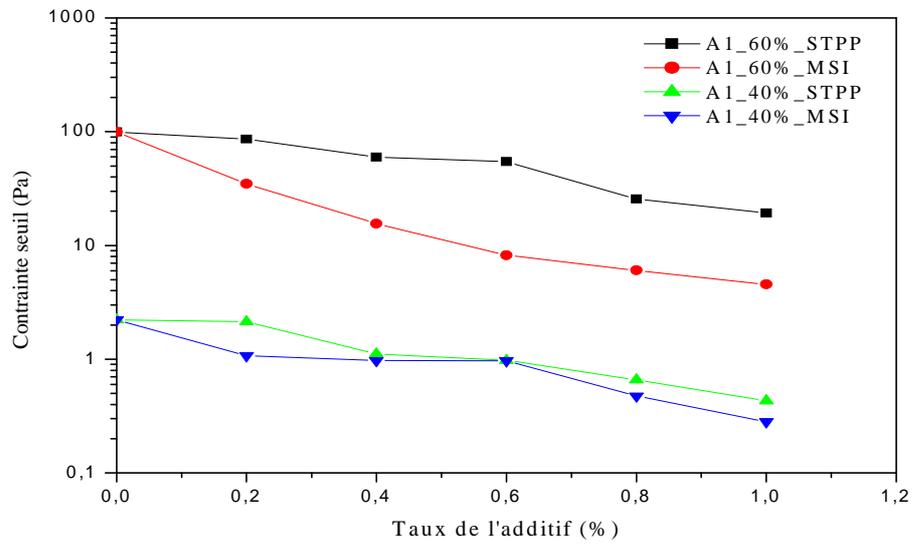


Figure V.30.: Evolution de la contrainte seuil en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour l'argile (A1) (60%,40%massique).

Argile A2

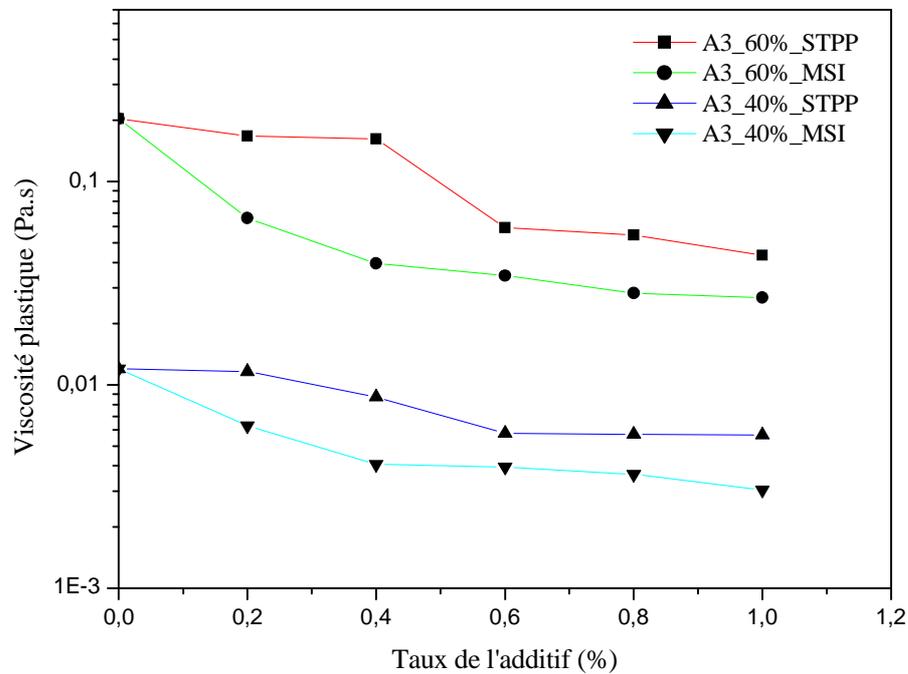


Figure V.31.: Evolution de la viscosité plastique en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour l'argile (A2) (60%,40% massique).

Argile A2

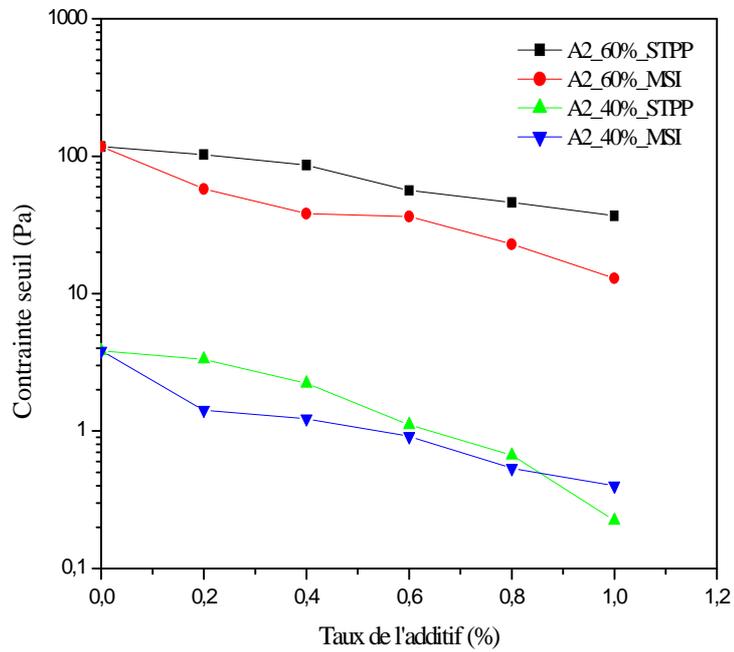


Figure V.32: Evolution de contrainte seuil en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour l'argile (A2) (60%,40% massique).

Argile A3

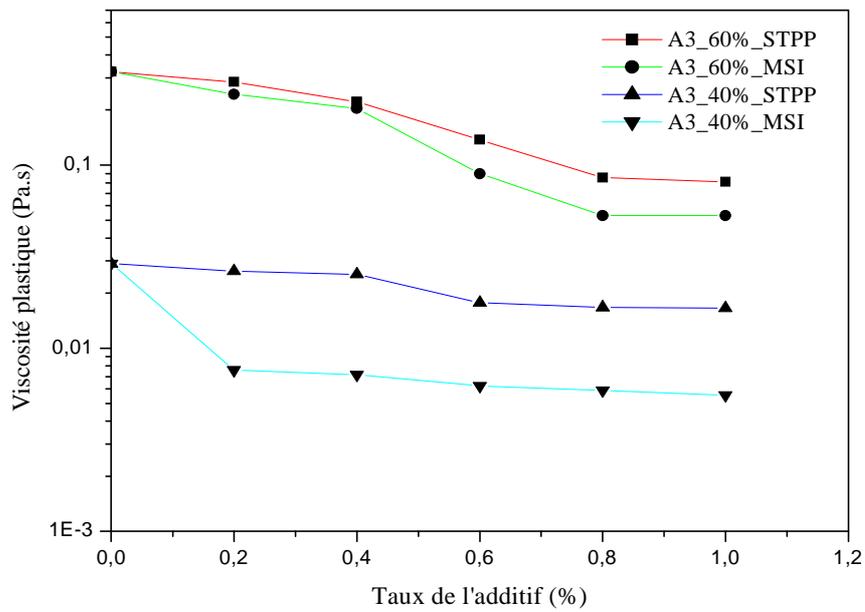


Figure V.33: Evolution de la viscosité plastique en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour l'argile (A3) (60%,40% massique).

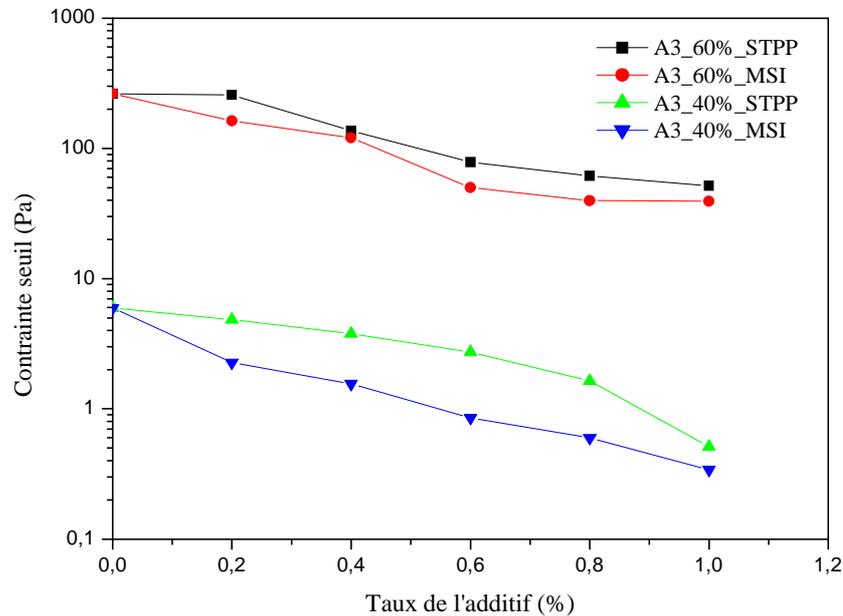
Argile A3

Figure V.34: Evolution de la contrainte seuil en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour l'argile (A3) (60%,40% massique).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement rhéométrique des argiles A1, A2 et A3. Nous avons essentiellement étudié l'effet de la teneur en matières sèches et l'effet de la nature et de la concentration en défloculants utilisés, le STPP et métasilicate de sodium. Pour bien mener cette étude, des mesures de PH ont été effectuées. Ces mesures nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes de défloculation et d'en tirer les conclusions suivantes :

Le modèle de Bingham a été choisi pour ajuster la dépendance de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour les concentrations étudiées. On remarque l'augmentation de la contrainte seuil et de la viscosité plastique des argiles en fonctions de l'augmentation de la concentration massique. Cette augmentation est plus accentuée pour les plus grandes concentrations. L'analyse des résultats montre que la consistance de l'argile A1 est plus grande.

Chapitre V : Etude de la stabilité de barbotines constituées d'argiles seules

L'évolution de la contrainte de cisaillement (τ) en fonction du gradient de vitesse ($\dot{\gamma}$) à différents taux de STPP pour les argiles A1, A2 et A3 est ajustée par le modèle Bingham.

L'ajout du Tripolyphosphate de sodium (STPP) à différentes concentrations variant de 0.2 à 1% pour les barbotines (A1, A2 et A3) de fraction massique de 40% et 60% montre une diminution de la contrainte seuil et de la viscosité plastique. On remarque qu'au-delà de 0.8% du STPP, une stabilité de viscosité, en revanche pour les barbotines de concentration 40%, cette stabilité est observée pour la valeur de 0.4%.

La diminution de la viscosité plastique et la contrainte seuil observée pour les trois argiles est probablement liée à l'augmentation de l'intensité des forces électrostatiques répulsives entre les doubles couches électriques des particules. Cette augmentation pourrait être due à l'adsorption de l'anion orthophosphate PO_3^- , issu de l'hydratation du STPP, sur les faces latérales des argiles, au niveau des sites $(Al_2 OH_4)_2$ de la couche octaédrique.

L'introduction du STPP modifié légèrement le pH de la barbotine pour les trois argiles (A1, A2 ; A3) de 7.5 à 9.1. Cette modification est due à l'adsorption des ions OH^- sur l'argile.

Pour la compréhension de l'effet du Métasilicate de sodium (MSi), des barbotines ont été préparées avec différentes concentrations de métasilicate de sodium (MSi), les teneurs en matières sèches ont été fixées à 40% et 60% massique. Le comportement rhéométrique de ces trois argiles est représenté aussi par le modèle de Bingham.

On observe que la viscosité plastique et la contrainte seuil diminuent avec l'augmentation de la concentration du MSi.

Le pH augmente avec l'introduction du MSi pour les argiles (A1, A2 ; A3).

La défloculation du Métasilicate de sodium (MSi) se fait par l'adsorption de Na^+ d'une part et d'autre part par l'inversion des charges de bords. L'inversion de ces charges se fait par augmentation du pH et par adsorption des ions siliciques.

En comparant l'effet du STPP et du métasilicate de sodium sur la défloculation de trois argiles (A1, A2, A3), la défloculation de ces argiles par le métasilicate de sodium (MSi) permet d'obtenir des résultats très satisfaisants. En effet, la viscosité plastique a tendance à diminuer par rapport au cas du STPP. Nous pouvons donc

Chapitre V : Etude de la stabilité de barbotines constituées d'argiles seules

supposer que le groupement silicique est à l'origine de cette tendance, l'adsorption des ions SO_3^{2-} sur les surfaces latérales de l'argile est prononcée.

L'adsorption des ions phosphates (STPP) et des groupements siliciques (MSi) sur les trois argiles (A1, A2, A3) montre que l'argile A2 est le plus réponsus à la défloculation par rapport aux autres argiles (A3, A1). Cette argile présente des sites chargés positivement sur les surfaces de bord. Ces sites sont susceptibles de fixer ces anions, ce qui permet d'inverser le signe de ces charges et de favoriser les forces de répulsion. Pour les deux argiles (A3, A1), enfin nous pouvons déduire que ces argiles présentent moins de sites chargés positivement.

Références bibliographiques

- Basim, A.**, « Rheology of sodium and calcium bentonite–water dispersions: Effect of electrolytes and aging time». *International Journal of Mineral Processing* 98 (2011)
- A.M. Palomino**, «J.C. Santamarina, Fabric map for kaolinite: effects of pH »
- Ali, A.**, « Étude de la stabilité de barbotines à base d’argiles locales. Application aux formulations céramiques industrielles ». *Thèse de doctorat de l’Université Hassan II Ain-Chock Faculté des Sciences Casablanca* (2002).
- F. Andreola, E. Castellini, J.M.F. Ferreira, S. Olhero, M. Romagnoli.** «Effect of sodium hexametaphosphate and ageing on the rheological behaviour of kaolin dispersions». *Applied Clay Science* 31 (2006)
- Fernanda Andreola, Elena Castellini, Tiziano Manfredinia, Marcello Romagnolia** «The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin».
- Gridi-Bennadj, F., Lecomte-Nana, G.L., Bonnet, J.P., Rossignol, S.**, «Rheological properties of montmorillonitic clay suspensions: Effect of firing and interlayer cations». *Journal of the European Ceramic Society* (2011).
- Kaci, A., Chaouche, M., P-A. Andréani, P.A.**, 2011. « Influence of bentonite clay on the rheological behaviour of fresh mortars. *Cement and Concrete Research* (41), 373-379». *Journal of the European Ceramic Society* (2011)
- M. Romagnoli, F. Andreola, 2007.** «Mixture of deflocculants: A systematic approach ». *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007)
- Prashant Shankar, Jeremy Teo, Yee-Kwong Leong, Andy Fourie, Martin Fahey.** «Adsorbed phosphate additives for interrogating the nature of interparticles forces in kaolin clay slurries via rheological yield stress». *Advanced Powder Technology* 21 (2010)
- Yang, Mu. Han-Qing, Yu, 2006.** « Rheological and fractal characteristics of granular sludge in an upflow anaerobic reactor». *Water research*, (40)) 3596 – 3602

Chapitre VI

Etude de la stabilité et de la résistance des barbotines industrielles

INTRODUCTION

À l'échelle industrielle, une barbotine représente plusieurs tonnes de matières premières préalablement broyées, d'eau et d'additifs de défloculation. Pour qu'elle soit exploitable, la barbotine doit être stable dans le temps, suffisamment fluide et contenir une haute teneur en matières sèches. Si ces trois conditions ne sont pas réunies, les conséquences au niveau de la chaîne de production peuvent être très néfastes :

- sédimentation de matières sèches dans les cuves de stockage, perte de produit, d'énergie et retard à la production,
- hétérogénéité au niveau de la barbotine avec, en fin de chaîne, un produit fini défectueux.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la stabilité de barbotines céramiques industrielle de l'ouest algérien

Notre but est de déterminer les conditions optimales de stabilité de ces barbotines.

La première partie de ce chapitre est consacrée à une présentation générale de la société. Dans la seconde partie, nous présenterons les différents résultats obtenus de ce travail.

VI.1 Procès de fabrication des carreaux céramiques

Le procédé céramique adopté pour la fabrication du carreau, schématisé sur la figure Figure.VI.2, comporte plusieurs étapes allant du choix des matières premières à la validation du produit fini.

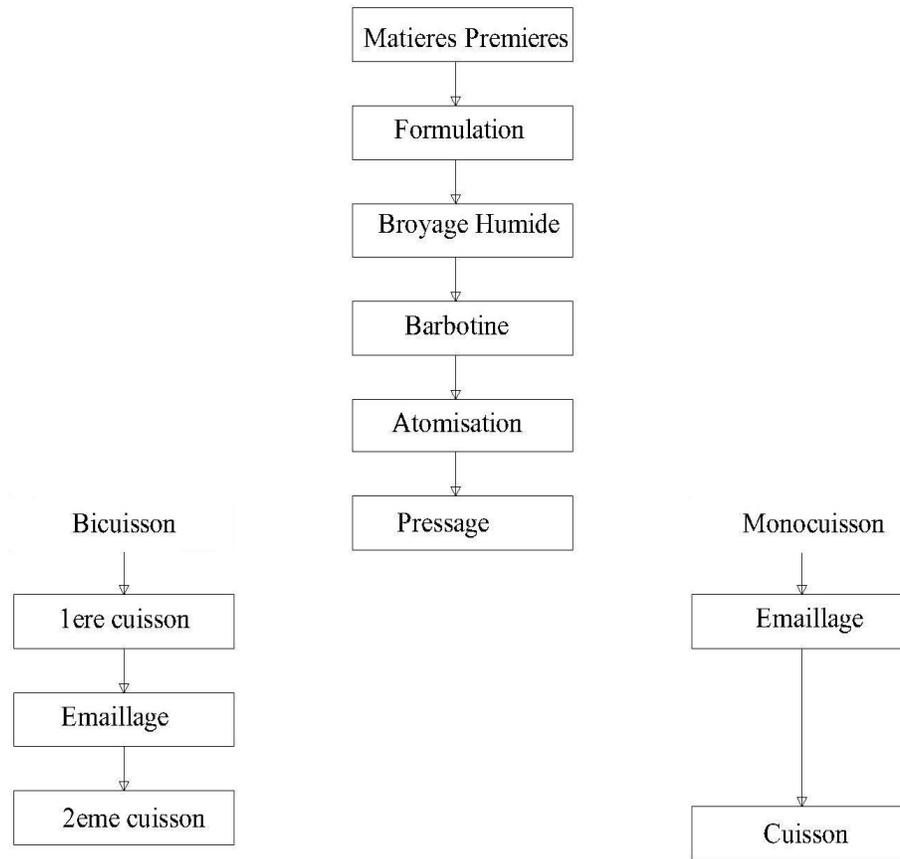


Figure VI.1 : Organigramme de fabrication des carreaux céramiques mono-cuisson et bi- cuisson adopté par l'industrie des carreaux céramiques.

VI.1.1 Préparation de la matière première

En général, les matières premières utilisées dans la préparation des carreaux céramiques sont d'origine naturelle (argiles, calcite, sable,..). La mise en suspension de ces formulations est réalisée en introduisant dans un broyeur les matières premières, l'eau et les matières défloculantes. Pour assurer la bonne dispersion de la barbotine, on utilise le tripolyphosphate de sodium (STPP) et le métasilicate de sodium (MSI) comme défloculant.

La matière première doit être préparée ; Pesée dans une grande balance, ensuite passée dans un concasseur, se mélange automatiquement. Elle est ensuite transportée, par des convoyeurs à tapis vers des grands moulins (commandés par des moteurs asynchrones) pour la phase de broyage.

VI.1.2 Broyage

Au cours du broyage, la matière première est introduite dans des moulins rotatifs à cycle continu avec de l'eau et des corps broyant jusqu'à obtention d'une matière aqueuse appelée barbotine.

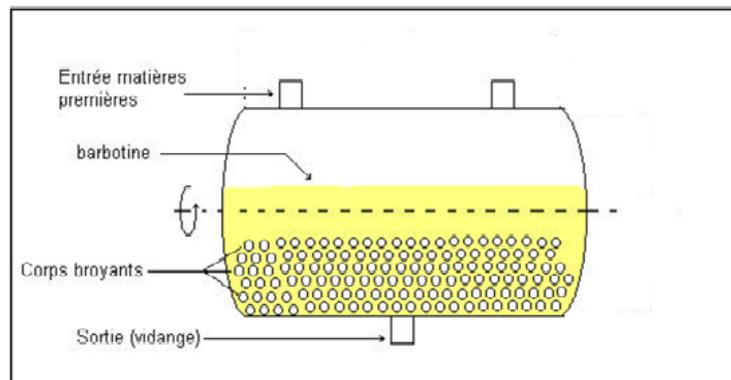


Figure VI. 2 : Procédé de broyage (Tambour broyeur discontinu).

VI.1.3 Stockage et contrôle de la barbotine

Les barbotines ainsi préparées sont maintenues sous agitation dans des cuves Figure VI.3 pendant un certain temps appelé temps de vieillissement. C'est le temps nécessaire pour atteindre l'homogénéité de la barbotine, c'est à dire pour que ses paramètres physicochimiques soient identiques en tout point du mélange. La barbotine est dite alors stable et peut être utilisée dans l'étape suivante de séchage (par atomisation).

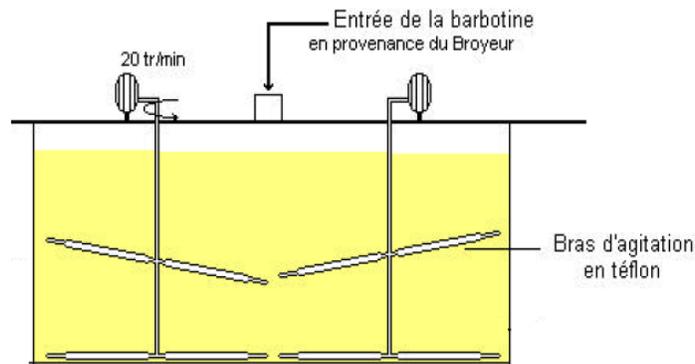


Figure VI.3 : Schéma de la cuve de stockage de la barbotine.

- **Contrôle**

Le contrôle de l'état de la barbotine est réalisé *par la mesure du temps d'écoulement*. C'est le temps nécessaire pour qu'une quantité donnée de barbotine s'écoule d'un entonnoir de dimensions normalisées. Cette mesure est adoptée dans l'industrie céramique afin d'obtenir des informations sur la fluidité de la barbotine. En fait, **cette technique empirique ne fournit qu'une seule donnée comparative sur la fluidité et ne renseigne, en aucun cas, ni sur l'évolution de la viscosité en fonction du temps, ni sur l'homogénéité de la suspension.**

VI.1.4 Atomisation

L'atomisation consiste en l'élimination de l'eau mélangée à la barbotine, cette dernière est pompée ou injectée à haute pression dans l'atomiseur pour en ressortir sous forme de petits grains homogène, contenant encore une modeste quantité d'eau qui sera nécessaire pour la phase de formage/compactage, une humidité résiduelle qui se situe entre 7 % et 7,5 %.

VI.1.5 Pressage

La poudre ainsi obtenue puis stockée, contient un taux d'humidité. Elle est ensuite acheminée vers les presses. Le pressage est effectué à l'aide de presses hydrauliques qui exercent une pression de 300 bars sur la poudre atomisée.

VI.1.6 Cuisson

Dans la cuisson il y a deux phases : Phase de séchage et phase de cuisson

- **Phase de séchage**

Le séchage consiste en l'élimination totale de l'humidité résiduelle existant encore dans le carreau. Le taux d'humidité acceptable doit être inférieur à 1 %.

- **B/Phase de cuisson**

Après le séchage il y a la cuisson du carreau.

VI.2 Etude des mélanges industriels

VI.2.1 Procédures expérimentales

Pour la barbotine une rampe de vitesse de cisaillement de 0,05 à 500 s⁻¹ est appliquée sur les échantillons pendant 600 s. Afin d'assurer la reproductibilité des résultats, deux essais sont réalisés pour chaque concentration.

La figure 4 montre l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la barbotine à différentes concentrations massiques. Les courbes d'écoulement sont ajustées par le modèle de Bingham, c'est le modèle le plus adapté

$$\tau = \tau_0 + \eta_B \dot{\gamma}$$

Nous avons suivi l'évolution de la viscosité plastique et la contrainte seuil en fonction de la teneur en matières sèches pour la barbotine. L'eau de suspension utilisée est l'eau distillée. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la viscosité plastique et la contrainte seuil avec la concentration en matières sèches.

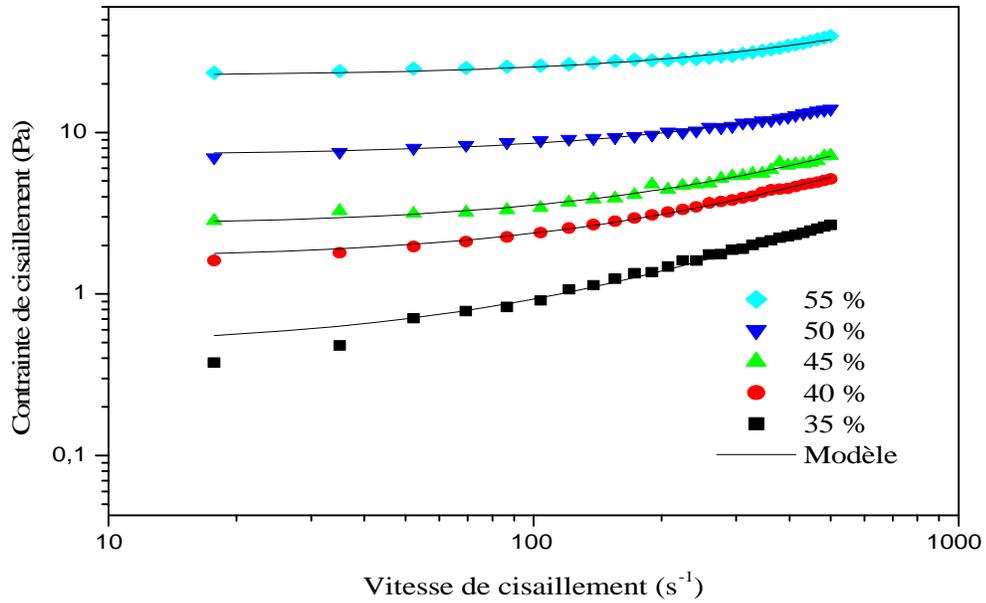


Figure.VI.4 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la barbotine pour différentes concentrations.

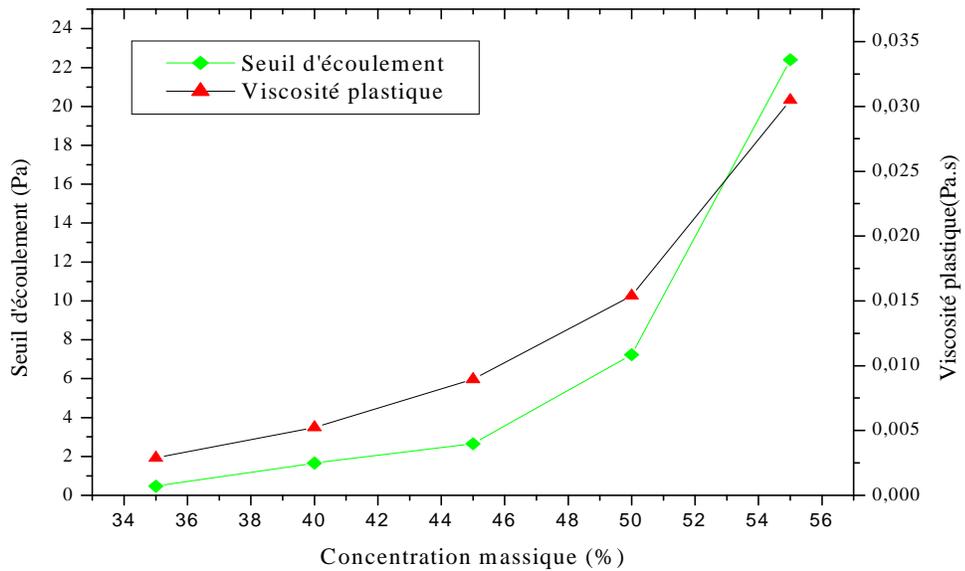


Figure.VI.5 : Evolution de la viscosité plastique et de seuil d'écoulement en fonction de la concentration massique de la barbotine.

VI.2.2 Effet de la nature et du taux de défloculants sur la barbotine industrielle :

L'étude de l'action du STPP et du métasilicate de sodium (MSi) sur la défloculation de la barbotine industrielle a montré une différence de réactivité entre ces deux défloculants. Pour mieux visualiser cette différence, nous avons tracé l'évolution de la viscosité plastique et la contrainte seuil en fonction de l'ajout du STPP et du MSi (Figure VI.8. VI.9), des barbotines à différentes concentrations massiques ont été préparées. Figure.VI.6, VI.7, montrent l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la barbotine à différentes concentration du STPP et de MSI. Le comportement rhéométrique de ces trois argiles est représenté aussi par le modèle de Bingham.

D'après les graphes cf. (Figure.VI.6, VI.7), nous remarquons, que l'utilisation du métasilicate de sodium permet d'avoir une diminution de la viscosité et de seuil d'écoulement. Le MSi s'avère donc plus efficace que le STPP en tant que défloculant. En effet, la viscosité plastique et la contrainte seuil des barbotines sont largement plus faibles dans le cas du MSi.

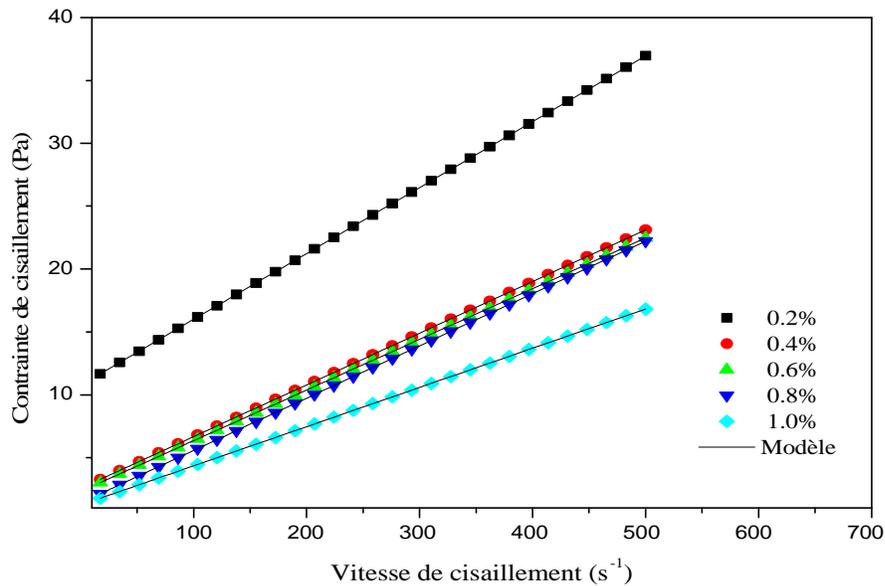


Figure.VI.6 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de barbotine pour différentes concentrations de STPP (58%massiques)

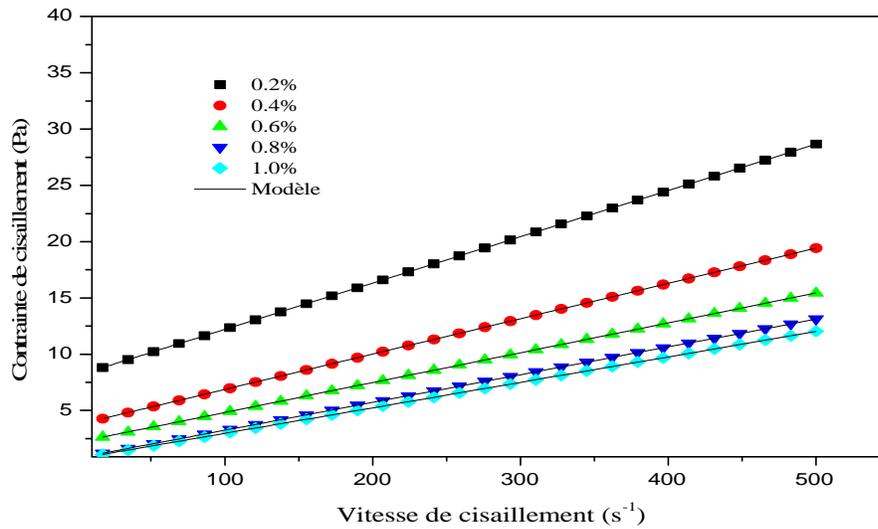


Figure.VI.7 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la barbotine pour différentes concentrations de MSI (58%massiques)

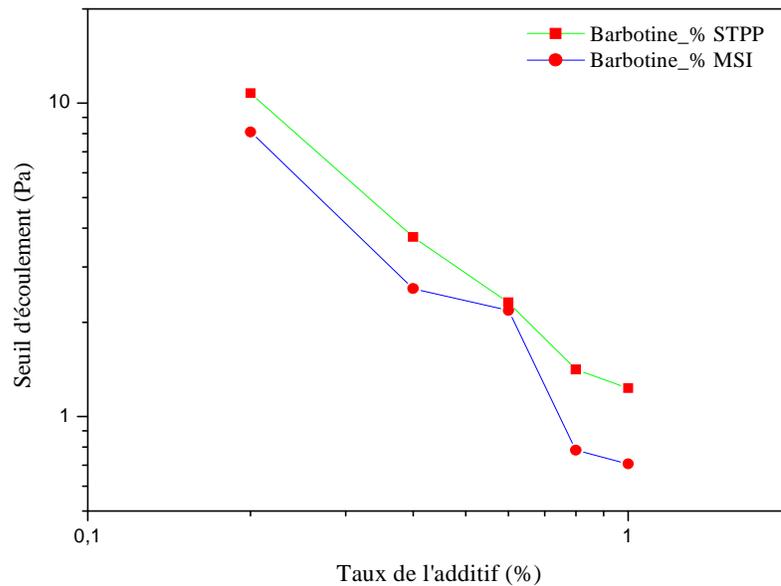


Figure VI.8. : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de l'ajout du STPP ou du MSI pour la barbotine (58 % massique).

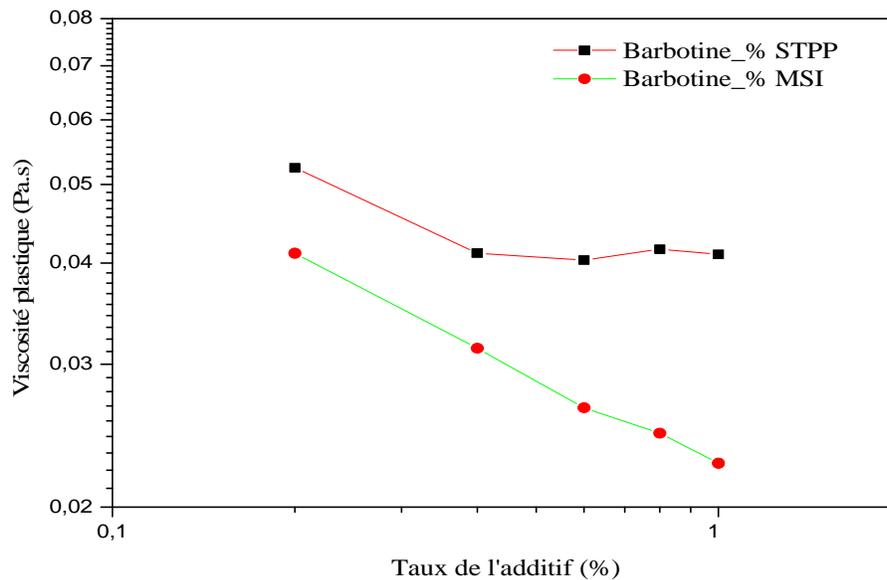


Figure VI.9 : Evolution de la viscosité plastique en fonction de l'ajout du STPP et du MSI pour la barbotine (58 % massique).

VI.2.3 Effet du mélange (STPP – MSi)

Figure VI.10 montre l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la barbotine à différentes concentrations massiques. Les courbes d'écoulement sont modalisées par le modèle de Bingham.

Nous avons étudié l'effet du mélange tripolyphosphate de sodium – métasilicate de sodium (STPP–MSi) sur la défloculation de la barbotine industrielle. Nous avons suivi l'évolution de la viscosité plastique avec l'ajout de défloculants. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure VI.11.

On remarque que les courbes d'écoulements sont presque superposées l'un par rapport à l'autre, est surtout pour les grandes contraintes de cisaillement avec la déférence de taux de composition de défloculants utilisés. Pour des teneurs en matières sèches (58 % massiques), l'association de ces deux défloculants (STPP–MSi) permet d'obtenir une bonne dispersion.

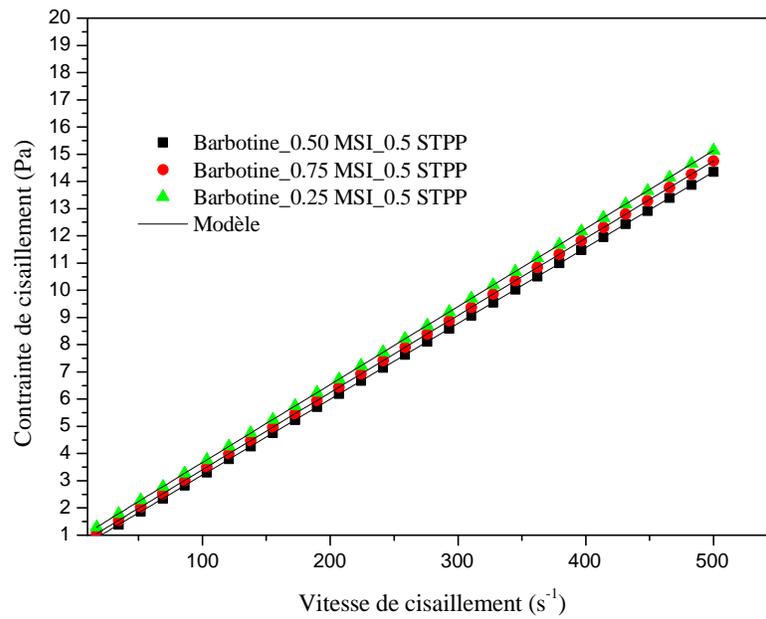


Figure VI.10 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes concentrations de mélanges (STPP-MSI) pour la barbotine (58 % massiques).

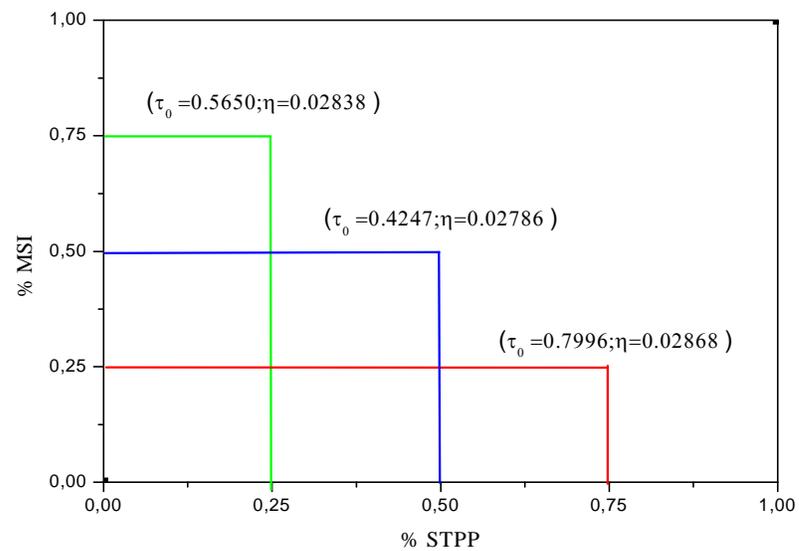


Figure VI.11 : Evolution de la contrainte seuil et la viscosité plastique en fonction de l'ajout de mélanges (STPP – MSI) à différentes concentrations pour la barbotine (58 % massiques).

VI.2.4 prix de revient de defloculant (STPP, MSi)

Prix de revient du défloculants : le prix au kilo pour le STPP et le MSi est de **1.15** et **0.4 €/Kg** respectivement.

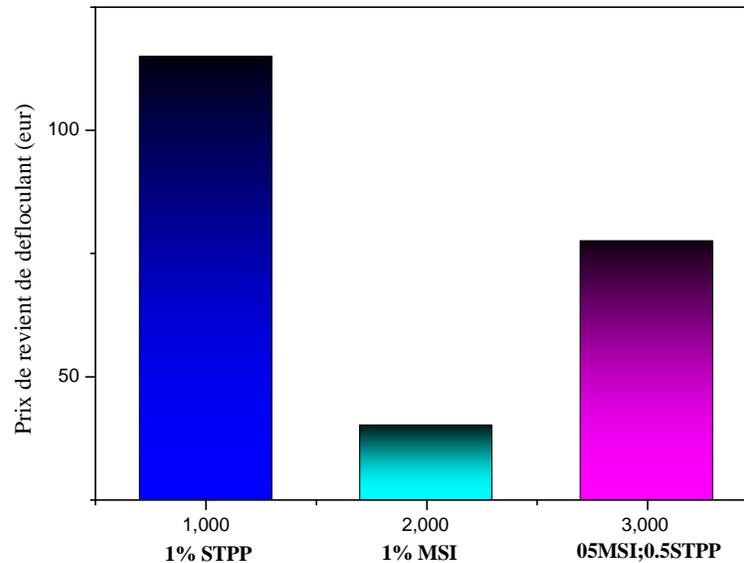


Figure VI.12 Prix de revient du défloculants

L'utilisation de 0.5% du mélange (STPP-MSI) permet une diminution de 33% en prix de defloculant.

VI.2. 5 Effet du taux de l'humidité de la poudre atomisé sur la résistance mécanique à la contrainte de flexion des carreaux céramiques.

La charge de rupture à la contrainte de flexion exprimée par kgf/cm^2 . Elle est déterminée sur une dimension de l'échantillon 50 x100mm.

La figure VI.13 montre une augmentation de la charge de rupture à la flexion en fonction du taux de l'humidité de la poudre atomisée. Nous remarquons qu'au de la de 4.6% de l'humidité, la variation de la charge de rupture est faible (changement de pente).

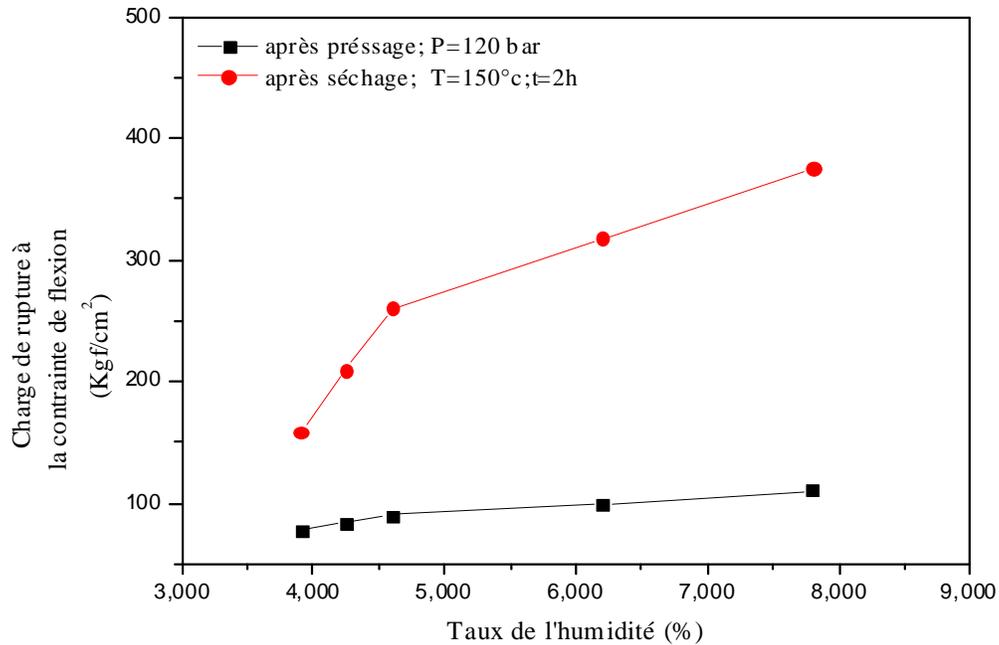


Figure VI.13 : Evolution de la charge de rupture à la flexion en fonction du taux de l'humidité de la poudre atomisée.

La figure VI.14 montre une augmentation de la variation relative de la charge de rupture à la flexion en fonction du taux de l'humidité de la poudre atomisée, cette augmentation suit une loi de puissance de type :

$$y = Y0 + A1 * \exp^{(-x/t1)} \quad (VI.1)$$

Y0	234,60872
A1	-30055,51748
t1	0,71973

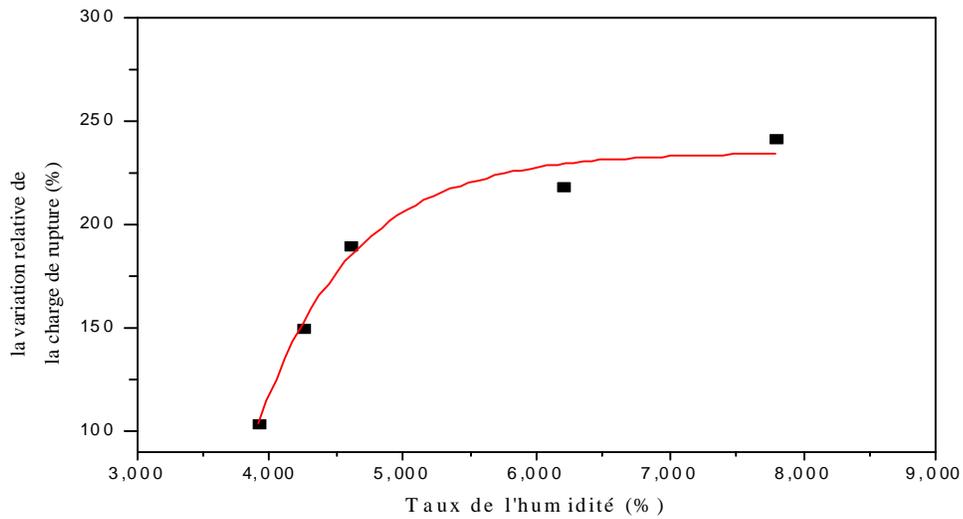


Figure VI.14 : Evolution de la variation relative de la charge de rupture à la flexion en fonction du taux de l'humidité de la poudre atomisée.

VI.2.6 Effet de la force de pressage sur la résistance mécanique à la flexion des carreaux céramiques.

La figure VI.15 montre une augmentation de la charge de rupture à la flexion en fonction de la force de pressage de la poudre atomisée.

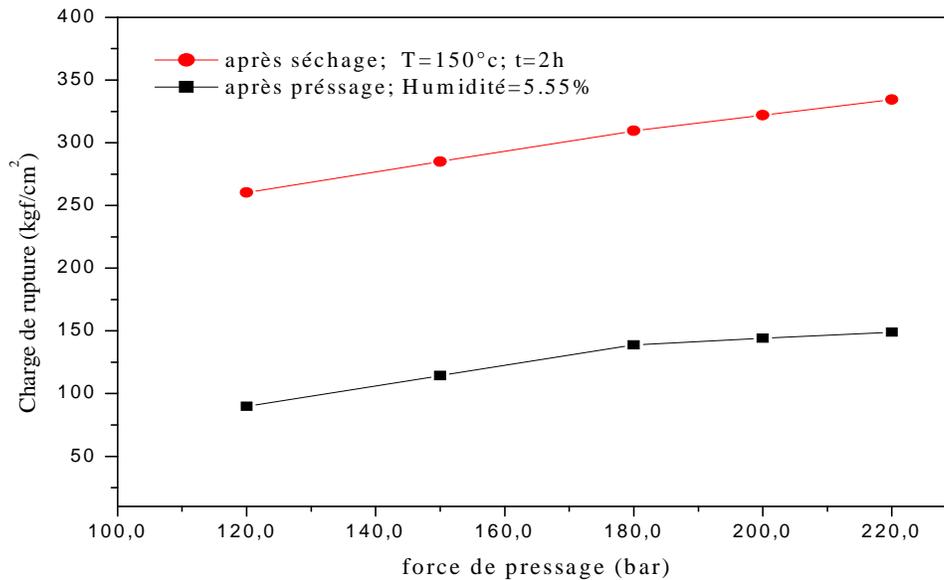


Figure VI.15 : Evolution de la charge de rupture à la flexion en fonction du taux de la force de pressage de la poudre atomisée.

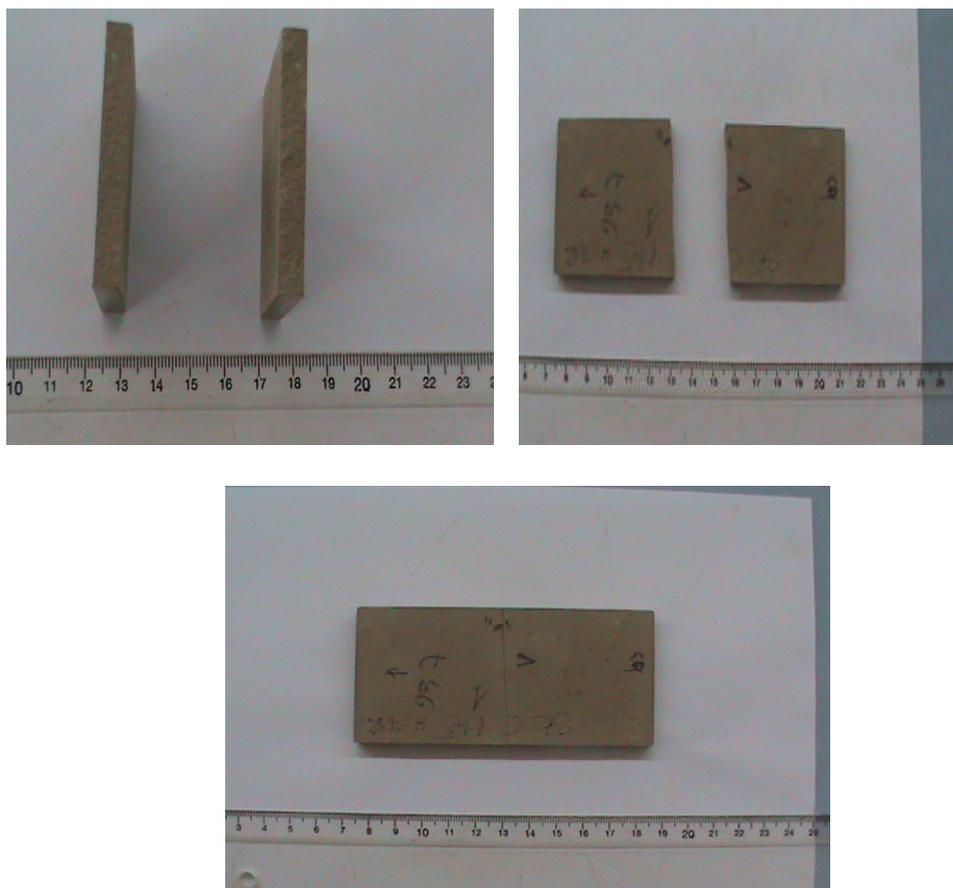


Figure VI.16: Carreaux après écrasement.

CONCLUSION

L'étude de la défloculation de mélange industriel est montrée que le métasilicate de sodium (MSi) est plus efficace que le STPP.

Le mélange STPP–MSi présente la meilleure défloculation. Il permet d'obtenir une barbotine de densité très élevée égale à 1634 g/l (58 % massiques) tout en gardant une viscosité faible.

L'utilisation de 0.5% du mélange (STPP-MSI) permet une diminution de 33% en prix de defloculant

Une augmentation de la charge de rupture à la charge de flexion en fonction du taux de l'humidité de la poudre atomisée.

Une augmentation de la charge de rupture à la charge de flexion en fonction de la force de pressage de la poudre atomisée.

Références bibliographiques

Ali A., « Étude de la stabilité de barbotines à base d'argiles locales. Application aux formulations céramiques industrielles ». Thèse de doctorat de l'Université Hassan II Ain-Chock Faculté des Sciences Casablanca (2002).

F. Andreola, E. Castellini, J.M.F. Ferreira, S. Olhero, M. Romagnoli. «Effect of sodium hexamétaphosphate and ageing on the rheological behavior of kaolin dispersions». Applied Clay Science 31 (2006)

Fernanda Andreola, Elena Castellini, Tiziano Manfredinia, and Marcello Romagnolia «The role of sodium hexamétaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin». Journal of the European Ceramic Society 24 (2004)

M. Romagnoli, F. Andreola, 2007. «Mixture of défloculants: A systematic approach ». Journal of the European Ceramic Society 27 (2007)

Prashant Shankar, Jeremy Teo, Yee-Kwong Leong, Andy Fourie, Martin Fahey. «Adsorbed phosphate additives for interrogating the nature of interparticles forces in kaolin clay slurries via rheological yield stress». Advanced Powder Technology 21 (2010)

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous nous sommes basés sur l'étape de préparation de la barbotines en vue de son importance dans le processus de la fabrication du carreau céramique dont dépendent énormément la qualité et le prix de revient du produit fini.

Nous avons aussi porté un grand intérêt à l'étude rhéométrique de ces barbotines.

Une caractérisation physique, géotechnique et chimique a été effectuée pour identifier la matière première utilisée dans la composition de ces formulations.

Les poids spécifiques des trois argiles utilisées sont respectivement de l'ordre de 2.55, 2.56 et 2.68 g/cm³ ; Les diamètres d₅₀ des particules sont de l'ordre de 0.10, 0.18 et 0.20 µm. Ces résultats montrent que les échantillons étudiés sont des argiles limoneuses.

Les limites de liquidité, limites de plasticité et l'indice de plasticité montrent que Les échantillons A1 et A2 sont des argiles de moyenne plasticité, en revanche l'échantillon A3 est une argile de forte plasticité.

L'analyse chimique montre que les trois échantillons sont illitiques, elles sont riches en illite et en quartz à cause du taux élevé de K₂O et (SiO₂). La présence des raies de la dolomite et de la geothite ont été également observé pour les trois argiles.

La rhéométrie des argiles utilisées dans la fabrication des carreaux céramiques, sans additifs, a été étudiée à différentes concentrations massiques allant de 30 à 50%. Le modèle de Bingham a été ajusté pour l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour les concentrations étudiées. Nous remarquons l'augmentation de la contrainte seuil et de la viscosité plastique des argiles en fonctions de l'augmentation de la concentration massique sont plus accentuées pour les plus grandes concentrations (C_m=40%) (Changement de pente).

L'analyse des résultats montre que la consistance de l'argile A1 est plus grande que les deux autres argiles ceci s'explique par sa forte plasticité.

A fin de comprendre les mécanismes de la défloculation des argiles (A1, A2, A3) par l'ajout des différentes concentrations allant de 0.2 à 1% de Tripolyphosphate de sodium (STPP), des barbotines d'argile ont été préparé. La fraction massique en matières sèches a été fixée à 40% et 60%. L'évolution de la contrainte de

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

cisaillement (τ) en fonction du gradient de vitesse ($\dot{\gamma}$) à différents taux du défloculant STPP pour les argiles A1, A2 et A3 est ajustée par le modèle Bingham.

L'ajout du Tripolyphosphate de sodium (STPP) à différentes concentrations variant de 0.2 à 1% pour les argiles (A1, A2 et A3) de fraction massique de 40% et 60% montre une diminution de la contrainte seuil et de la viscosité plastique avec l'augmentation de la concentration en STPP. Nous remarquons qu'au-delà de 0.8% de STPP, une stabilité de la viscosité est observée. En revanche pour les barbotines de concentration 40%, cette stabilité est observée pour la valeur de 0.4%.

La diminution de la viscosité plastique et de la contrainte seuil observée pour les trois argiles est probablement liée à l'augmentation de l'intensité des forces électrostatiques répulsives entre les doubles couches électriques des particules. L'augmentation de l'intensité pourrait être due à l'adsorption de l'anion orthophosphate PO_3^- , issu de l'hydratation du STPP sur les faces latérales des argiles au niveau des sites $(Al_2 OH_4)_2$ de la couche octaédrique [Andreola, F., et al. (2004) ; Andreola, F., et al. (2006) ; Romagnoli, M., (2007), Shankar, P., et al. (2011)].

L'introduction du STPP modifie légèrement le pH de la barbotine pour les trois argiles (A1, A2 ; A3) de 7.5 à 9.1. Cette modification est due à l'adsorption des ions OH sur l'argile. [Ali, A., (2002) ; Palomino, A.M., et al. (2005) ; Basim, A., (2011)].

Pour la compréhension de l'effet du Méta-silicate de sodium (MSi), des barbotines ont été préparées avec différentes concentrations de méta-silicate de sodium (MSi). Les teneurs en matières sèches ont été fixées à 40% et 60% massique. Le comportement rhéométrique de ces trois argiles est représenté aussi par le modèle de Bingham.

On observe que la viscosité plastique et la contrainte seuil diminuent avec l'augmentation de la concentration du MSi.

Le pH augmente avec l'introduction du MSi pour les argiles (A1, A2 ; A3).

La défloculation du Méta-silicate de sodium (MSi) se fait par l'adsorption de Na^+ d'une part et d'autre part par l'inversion des charges de bords. L'inversion de ces charges se fait par augmentation du pH et par adsorption des ions siliciques. [Andreola, F., et al. (2004) ; Andreola, F., et al (2006) ; ALI, A., (2002)]

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

En comparant l'effet du STPP et du métasilicate de sodium sur la défloculation de trois argiles (A1, A2, A3), nous constatons que la défloculation de ces argiles par le métasilicate de sodium (MSI) permet d'obtenir des résultats très satisfaisants par rapport au STPP. En effet, la viscosité plastique a tendance à diminuer par rapport au cas du STPP. Nous pouvons donc supposer que le groupement silicique est à l'origine de cette tendance, l'adsorption des ions SO_3^{2-} sur les surfaces latérales de l'argile est prononcée.

L'adsorption des ions phosphates (STPP) et des groupements siliciques (MSi) sur les trois argiles (A1, A2, A3) montre que l'argile A2 est le plus apte à la défloculation par rapport aux autres argiles (A3, A1). Cette argile présente des sites chargés positivement sur les surfaces de bord. Ces sites sont susceptibles de fixer ces anions, ce qui permet d'inverser le signe de ces charges et de favoriser les forces de répulsion. [Andreola, F., et al. (2004) ; Andreola, F., et al (2006) ; ALI, A., (2002)]

L'influence de la nature et du taux des défloculants utilisés montre que l'intégration d'un mélange STPP-MSi dans des proportions bien déterminées, conduit à une bonne dispersion avec un prix de revient moindre.

L'utilisation de 0.5% du mélange (STPP-MSI) permet une diminution de 33% en prix de defloculant.

Une augmentation de la charge de rupture à la flexion en fonction du taux de l'humidité de la poudre atomisée.

Une augmentation de la charge de rupture à la flexion en fonction du taux de force de pressage de la poudre atomisée.

Ce travail pourrait être approfondi et complété, notamment dans les directions suivantes:

- Mesures Electrochimiques (essais zétamétriques, essais de conductivités ...)
- Effet de la variation du pourcentage des argiles A1, A2 et A3 et les autres additifs non plastiques (calcaire, feldspath, etc.) sur le comportement rhéométrique.
- Effet de variation de la température sur leur comportement rhéométrique.
- l'utilisation d'autres types d'argiles.
- l'utilisation d'autres defloculant (Tri Silicate de sodium, Orthophosphate de sodium, Carbonate de sodium, etc.)

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

- Effet de la nature de l'eau utilisée.
- Nous pouvons étudier le transport de la barbotine en conduite pour une concentration massique fixe, en ajoutant les deux defloculants le STPP et le MSI a différentes concentrations, a fin de confirmer les résultats trouvées par la rhéométrie. Une partie de ces perspectives est déjà prise en charge dans le cadre d'une nouvelle thèse de doctorat actuellement en cours au laboratoire de Rhéologie, Transport et Traitement des Fluides Complexes (LRTTFC) sous la direction de Mr BELHADRI Mansour et Mr BOUDJENANE NasrEddine.