

## **Influence of chemical and mineralogical nature of clay and manufacturing process on the quality of ceramic tiles**

## **Influence de la nature chimique et minéralogique des argiles et du processus de fabrication sur la qualité des carreaux céramiques**

C.Sadik<sup>1</sup>, I. El Amrani<sup>2</sup>, et A.Albizane<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Université Hassan II, Faculté des Sciences et Technique – Mohammedia, Département de Chimie, Maroc, e-mail : schawki37@gmail.com

<sup>2</sup>Université Mohammed V – Agdal, Institut Scientifique, Département des Sciences de la Terre, Equipe de Géo-matériaux et Géo-environnement (GéoM&E), Maroc.

**Abstract.** This study is conducted in a multidisciplinary collaboration between geologists, chemists and industrial ceramics. The results confirm the close relationship existing between the composition of clays and quality of the finished ceramic pieces. The obtained specimens, under the same conditions, from two moroccan clays that are different on the chimico-mineralogical point of view, present distinct technological characteristics. The use of well selected mineral adjuvants, contributes to the balancing of raw clays and leads to a marked improvement in the quality of the ceramic product, including a reduction on their firing shrinkage and an increase of flexural strength. Concerning the effect of the manufacturing process, the application of the glaze, turns out to be the cause of bulging tiles during firing, probably because of the difference in thermal expansion coefficients of two materials clay and glaze.

**Résumé.** La présente étude correspond à une approche pluridisciplinaire menée en étroite collaboration entre des géologues, des chimistes et des industriels de la céramique. Les résultats confirment l'étroite relation existante entre la composition des argiles et la qualité du produit céramique final. Les briquettes obtenues, dans les mêmes conditions, à partir de deux argiles marocaines assez différentes du point de vue chimique et minéralogique, présentent des caractéristiques technologiques bien distinctes. L'utilisation d'adjuvants minéraux, bien sélectionnés, contribue à l'équilibrage des argiles brutes et conduit à une nette amélioration de la qualité du produit céramique, notamment une réduction de leur retrait à la cuisson et une augmentation de leur résistance à la flexion. Concernant l'effet du processus de fabrication, l'application de l'engobe et de l'émail, s'avère être à l'origine de bombement des carreaux lors de la cuisson, en raison vraisemblablement de la différence des coefficients de dilatation des deux milieux argile et émail.

## 1 Introduction

De très nombreux travaux ont été réalisés ces dernières décennies sur les argiles et leurs applications, plus particulièrement dans le domaine de la fabrication de la céramique [1,2,3]. L'essentiel de ces travaux s'articulent autour d'une question fondamentale qui vise à maîtriser les compositions des argiles et leurs traitements en vue d'optimiser la qualité des produits céramiques. Malgré l'abondante littérature sur ce sujet, de nombreux problèmes subsistent et sont quotidiennement rencontrés par les céramistes. Une partie de ces problèmes est parfois liée à un manque de connaissance sur la matière première utilisée par cette industrie qui est d'origine géologique.

La maîtrise de la qualité des carreaux céramiques demande une très large connaissance dans divers domaines scientifiques (géologie, minéralogie, géochimie, thermodynamique, mécanique...). En effet, la chaîne de fabrication comporte un certain nombre d'étapes (choix des argiles, préparation des mélanges, atomisation, pressage, émaillage, cuisson...) nécessitant une parfaite maîtrise et dont la moindre erreur ou négligence d'un quelconque paramètre se traduit par des défaillances au niveau de la qualité du produit céramique final.

## 2 Méthodologie

Conscient de la problématique de l'industrie céramique, nous avons abordé cette étude d'une manière méthodique et pluridisciplinaire. Aussi avons-nous démarré ce sujet de recherche sur la base d'une coopération avec des céramistes qui nous ont permis de fournir des échantillons de la matière argileuse utilisée et de se rendre compte des problèmes réellement posés. Cette coopération nous a été bénéfique également pour faire des essais de fabrication de céramique à l'échelle industrielle, ce qui nous a permis de compléter nos propres manipulations entreprises à l'échelle de notre Laboratoire. Notre démarche méthodologique comporte quatre grandes étapes :

1/ Caractérisation de la matière première. Lors de cette phase de recherche, nous avons essayé de mener une étude chimico-minéralogique des argiles utilisées par l'industriel pour la fabrication carreaux céramiques de sol.

2/ Préparation des poudres et réalisation des éprouvettes. La matière première (argile, sable, feldspath) est soumise à des opérations de concassage et de broyage humide. La barbotine est placée dans une étuve « BINDER » pendant 24 heures à 110 °C jusqu'à dessiccation totale. Le produit obtenu est broyé à sec, tamisé et on retient la fraction à granulométrie inférieure à 63 µm. Cette dernière est humidifiée à l'aide d'un pulvérisateur dans des limites de 4 et 6% d'eau. La poudre humidifiée est pressée dans des moules de 10 x 5 cm<sup>2</sup> à l'aide d'une presse hydraulique de 20 Tonnes.

3/ Opération de séchage et de cuisson. Les éprouvettes sous forme de briquettes, sont séchées à l'étuve (110 °C, 24 h) puis portées à une cuisson allant jusqu'à 1140 °C dans un four expérimental CWF 1300, de capacité maximale de 1300°C. Le cycle de cuisson comporte des paliers de pré-cuisson à 550 °C et 975 °C [5].

4/ Caractérisation du produit céramique final. A la sortie du four, les briquettes sont soumises à différents tests pour définir leurs propriétés physico-mécaniques, notamment : rétraction thermique, perte au feu, absorption d'eau et résistance à la flexion.

## 3 Résultats

### 3.1 Caractérisation de la matière première

Les argiles utilisées comme matière première pour la fabrication des carreaux en céramique, correspondent à des argiles dites "rouges" en raison de leur teinte généralement rouge ocre. Du point de vue géologique, elles correspondent à des formations silto-argileuses (matériaux meubles et à

grains très fins) d'âge triasique [6,7]. Ces argiles rouges montrent une très large répartition géographique et affleurent à différentes régions du Maroc, parfois en couches de plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Dans le détail, les formations d'argile rouge du Trias montrent des variations verticales et latérales de faciès (couleur, granulométrie et composition). Par endroit, on note la présence, dans la masse argileuse rouge, d'intercalations horizontales de matériaux verdâtre à gris foncé correspondant à des basaltes altérées ou des lits blanchâtres composés d'évaporites (sel gemme, gypse...).

Notre étude a été menée sur deux faciès, parmi les plus représentatifs des argiles triasiques, distinctes par leur coloration : Une argile de couleur rouge ocre (AR-RG11) et une argile grise verte (AR-GV22).

### 3.1.1 Analyses chimiques (FX)

Le Tableau 1 donne les compositions chimiques moyennes des argiles triasiques marocaines, notamment celles provenant des régions de Benahmed et de Khémisset.

**Tableau 1 :** Analyses chimiques moyennes en éléments majeurs d'argiles triasiques du Maroc. (Analyses chimiques réalisées aux laboratoires des UATRS, CNRST, par Fluorescence X, en 2010).

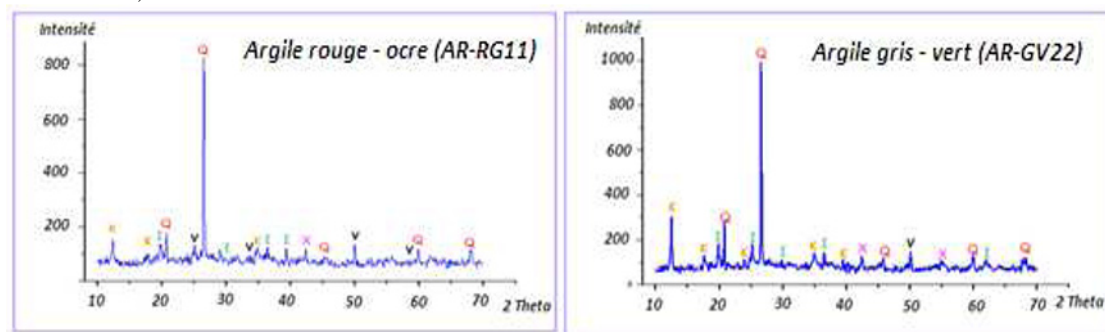
Ech	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PF	Total
<b>Arg 1</b>	63,86	0,56	16,30	7,11	0,56	1,33	0,06	1,60	0,48	7,07	98,93
<b>Arg 2</b>	57,70	0,84	14,50	5,80	3,55	3,66	0,12	3,85	0,26	8,23	98,51

**Arg1** : composition moyenne d'argile rouge ocre ; **Arg2** : composition moyenne d'argile grise verte.

Il se dégage de ce tableau la nature essentiellement silico-alumineuse des argiles avec des teneurs modérées en oxydes de fer. A noter toutefois des différences parfois importantes entre les deux roches notamment pour la silice, l'alumine, le calcium et les alcalins (Na et K). Par ailleurs, les teneurs en carbonates (CaCO<sub>3</sub>) déterminées à l'aide du calcimètre de Bernard donnent des valeurs très fluctuantes d'un échantillon à l'autre mais qui se situent largement entre 10 et 15 %. Cela permet de les considérer comme des argiles faiblement carbonatées et assez loin des marnes (50% argile et 50% calcaire).

### 3.1.2 Diffractométrie de Rayon X (DRX)

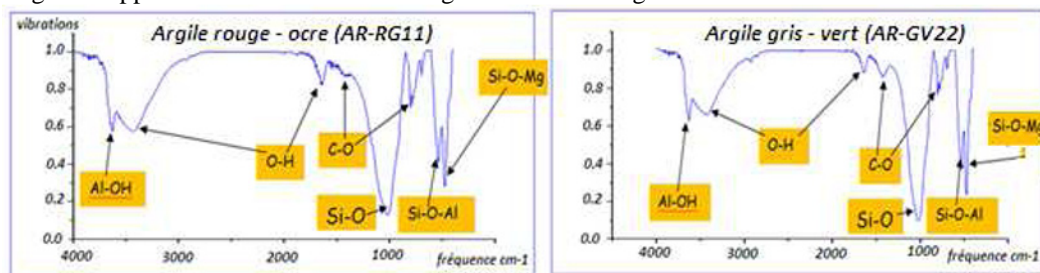
Les diffractogrammes "Figure 1" révèlent des compositions minéralogiques très voisines mais dont les proportions sont assez variables, compte tenu de l'intensité des pics, les principales phases minérales bien exprimées dans ces argiles sont : Le quartz (Q), la kaolinite (K), l'illite (I), les vermiculites (V) et quelques minéraux indéterminés (X) qui correspondraient vraisemblablement à des chlorites, smectites et interstratifiés.



**Fig.1 :** Diffractogrammes des rayons X des deux variétés d'argile étudiées.

### 3.1.3 Analyse Infrarouge (IR)

Le spectrophotomètre infrarouge à transformée de FOURIER (IRTF) de type VERTEX 70 montre un grand rapprochement entre les deux argiles étudiées "Figure 2".



**Fig.2 :** Spectres IR des 2 variétés d'argile étudiées (Argile rouge ocre et Argile gris vert).

Il ressort de ces spectres deux groupements essentiels : les groupements OH<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O (bandes de 1628 cm<sup>-1</sup> et 3423cm<sup>-1</sup>) caractérisant respectivement des vibrations de déformation et d'élongation ; et le groupement Si-O (bande large, intense centrée vers 1027 cm<sup>-1</sup>) correspondant à la vibration de valence de liaison dans les minéraux argileux. Les allures similaires des spectres d'IR confirment les informations fournies par la DRX quant la composition minérale voisine des deux argiles avec une différence surtout au niveau de l'abondance des phases minérales.

### 3.1.4 Essai de plasticité

La plasticité d'une argile est un paramètre technologique fondamental qui influence les caractéristiques des matériaux céramiques. Elle a été réalisée sur la fraction inférieure à 100 µm et consiste à faire varier la teneur en eau du matériau afin d'évaluer sa consistance [7]. Dans cette étude, nous avons opté pour la méthode dite "limites d'Atterberg" et qui vise à définir les seuils de passage entre l'état solide et plastique (Limite de plasticité : WP) et de l'état plastique à l'état liquide (Limite de liquidité : WL). L'intervalle entre ces deux limites définit le domaine de plasticité (Indice de plasticité : IP). Les résultats des essais menés sur les deux argiles rouge ocre et gris vert sont présentés dans le Tableau 2.

**Tableau 2 :** Indice de plasticité des argiles étudiées

Echantillons	Limite de plasticité %	Limite de liquidité %	Indice de plasticité %
AR-RG11	20	27	7
AR-GV22	23	30	7

Bien que les limites de liquidité et de plasticité des deux argiles étudiées (AR-RG11 et AR-GV22) soient assez différentes, leur indice de plasticité s'avère le même. Avec une valeur de l'ordre de 7 %, les argiles étudiées se classent dans le domaine des argiles peu plastiques. Selon de nombreux travaux antérieurs [6,7], la plasticité des argiles dépend de la nature de leurs minéraux argileux et elle est inversement proportionnelle à la taille des grains [8]. Les argiles ayant une granulométrie élevée montrent généralement une faible plasticité. En effet, la surface spécifique des grandes particules réduit la quantité d'eau adsorbée, ce qui entraîne une diminution de la plasticité.

## 3.2 Caractérisation des céramiques

Des briquettes ont été confectionnées à partir des deux argiles. Deux séries de briquettes ont été préparées : des briquettes à partir des argiles brutes (AR-RG11 et AR-GV22) et des briquettes à

partir de ces mêmes argiles auxquelles ont été additionnés des adjuvants (sables, feldspath...). Dans la présente étude, on ne s'attardera pas sur les conditions de pressage et de cuisson, par contre on insistera sur quelques aspects de la synthèse des céramiques où nous avons soulevé quelques problèmes, notamment le mode de cuisson et l'effet de l'émaillage. Aussi l'approche consiste à comparer les caractéristiques technologiques des briquettes obtenues à partir des deux variétés d'argiles et préparées sous des conditions différentes.

### 3.2.1 Céramique à base d'argile brute

Des briquettes ont été préparées à partir des argiles brutes (sans additifs) en suivant la chaîne de fabrication classiquement utilisée en industrie céramique. Les briquettes non émaillées ainsi obtenues ont été soumises à des tests technologiques dont le mode opératoire est celui recommandé par la norme internationale ASTM [8,9,10], relative aux céramiques industrielles. Les résultats des principaux tests sont présentés dans le Tableau 3.

**Tableau 3 :** Caractéristiques technologiques des briquettes issues d'argile brute

	AR-RG11	AR-GV22
Retrait à cuisson (%)	5.93	6.90
Perte au feu (%)	5.56	7.17
Absorption d'eau (%)	6.67	5.67
Résit. flexion (MPa)	14,1	11,0

### 3.2.2 Céramique à base d'argile équilibrée

Des mélanges impliquant 70% des deux argiles étudiées et 30% d'adjuvants d'origine minérale ont été formulés pour obtenir des argiles équilibrées MC1 et MC2. Les briquettes obtenues en suivant les mêmes conditions de pressage et de cuisson que pour les précédentes ont été caractérisées. Les résultats des testes sont présentés sur le Tableau 4.

**Tableau 4 :** Caractéristiques technologiques des briquettes issues d'argiles équilibrées

	MC1 (70% AR-RG11 + 30% Adjt)	AR-GV22 (70% AR-GV22 + 30% Adjt)
Retrait à cuisson (%)	5.60	4,61
Perte au feu (%)	2,15	4,35
Absorption d'eau (%)	5,47	6,15
Résit. flexion (MPa)	16,73	22,14

### 3.2.3 Céramique à base d'argile brute émaillée

L'émaillage consiste à appliquer sur l'éprouvette d'argile pressée, avant sa cuisson, des produits spéciaux (engobe et émaux), ce qui permet de masquer la couleur rouge de la brique, et donner à la surface du carreau une certaine homogénéité et brillance. Les éprouvettes d'argile pressée ont été passées dans la ligne d'émaillage industrielle. Après leur arrosage, elles ont été induites d'engobe et d'émail puis passées au four pour cuisson. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 5.

**Tableau 5 :** Paramètres technologiques des briquettes émaillées

	AR-RG11	AR-GV22
Retrait à cuisson (%)	5.33	5,45
Perte au feu (%)	0,88	1,75
Absorption d'eau (%)	4,30	3,11
Résit. flexion (MPa)	15,3	19,3

Les données des tableaux 3, 4 et 5 montrent des fluctuations significatives qui confirment la relation étroite qui existe entre la composition des argiles et leurs modes de traitement d'une part, et la qualité des céramiques obtenues d'autre part [2,3].

Concernant les argiles brutes, les briquettes obtenues à partir des argiles rouges (AR-RG11), nettement plus silico-alumineux affichent un retrait à la cuisson légèrement plus faible, une porosité un peu plus élevée mais présentent une plus grande résistance à la flexion par rapport aux briquettes des argiles gris vert (AG-GV22) qui sont relativement plus calco-magnésio-potassiques.

En équilibrant la composition des deux argiles par l'addition d'adjuvants bien sélectionnés, on a pu réduire sensiblement leur retrait à la cuisson et leur perte au feu. Par contre cela a pu améliorer leur résistance à la flexion. En effet, la valeur de celle-ci est passée du simple au double (11 à 22 MPa) dans le cas des argiles gris vert. En comparant les propriétés technologiques des briquettes issues des argiles brutes non émaillées et émaillées (Tableaux 3 et 5) on note que la procédure de fabrication a elle aussi un effet direct sur la qualité de la céramique. En effet, lors des essais à l'échelle industrielle nous avons constaté que l'application de l'émail directement sur les éprouvettes leur donne une convexité qui s'explique par une différence entre les coefficients de dilatation des deux composants (l'éprouvette d'argile et l'émail). Par contre, l'application de l'engobe suivie de l'émail réduit cette convexité des éprouvettes, ce qui s'explique par une annulation mutuelle des effets des deux traitements. Par ailleurs, on note que l'émaillage des briquettes réduit légèrement leur retrait à la cuisson et abaisse d'une manière importante leur perte au feu et leur porosité. L'émaillage contribue également à l'augmentation de la résistance à la flexion des briquettes d'une manière plus nette pour les argiles grises vertes que pour les rouges ocre.

## 4 Conclusion

De par leur nature sédimentologique et par conséquent leurs compositions très fluctuantes, le choix des carrières d'argiles rouges doit être fait dans le but d'assurer un meilleur approvisionnement en matière première. A niveau de l'unité de production, les argiles doivent être bien caractérisées et éventuellement équilibrées en utilisant des adjuvants appropriés. Par ailleurs, une recherche fondamentale et appliquée de pointe doit être menée, parallèlement à la chaîne de production, dans l'objectif d'optimiser le processus de fabrication et d'améliorer continuellement la qualité. La présente étude montre effectivement que toute modification des compositions et des procédés, aussi minime soit elle, se répercute directement sur les propriétés technologiques de la céramique synthétisée.

**Remerciements :** Le présent travail a bénéficié de l'aide financier des projets SVT 11/09 de l'Université Mohammed V-Agdal et URAC 46 du Centre National de Recherche Scientifique et Technique (CNRST). Les analyses ont été réalisées à l'Université Hassan II, Ben M'sik (Casablanca) et l'Unité d'Appui Technique à la Recherche Scientifique (UATRS).

## Références

1. Bouyahyaoui F. Etude géologique, minéralogique et technologique des marnes du Miocène supérieur au Pliocène inférieur de la région de Fès-Meknès et de Rabat-Salé. Thèse. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences - Rabat. (1996).
2. Assifaoui A. Etude de la stabilité de barbotines à base d'argiles locales, application aux formulations céramiques industrielles. Thèse. Université Hassan II, Ain-Chock. (2002).
3. El Yakoubi N. 2006. Potentialités d'utilisation des argiles marocaines dans l'industrie céramique : cas des gisements de Jbel Kharrou et de Benhmed (Meseta marocaine occidentale). Thèse Université Mohammed V-Agdal.
4. Traoré K., Blanchart Ph., Jernot J-P et Gomina M., 2007. Caractérisation physicochimique et mécanique de matériaux céramiques obtenus à partir d'une argile kaolinitique du Burkina Faso, C. R. Chimie 10, 511-517.

5. Michot A. Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C, Thèse, Université de Limoges, France. (2008).
6. Allaoui A., Haimeur J., El Amrani I., Ahmamou M., Caractérisation chimico-minéralogique et technologique des argiles rouges de Khémisset : intérêt en industrie de la terre cuite. Cahier de la recherche, série Sci et Tech (Géologie), **6**, p : 7-26. (2005).
7. Guerraoui F., Zamama, M. et, Ibnoussina, M.,. Caractérisation minéralogique et géotechnique des argiles utilisées dans la céramique de Safi (Maroc). African Journal of Science and Technology, Science and Engineering Series **9** p: 1-11. (2008).
8. ASTM C 326-03, Standard test method for drying and firing shrinkages of ceramic whiteware clays, **15-02**, Verre et céramique.
9. ASTM C373-88, Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products, **15-02**, Verre et céramique.
10. ASTM C674-88, Standard test methods for flexural properties of ceramic whiteware materials, **15-02**, Verre et céramique.