



Les Liants Temporaires en Céramique

La recherche permanente sur la diminution de l'épaisseur des pièces massives céramiques afin de les alléger (exemple des carreaux de 3mm d'épaisseur) et le développement permanent de nouvelles formes (nouveau design...) se heurtent à une difficulté grandissante avec le maintien des pièces lors du façonnage avant la cuisson céramique qui consolide par frittage à haute température la pièce finale. Ainsi, il n'est pas inhabituel de rencontrer dans certaines productions de produits massifs un taux de rebut avoisinant les 20%.

Une solution pour diminuer ce taux de rebut grandissant est d'augmenter la cohésion en cru des matériaux, notamment grâce à l'utilisation de liants temporaires.

L'article suivant présente ainsi **les différents liants temporaires disponibles pour l'industrie céramique**.

Les dérivés celluloseux :

Comme leur nom l'indique, les dérivés celluloseux proviennent de la cellulose de formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$.

En céramique, les composés les plus intéressants sont le **Carboxyméthylcellulose CMC**, le **Méthylcellulose MC** et l'**Hydroxyéthylcellulose HEC**.

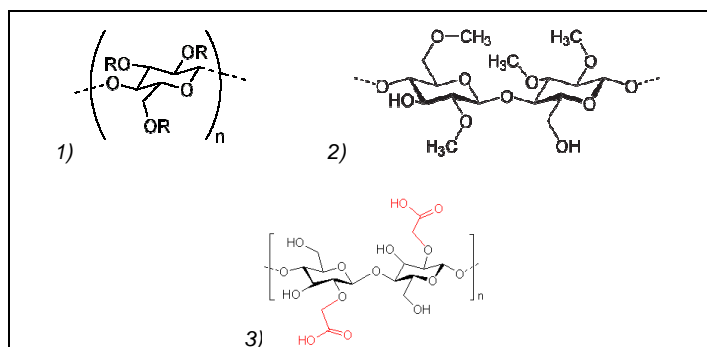


Figure 1 : 1) Hydroxyéthylcellulose HEC, 2) Méthylcellulose MC et 3) Carboxyméthylcellulose CMC

La production de **CMC** résulte de la substitution de groupements hydroxydes de la cellulose par des chaînes carboxyliques pouvant provenir de l'acide chloro-acétique ou de chloro-acétate de sodium. Le produit de la réaction peut présenter des niveaux de substitution et des degrés de polymérisation différents (guidant la solubilité du bio-polymère). D'après la littérature, le dérivé CMC est principalement utilisé dans l'industrie céramique comme additif dans les bains d'émaux afin qu'après application des émaux par pulvérisation à la surface du tesson céramique, une bonne cohésion existe entre les deux corps.

Le **méthylcellulose MC** est aussi issu d'une substitution chimique de groupements hydroxyde de la cellulose, mais par des groupements « méthyl » provenant de chlorure de méthyle. Le degré de substitution est compris entre 1.5 et 2, et comme pour le CMC, sa solubilité est guidée par son degré de polymérisation. L'addition de ce dérivé celluloseux à une masse céramique permet d'accroître sa résistance en cru vert, mais celui-ci présente l'inconvénient de perturber la rhéologie (agent moussant).

L'**hydroxyéthyl-cellulose HEC** provient de la substitution des groupements hydroxy de la cellulose avec des alcools (EtOH). HEC est donc un ester celluloseux qui se dissout bien dans l'eau froide ou chaude et qui ne réagit pas avec les cations du milieu (gélification). Sa stabilité sur une large gamme de pH présente un fort intérêt pour les céramistes.

Les alginate :

Les **alginate** sont des bio-polymères provenant des algues brunes (laminaires), et plus précisément de l'acide alginique de formule $(C_6H_8O_6)_n$.

Pour l'industrie céramique, les alginates de sodium et d'ammonium sont les plus intéressants car ceux-ci sont solubles dans l'eau.

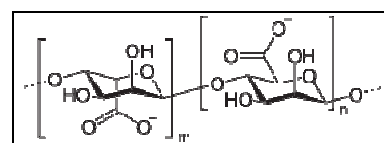


Figure 2 : Alginate de Sodium



Les dérivés de lignine ou lignosulfonates :

Les **lignosulfonates** sont dérivés de la lignine qui est la partie non fibreuse du bois.

La préparation chimique de ces produits est présentée dans la figure suivante.

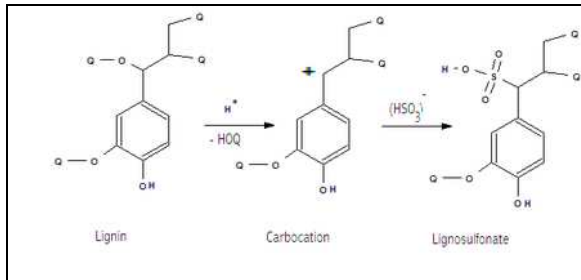


Figure 3 : Préparation de lignosulfonate à partir de lignine

Ces composés sont employés comme adjuvants dans l'industrie céramique en tant que liants temporaires, plastifiants mais également dispersants. Les dérivés les plus répandus dans l'industrie sont les lignosulfonates de sodium, d'ammonium et de calcium.

Nous pouvons citer comme exemple d'application son utilisation en tant que plastifiant dans l'industrie de la terre-cuite : 0,3% de lignosulfonate de sodium sont utilisés afin de réduire l'humidité de façonnage des produits et augmenter leur résistance mécanique en cru.

Son pouvoir défloculant est aussi cité dans la littérature avec une application en céramique sanitaire : l'utilisation de 0.05% de lignosulfate de sodium a le même effet sur la rhéologie que l'ajout de 0.3% d'un mélange carbonate / silicate de sodium.

Les Alcools polyvinyle (PVA) :

Les **PVA** sont des polymères de formule chimique générale $(-CH_2-CH(OH)-)_n$ avec une masse molaire comprise entre 13 000 et 100 000 g/mol. Ils sont obtenus par hydrolyse alcaline (soude, potasse) de l'acétate de polyvinyle $(CH_2CHOAc)_n$.

Les PVA peuvent être utilisés comme agent de démoulage ou comme bouche-pores puisque leur faible tension superficielle engendre une bonne mouillabilité des surfaces. Ils possèdent également d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes et résistent aux huiles et aux graisses.

Dans l'industrie céramique, les applications possibles des PVA sont similaires aux dérivés cellulosiques (bains d'émaux, agents de granulation...). Leur bonne dissolution entraîne néanmoins une migration importante vers la surface lors du séchage des produits.

Les Poly-acrylates (PA et dispersions polyacryliques) :

Les **suspensions polyacryliques** sont composées de polymères d'acide acrylique associés à d'autres monomères non saturés (avec par exemple l'acide méthacrylique). Les propriétés de ces additifs peuvent donc être contrôlées par la composition même de la suspension.

Les polymères d'ester acrylique sont généralement insolubles. Cette propriété engendre une non-migration en surface des chaînes polymériques lors du séchage du produit dopé. Pour la même raison, l'utilisation d'un tel adjuvant permet d'accroître de manière plus efficace la résistance mécanique du produit vert. De plus, cette propriété (insolubilité) est importante pour la durée de vie des moules en plâtre (ou en résine pour procédé CSP) dont les pores ne se retrouvent pas obstrués par des polymères hydrosolubles.

Les polyacrylates présentent aussi des propriétés rhéologiques intéressantes pour les céramiques puisque certaines de leurs compositions ont des propriétés dispersantes, assurant ainsi une non-perturbation de la rhéologie des suspensions argileuses ou barbotines.



Synthèse des dispersants disponibles :

Les propriétés des différentes natures de liants temporaires étudiés dans la littérature sont présentées dans le tableau récapitulatif suivant :

Propriétés	CMC	MC	HEC	Alginate	Lignosulfonate	PVA	PA
Migration	-	-	-	-	-	-	+
Résistance en vert	+	++	+	+	+	++	/
Comportement à la cuisson	/	+	/	-	/	/	++
Effet sur la densité finale	/	-	/	/	/	-	+

D'après la littérature, les adjuvants les plus favorables à une augmentation de la résistance mécanique en cru sont les dérivés de cellulose de type MC et les alcools polyvinyliques. Cependant ces mêmes adjuvants semblent engendrer une baisse de la densité finale du matériau céramique après cuisson du fait de leur degré de polymérisation important.

L'ajout d'alginate à la masse céramique entraîne des perturbations au niveau de la cuisson céramique du fait d'une cinétique de combustion lente (départ gazeux étalé de 200 à 700°C).

La bibliographie ne fait donc pas apparaître d'adjuvant idéal. Le choix des liants doit donc faire l'objet d'une analyse qui tient compte des caractéristiques de la masse céramique et de son procédé de fabrication.

Du côté des études :

- CeraCendres : Valorisation des cendres de chaufferies bois en secteur céramique



Devant le fort développement de l'énergie biomasse de ces dernières années et l'installation croissante de nouvelles chaufferies bois, entraînant de surcroît une augmentation des résidus de combustion (passage de 35 000 à 145 000 tonnes entre 2001 et 2011), la SFC a engagé en partenariat avec **l'ADEME** un programme de recherche visant à étudier la valorisation potentielle des cendres de bois dans les secteurs céramiques.

Brèves d'actualités :

- Présentation de travaux rhéologiques sur des argiles activées par des bio-polymères à l'occasion du 47ème congrès annuel du Groupe Français de Rhéologie qui se déroule du 29 au 31 Octobre à Pau.



Pour de plus amples informations, CONTACTEZ-NOUS...