

# UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Sciences – Technologie - Santé

N°01 - 2004

## THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

**Jérôme KIENNEMANN**

Le 4 février 2004

---

## Comportement dans l'eau d'alumines issues du procédé Bayer : Application au coulage en bande en milieu aqueux

---

Directeurs de Thèse : Thierry Chartier

Cécile Pagnoux

### Jury

- Rapporteurs :** **B. Cales** Directeur Saint Gobain Desmarquest  
**A. Foissy** Professeur, UFR Sciences et Techniques, Besançon
- Examineurs :** **E. Champion** Professeur, SPCTS, Université de Limoges  
**T. Chartier** Directeur de recherche, SPCTS, ENSCI Limoges  
**C. Pagnoux** Maître de conférences, SPCTS, ENSCI Limoges  
**J.M. Lamérand** Ingénieur R & D, Aluminium Pechiney, Gardanne
- Invité :** **X. Meyza** Responsable du Développement des marchés Céramiques,  
Aluminium Pechiney, Gardanne

*Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE de l'ANRT établie entre la société Péchiney-Gardanne et le laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de surface (SPCTS) de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges.*

*Je prie Madame Cécile Pagnoux, maître de conférence à l'ENSCI, et Monsieur Thierry Chartier, directeur de recherche CNRS, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle ils ont guidé mes travaux, pour leur soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués pendant ces trois années de thèse. Je tiens à leur adresser mes plus vifs remerciements.*

*J'associe à ce travail Monsieur Jean-Michel Lamérant, et Madame Delphine Fourcade, ingénieurs de recherche Péchiney, pour nos nombreuses discussions et leurs conseils. Je remercie également à travers ces derniers la société Péchiney pour le soutien financier apporté à cette thèse, et pour la confiance qui m'a été témoignée.*

*Je tiens à remercier par ailleurs Monsieur Eric Champion, professeur à l'université de Limoges, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse.*

*J'exprime également mes profonds remerciements à Monsieur Bernard Cales, directeur Saint-Gobain Desmarquest, et Monsieur Alain Foissy, professeur à l'UFR Sciences et Techniques de Besançon, qui ont eu à juger mon travail.*

*Enfin, je remercie Monsieur Xavier Meysa (Pechiney-Gardanne), d'avoir accepté notre invitation pour assister à la soutenance de cette thèse.*

*Je tiens à préciser que cette étude n'aurait pu être menée à bien sans l'aide du personnel technique de l'ENSCI d'une part, et sans la participation de l'équipe technique du centre de recherche et de développement de l'usine Pechiney Gardanne d'autre part.*

*Je ne saurais oublier mes amis doctorants pour leur amitié et pour leur contribution à la bonne ambiance présente au laboratoire et dans le bureau. Enfin, je tiens à accorder une pensée très particulière à Maryse, qui a su me soutenir et me supporter tout au long de ce travail.*



# SOMMAIRE GENERAL

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....</b>	<b>5</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>5</b>
<b>II. Caractérisation des poudres .....</b>	<b>5</b>
II.1. Granulométrie des poudres.....	5
II.2. Surface spécifique des poudres .....	6
II.3. Morphologie des poudres .....	6
II.4. Teneur en impuretés des poudres par analyse chimique ICP (Induced Coupled Plasma) .....	6
<b>III. Caractérisation des suspensions.....</b>	<b>7</b>
III.1. Adsorption du dispersant.....	7
III.2. Mesure de charge de surface .....	8
III.2.1. Principe de l'acoustophorèse .....	8
III.2.2. Description de l'appareil .....	9
III.2.3. Procédure expérimentale .....	10
III.3. Solubilisation des impuretés contenues dans les poudres.....	11
III.4. Rhéologie des suspensions .....	12
III.5. Tension de surface et angle de contact de la phase liquide de la suspension .....	13
<b>IV. Caractérisation du séchage.....</b>	<b>13</b>
IV.1. Retrait et perte de masse lors du séchage de la bande crue .....	14
IV.2. Mesure des contraintes au séchage.....	15
IV.3. Mesure du module d'Young de la bande crue pendant le séchage.....	17
<b>V. Caractérisation des bandes crues et frittées .....</b>	<b>19</b>
V.1. Masse volumique géométrique des bandes crues .....	19
V.2. Répartition de la porosité dans les bandes crues .....	20
V.3. Propriétés mécaniques des bandes crues .....	20
V.4. Rugosité des bandes crues et frittées .....	21
V.5. Mesure de masse volumique et de porosité des bandes frittées.....	21
V.6. Observation des microstructures .....	22
<b>VI. Références bibliographiques .....</b>	<b>22</b>

<b>CHAPITRE II. LE RÔLE DES IMPURETÉS DANS LA DISPERSION DES ALUMINES BAYER .....</b>	<b>25</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>25</b>
<b>II. Généralités sur les alumines .....</b>	<b>25</b>
II.1. Les différentes variétés d'alumine .....	25
II.2. Le procédé Bayer .....	27
II.3. Les alumines calcinées .....	28
<b>III. Présentation des alumines étudiées.....</b>	<b>29</b>
III.1. Mode d'obtention.....	29
III.1.1. L'alumine P662.....	29
III.1.2. Les différents broyages effectués .....	30
III.2. Teneur en impuretés et localisation.....	31
III.3. Propriétés physiques des poudres.....	32
<b>IV. Aspect théorique de la dispersion .....</b>	<b>34</b>
IV.1. Origine de la charge de surface de l'alumine.....	34
IV.1.1. Partie interne de la double-couche.....	34
IV.1.2. Partie diffuse de la double couche.....	35
IV.2. Modélisation de la surface.....	35
IV.3. Stabilité des suspensions .....	37
IV.3.1. Théorie D.L.V.O. ....	37
IV.3.2. La stabilisation électrostatique .....	38
<b>V. Solubilité des impuretés contenues dans l'alumine .....</b>	<b>39</b>
V.1. Introduction .....	39
V.2. Solubilité de l'alumine en fonction du pH.....	40
V.3. Solubilité de la silice en fonction du pH .....	41
V.4. Solubilité du sodium en fonction du pH.....	42
V.5. Solubilité de l'oxyde de magnésium en fonction du pH .....	43
V.6. Solubilité de l'oxyde de calcium en fonction du pH.....	44
<b>VI. Influence des impuretés sur les charges de surface de l'alumine.....</b>	<b>45</b>
VI.1. Comparaison des charges de surface des différentes poudres .....	45
VI.1.1. Courbes électrocinétiques.....	45
VI.1.2. Influence de l'impureté en silice sur le point isoélectrique .....	46
VI.1.3. Influence du type de groupement hydroxyle en surface de l'alumine .....	46
VI.1.4. Influence de l'impureté calcium sur les charges de surface .....	48
VI.2. Influence de l'ajout de calcium dans les suspensions sur les charges de surface.....	49
VI.3. Rôle des ions carbonates présents dans la suspension.....	51
<b>VII. Influence de l'acide polyacrylique sur la dispersion de l'alumine.....</b>	<b>53</b>
VII.1. Présentation du polyacrylate de sodium .....	53
VII.1.1. Un dispersant de l'alumine .....	53
VII.1.2. Un complexant du calcium .....	55
VII.2. Influence de l'ajout de PAA-Na sur les réactions d'équilibre à la surface .....	55
VII.3. Adsorption du polyacrylate de sodium et solubilisation du calcium .....	56
VII.3.1. Adsorption totale du polyacrylate de sodium .....	56
VII.3.2. Adsorption partielle du polyacrylate de sodium .....	58
VII.4. Charges de surface en présence de polyacrylate et de calcium.....	59
VII.5. Mécanisme des interactions alumine / calcium / polyacrylate.....	61
<b>VIII. Propriétés rhéologiques des suspensions dispersées avec du polyacrylate de sodium 61</b>	
VIII.1. Influence de la concentration de polyacrylate de sodium.....	61
VIII.2. Comparaison des mesures rhéologiques et des mesures électrocinétiques .....	62
<b>IX. Conclusions .....</b>	<b>63</b>
<b>X. Références bibliographiques .....</b>	<b>64</b>

<b>CHAPITRE III. LES SUSPENSIONS DE COULAGE EN BANDE .....</b>	<b>67</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>67</b>
<b>II. Généralités sur le coulage en bande en milieu aqueux .....</b>	<b>67</b>
II.1. Principe du coulage en bande .....	67
II.2. Intérêts et problématique du milieu aqueux .....	68
II.2.1. La poudre .....	69
II.2.2. Le dispersant .....	70
II.2.3. Le système de liants .....	70
II.3. Rhéologie des suspensions .....	71
II.3.1. Les différents comportements rhéologiques .....	71
II.3.2. Les suspensions de coulage en bande .....	72
<b>III. Composition et élaboration de la suspension .....</b>	<b>73</b>
III.1. Les poudres d'alumine .....	73
III.2. Choix du dispersant .....	74
III.3. Effet de l'ajout de latex dans les suspensions .....	76
III.3.1. Présentation des latex utilisés .....	76
III.3.2. Comparaison de la viscosité des suspensions avec et sans latex .....	77
III.3.3. Protocole d'élaboration de la suspension .....	79
<b>IV. Paramètres influençant la viscosité des suspensions .....</b>	<b>80</b>
IV.1. Synthèse bibliographique sur l'empilement des particules .....	80
IV.1.1. Les différents facteurs pouvant influencer l'empilement des particules .....	80
IV.1.2. Mélange de particules bimodales .....	81
IV.1.3. Empilement de distributions granulométriques continues .....	83
IV.1.4. Viscosités de suspensions bimodales et multimodales .....	83
IV.1.5. Intérêts et faisabilité de l'application des modèles d'empilement à nos suspensions .....	84
IV.2. La concentration volumique en solide .....	85
IV.3. La nature et la concentration du liant latex .....	86
IV.3.1. Le type de latex .....	86
IV.3.2. La concentration en latex .....	87
IV.3.3. La proportion de latex basse $T_g$ / latex haute $T_g$ .....	88
IV.4. Le type de poudre d'alumine .....	90
IV.5. Les suspensions bimodales .....	91
IV.5.1. Optimisation de l'empilement suivant le modèle de Funk et Dinger .....	91
IV.5.2. Effet du mélange sur la rhéologie des suspensions .....	92
<b>V. Les suspensions avec ajouts de frittage .....</b>	<b>93</b>
V.1. Synthèse bibliographique sur les ajouts de frittage pour l'alumine $\alpha$ .....	93
V.1.1. Rôle des impuretés de l'alumine sur le frittage .....	93
V.1.2. Frittage en phase liquide .....	95
V.2. Les différents ajouts de frittage utilisés .....	96
V.2.1. Apport en Mg .....	97
V.2.2. Apport en Ca .....	97
V.2.3. Apport en Si .....	98
V.3. Influence des ajouts de frittage sur les charges de surface des particules .....	98
V.3.1. Suspensions d'ajouts de frittage seuls .....	98
V.3.2. Suspensions d'alumine + ajouts de frittage .....	99
V.4. Influence des ajouts de frittage sur la rhéologie des suspensions .....	101
<b>VI. Conclusions .....</b>	<b>102</b>
<b>VII. Références bibliographiques .....</b>	<b>103</b>

---

**CHAPITRE IV. LE SÉCHAGE DANS LE COULAGE EN BANDE AQUEUX.... 107**

<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>107</b>
<b>II.</b>	<b>Théories du séchage .....</b>	<b>107</b>
II.1.	Les étapes du séchage .....	107
II.2.	Séchage et consolidation des latex .....	109
<b>III.</b>	<b>Cinétiques d'évaporation et de retrait.....</b>	<b>110</b>
III.1.	Mesure de la perte de masse et de retrait.....	110
III.2.	Influence de l'épaisseur de la bande crue .....	114
III.3.	Influence de la température de séchage.....	115
III.4.	Influence de la teneur en eau dans la suspension .....	117
III.5.	Influence du pourcentage de latex.....	119
<b>IV.</b>	<b>Évolution du module d'Young pendant le séchage .....</b>	<b>122</b>
IV.1.	Généralités sur les modules d'élasticité .....	122
IV.2.	Mesure du module d'Young simultanément avec la perte de masse.....	123
<b>V.</b>	<b>Les contraintes générées par le séchage .....</b>	<b>125</b>
V.1.	Comportement général de la contrainte plane durant le séchage.....	125
V.1.1.	Validité de la simplification de la formule de la contrainte .....	125
V.1.2.	Les étapes de formation des contraintes.....	127
V.2.	Paramètres influençant la première augmentation de contrainte .....	128
V.2.1.	La pression capillaire.....	128
V.2.2.	La granulométrie des poudres.....	128
V.2.3.	La tension de surface du liquide suspensif.....	131
V.3.	Paramètres influençant la deuxième augmentation de contrainte.....	132
V.3.1.	Les latex : élément moteur de la formation du deuxième pic de contrainte .....	132
V.3.2.	Les conditions de séchage.....	136
<b>VI.</b>	<b>La fissuration dans les bandes coulées .....</b>	<b>138</b>
VI.1.	Origines des fissures dans les bandes coulées .....	138
VI.2.	Les moyens pour réduire la tendance à la fissuration des bandes coulées.....	140
<b>VII.</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>141</b>
<b>VIII.</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>142</b>

---

**CHAPITRE V. CARACTÉRISATIONS DES BANDES CRUES ET FRITTÉES.. 145**

<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>145</b>
<b>II.</b>	<b>Les bandes crues d'alumine.....</b>	<b>146</b>
II.1.	Aspects des surfaces des bandes crues .....	146
II.2.	Empilement des particules.....	149
II.2.1.	Influence de la concentration en alumine des suspensions sur l'empilement des particules.....	149
II.2.2.	Influence de la concentration en latex dans les suspensions sur l'empilement des particules .....	150
II.2.3.	Corrélation entre propriétés rhéologiques des suspensions et empilement des particules.....	152
II.3.	Propriétés mécaniques des bandes crues .....	156
II.3.1.	Ajustement des propriétés mécaniques des bandes crues.....	156
II.3.2.	Modélisation de la résistance mécanique en fonction du pourcentage massique de latex par le modèle de G.Y. Onada.....	160
<b>III.</b>	<b>Les bandes d'alumines frittées .....</b>	<b>162</b>
III.1.	Cycles de déliantage .....	162
III.2.	Densités des bandes d'alumine frittées .....	163
III.2.1.	Corrélations entre densité crue et densité frittée.....	163
III.2.2.	Influence du type de poudre d'alumine .....	164
III.2.3.	Influence des ajouts de frittage .....	165
III.3.	Microstructure .....	166
III.4.	Rugosité de surface .....	169
<b>IV.</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>170</b>
<b>V.</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>171</b>
<b>CHAPITRE VI. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES. 173</b>		





# INTRODUCTION

Le procédé de mise en forme des céramiques par coulage en bande consiste à coucher une suspension céramique sur un support plan pour obtenir un objet dont la géométrie se présente sous forme de feuille. Plusieurs domaines technologiques, notamment issus de l'électronique, nécessitant ce type de produit ont suscité des travaux de recherche. Ce procédé est classé parmi ceux dont la consolidation de la suspension s'opère par extraction du solvant et plus précisément par évaporation de ce dernier. Son principe propre regroupe en une seule étape la transition liquide/solide de la suspension et le séchage de l'objet, ce qui différencie cette technique des méthodes de coulage classique. Un film flexible composé de particules céramiques enrobées dans une matrice polymérique et dont l'épaisseur peut varier de la dizaine de microns à 1000  $\mu\text{m}$ , peut être ainsi préparé et entrer dans la fabrication de substrats ou de composants multicouches.

Historiquement [1], les années 1943-1945 marquent le début du développement de la technique de coulage en bande par des chercheurs américains, suivi par les premiers résultats publiés (1947) et les premiers brevets (1952-1954) concernant la fabrication de condensateurs. Suivent l'industrialisation et l'évolution vers des composants multicouches dont les composites céramique – métal (1961), qui après optimisation des conditions de frittage, conduiront à la mise au point des circuits imprimés (1965). Ces composants trouvent alors leur application dans le domaine de l'informatique (1967) et les premiers substrats d'alumine à partir de poudres fines sont fabriqués (1972). A partir de 1980, plusieurs équipes de chercheurs vont s'intéresser à la conception des bancs de coulage, à l'amélioration de la technique de couchage et à la formulation des suspensions. Les critères de choix du matériau (forme des particules, distribution granulométrique de la poudre) et des auxiliaires organiques dépendent alors des propriétés souhaitées et des applications envisagées. L'étude des suspensions, et notamment de leurs propriétés rhéologiques, permet de faire évoluer positivement ce procédé. D'autres voies sont alors explorées, telles que la mise au point de membranes et la diminution de l'épaisseur des bandes qui peut alors être contrôlée jusqu'à 3  $\mu\text{m}$  (1998). Parmi les extensions exploitées de cette technique, la fabrication d'objets 3D par dépôts successifs de couches de suspension a donné naissance à un procédé de prototypage rapide, connu sous le nom de "Laminated Object Manufacturing" (LOM).

Au laboratoire du SPCTS de Limoges, T. Chartier a largement contribué à mieux identifier les paramètres qui régissent la préparation de bandes de microstructure homogène, cohésives et manipulables, pouvant subir ensuite un traitement thermique à haute température sans déformation. Pour maîtriser la reproductibilité d'un procédé par voie liquide, il faut contrôler la structure de la suspension avant son coulage et son travail de recherche s'est beaucoup focalisé sur le choix des poudres et des auxiliaires organiques [2]. Plusieurs formulations ont ainsi émergé et ont pu être industrialisées. Généralement, elles s'établissent comme suit : une poudre de granulométrie adaptée pour être dispersée et réaliser une couche d'épaisseur désirée, un solvant inerte vis à vis de la poudre et à pression de vapeur élevée, un dispersant, un liant qui confère de la résistance mécanique à la bande crue et un plastifiant qui améliore la flexibilité en réduisant la température de transition vitreuse du liant. Le solvant tient un rôle prépondérant pour réussir le déroulement de chaque étape de la mise en forme. Lors de la préparation de la suspension, son pouvoir dissociant doit le rendre apte à solubiliser les auxiliaires organiques ; une faible tension de surface est préférable pour faciliter le mouillage des particules lors de la dispersion et sa viscosité doit également être faible pour permettre une teneur en solide élevée dans la suspension. Ensuite, pendant l'étape délicate de consolidation, les particules doivent conserver leur état de dispersion de la phase liquide. A ce titre, une tension de vapeur élevée de ce dernier diminue le temps d'évaporation et de séchage de la bande ce qui réduit les risques de ségrégation des particules dans la couche. C'est ainsi que la majorité des systèmes pour le coulage en bande a été développée à base de solvants organiques. Ils sont indispensables dans le cas de l'utilisation de matériaux hygroscopiques ou sensibles à l'oxydation tels que les carbures ou les nitrures. Des mélanges azéotropes incluant un alcool [3,4], répondent aux conditions d'usage citées ci-dessus et sont largement utilisés. En contrepartie, ces solvants se caractérisent aussi par leur inflammabilité et leur toxicité. Depuis les années 80, période pendant laquelle de nombreux systèmes ont été mis au point, la législation sur l'utilisation de tels solvants s'est renforcée et l'influence de ces composés, en tant que déchets, sur l'environnement préoccupe les pouvoirs publics. Il est donc maintenant impératif pour la fabrication industrielle d'objets par coulage en bande de développer des systèmes à base d'eau tout au moins quand le matériau le permet. Ce solvant n'ayant pas été naturellement sélectionné pour cette technique de coulage en bande essentiellement parce que sa tension de vapeur trop faible induit un temps de consolidation et de séchage trop long, et parce que sa tension de surface élevée entraîne des fissures dans les bandes. Par contre, son pouvoir dissociant élevé élargit la gamme d'auxiliaires de mise en forme, en particulier pour les dispersants. En milieu organique, la dispersion des particules se fait exclusivement de

manière stérique alors qu'une contribution électrostatique supplémentaire est possible dans l'eau. L'utilisation de ce solvant nécessite néanmoins de repenser la composition des suspensions.

Le groupe Pechiney commercialise des poudres d'alumine calcinées obtenues par le procédé Bayer. Ces poudres de phase cristallographique de type  $\alpha$ , se présentent sous forme d'agglomérats, dont la taille dépend notamment de la température de calcination. Avec l'objectif de valoriser ses poudres, Pechiney a entrepris un travail de recherche dans le cadre de ce doctorat ayant pour objectif la réalisation de substrats d'alumine par coulage en bande aqueux. Plus précisément, c'est la poudre de référence P662 dont la pureté est de l'ordre de 99,8% et la taille moyenne des agrégats de 44  $\mu\text{m}$  qui est visée pour cette application. Afin d'adapter sa distribution granulométrique pour répondre aux critères du procédé, cette poudre doit subir une étape supplémentaire de broyage. Six lots de poudre ont été préparés, se différenciant par leurs conditions de température et d'hygrométrie pendant le broyage, et ont constitué le support de ce travail de thèse.

Des travaux antérieurs sur le coulage en bande d'alumine en milieu aqueux [25] ont montré que la gamme de choix des auxiliaires organiques de mise en forme était suffisamment vaste pour répondre aux besoins spécifiques de chaque système. Nous nous sommes donc attachés à choisir le dispersant et les liants parmi des produits commerciaux permettant ainsi de valoriser, au niveau industriel, la formulation complète (poudres et auxiliaires) des suspensions. Pour se démarquer des précédentes recherches, l'influence des propriétés de surface des particules sur leur dispersion a été plus particulièrement étudiée ainsi que le problème lié à la fissuration des bandes lors du séchage. Ce manuscrit qui rassemble les résultats et leurs analyses effectués pendant ce travail de thèse commence par la présentation des techniques expérimentales qui ont permis d'abord de caractériser les poudres d'alumines, leurs propriétés d'adsorption en suspension aqueuse ainsi que les propriétés rhéologiques et électrocinétiques des suspensions. Ensuite, une technique permettant de visualiser en parallèle le retrait d'une bande crue et sa perte de masse durant le séchage, ainsi qu'une technique mesurant les contraintes internes de la bande lors du séchage ont été développées. De même, il est montré comment la mesure du module d'Young par technique ultrasonore a été adaptée afin de pouvoir l'employer au cours du séchage sur une bande crue.

Le second chapitre relate l'étude de l'influence des impuretés ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) sur la dispersion des poudres d'alumine. La solubilité de celles-ci a été mesurée en fonction des conditions de pH et leur rôle sur la réactivité de la surface caractérisée à l'aide des propriétés électrocinétiques des suspensions. La solubilité de l'oxyde de calcium, a été plus

particulièrement examinée avec la présence du dispersant, un sel de l'acide polyacrylique, connu pour ses propriétés complexantes avec l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ .

Le troisième chapitre aborde la mise au point de la formulation des suspensions de coulage. Le dispersant retenu de référence CE651 est fourni par la société Coatex. Deux formules de liants latex acryliques ont été testées, l'une provenant du fournisseur Rohm et Haas (B1000 + B1400) et l'autre de la société Clariant (DM611 + DM675). Une des conditions clés pour la réalisation de suspensions aptes à être couchées est d'obtenir un comportement rhéologique de type rhéofluidifiant. Pour tenir cet objectif, plusieurs paramètres ont été pris en compte : la distribution granulométrique de la poudre, la teneur en solide et en auxiliaires organiques. Afin d'améliorer la réactivité de l'alumine lors du traitement thermique, des agents de frittage, ajoutés sous forme d'oxydes, sont nécessaires. La dernière partie de ce chapitre rapporte comment a été adaptée la formulation des suspensions en présence de ces oxydes de natures chimiques différentes.

Il a déjà été mentionné que la particularité du procédé de coulage en bande est que la consolidation de la suspension et le séchage de l'objet s'effectuent en même temps. Dans le cas de systèmes aqueux, cette étape est encore plus difficile à maîtriser. Nous avons souhaité mieux connaître l'ensemble des paramètres qui régissent le déroulement de cette étape du procédé en étudiant, les cinétiques d'évaporation et de retrait, l'évolution du module d'Young et les contraintes générées pendant le séchage. L'ensemble des résultats et des conclusions pour optimiser le séchage des bandes crues fait l'objet du quatrième chapitre.

Enfin le dernier chapitre traite des propriétés mécaniques des bandes crues et de la caractérisation des bandes frittées à travers leur densité finale, leur microstructure et leur rugosité de surface. Le manuscrit se termine par une synthèse des résultats de ce travail et des études complémentaires à envisager.

- [1] **R.E. Mistler**, "Tape Casting: Past, Present, Potential", Am. Ceram. Soc. Bull., 77[10], p82-86 (1998).
- [2] **T. Chartier**, "Tape casting", in encyclopedia of advanced materials, Pergamon press, p2763-68 (1994).
- [3] **R. Moreno**, "The role of slip additives in tape-casting technology: Part I – Solvents and dispersants", Am. Ceram. Soc. Bull., 71[10], p1521-31 (1992).
- [4] **C.A. Gutiérrez and R. Moreno**, "Tape casting of non-aqueous silicon nitride slips", J. Eur. Ceram. Soc., 20, p1527-37 (2000).
- [5] **A. Kristoffersson**, "Water-based tape casting of ceramics and fabrication of ceramic laminates", Doctoral thesis, Department of Ceramic Technology, Chalmers University, Göteborg, Sweden (1999).

# CHAPITRE I.

## TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

### **I. INTRODUCTION**

La compréhension des mécanismes d'adsorption et de stabilisation des suspensions concentrées ou diluées est nécessaire à l'obtention de suspensions stables et homogènes. A ce titre, plusieurs techniques expérimentales complémentaires, notamment de caractérisation physico-chimique de la surface des particules ont été utilisées. L'étude des différents mécanismes régissant le séchage des bandes crues d'alumine, après coulage, a nécessité le développement de plusieurs techniques expérimentales spécifiques permettant de suivre les différents paramètres qui évoluent pendant le séchage. Les propriétés des bandes crues et frittées obtenues doivent correspondre aux normes industrielles. Ainsi, leur validation passe par la caractérisation de ces propriétés.

### **II. CARACTÉRISATION DES POUDRES**

Les caractéristiques physiques des poudres (forme des grains, distribution granulométrique, surface spécifique) et les caractéristiques chimiques (nature des impuretés chimiques, quantité et localisation de ces impuretés) sont à prendre en compte dans toutes les étapes menant de la poudre d'alumine jusqu'au substrat fritté. En effet, les propriétés d'adsorption d'un dispersant et de dispersion d'une suspension, les mécanismes de séchage et de frittage des pièces crues sont étroitement liés aux caractéristiques des poudres initiales.

#### **II.1. Granulométrie des poudres**

Les distributions granulométriques des poudres ont été obtenues à l'aide d'un granulomètre à absorption des rayons X (Sédigraph 5100 Micrometrics). Un faisceau de rayons X traverse une cellule contenant la suspension, la fraction de rayonnement absorbée par la phase dispersée, lors de la sédimentation, est proportionnelle à la masse de poudre. La loi de Stokes, permet de calculer le diamètre équivalent des particules supposées sphériques et sans interactions :

$$\Phi = \sqrt{\frac{18\eta}{g(\rho - \rho_0)} \frac{h}{t}} \quad (1)$$

Elle met en relation le diamètre des particules  $\Phi$ , la viscosité du liquide suspensif  $\eta$ , les masses volumiques de la poudre et du liquide suspensif, respectivement  $\rho$  et  $\rho_0$ , l'accélération due à la gravité  $g$ , la hauteur de sédimentation  $h$  et le temps de sédimentation  $t$ . Ce système permet l'étude de poudres dont la distribution granulométrique est comprise entre 0,1 $\mu$ m et 300 $\mu$ m. Le liquide suspensif qui a été utilisé est une solution dosée à 1/1000 d'eau distillée mélangée à un dispersant, l'hexamétaphosphate de sodium (HMP). Ces mélanges sont préalablement soumis, pendant 3 minutes, à l'action d'une sonotrode (600W) assurant la désagglomération de la poudre.

Dans le cas des émulsions acryliques en milieux aqueux, un granulomètre laser (Malvern Mastersizer 2000) a été utilisé pour mesurer les distributions granulométriques.

## II.2. Surface spécifique des poudres

La surface spécifique des poudres dépend principalement de la forme et de la taille des particules, ainsi que de son état d'agglomération. Elle a été mesurée pour les différentes poudres avec un appareil de type FlowSorb II 2300. Il utilise la méthode B.E.T (Brunauer-Emmet- Teller) d'adsorption d'azote à un point. L'élimination de l'humidité de la poudre est nécessaire. Pour les différentes poudres d'oxydes utilisées, les conditions de dégazage sont les suivantes : 200°C pendant 2h sous balayage d'azote.

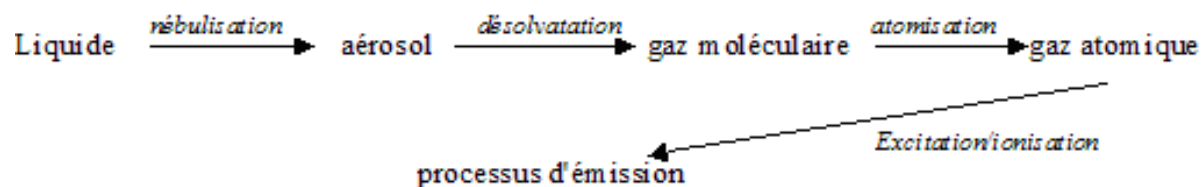
## II.3. Morphologie des poudres

La morphologie des poudres a été observée au microscope électronique à balayage (MEB). Une goutte d'une suspension poudre / éthanol déposée sur un porte-échantillon permet la dispersion des particules à observer. Les photographies prises renseignent sur l'état d'agglomération de la poudre ainsi que sur l'écart à la sphéricité des particules.

## II.4. Teneur en impuretés des poudres par analyse chimique ICP (Induced Coupled Plasma)

Les poudres d'alumine analysées doivent dans une première étape être mises en solution. Un mélange de poudre d'alumine (2g), de carbonate de lithium (1,5g), de carbonate de potassium (5g) et d'acide borique (2,5g) est préalablement chauffé à 1050°C pendant 30 minutes, puis refroidi rapidement par trempage dans l'eau. Le verre ainsi formé est ensuite

dissous dans l'eau à 90°C avec de l'acide sulfurique. La concentration des ions en solution est alors déterminée par spectrométrie atomique d'émission ICP utilisant une source plasma d'argon comme moyen d'excitation. Les molécules de la solution analysée sont dissociées suivant le processus d'excitation suivant :



Les électrons des atomes excités peuvent migrer à des niveaux d'énergie supérieurs (E2) dans lesquels ils sont instables. Ces électrons en redescendant directement à leur niveau fondamental, ou en passant par des niveaux d'énergie inférieurs (E1), libèrent de l'énergie sous forme de rayonnement à la fréquence  $\nu$  telle que  $h\nu = E_2 - E_1$ ,  $h$  étant la constante de Planck. Ainsi de nombreuses longueurs d'ondes spécifiques peuvent être émises à partir d'un niveau d'excitation (E2) donné. L'intensité  $I$  des raies est proportionnelle à la concentration  $C$  de l'élément dans le plasma. Les fréquences sont choisies pour l'analyse en fonction de la concentration de l'élément à doser (raie intense pour une faible concentration et raie peu intense pour une forte concentration), et des éventuelles interférences entre les différents éléments présents dans la solution.

La mesure des teneurs en impuretés principales Na, Si, Mg, Ca, Fe a été effectuée au laboratoire de Pechiney Gardanne sur un appareil THERMO OPTTEK (modèle IRIS Advantage II HR).

### **III. CARACTÉRISATION DES SUSPENSIONS**

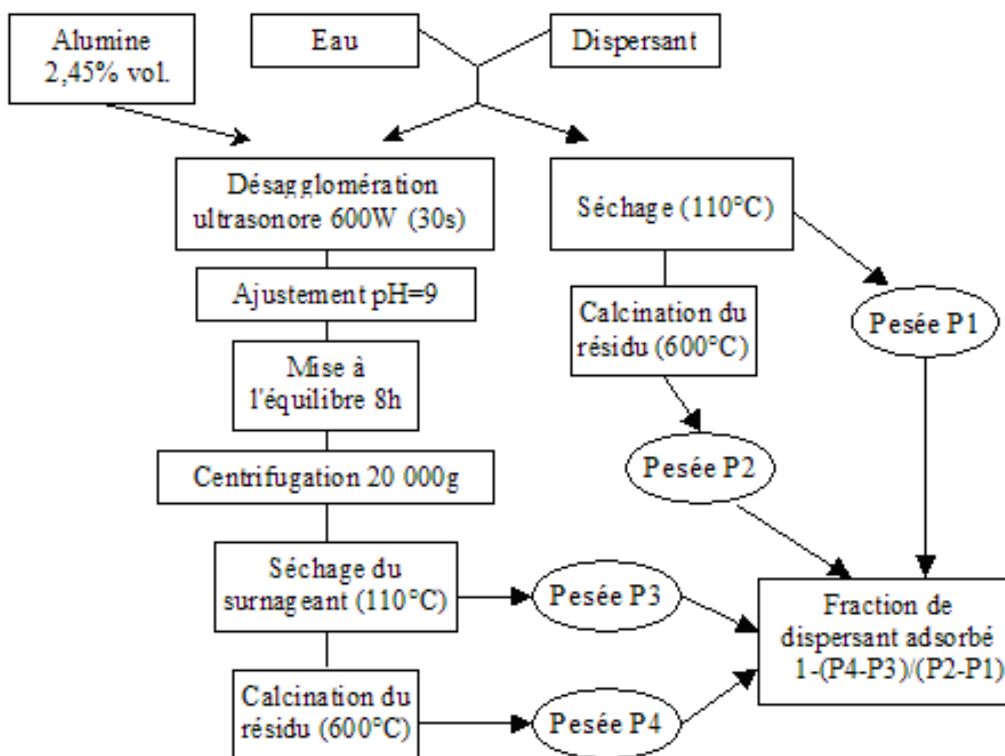
Différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour comprendre et maîtriser les interactions entre les différentes espèces chimiques présentes dans les suspensions. L'objectif est d'obtenir une suspension stable, homogène avec une teneur en solide élevée.

#### **III.1. Adsorption du dispersant**

Les isothermes d'adsorption des molécules de dispersant à la surface de l'alumine ont été obtenues par la méthode des restes. Des suspensions contenant 2,45% vol. d'alumine avec différentes teneurs en dispersant ont été préparées. Les suspensions sont désagglomérées à l'aide d'une sonotrode à 600W pendant 30s puis le pH est ajusté à 9 par ajout d'acide (HCl) ou de base (NaOH). Elles sont alors mises sous agitation avec un barreau aimanté pendant 8



heures pour atteindre l'équilibre, puis centrifugées à 20 000g pendant 20 min. L'opération de centrifugation est répétée autant de fois que nécessaire pour obtenir un surnageant parfaitement clair. Une fraction donnée du surnageant est séchée à 85°C pendant 5h, puis à 110°C pendant 1h. Cette dernière température a été choisie pour éviter toute dégradation du dispersant. Le résidu obtenu est alors chauffé à 600°C pendant 2 heures. La différence de masse avant et après cette pyrolyse permet d'estimer la quantité de dispersant non adsorbé, présent dans le surnageant. La quantité de dispersant adsorbé à la surface de l'alumine peut alors être obtenue par différence avec la quantité introduite initialement dans la suspension. Le mode opératoire est présenté sur la **Figure I-1**.



**Figure I-1** : Détermination de la quantité de dispersant adsorbé.

## III.2. Mesure de charge de surface

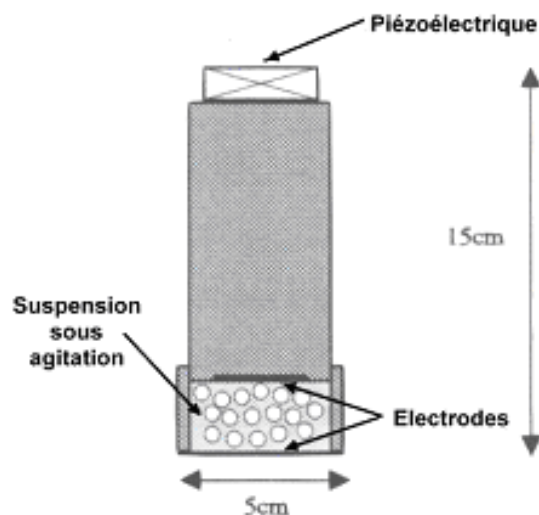
### III.2.1. Principe de l'acoustophorèse

Pour évaluer la charge de surface dont les bases théoriques sont présentées dans le chapitre II, la technique employée est l'acoustophorèse. Son principe repose sur un effet électroacoustique qui se produit lorsqu'un champ électrique alternatif de haute fréquence ( $\approx 1$  MHz) est appliqué entre deux électrodes électriques plongées dans une suspension de particules chargées. L'application du champ électrique alternatif conduit à une déformation

périodique de la distribution des charges mobiles entourant chaque particule. Cela crée une onde sonore de même fréquence que le champ électrique appliqué. L'amplitude de cette onde sonore est fonction de la densité de charges déplacées pour chaque particule, de la concentration en particules et de l'intensité du champ appliqué. Elle est appelée amplitude sonore électrocinétique, et sera notée par la suite ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude). Le signal ESA est détecté à l'aide d'un capteur piézo-électrique qui délivre un signal électrique proportionnel à l'amplitude de l'onde sonore mesurée. Le mouvement relatif des charges de surface par rapport à la particule s'effectue au niveau du plan de glissement de la double couche électrique et dépend de la valeur du potentiel à ce niveau. Une théorie a été développée par O'Brien [1,2] pour convertir la mesure ESA en potentiel Zêta. Ainsi, dans notre étude, les résultats présentés sous la forme de mesures ESA sont représentatifs du potentiel Zêta.

### III.2.2. Description de l'appareil

L'appareil utilisé est un acoustophoromètre MATEC ESA 8000 (Nortborough, USA) [3]. Il est constitué d'un générateur d'un signal électrique alternatif de fréquence 1MHz excitateur, d'un système de mesure (capteur piézoélectrique et d'analyse de la réponse acoustique), de différentes sondes (pH, conductivité, température), de deux burettes automatiques, et d'un système électronique et informatique assurant l'acquisition de toutes les mesures.

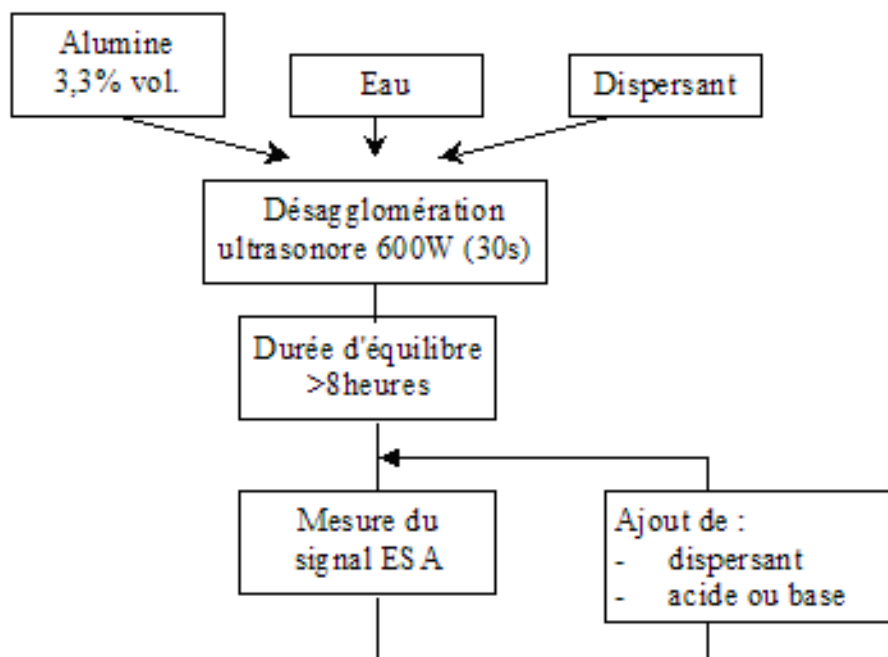


**Figure I-2** : Schéma de la cellule de mesure ESA.

La sonde de charge de surface (**Figure I-2**), de référence PPL-80, est constituée à l'une des extrémités d'une cellule composée de deux électrodes en or entre lesquelles la suspension circule au cours de la mesure. A l'autre extrémité, se trouve la cellule piézoélectrique qui mesure l'amplitude de l'onde sonore générée.

### III.2.3. Procédure expérimentale

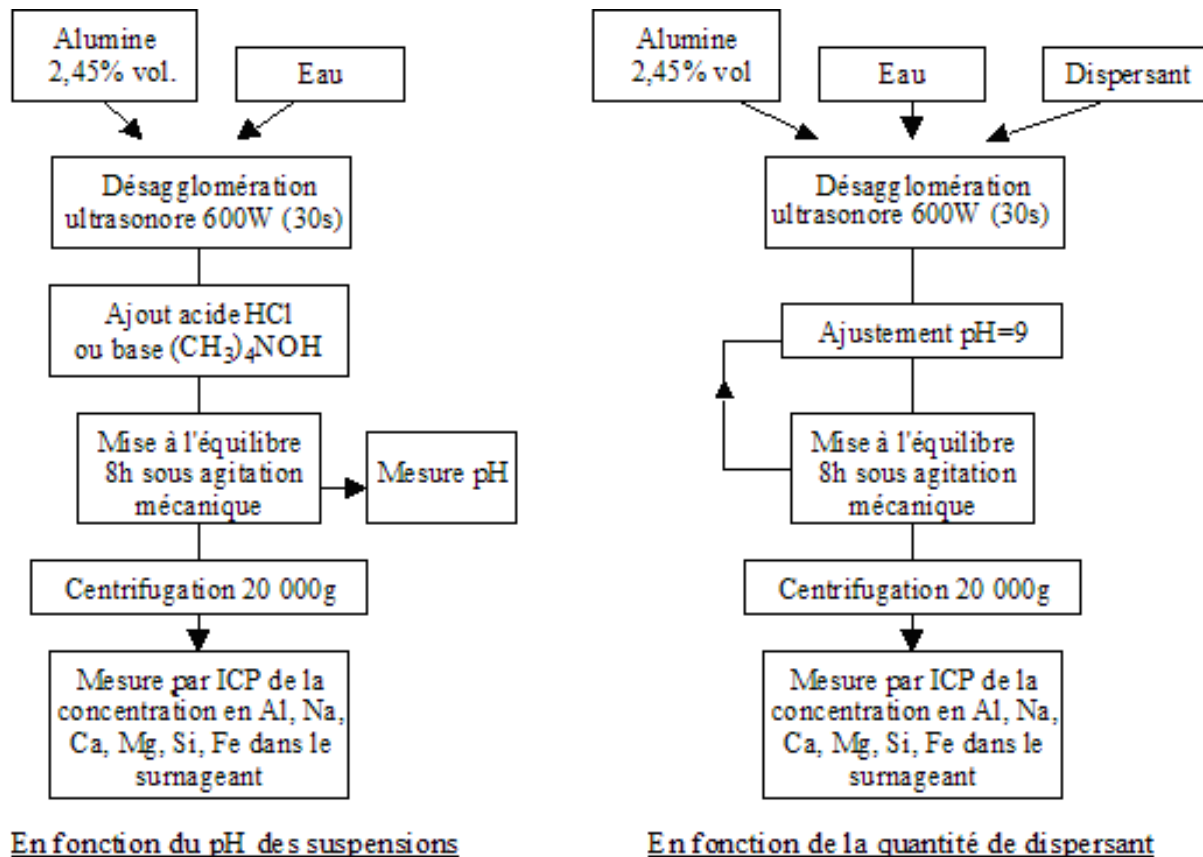
La concentration minimale en poudre nécessaire à la mesure de charge de surface, est déterminée par une valeur suffisamment élevée ( $> 0,02\text{mPa.m.V}^{-1}$ ) de l'amplitude. La valeur maximale doit être choisie de façon à éviter les interactions entre particules via les ondes acoustiques et travailler avec une suspension fluide pour ne pas perturber le mouvement oscillatoire des particules. Pour cela, il est préférable de se placer dans un domaine où le signal ESA et la concentration en particules sont proportionnels [4]. La concentration adoptée pour l'ensemble de l'étude est de 3,3% vol. de solide dans la suspension. La mise en suspension s'effectue selon le protocole de la **Figure I-3**. Les paramètres étudiés peuvent être soit la quantité de dispersant introduite dans la suspension (ajout de dispersant), soit le pH des suspensions (ajouts d'acide HCl ou de base NaOH).



**Figure I-3** : Protocole de mise en suspension pour une mesure de charge de surface.

### III.3. Solubilisation des impuretés contenues dans les poudres

Lorsque la poudre d'alumine est dispersée en milieu aqueux, les impuretés contenues dans la poudre sont susceptibles de se solubiliser. Des protocoles de mesures ont été mis au point pour quantifier ce phénomène de solubilisation des impuretés en fonction du pH des suspensions et en fonction de la quantité de dispersant introduit dans les suspensions. Les différentes suspensions sont préparées suivant les protocoles de la **Figure I-4**. L'analyse par spectrométrie atomique d'émission ICP des surnageants, après centrifugation des suspensions, permet de remonter à la quantité d'impuretés solubilisées. L'analyse ICP de ces solutions est effectuée à l'ENSCI avec un appareil de référence IRIS, de la société Thermo Jarrel. Les éléments dosés et les longueurs d'ondes correspondantes sont les suivants : Al (396,1nm), Na (588,9nm), Si (251,6nm), Mg (279,0nm), Ca (317,9nm), Fe (259,9nm).



**Figure I-4** : Protocole de mesure de la solubilisation de l'alumine et des impuretés.

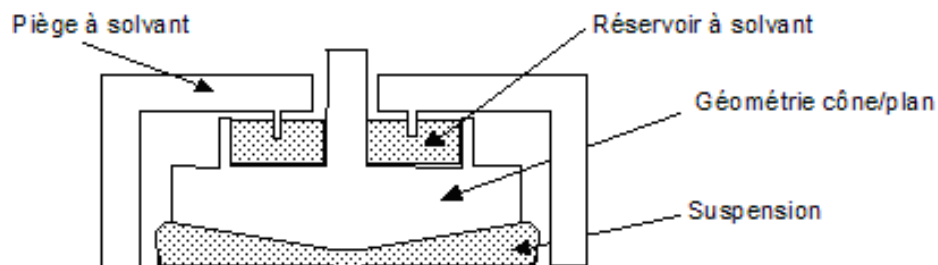
### III.4. Rhéologie des suspensions

La rhéologie traite de l'écoulement et de la déformation des fluides sous l'action de contraintes. L'équation d'état détermine les propriétés rhéologiques du fluide et relie la déformation de cisaillement  $\epsilon$  à la contrainte de cisaillement  $\tau$  :

$$\tau = f(\epsilon) \quad (2)$$

La courbe la plus fréquemment utilisée pour traduire graphiquement l'équation rhéologique d'état représente  $\tau$  en fonction de  $\dot{\epsilon}$  (gradient de vitesse de cisaillement), à pression et température constante. La viscosité apparente, dite aussi dynamique,  $\eta$ , est le rapport de la contrainte de cisaillement  $\tau$  sur le gradient de vitesse de cisaillement  $\dot{\epsilon}$  ; son unité est le Pa.s.

Les mesures ont été réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée de marque CARRIMED, de référence CLS 100. Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été étudiées à l'aide du mode écoulement et du dispositif de mesure cône/plan muni d'un piège à solvant pour limiter l'évaporation durant la mesure. Ce dispositif (**Figure I-5**) présente les avantages de maintenir une vitesse de cisaillement uniforme au sein de toute la suspension et de nécessiter une faible quantité de suspension (quelques millilitres). Néanmoins certaines précautions doivent être respectées : la dimension de l'entrefer doit être 5 à 10 fois supérieure à la taille moyenne des particules contenues dans la suspension et la vitesse de cisaillement ne doit pas être trop élevée pour éviter l'éjection de suspension de la géométrie. La géométrie du cône/plan est choisie en fonction de la viscosité des échantillons. Un faible diamètre et un angle élevé seront préférentiellement utilisés pour des suspensions visqueuses. Pour l'ensemble des mesures effectuées dans cette étude, le cône/plan 4cm-2° avec un entrefer de 50 $\mu$ m a été choisi.



**Figure I-5** : Schéma du cône / plan équipé du piège à solvant.

Les suspensions caractérisées ont une concentration en alumine élevée, variant entre 45 et 55% en volume. Chaque essai se déroule à une température de 20°C, le protocole opératoire pour caractériser les suspensions est le suivant :

- une précontrainte est tout d'abord appliquée pendant 10s à la contrainte maximale pour donner à chaque suspension le même passé rhéologique,
- un temps d'attente de 10s permet de stabiliser le système de mesure,
- une montée linéaire de la contrainte jusqu'à la contrainte maximale en 3 minutes, puis une redescende de la même manière jusqu'à la contrainte nulle.

La contrainte maximale atteinte est choisie en fonction de la viscosité des suspensions. Habituellement, elle se situe à 10N pour les suspensions (alumine + eau + dispersant), et à 50N pour les suspensions de coulage en bande contenant des liants.

### **III.5. Tension de surface et angle de contact de la phase liquide de la suspension**

Les suspensions contiennent une phase colloïdale et une phase liquide. La tension de surface de la phase liquide a été déterminée par la méthode du stalagmomètre [5,6]. Lorsqu'un liquide de masse volumique  $\rho$ , s'écoule à travers un tube fin, le poids des gouttes obtenues est proportionnel à la tension superficielle  $\gamma$  du liquide et au rayon du tube. Un comptage du nombre de gouttes  $N$  qui s'écoulent pour un volume donné de liquide est effectué. Le stalagmomètre est étalonné avec de l'eau pure à 20°C de masse volumique  $\rho_0$  et de tension de surface  $\gamma_0 = 73 \text{ mN.m}^{-1}$ . La tension de surface du liquide est alors donnée par :

$$\gamma = \gamma_0 \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{N_0}{N} \quad (3)$$

L'angle de mouillage de la phase liquide est mesuré sur un substrat d'alumine. Une goutte de liquide est déposée sur le substrat avec une seringue et l'observation du profil de la goutte est réalisé grâce à une caméra CCD reliée à la carte d'acquisition vidéo d'un ordinateur. L'analyse numérique du contour de la goutte [7] permet d'obtenir la valeur de l'angle de contact.

## **IV. CARACTÉRISATION DU SÉCHAGE**

Le séchage est une étape critique du procédé de coulage en bande en milieu aqueux. La compréhension des phénomènes physiques et chimiques se produisant lors du séchage des bandes crues d'alumine est primordiale pour éviter la fissuration et la déformation des bandes. A ce titre, des techniques expérimentales spécifiques ont été développées. Une technique permettant de visualiser en parallèle le retrait d'une bande crue et sa perte de masse durant le séchage, ainsi qu'une technique mesurant les contraintes internes de la bande lors du séchage

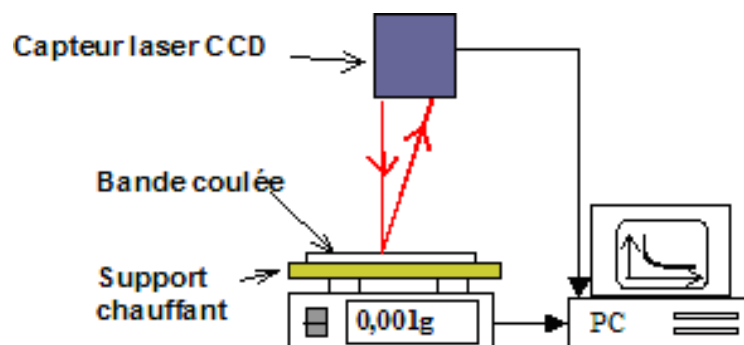
ont été mises en place. Par ailleurs, la mesure de module d'Young par technique ultrasonore a été adaptée afin de pouvoir l'employer sur une bande crue, au cours du séchage.

#### IV.1. Retrait et perte de masse lors du séchage de la bande crue

Durant le séchage des suspensions déposées par coulage en bande, la bande crue obtenue subit une perte de masse et un retrait dus à l'évaporation. La presque totalité du retrait s'effectue selon l'axe perpendiculaire au plan de coulage. En effet, celui dans le plan de coulage est négligeable car la bande adhère sur le support.

Dans le but d'enregistrer le retrait et la perte de masse simultanément en fonction du temps, un capteur de déplacement à laser optique CCD (ILD 1800-2 de Micro-Epsilon, Ortenburg, Allemagne) et une balance Sartorius BP 310S ont été utilisés. La balance Sartorius possède une capacité de 310 g et une sensibilité de 0,001 g. La gamme de mesure du capteur CCD est de +/-1 mm avec une résolution de 0,2  $\mu\text{m}$ .

Le dispositif expérimental est schématisé sur la **Figure I-6**. La suspension est déposée par coulage en bande sur un support métallique. Ce support peut être chauffé uniformément sur toute sa surface. La bande est coulée sur une largeur de 100 mm, sur une longueur de 130 mm, et la gamme d'épaisseur s'étale de 150  $\mu\text{m}$  à plus de 1 mm. Après coulage, le support est rapidement placé sur la balance, sous le capteur CCD. La masse mesurée par la balance décroît avec l'évaporation de l'eau pendant le séchage. La distance mesurée par le capteur CCD jusqu'à la surface de la bande augmente avec le retrait pendant le séchage. Ainsi, la perte de masse et le retrait de la bande coulée peuvent simultanément être visualisés et enregistrés au cours du temps grâce à une interface informatique.



**Figure I-6** : Représentation schématique de la mesure de retrait et de perte de masse.

Cette technique est très sensible aux conditions extérieures. C'est pourquoi la température de l'air séchant est fixée à 20°C, et l'humidité relative à 55%. La température du support de coulage chauffant est contrôlée à  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  et peut varier de 20°C à 40°C.

## IV.2. Mesure des contraintes au séchage

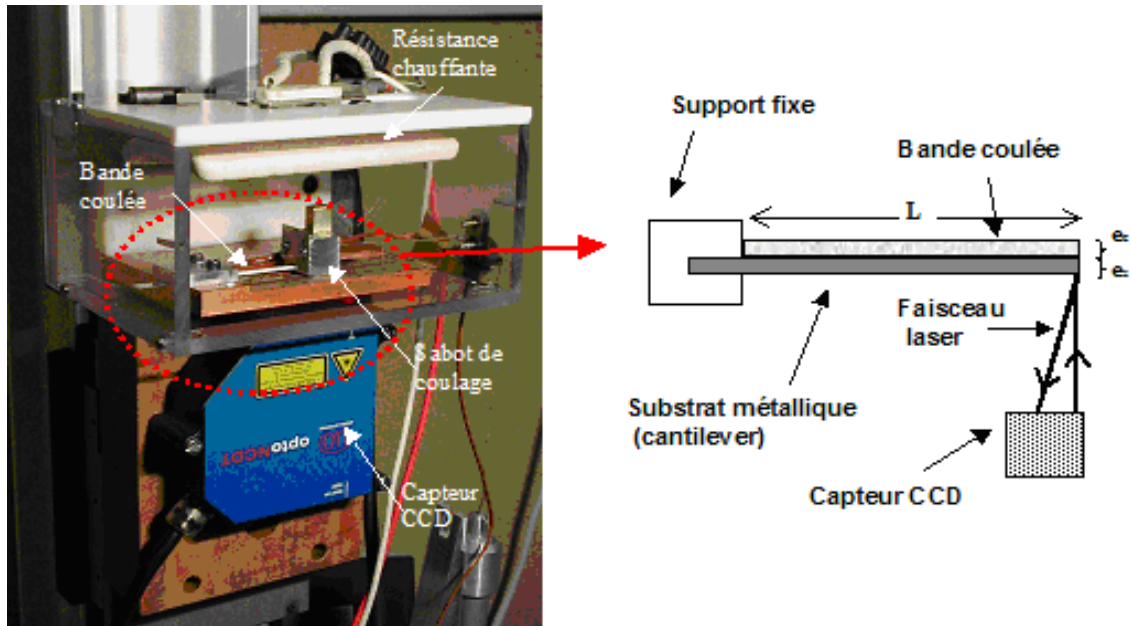
Durant le processus de séchage de la bande déposée, et indépendamment du mécanisme de solidification (évaporation de solvant, coalescence, réactions chimiques ou combinaison de ces phénomènes), la bande subit un retrait. Comme la contraction dans le plan de coulage est restreinte par l'adhésion sur le support, des contraintes vont se développer au sein de la bande et peuvent conduire à la fissuration.

L'évolution des contraintes apparaissant dans la bande au cours du séchage a été mesurée par la technique de déflexion d'un cantilever. Cette méthode consiste à déposer la suspension sur un substrat flexible, le cantilever. Sous l'effet des contraintes de séchage, le revêtement déposé va avoir tendance à se courber dans la direction qui lui permet de relaxer les contraintes (effet bilame). Se basant sur la théorie de Stoney [8] (« Beam theory ») puis sur la théorie de Timoshenko et Gere [9] (« Plate theory »), des relations mathématiques reliant la déflexion du cantilever avec la contrainte interne ( $\sigma$ ) peuvent être obtenues [10,11]. Puisqu'en réalité, la contrainte ne se développe pas uniquement dans une direction comme le prévoit la « Beam theory », mais dans deux directions, la « Plate theory » a été adoptée. L'expression mathématique qui approche le mieux la réalité est celle développée par Corcoran [11] (équation (4)) :

$$\sigma(t) = \frac{dE_s e_s^3}{3 e_c(t) \cdot L^2 \cdot (e_s + e_c(t)) \cdot (1 - \nu_s)} + \frac{dE_c(t) \cdot (e_s + e_c(t))}{L^2 \cdot (1 - \nu_c(t))} \quad (4)$$

La déflexion du cantilever (substrat métallique) est notée  $d$  ;  $\nu_s$  et  $\nu_c(t)$  sont les coefficients de Poisson,  $E_s$  et  $E_c(t)$  les modules élastiques, respectivement du substrat métallique et de la bande coulée ;  $e_s$  et  $e_c(t)$  sont les épaisseurs du substrat et de la bande coulée ;  $L$  est la longueur libre du substrat (**Figure I-7**).  $E_c(t)$ ,  $e_c(t)$  et  $\nu_c(t)$  sont des paramètres qui varient en fonction du temps parce qu'ils sont liés aux caractéristiques de la bande coulée qui évoluent lors du séchage.





**Figure I-7** : Représentation photographique et schématique de la mesure de déflexion du cantilever par un capteur CCD de déplacement.

La déflexion du cantilever a été mesurée par un capteur laser CCD de mesure de déplacement (ILD1800-2, Micro-Epsilon, Ortenburg-Germany). Le cantilever est un substrat en acier AINSI 316L découpé et fixé sur un support, de façon à obtenir une surface de coulage de dimension  $50 \times 6 \text{ mm}^2$ . Ses caractéristiques pertinentes pour le calcul des contraintes sont les suivantes :  $E_s = 200 \pm 10 \text{ GPa}$ ,  $\nu_s = 0,29$ ,  $e_s = 200 \text{ }\mu\text{m}$  et  $L = 50 \text{ mm}$ . Toutes les mesures ont été effectuées avec l'axe vertical du faisceau laser situé à une distance connue et fixe du point de fixation du cantilever. La suspension a été déposée sur le substrat métallique grâce à un mini sabot de coulage dont la translation horizontale dans le plan de coulage à vitesse constante est assurée par un moteur électrique. La vitesse de coulage a été fixée à  $1 \text{ cm.s}^{-1}$  pour une épaisseur déposée de  $400 \text{ }\mu\text{m}$ . Un système de chauffage de l'enceinte du dispositif a permis de faire des mesures à partir de la température ambiante jusqu'à  $50^\circ\text{C}$ . L'humidité de la pièce a également été régulée pendant le séchage des suspensions déposées.

Cette méthode de mesure des contraintes développée pour des revêtements organiques [12-15] a été utilisée avec succès par J.A. Lewis pour des revêtements céramiques [16-18]. Cependant, il faut noter qu'un certain nombre de conditions sont nécessaires pour pouvoir valider l'équation :

- Adhésion parfaite entre le cantilever et le revêtement déposé,
- Déflexion sphérique du cantilever,
- Déformation dans les limites élastiques du revêtement et du cantilever,

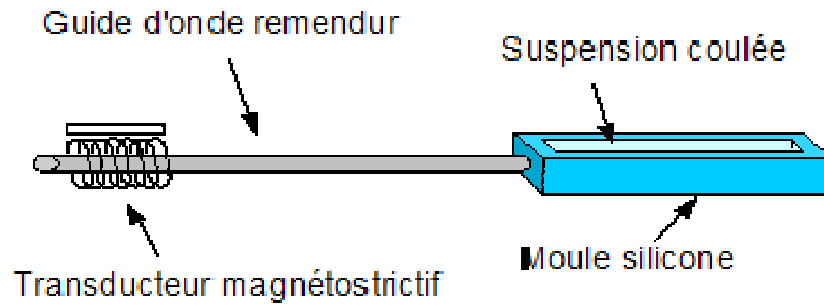
- Propriétés mécaniques isotropes du revêtement et du cantilever,
- Contrainte interne constante sur toute l'épaisseur du cantilever.

Dans l'équation (4),  $\sigma(t)$  représente la contrainte plane biaxiale moyennée sur l'épaisseur de la bande déposée. Dans la plupart des systèmes, tout comme cela a été vérifié pour nos suspensions, la contrainte finale est indépendante de l'épaisseur du revêtement. Cela signifie que la contrainte plane est uniforme sur toute l'épaisseur. L'épaisseur instantanée ( $e_c(t)$ ) est plus élevée au début qu'à la fin du séchage ( $e_c(t_f)$ ) à cause du phénomène de retrait dans l'épaisseur. Si l'épaisseur finale était utilisée pour calculer la contrainte, celle-ci serait artificiellement élevée au début du séchage. Ainsi, l'épaisseur instantanée  $e_c(t)$  a été estimée à partir de l'épaisseur finale ( $e_c(t_f)$ ) et de la cinétique de retrait de la suspension. Comme le cantilever est monté de façon horizontale dans le dispositif de mesure, l'effet de la perte de masse dû à l'évaporation est soustrait à la mesure de la déflexion.

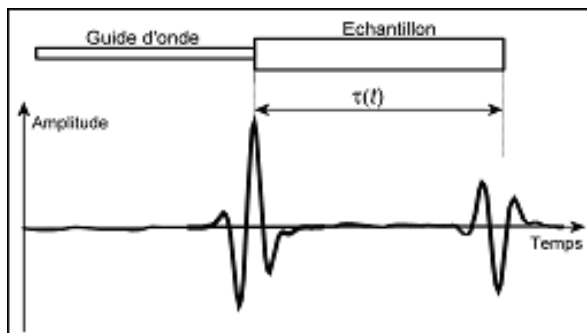
Le second terme de l'équation (4) exprime la relaxation de contrainte due à la flexion du substrat. Lorsque  $E_s \gg E_c(t)$  et/ou  $e_s \gg e_c(t)$ , ce second terme peut être négligé. Dans les expériences effectuées,  $e_c(t)$  et  $e_s$  sont du même ordre de grandeur : 200  $\mu\text{m}$  pour  $e_s$  et entre 100  $\mu\text{m}$  et 250  $\mu\text{m}$  pour  $e_c(t)$ . Pendant le séchage, le module d'Young  $E_c(t)$  de la suspension déposée varie de 0 (liquide) à la valeur de la bande crue sèche. Ce paramètre est assez difficile à évaluer durant le séchage, et le second terme de l'équation (4) est toujours négligé dans la littérature [12-18]. La mesure de ce paramètre, qui va s'avérer important, est l'objet du prochain paragraphe.

### **IV.3. Mesure du module d'Young de la bande crue pendant le séchage**

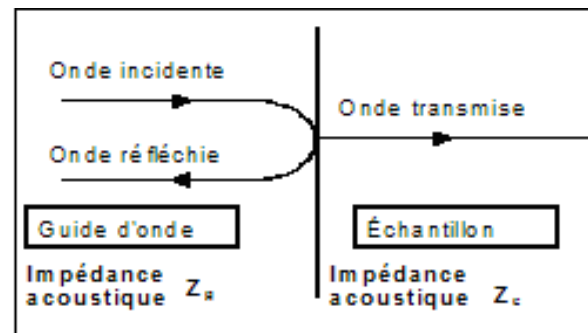
La mesure du module d'Young de la bande crue au cours du séchage est réalisée par technique ultrasonore [19,20]. Les impulsions ultrasonores générées par un transducteur magnétostrictif se propagent à travers un échantillon parallélépipédique via un guide d'onde remendur (**Figure I-8**). La suspension est coulée dans un moule en silicone. Le guide d'onde est introduit dans l'échantillon à une profondeur d'environ 0,5 mm.



**Figure I-8** : Ligne ultrasonore du dispositif de mesure du module d'Young en mode « barre longue ».



**Figure I-9** : Mesure du temps de vol  $\tau(t)$  entre deux échos successifs.



**Figure I-10** : Transmission et réflexion en incidence normale sur une interface simple.

Durant le séchage de l'échantillon, un système électronique et informatique mesure et enregistre à intervalle régulier le temps de vol,  $\tau(t)$ , entre deux échos (**Figure I-9**), ainsi que le coefficient de réflexion,  $R(t)$ , de l'onde acoustique à l'interface entre le guide d'onde et l'échantillon (**Figure I-10**). L'exploitation des échogrammes obtenus fait appel à des techniques de traitements du signal dont les différents détails ont été présentés par Huger [21]. Le guide d'onde en remendur possède une masse volumique de  $7966 \text{ kg.m}^{-3}$  et une vitesse de propagation des ultrasons de  $5197 \text{ m.s}^{-1}$ . L'échantillon coulé possède une section initiale de  $6 \text{ mm}^2$  et une longueur  $L_c$  de  $100 \text{ mm}$ . Avec le retrait, la section  $S(t)$  de l'échantillon et sa masse volumique  $\rho_c(t)$  évoluent au cours du temps.

Les ondes acoustiques résultent du déplacement de matière, régi par l'équation de Newton. Pour un milieu borné, les conditions aux limites conduisent à des modes de vibration particuliers. Lorsque, comme c'est le cas dans les mesures qui ont été réalisées, les dimensions latérales  $d$  de l'échantillon sont faibles devant la longueur d'onde  $\lambda$  (condition  $d/\lambda < 0,2$ ), le mode de propagation est dit de « barre longue ». La vitesse  $V(t)$  de propagation du mode longitudinal en fonction du temps dans l'échantillon est alors donnée par :

$$V(t) = 2L_c/\tau(t) \quad (5)$$

Et le module d'Young  $E(t)$  s'exprime à partir de  $V(t)$  :

$$E(t) = \rho_c(t)V(t)^2 = \rho_c(t).(2L_c/\tau(t))^2 \quad (6)$$

Le problème, pour calculer le module d'Young à partir de l'équation (6), est qu'il n'y a pas d'écho visible provenant de l'échantillon, avant que la suspension coulée dans le moule ne commence à se rigidifier. Un autre moyen, moins conventionnel pour évaluer le module d'Young pendant la première étape de séchage, est d'utiliser le coefficient de réflexion  $R(t)$ . En mode « barre longue », la valeur mesurée de  $R(t)$  est reliée à la vitesse de propagation  $V(t)$  dans l'échantillon par les impédances acoustiques  $Z_g$  et  $Z_c$  du guide d'onde et de la suspension coulée :

$$R(t) = \frac{Z_c - Z_g}{Z_c + Z_g} = \frac{(\rho_c(t).V(t).S(t)) - Z_g}{(\rho_c(t).V(t).S(t)) + Z_g} \quad (7)$$

Ainsi le module d'Young peut être calculé à partir du coefficient de réflexion mesuré pendant l'expérience :

$$E(t) = \frac{Z_g^2}{\rho_c(t).S(t)^2} \left( \frac{R(t)+1}{R(t)-1} \right)^2 \quad (8)$$

Grâce à l'équation (8), la détermination du module d'Young est possible pendant toute la durée du séchage. Il a été vérifié que dans le domaine où la mesure par l'équation (6) est possible, les équations (6) et (8) donnent des valeurs similaires de module d'Young.

La perte de masse de l'échantillon a été mesurée en parallèle de la mesure de son module d'Young. Ainsi il a été possible, pour chaque état de séchage de l'échantillon, de connaître son module d'Young. Ce dernier peut alors être utilisé dans le calcul de la contrainte pendant le séchage (équation (4)).

## **V. CARACTÉRISATION DES BANDES CRUES ET FRITTÉES**

### **V.1. Masse volumique géométrique des bandes crues**

La masse volumique des bandes crues est mesurée de façon géométrique. Des échantillons de dimension  $80 \times 30 \text{ mm}^2$  sont découpés dans les bandes crues. Les dimensions (largeur,  $l$ , longueur,  $L$ , et épaisseur  $h$ ) de chaque échantillon ainsi que leur masse,  $m$ , sont alors mesurées.

La masse volumique  $\rho_c$  de la bande crue peut alors être calculée de la façon suivante :

$$\rho_c = \frac{\sum m}{\sum L.l.h} \quad (9)$$

Il est possible également de calculer la masse volumique relative d'oxydes (alumine, alumine + ajouts de frittage)  $\rho_{cr}$  dans la bande contenant des organiques (liants, dispersants,...) :

$$\rho_{cr} = \frac{1}{1 + x_{orga}} \frac{\sum m}{\sum L.i.h} \quad (10)$$

avec  $x_{orga}$  la fraction massique d'organiques par rapport aux oxydes. On peut en déduire la fraction volumique d'oxyde dans la bande crue :  $f_{cr} = \rho_{cr} / \rho_{oxydes}$ , avec  $\rho_{oxydes}$  la masse volumique des poudres d'oxydes.

## V.2. Répartition de la porosité dans les bandes crues

La répartition de la taille des pores des bandes crues a été caractérisée par porosimétrie à mercure. Cette méthode consiste à immerger le matériau à tester dans le mercure et à augmenter la pression dans l'enceinte afin que le fluide pénètre dans les pores ouverts. Le volume de mercure nécessaire pour remplir la porosité est directement lié à la pression appliquée  $P_{Hg}$ . Le diamètre des pores,  $d_p$  (supposés sphériques) est relié à la pression appliquée par l'équation de Washburn :

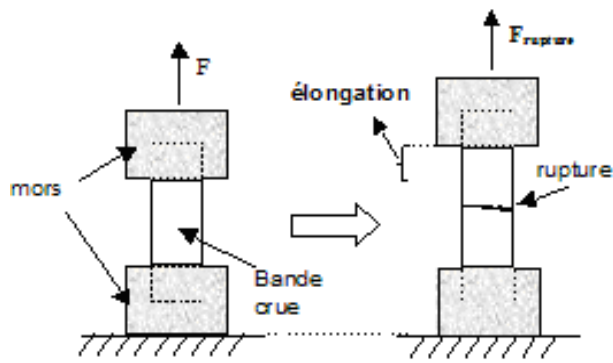
$$d_p = \frac{-4\gamma \cos\theta}{P_{Hg}} \quad (11)$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle du mercure et  $\theta$  est l'angle de contact du mercure.

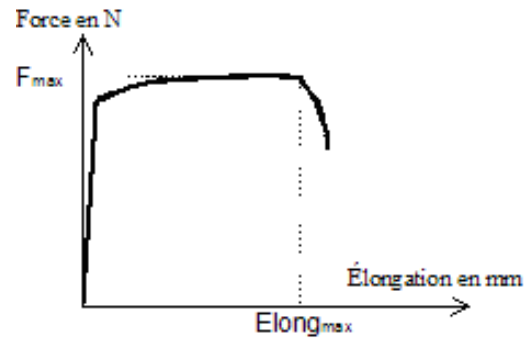
## V.3. Propriétés mécaniques des bandes crues

Le but de ces mesures est de déterminer la résistance et la déformation des bandes crues à la traction. Les essais ont été effectués sur une machine de traction JJ Instrument M30K avec un capteur de 100N. Les éprouvettes de longueur  $L=80$  mm, de largeur  $I=30$  mm et d'épaisseur  $e$  de quelques centaines de  $\mu m$ , sont fixées avec des mors d'attache, puis soumises à la traction dans le sens de la longueur selon le schéma de la **Figure I-11**. La vitesse de déplacement est fixée à 1mm/min. La force de traction et l'élongation de l'éprouvette sont visualisées sur une table traçante. L'allure des courbes obtenues est donnée sur la **Figure**

**I-12**. La **contrainte à la rupture**,  $\sigma_r = \frac{F_{max}}{Ie}$ , et la **déformation maximale**  $\frac{\Delta L}{L}$  sont alors calculées par une moyenne sur six mesures.



**Figure I-11:** Mesure des propriétés mécaniques des bandes crues par traction



**Figure I-12:** Évolution de la force appliquée en fonction de l'élongation

#### V.4. Rugosité des bandes crues et frittées

L'état de surface des bandes réalisées peut se caractériser par la rugosité superficielle. Pour apprécier l'état de surface, l'écart à l'idéalité est estimé avec un **coefficient de rugosité**. L'idéalité est assimilée à une surface parfaitement lisse et plane. La rugosité arithmétique de surface **Sa** (rapport EUR 15178 EN), exprime la moyenne arithmétique des écarts à la moyenne des pics et des creux sur une surface de  $643 \times 485 \mu\text{m}^2$  sur laquelle les mesures sont effectuées.

Un rugosimètre FOGALE NANOTECH est utilisé pour la détermination du coefficient **Sa** sur des surfaces de bandes crues ou frittées.

#### V.5. Mesure de masse volumique et de porosité des bandes frittées

Les masses volumiques apparentes des échantillons ont été déterminées par imprégnation d'eau sous vide. L'échantillon de masse initiale connue (**M1**) est pesé complètement immergé dans l'eau (**M2**) à l'aide d'une balance puis est sorti de l'eau et pesé à nouveau (**M3**). La **masse volumique**  $\rho_f$  est donnée par :

$$\rho_f = \rho_0 \frac{M_1}{M_3 - M_2} \quad (12)$$

avec  $\rho_0$  la masse volumique de l'eau. On peut en déduire la fraction volumique d'oxydes dans la bande frittée :  $f_f = \rho_f / \rho_{\text{oxyde}}$ , avec  $\rho_{\text{oxyde}}$  la masse volumique des poudres d'oxydes.

La **porosité ouverte**,  $P_{\text{ouv}}$ , de l'échantillon est mesurée à partir du même dispositif par la formule suivante :

$$P_{\text{ouv}} = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \times 100 \quad (13)$$

## V.6. Observation des microstructures

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer la morphologie des différentes poudres utilisées, l'empilement des particules dans les bandes crues, ainsi que le grossissement des grains et la nature de la porosité des échantillons frittés. La révélation des joints de grains pour les échantillons frittés s'effectue avec une montée en température rapide de l'échantillon 30°C en dessous de la température de frittage, un palier de 5 minutes puis une redescente rapide. Avant toute observation, les échantillons sont métallisés avec un film d'or dans un évaporateur sous vide. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est de type HITASHI SC 2500.

## VI. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **A.J. Babchin**, R.S. Chow, R.P. Sawatzky, "Electrokinetic measurements by electroacoustic methods", *Adv. Colloid Interface Sci.*, 30, p111 (1989).
- [2] **R.W. O'Brien**, "Electroacoustic effects in a dilute suspension of spherical particles", *J. Fluid. Mecha.*, 190, p71-86 (1988).
- [3] **R. Greenwood**, "Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics", *Adv. Colloid Interface Sci.*, In Press.
- [4] **R. Laucournet**, "Dispersions d'alumine en milieu aqueux : préparation de suspensions concentrées et mise en forme d'objets par coagulation", thèse, Université de Limoges, 2000.
- [5] **W.D. Harkins, D. Williams and F.E. Brown**, "Determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method", *J. Am. Chem. Soc.*, 41, p499-524 (1919).
- [6] **M.C. Wilkinson**, "Extended use of, and comments on, the drop-weight (drop volume) technique for the determination of surface and interfacial tensions", *J. Colloid Interf. Sci.*, 40, p14-26 (1972).
- [7] **Y. Rotenberg, L. Boruvka and A.W. Neumann**, "Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces", *J. Colloid Interf. Sci.* 93, p169-183 (1983).
- [8] **G.G. Stoney**, "The tension of thin metallic films deposited by electrolysis", *Proc. R. Soc. London, Ser.*, A82, p172-73 (1909).
- [9] **S.P. Timoshenko and J.M. Gere**, "Theory of elastic stability", McGraw-Hill Book co, New York (1961).
- [10] **A. Brenner and S. Senderoff**, "Calculation of stress in electrodeposits from the curvature of a plated Strip", *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 42, p105-23 (1949).
- [11] **E.M. Corcoran**, "Determining stresses in organic coatings using plate beam deflection", *J. Paint. Technol.*, 41[538], p635-40 (1969).

- [12] **D.Y. Perera and D.V. Eynde**, “Considerations on a cantilever (beam) method for measuring the internal stress in organics coatings”, *J. Coating Technol.*, 53[677], p39-44 (1981).
- [13] **P.H. Townsend, D.M. Barnett and T.A. Brunner**, “Elastic relationships in layered composite media with approximation of the case of thin film on a thick substrate”, *J. Appl. Phys.*, 62[11], p4438-44 (1987).
- [14] **J.A. Payne, A.V. McCorminck, and L.F. Francis**, “In situ stress measurements apparatus for liquid applied coatings”, *Rev. Sci. Instrum.*, 68[121], p4564-68 (1997).
- [15] **J.A. Payne, A.V. McCorminck, and L.F. Francis**, “A study of stress development in aqueous gelatin coatings”, *J. of Applied Polymer Science*, 73, p553-561 (1999).
- [16] **J.A. Lewis, K.A. Blackman, and A.L. Ogden**, “Rheological property and stress developpement during drying of tape-cast ceramic layers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79[12], p3225-34 (1996).
- [17] **J.E. Smay and J.A. Lewis**, “Structural and property evolution of aqueous-based lead zirconate tape-cast layers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[11], p2495-500 (2001).
- [18] **C.J. Martinez and J.A. Lewis**, “Rheological, structural, and stress evolution of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: latex tape-cast layers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85[10], p2409-16 (2002).
- [19] **E.P. Papadakis, K.A. Fowler, L.C. Lynnworth**, “Ultrasonic measurement of Young’s modulus and extensional wave attenuation in refractory metal wires at elevated temperature with application to ultrasonic thermometry”, *J. Appl. Sci.*, 45[6], p2409-20 (1974).
- [20] **M. Huger, D. Fargeot, C. Gault**, “High temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials”, *High temperatures-High pressure*, 34, p193-201 (2002).
- [21] **M. Huger**, “Oxydation et endommagement d’origine thermique, évalués par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/C/SiC non protégés”, Thèse, Université de Limoges (1992).





# CHAPITRE II.

## LE RÔLE DES IMPURETÉS DANS LA DISPERSION DES ALUMINES BAYER

### **I. INTRODUCTION**

La chimie de surface varie d'une alumine à une autre, en particulier à cause de la nature, de la concentration et de la localisation des impuretés. En milieux aqueux, ces impuretés peuvent soit rester sur le grain d'alumine, soit se dissoudre, ce qui implique des propriétés de dispersion différentes. De même, l'efficacité de l'acide polyacrylique, couramment utilisé pour stabiliser les suspensions d'alumine, est liée à sa capacité à s'adsorber sur les particules, et à la densité de charges développée à la surface des particules. L'action de ce dispersant peut être modifiée par la présence d'impuretés.

Dans un premier temps, ce chapitre présentera les caractéristiques de six poudres d'alumine obtenues par broyage de la référence commerciale P662 de Pechiney. Elles se distinguent les unes des autres par les conditions de broyage (température et taux d'humidité). Puis la seconde partie sera consacrée à l'étude de l'influence des impuretés sur la chimie de surface des alumines. L'objectif est de comprendre, à l'aide des propriétés électrocinétiques et rhéologiques des suspensions, comment les impuretés peuvent modifier la chimie de surface des particules d'alumine en se dissolvant dans le milieu aqueux, et interagir avec le dispersant, en fonction des conditions de pH et de la quantité de dispersant introduite.

### **II. GÉNÉRALITÉS SUR LES ALUMINES**

#### **II.1. Les différentes variétés d'alumine**

L'**aluminium** [1] est l'un des éléments les plus abondants (8%) sur l'épaisseur de la croûte terrestre. Il est placé derrière l'oxygène (47%) et le silicium (28%) et devant le fer (5%). Étant très réducteur, il ne se présente jamais dans la nature sous forme métallique, mais sous des formes plus complexes [2,3] : hydroxydes, oxyhydroxydes, oxydes mixtes,...

À l'état naturel, l'aluminium, l'oxygène et l'hydrogène se combinent pour donner lieu à trois structures polymorphes de **trihydroxyde d'aluminium** et deux d'**oxyhydroxyde** (**Tableau II-1**). Ces structures se différencient par leur système cristallin : alpha, bêta, gamma.

Trihydroxyde d'aluminium	
Bayerite	$\alpha$ Al(OH) <sub>3</sub>
Norstandite	$\beta$ Al(OH) <sub>3</sub>
Hydrargillite ou gibbsite (USA)	$\gamma$ Al(OH) <sub>3</sub>
Oxyhydroxyde d'aluminium	
Diaspore	$\alpha$ AlOOH
Boehmite	$\gamma$ AlOOH

**Tableau II-1** : Nomenclature des hydroxydes

Industriellement, trois structures d'hydroxydes sont synthétisées : l'hydrargillite, la boehmite et la bayerite. Deux autres variétés, celles-ci mal structurées, sont également fabriquées : le gel amorphe et le gel de pseudo boehmite.

La famille des **aluminés de transition** est constituée par toutes les aluminés obtenues par décomposition thermique des hydroxydes ou oxyhydroxydes d'aluminium, à l'exception de l'alumine  $\alpha$ . Il existe huit variétés recensées. Avec l'augmentation de la température, chaque structure d'hydroxyde passe au moins par deux structures de transition différentes, avant de parvenir à la structure de l'alumine alpha.

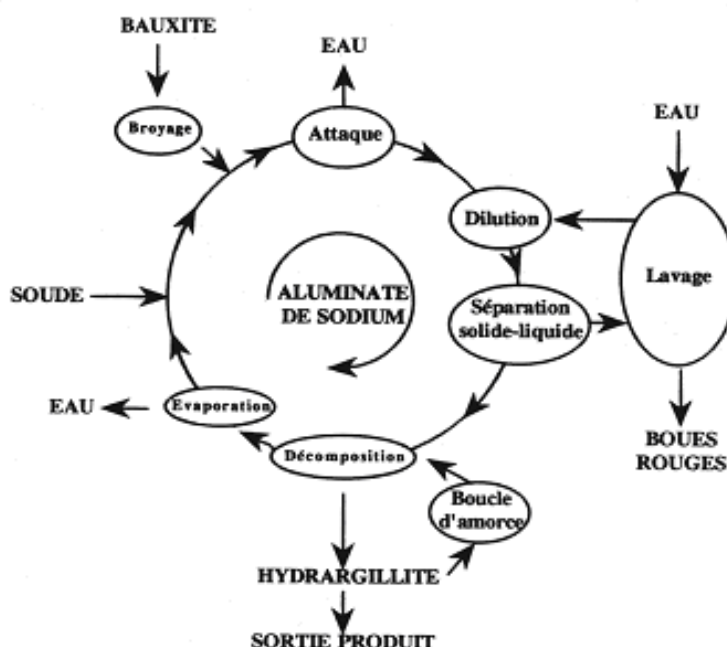
Les **aluminés  $\alpha$**  ou **aluminés calcinées** correspondent au stade ultime de la décomposition thermique des hydroxydes. Elles sont classiquement obtenues par calcination de l'hydrargillite issue du procédé Bayer. Ces aluminés possèdent des propriétés très diverses selon leur qualité, et leur champ d'applications est très étendu.

Les **aluminés frittées** ou **aluminés tabulaires** sont obtenues par frittage à haute température (1900°C) de granules d'alumine calcinée. Elles sont constituées de tablettes hexagonales allongées. Elles constituent une matière première réfractaire très importante dans la sidérurgie.

Les **aluminés fondues** sont obtenues par réduction et fusion de la bauxite (corindon brun) ou par fusion de l'alumine calcinée (corindon blanc), mais existent également naturellement sous forme de saphir, rubis ou émeri.

## II.2. Le procédé Bayer

Le docteur Karl Joseph Bayer développe en 1888 un procédé d'extraction d'alumine de la bauxite qui, encore aujourd'hui, reste le principal moyen de production industrielle de l'alumine.



**Figure II-1** : Principales étapes du procédé BAYER [2].

La **bauxite**, minerai de base de la fabrication de l'alumine, est constitué de :

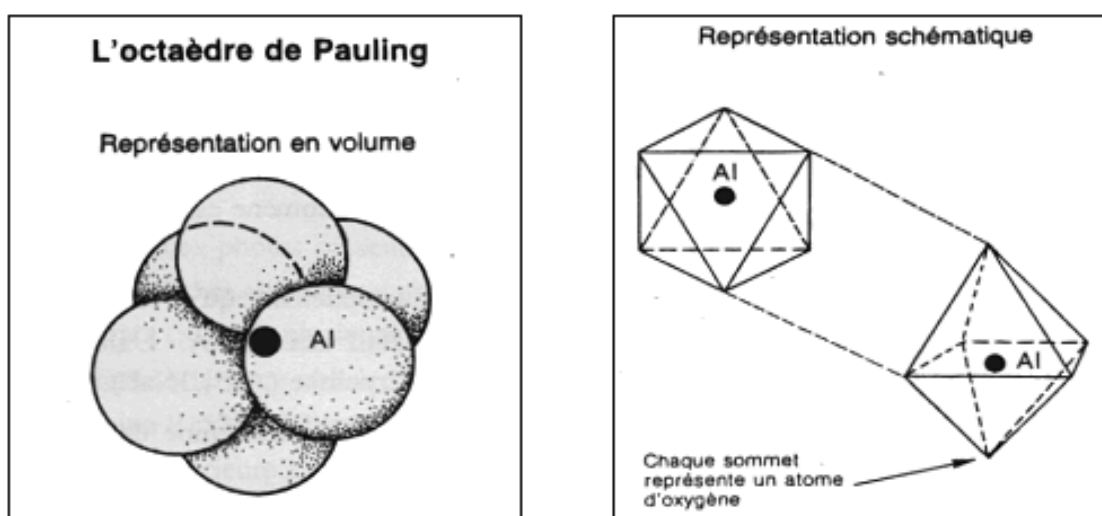
- 40 à 60% d'alumine sous forme d'hydrargillite, de boehmite, de diaspore ou de silico-alumineux
- 12 à 30% d'eau de constitution ;
- 5 à 30% d'oxyde de fer ;
- 1 à 8% de silice sous forme de sable, d'argile, ou de silico-alumineux ;
- 2 à 4% de dioxyde de titane.

Le **procédé Bayer** (**Figure II-1**) consiste tout d'abord à attaquer la bauxite, à chaud (105 à 270°C) et sous pression (35-40 bars) par de la soude, qui dissout l'alumine sous forme d'aluminate  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Puis la liqueur d'aluminate de sodium est séparée par dilution des résidus inertes (oxydes de fer et silico aluminates insolubles). Durant l'étape de décomposition, un refroidissement entraîne la précipitation de l'hydrargillite sur des germes de cristallisation ajoutés massivement à l'aluminate. Après séparation, l'aluminate appauvri est recyclé à l'attaque. Une partie du trihydroxyde formé sert de germe à la précipitation.

### II.3. Les alumines calcinées

La transformation de l'hydrargillite en alumine  $\alpha$  s'effectue par traitements thermiques dans des fours rotatifs. Les trihydroxydes se décomposent à partir de 200°C, les oxyhydroxydes à partir de 450°C, pour donner des alumines de transition qui se transforment en alumines calcinées à partir de 1100°C. Un temps de séjour d'une heure à une température comprise entre 1100°C et 1250°C, suffit pour que la transformation soit complète.

L'alumine calcinée se présente sous formes d'agglomérats de **crystallites** d'autant plus gros que le degré de calcination est élevé. La morphologie des cristallites est orientée par les minéralisants tels le bore, le fluor ou le chlore.



**Figure II-2 :** Représentation schématique de l'octaèdre de Pauling.

La structure de l'alumine  $\alpha$  peut être décrite à l'aide de **l'octaèdre de Pauling**, où l'ion aluminium de diamètre 1,14 Å s'insère exactement entre six atomes d'oxygène de diamètre 2,64 Å (**Figure II-2**). La structure est ainsi constituée d'une superposition de plans :

- Plan d'atomes oxygène ordonnés en un empilement hexagonal compact,
- Plans d'atomes d'aluminium avec occupation au 2/3.

Les lacunes qui apparaissent dans ces derniers plans sont décalées en hélice d'un plan à l'autre.

Les **impuretés** contenues dans les alumines calcinées [2,4] issues du procédé Bayer sont les suivantes :

- Le **sodium** ou la soude (NaOH) sont présents sous forme occluse ou superficielle.  $\text{Na}^+$  est présent en substitution ou interstitiel dans le réseau cristallin. D'autre part, il est présent en surface à cause de la difficulté de séparer l'hydrargillite de son milieu de cristallisation.

- Le **fer** provient essentiellement de la bauxite qui en contient.
- La **silice** est présente dans la bauxite et peut provenir de l'opération de désodage. Cette opération consiste à éliminer le sodium par une calcination de l'alumine en présence de sable.
- Le **calcium** est présent dans la bauxite. De plus, il est ajouté sous forme de chaux, pour faire diminuer la concentration en carbonate ou en silice dans l'aluminate par précipitation de carbonate ou silicate de calcium.
- Le **magnésium** est ajouté afin de limiter la croissance des cristallites.

### III. PRÉSENTATION DES ALUMINES ÉTUDIÉES

#### III.1. Mode d'obtention

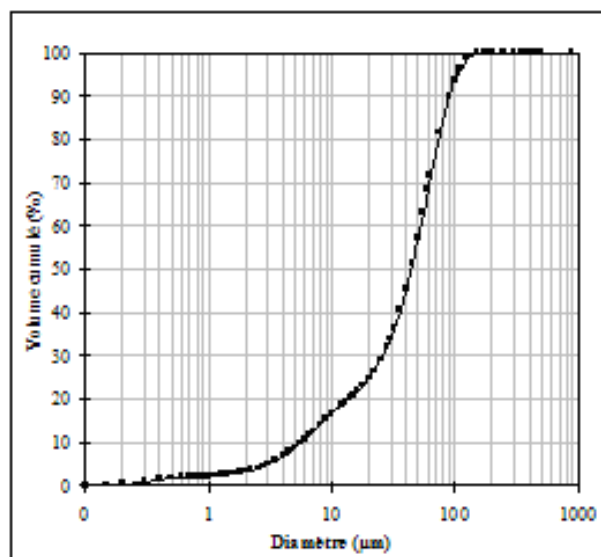
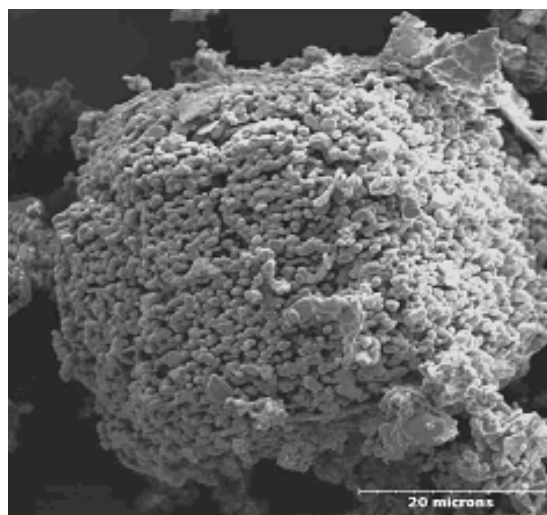
##### III.1.1. L'alumine P662

L'alumine P662 est une **alumine calcinée Péchiney** élaborée à partir du procédé Bayer. Il s'agit d'une alumine désodée et dont la caractéristique mise en avant au niveau commercial est la haute résistance à l'usure [5]. Ses caractéristiques physiques et chimiques sont regroupées dans le **Tableau II-2**. La pureté de la poudre est de l'ordre de 99,8% et les impuretés principales sont le sodium (insoluble et soluble) et le silicium.

		<b>Alumine P662</b>
<b>ANALYSES PHYSIQUES</b>		
Perte au feu 20/1000°C	%	0,17
BET	m <sup>2</sup> /g	1,13
<b>GRANULOMETRIE LASER</b>		
d <sub>50</sub>	µm	44
<b>ANALYSES CHIMIQUES</b>		
Na <sub>2</sub> O totale	ppm	600
Na <sub>2</sub> O insoluble	ppm	300
CaO	ppm	80
SiO <sub>2</sub>	ppm	970
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	205
MgO	ppm	<5

**Tableau II-2** : Caractéristiques de la poudre P662.

La photographie de la **Figure II-3** illustre la morphologie de l'alumine P662. Elle se présente sous forme d'**agrégats** composés de petites cristallites élémentaires. La taille de ces agrégats s'étale de quelques  $\mu\text{m}$  jusqu'à une centaine de  $\mu\text{m}$  avec un diamètre médian de  $44\mu\text{m}$  (**Figure II-4**).



**Figure II-3** : Photographie au microscope électronique à balayage de l'alumine P662.

**Figure II-4** : Distribution granulométrique de l'alumine P662.

Afin d'obtenir une poudre aux propriétés adéquates pour la dispersion en milieu aqueux et adaptée pour des applications telles que le coulage en bande, il est nécessaire de procéder à une étape de broyage.

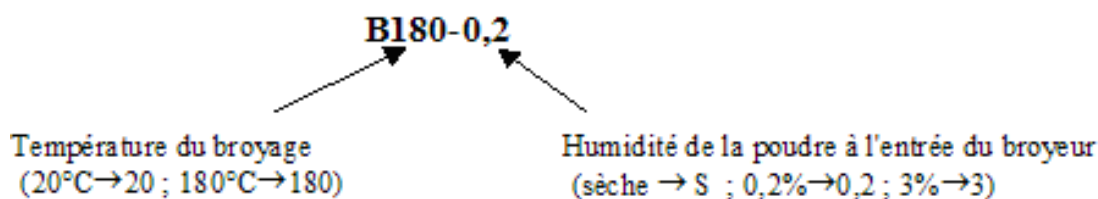
### III.1.2. Les différents broyages effectués

Les broyages ont été réalisés chez Pechiney Gardanne dans un broyeur FAURE chauffant de 50l tournant à 40 tours/min. Les différents paramètres du broyage ont été choisis pour optimiser le rendement [6,7] et pour se rapprocher au mieux des caractéristiques obtenues par broyage industriel :

- La charge de billes est de 45kg dont : 27kg de billes  $\varnothing 32\text{mm}$  et 18kg de billes  $\varnothing 25\text{mm}$ ,
- La charge en poudre est de 9kg. Le rapport de charge est donc de 5,
- La durée de broyage est de 18h,
- La vidange du broyeur est effectuée pendant 45min à 40 tours/min.

Dans l'objectif d'obtenir des propriétés de surface distinctes, six broyages de l'alumine P662 ont été réalisés dans des conditions différentes de **température de broyeur** (température ambiante et  $180^{\circ}\text{C}$ ) et **d'humidité de poudre** (sèche, 0,2%, 3%). En effet, les

conditions de broyage peuvent sensiblement modifier les propriétés physiques et chimiques des poudres [8]. Le **Tableau II-3** présente chacune des six poudres dont la dénomination est construite de la façon suivante :



Ainsi le terme B20 désignera toutes les poudres broyées à température ambiante (B20-S, B20-0,2 et B20-3) et le terme B180 désignera toutes les poudres broyées à 180°C (B180-S, B180-0,2 et B180-3).

Nom de la poudre broyée	Température du broyage en °C	Humidité de la poudre
<b>B20-S</b>	20°C	Sèche
<b>B20-0,2</b>	20°C	0,2% humidité
<b>B20-3</b>	20°C	3% humidité
<b>B180-S</b>	180°C	Sèche
<b>B180-0,2</b>	180°C	0,2% humidité
<b>B180-3</b>	180°C	3% humidité

**Tableau II-3** : Les poudres obtenues par les différents broyages de l'alumine P662.

### III.2. Teneur en impuretés et localisation

Le broyage engendre une augmentation de la teneur en impuretés notamment en calcium, silicium et magnésium (**Tableau II-4**). La dégradation des joints en ciment du broyeur chauffant en est certainement la cause principale.

Alors que la poudre de départ est identique, la quantité d'impuretés diffère suivant le type de broyage. Celui à température élevée (180°C) doit accélérer la dégradation du ciment et augmenter ainsi la pollution. La concentration en oxyde de calcium et oxyde de magnésium est beaucoup plus élevée dans les poudres B180 que dans les poudres B20. L'augmentation de l'humidité semble également favoriser la pollution en oxyde de calcium pour le broyage à 180°C.



Teneurs exprimées en ppm par rapport à l'alumine	B20-S	B20-0,2	B20-3	B180-S	B180-0,2	B180-3
Na <sub>2</sub> O	600	600	600	550	600	600
CaO	115	200	125	360	540	700
SiO <sub>2</sub>	1120	1580	1380	1640	1520	1640
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	225	245	245	235	230	235
MgO	24	40	55	100	85	95

**Tableau II-4** : Teneurs en impuretés majoritaires des aluminés étudiées.

### III.3. Propriétés physiques des poudres

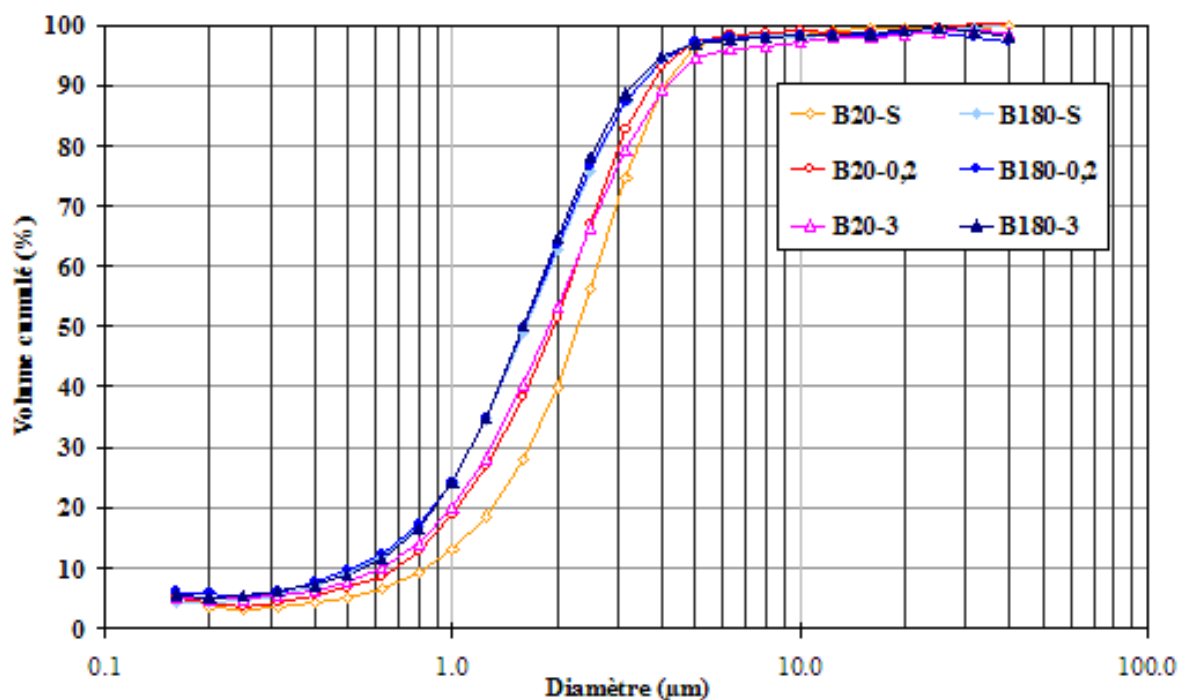
Le type de broyage effectué modifie la teneur en impureté des poudres, mais également leurs propriétés physiques. Ainsi le broyage à 180°C est plus efficace qu'à température ambiante (**Tableau II-5** et **Figure II-5**). Le **diamètre médian** ( $d_{50}$ ) des poudres B180 est moins élevé (=1,6  $\mu\text{m}$ ) que celui des poudres B20 (entre 1,9  $\mu\text{m}$  et 2,3  $\mu\text{m}$ ). De même, les poudres B180 possèdent des **surfaces spécifiques** plus élevées ( $\approx 2,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) que celles des poudres B20 qui varient de 1,8  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à 2,2  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

	B20-S	B20-0,2	B20-3	B180-S	B180-0,2	B180-3
<b>ANALYSES PHYSIQUES</b>						
Surface spécifique BET $\text{m}^2/\text{g}$	1,8	2,1	2,2	2,7	2,6	2,6
Indice de sphéricité =6 / (masse vol. $\times$ surf. spé. $\times d_{50}$ )	0,36	0,36	0,36	0,35	0,36	0,36
<b>GRANULOMETRIE SEDIGRAPHE</b>						
$d_{10}$ $\mu\text{m}$	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,6
$d_{90}$ $\mu\text{m}$	4,0	3,8	4,1	3,5	3,5	3,3
$d_{90}/d_{10}$	4,9	5,5	6,6	6,8	6,8	6,1
<b><math>d_{50}</math> <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>2,3</b>	<b>2,0</b>	<b>1,9</b>	<b>1,6</b>	<b>1,6</b>	<b>1,6</b>

**Tableau II-5** : Principales caractéristiques physiques des différentes poudres.

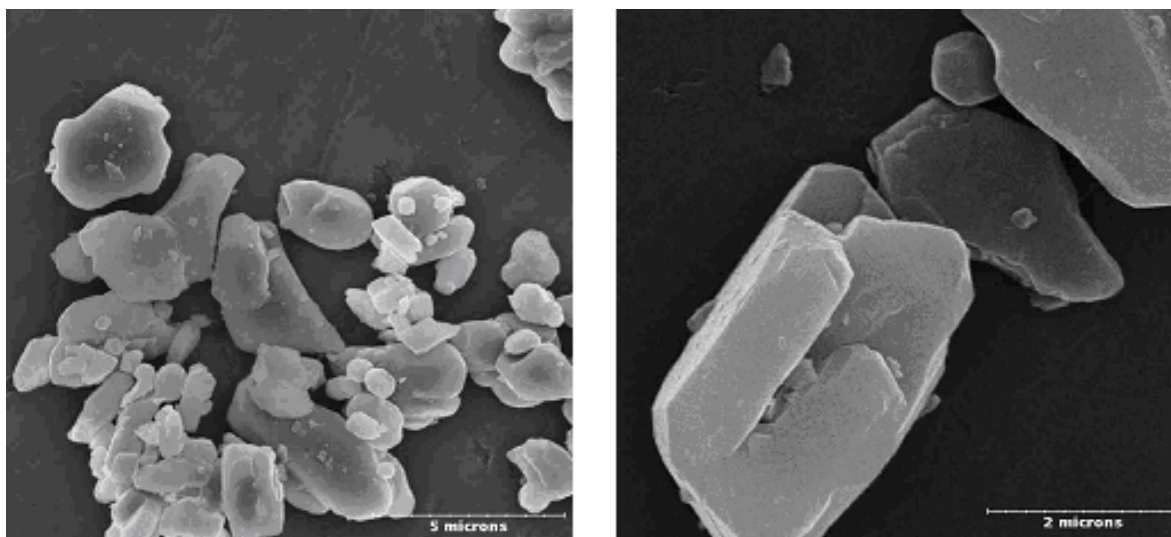
L'humidité initiale n'influence pas l'efficacité du broyage à 180°C, puisque les caractéristiques physiques des trois poudres B180 sont pratiquement identiques. Concernant les poudres broyées à température ambiante, la B20-3 possède une fraction importante d'agglomérats ( $>5\mu\text{m}$ ) par rapports aux autres poudres (**Figure II-5**). L'humidité importante de la poudre a provoqué la formation de gros agglomérats qui ont collé sur le revêtement du

broyeur et qui par conséquent n'ont pas pu être broyés. D'autre part, la poudre B20-S, qui a été initialement séchée, présente une distribution granulométrique assez resserrée avec un rapport  $d_{90}/d_{10}$  plus petit que les autres poudres. Elle présente à la fois très peu d'agglomérats de taille  $>5\mu\text{m}$  et peu de particules fines  $<1,0\mu\text{m}$ .



**Figure II-5 :** Répartitions granulométriques des poudres d'alumine P662 broyées.

Les poudres d'alumine broyées se trouvent sous forme de **crystallites** ou d'agglomérats formés de quelques cristallites (**Figure II-6**). Les observations MEB n'ont pas révélé de différence morphologique selon le type de broyage des poudres. Les cristallites présentent des tailles variables comprises entre quelques centaines de nanomètres et 4 micromètres. Leur forme s'écarte nettement de la sphéricité, et semble aplatie avec des arêtes anguleuses, ce qui était prévisible étant donné les indices de sphéricité de 0,35 ou 0,36 pour toutes ces poudres d'alumine.



**Figure II-6** : Photographie au microscope électronique à balayage de l'alumine B20-S.

## **IV. ASPECT THÉORIQUE DE LA DISPERSION**

### **IV.1. Origine de la charge de surface de l'alumine**

#### **IV.1.1. Partie interne de la double-couche**

Lorsque les particules d'alumine entrent en contact avec l'eau d'une solution, la surface s'hydrate, et se couvre d'une monocouche de groupes Al-OH. Nous pouvons distinguer deux types de réaction en surface de l'alumine : les **réactions d'ionisation** de la surface, et les **réactions de complexation** de la surface.

La réactivité des groupements hydroxyles, dus à l'hydratation de la surface, avec les ions  $H^+$  ou  $OH^-$  explique l'existence de la charge de surface dans l'eau :



Une des caractéristiques essentielles d'une poudre est le **Point de Charge Nulle** (P.C.N.) C'est la valeur de pH pour laquelle la charge électrique nette de la surface de la poudre devient nulle, c'est à dire que l'excès de  $Al-O^-$  en surface est égal à celui de  $Al-OH_2^+$ . La charge de surface est positive pour des pH inférieurs au PCN et négative pour des pH supérieurs.

La couche d'eau d'hydratation, fortement structurée à la surface des particules, constitue la couche compacte de Stern. La charge de surface de l'alumine, due à l'adsorption/désorption

de protons, peut être partiellement écartée par la présence de contre-ions de l'électrolyte qui forment des complexes avec les sites de surface (exemple d'un anion A et d'un cation B monovalent) :



Ces ions sont dits spécifiquement adsorbés, pour indiquer qu'ils peuvent pénétrer la couche de Stern.

#### IV.1.2. Partie diffuse de la double couche

En milieu aqueux, la surface des particules va être contrôlée par les équilibres chimiques (réactions 1 à 4), mais aussi par les affinités électrostatiques des ions en solution. La charge électrique de surface créée à son voisinage une perturbation qui attire vers la surface les ions de charge opposée (contre ions) et repousse les ions de même charge (co-ions). Ainsi, un profil de concentration des espèces apparaît dans ce qui est appelé la couche diffuse. Lorsque cette couche est formée, les particules, dont les charges sont de même signe, se repoussent entre elles. L'épaisseur de cette couche est appelée longueur de Debye-Hückel,  $\kappa^{-1}$ , et désigne la **portée de l'interaction électrostatique** :

$$\kappa = \left( \frac{2e^2 N_A I}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (5)$$

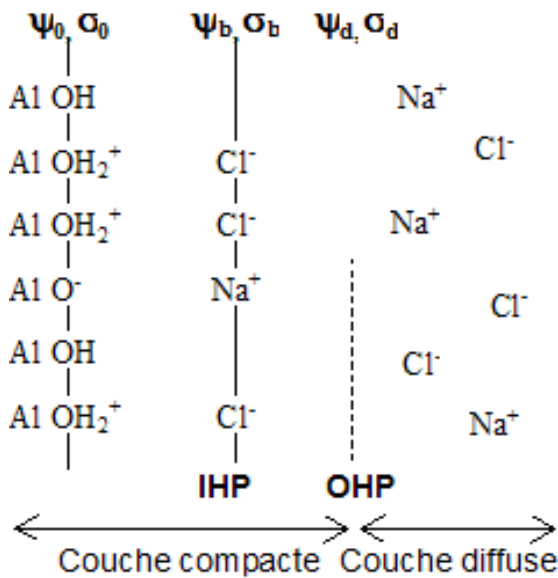
où  $N_A$ ,  $\epsilon$  et  $I$  sont respectivement le nombre d'Avogadro, la permittivité diélectrique du milieu et la force ionique qui dépend de la valence et de la concentration en ions. Une augmentation de la force ionique du milieu aqueux se traduit par une diminution de la portée des interactions électrostatiques.

### IV.2. **Modélisation de la surface**

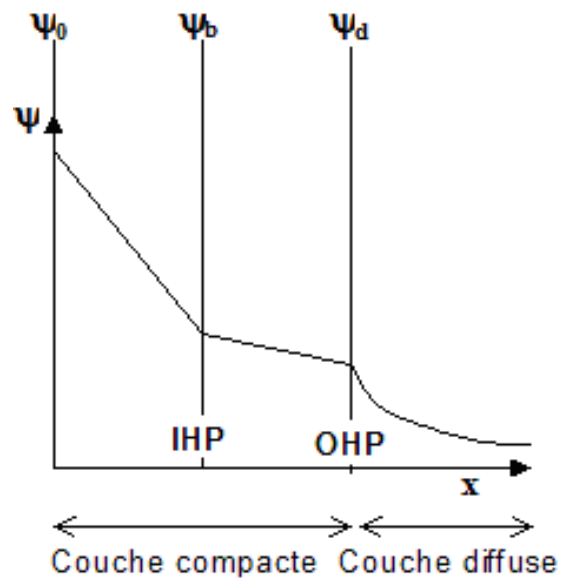
De nombreux modèles présentés dans la littérature [9], décrivent les réactions de surface par les lois d'action de masse et des bilans de matière. Le potentiel de surface est alors relié à la charge à partir d'un modèle électrostatique. Ces modèles diffèrent par la localisation des espèces et par les équations reliant potentiel et charge de surface. Celui développé en 1978 par Davies, James et Leckie [10,11], décrit le plus fidèlement possible la surface et ses interactions avec le milieu pour nombre d'oxydes minéraux dont l'alumine. Il s'agit du **modèle triple couche** qui est basé sur des équilibres d'ionisation (réactions 1 et 2) et de complexation (réactions 3 et 4). Le modèle repose sur l'idée que la charge de surface de l'oxyde, due à

l'adsorption désorption de protons, est partiellement écartée par la présence d'ions adsorbés qui forment avec les sites de surface des complexes. Les **Figures II-7 et II-8** donnent une représentation de l'interface oxyde / solution et du modèle électrique équivalent.

Les réactions d'ionisation ont lieu en surface. Le potentiel ( $\Psi_0$ ) et la charge de surface ( $\sigma_0$ ) caractérisent ce plan. Les espèces adsorbées sont supposées résider sur le **plan interne de Helmholtz (IHP)** porteur de la charge électrique  $\sigma_b$  et possédant un potentiel  $\Psi_b$ . Ce plan est séparé de la surface par une distance de l'ordre du rayon atomique. Des ions de charge opposée à la charge apparente de la particule ( $\sigma_0 + \sigma_b$ ) sont attirés par les interactions électrostatiques vers le voisinage de la surface. Ces ions faiblement liés se situent au niveau du **plan externe de Helmholtz (OHP)** et ne pénètrent pas dans la couche fortement structurée du solvant au voisinage de la surface. Ce plan caractérisé par  $\Psi_d$  et  $\sigma_d$  définit la limite entre la **couche compacte** et la **couche diffuse**. Il est couramment assimilé au plan hydrodynamique où est mesuré le potentiel zêta des particules.



**Figure II-7 :** Représentation de l'interface  $Al_2O_3$  / solution NaCl.



**Figure II-8 :** Évolution du potentiel à partir de la surface.

La charge portée par la surface est calculée en effectuant la somme des espèces chargées sur chacun de ces plans. Ainsi la charge  $\sigma_0$  s'exprime par :

$$\sigma_0 (\text{C.m}^{-2}) = \frac{F}{A} \cdot ([Al-OH_2^+] + [Al-OH_2^+ \dots A^-] - [Al-O^-] - [Al-O^- \dots B^+])$$

avec F la constante de Faraday ( $96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$ ) et A l'aire totale des particules ( $\text{m}^2 \cdot \text{l}^{-1}$ ).

La charge écrantée par la complexation,  $\sigma_b$  s'écrit :

$$\sigma_b = \frac{F}{A} \cdot ([Al - O^- \dots B^+] - [Al - OH_2^+ \dots A^-]).$$

Le reste de la charge est compensée par celle de la couche diffuse, de telle sorte que le système soit électriquement neutre :  $\sigma_d = \frac{F}{A} \cdot ([Al - O^-] - [Al - OH_2^+]).$

Le point isoélectrique (**P.I.E.**) est la valeur de pH pour laquelle la charge électrique sur le plan de cisaillement est nulle. Aux pH inférieurs au P.I.E., le potentiel zêta apparaîtra positif, tandis qu'aux pH supérieurs, il sera négatif.

### IV.3. Stabilité des suspensions

#### IV.3.1. Théorie D.L.V.O.

La stabilité des suspensions caractérise la qualité de la dispersion des particules dans le milieu. L'instabilité peut se matérialiser par l'**agglomération**, la **coagulation** ou la **floculation** des particules. La **théorie D.L.V.O.** (Dejarguin, Landau, Verwy, Overbeek) [12,13] établit le bilan des forces agissant entre les particules et permet de déterminer la hauteur de la barrière énergétique susceptible d'éviter le contact permanent.

##### a) Forces de Van der Waals

Les **forces de Van der Waals** sont des forces **attractives**, omniprésentes, qui résultent d'interactions dipolaires au niveau moléculaire. Dans le cas de deux sphères identiques, de rayon  $a$ , dont les surfaces sont distantes de  $R-2a$ , l'énergie potentielle d'interaction s'écrit :

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \text{Ln} \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right] \quad (6)$$

où  $A$  est la constante de Hamaker qui dépend de la nature des particules et du solvant.

##### b) Forces électrostatiques

Les **forces électrostatiques** sont des forces **répulsives** qui résultent de l'interaction des doubles couches électriques. Lorsque deux particules se rapprochent, les parties diffuses des doubles couches se repoussent. Si le recouvrement des couches est faible, l'expression approchée de l'énergie potentielle d'interaction est donnée par :

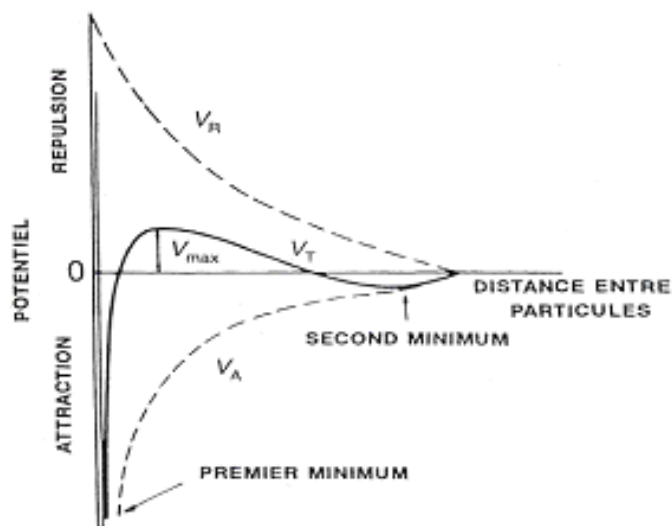
$$V_R = 2\pi \varepsilon a \Psi_d^2 \exp(-\kappa(R-2a)) \quad (7)$$

c) Énergie potentielle totale

L'énergie potentielle totale  $V_T$  est la somme des énergies d'attraction et de répulsion :  $V_T = V_A + V_R$ . L'évolution de  $V_T$ , en fonction de la distance de séparation des particules, est représentée sur la **Figure II-9**. L'énergie potentielle présente habituellement, un maximum et deux minima. Si le maximum est assez élevé ( $>10kT$ ), les collisions ne peuvent pas fournir une énergie suffisante pour vaincre cette **barrière de potentiel**, et la suspension est stable. Pour une taille donnée de particules, la hauteur de la barrière de potentiel dépend essentiellement des facteurs suivants :

La concentration et la charge des ions de l'électrolyte : leur augmentation provoque la diminution de  $V_R$  par abaissement de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ .

La charge de surface, donc le potentiel électrique : un potentiel élevé augmente  $V_R$  sans affecter  $V_A$ .



**Figure II-9** : Évolution de l'énergie potentielle totale  $V_T$  en fonction de la distance de séparation des particules.

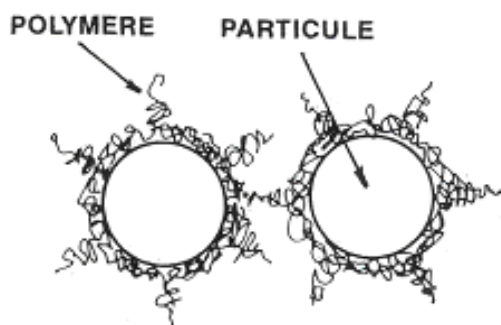
IV.3.2. La stabilisation électrostérique

Un facteur important qui n'est pas pris en compte dans la théorie D.L.V.O. est l'adsorption d'un polymère non ionique à la surface des particules. Cette adsorption peut permettre d'obtenir une suspension stable, même avec un potentiel électrique faible.

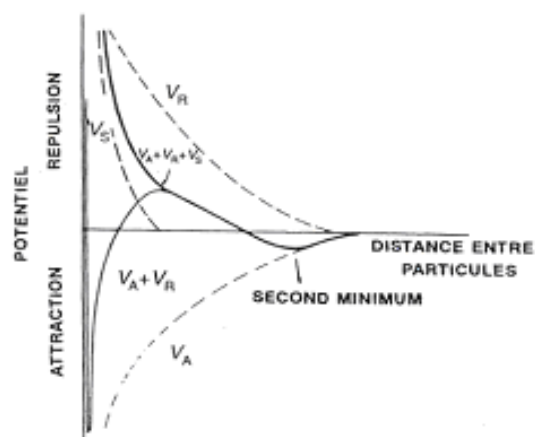
La **stabilisation stérique** apparaît dans des suspensions à fortes teneurs en poudre et à faible constante diélectrique. On appelle "stérique" l'interaction entre des particules ayant adsorbé des polymères. La conformation des polymères dépend de l'affinité respective avec le

solvant et la surface des particules. Habituellement, les chaînes de polymère se déploient dans le solvant et chaque particule s'entoure d'un réseau de macromolécules qui joue le rôle d'écran (**Figure II-10**).

Dans certains cas, la stabilisation peut être à la fois stérique et électrostatique. On parle alors de **mécanisme électrostérique**. L'expression de l'énergie potentielle totale s'écrit alors :  $V_T = V_A + V_R + V_{RS}$ , où  $V_{RS}$  est le potentiel d'interaction stérique. L'évolution de  $V_T$  est représentée sur la Figure II-11. L'énergie potentielle ne présente plus que le second minimum. La contribution stérique évite le contact entre les particules, tandis que la barrière de potentiel, due à la double couche, est efficace à des distances plus élevées.



**Figure II-10** : Particules entourées d'un réseau de macromolécules.



**Figure II-11** : Évolution de  $V_T$  en tenant compte du potentiel d'interaction stérique.

## V. SOLUBILITÉ DES IMPURETÉS CONTENUES DANS L'ALUMINE

### V.1. Introduction

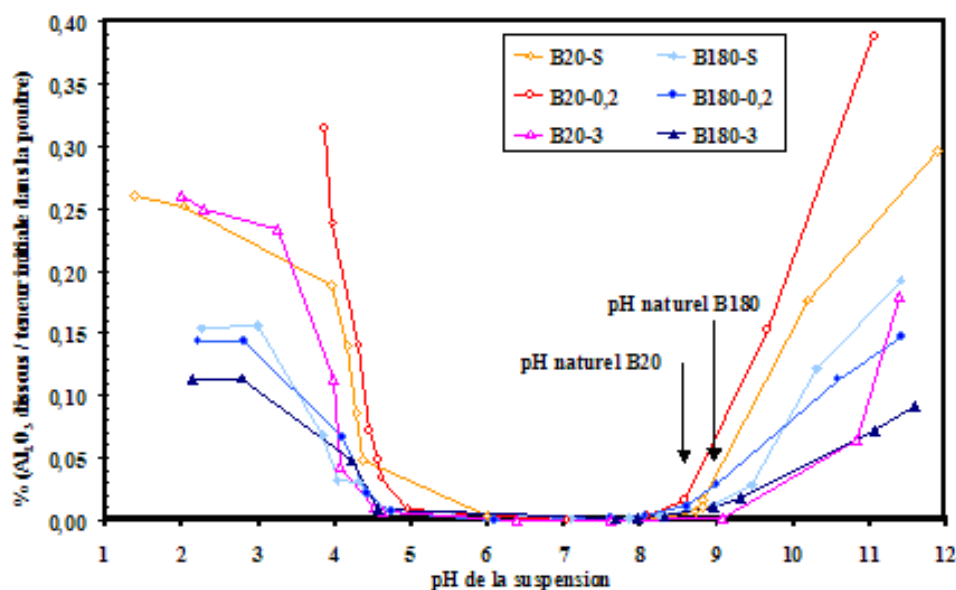
L'alumine produite par procédé Bayer contient des impuretés comme le sodium, le silicium, le fer et le magnésium [14]. Certaines espèces chimiques sont principalement localisées en surface [15] et peuvent devenir **solubles** dans l'eau sous certaines conditions. Pour le même type de poudre utilisé dans cette étude, A. Jacquet [16] montre que les ions sodium et calcium sont très présents en surface et peuvent facilement se solubiliser pour des pH acides. Au contraire, le magnésium, le fer et la silice font partie plus intégrante du réseau cristallin et se solubilisent peu, quelles que soient les conditions de pH. Cette solubilisation peut modifier la **chimie de surface des particules**, les propriétés du liquide à travers la **force**



**ionique** et peut conduire à la **complexation** de ces espèces avec le dispersant. Tous ces différents phénomènes peuvent influencer très fortement l'état de dispersion et surtout sa stabilité dans le temps. Ainsi, la solubilité de toutes les espèces présentes dans la poudre d'alumine (alumine + impuretés) a été mesurée en fonction du pH, selon le protocole présenté dans le paragraphe III.3 du chapitre I.

## V.2. Solubilité de l'alumine en fonction du pH

L'alumine se dissout assez peu entre pH=5 et pH=9. Aux pH naturels des aluminés, qui sont de l'ordre de 8,6 pour les poudres B20 et de l'ordre de 9,0 pour les poudres B180, la dissolution du solide est assez faible et se situe vers 0,03%. Cela ne correspond pas au minimum de solubilité qui se situe vers pH=7. Dans des conditions fortement acides (pH<5) ou fortement basiques (pH>9), la solubilité de l'alumine n'est plus négligeable (**Figure II-12**). Celle-ci peut atteindre 0,25% à pH=4 ou à pH=10 pour les poudres B20.



**Figure II-12** : Pourcentage d'alumine solubilisée en fonction du pH de la suspension.

Mis à part l'alumine B20-3 en milieu basique, les aluminés B20 sont plus solubles que les aluminés B180 à la fois en milieu acide et en milieu basique. En effet, contrairement aux aluminés B20, la dissolution des aluminés B180 ne dépasse pas 0,10% à pH=4 ou à pH=10. Pendant le broyage, une fine couche d'alumine hydratée peut se former à la surface des particules [17]. Cette couche est composée de **trihydrate (Al(OH)<sub>3</sub>) d'aluminium** ou de **monohydrate (AlO(OH)) d'aluminium**. Ces hydrates deviennent partiellement solubles pour des pH extrêmes comme le montrent les réactions de dissolution suivantes.

Pour le trihydrate d'aluminium (hydrargillite) [18] :



Pour le monohydrate d'aluminium (boehmite) [19] :



Les constantes des réactions chimiques indiquent que l'hydrargillite est plus soluble que la boehmite à pH acide puisque  $\text{pK}_5 < \text{pK}_7$ . D'autre part, l'hydrargillite est également plus soluble que la boehmite à pH basique puisque  $\text{pK}_6 < \text{pK}_8$ . Ainsi, il est probable que les aluminés B20 contiennent une majorité d'hydrargillite en surface, alors que les aluminés B180 contiennent une majorité de boehmite en surface. Cette différence de chimie de surface entre les deux poudres peut s'expliquer par la différence de **température de broyage**. La déshydratation du trihydrate d'aluminium en monohydrate d'aluminium apparaît à partir de 150°C. Ainsi, il est vraisemblable qu'une couche de trihydrate d'aluminium se forme préférentiellement à la surface des particules pendant le broyage à 20°C, alors qu'une couche de monohydrate d'aluminium se forme préférentiellement pendant le broyage à 180°C.

### V.3. Solubilité de la silice en fonction du pH

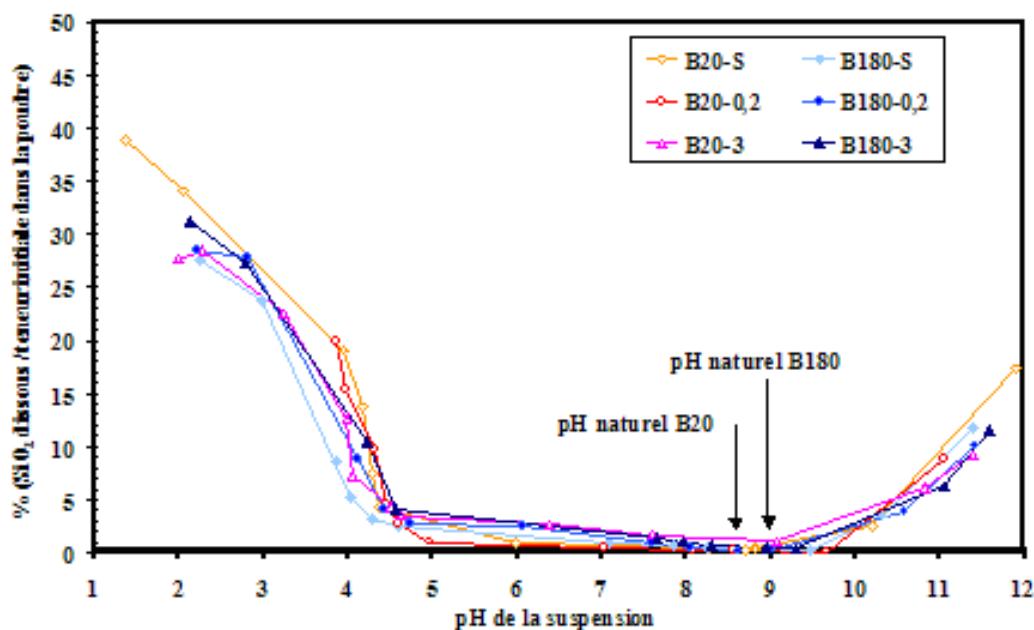
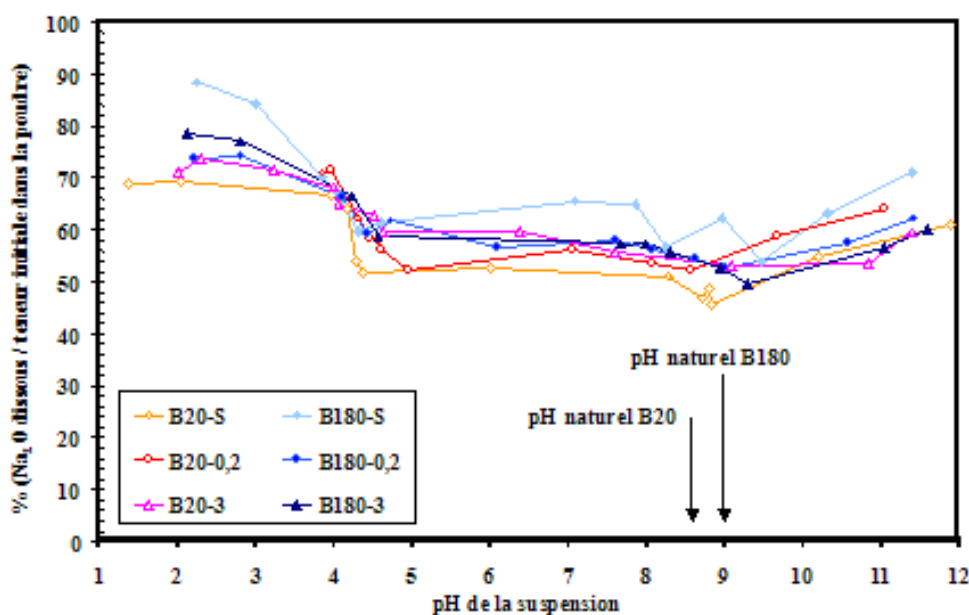


Figure II-13 : Pourcentage de silice solubilisée en fonction du pH de la suspension.

Le silicium est présent dans la poudre sous forme de silice. La présence de silice en surface de l'alumine tend à augmenter l'**acidité superficielle** de la poudre par la présence de sites silanols [20]. Comme l'alumine, la silice est assez stable et se dissout peu entre pH=5 et pH=9 (**Figure II-13**). Dans des domaines de pH très basique (pH<5) ou très acide (pH>9), la solubilisation de la silice n'est plus négligeable. Cette solubilisation atteint 30% de la teneur initiale dans la poudre d'alumine à pH=2,2 et 10% à pH=11,5.

Il est remarquable que l'allure des courbes de dissolution est pratiquement identique pour les six différentes poudres. Mise à part l'alumine B20-S qui possède une teneur initiale en silice de 1120 ppm, les teneurs en silice dans les différentes poudres sont proches et valent environ 1500 ppm. Cela signifie que, quelle que soit la valeur du pH, la silice passe en solution de la même façon et dans les mêmes quantités pour toutes les poudres.

#### V.4. Solubilité du sodium en fonction du pH



**Figure II-14** : Pourcentage de Na<sub>2</sub>O dissous en fonction du pH de la suspension.

Le sodium est présent en surface des particules d'alumine, non pas directement sous forme d'oxyde, mais sous forme de carbonate Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ce sodium de surface représente environ la moitié de la quantité totale contenue dans la poudre. La grande solubilité de ce carbonate qui est de l'ordre de 2 mol.l<sup>-1</sup> lui permet de se dissoudre entièrement dans l'eau, quel que soit le domaine de pH. Ce phénomène est confirmé par la **Figure II-14** où l'on observe que pour toutes les poudres d'alumine, au moins 50% du sodium est solubilisé quelle que soit la valeur de pH. La solubilisation du sodium augmente dans le domaine de pH acide (pH<4)

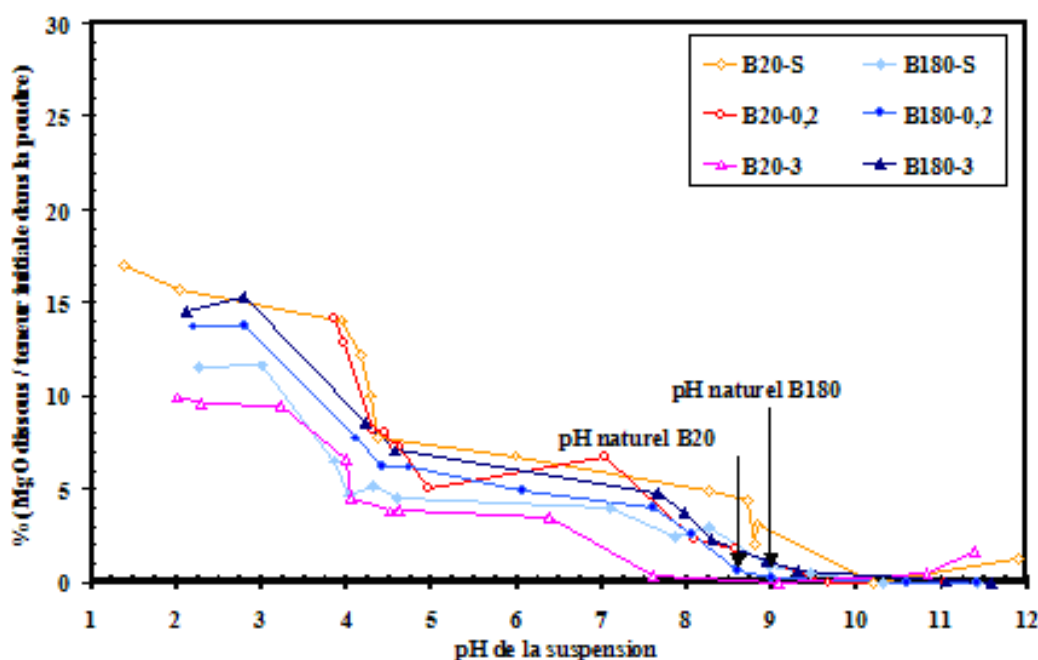
et également dans le domaine de pH basique (pH>10). Comme pour la silice, la solubilisation du sodium est équivalente pour les six différentes poudres étudiées.

### V.5. Solubilité de l'oxyde de magnésium en fonction du pH

Le magnésium est présent en surface de l'alumine sous forme d'oxyde et se dissout dans l'eau selon l'équation chimique suivante :



Bien que la solubilité de l'oxyde de magnésium soit assez faible, une partie non négligeable des impuretés en magnésium se solubilise dans les suspensions acides (**Figure II-15**). Contrairement au sodium, la **solubilité du magnésium dépend fortement du pH**. Celle-ci décroît à pH neutre et devient pratiquement nulle à pH basique. D'après les concentrations des différentes espèces dans les suspensions et d'après la constante du produit de solubilité, le précipité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ne peut pas apparaître pour un pH inférieur à 12,8. Pour des pH basiques > 9, une affinité électrostatique s'établit entre les groupements de surface qui commencent à se charger négativement et les cations  $\text{Mg}^{2+}$ . Ainsi, la quantité de magnésium se répartit entre le MgO non dissous et les ions magnésium adsorbés sur la surface de l'alumine.



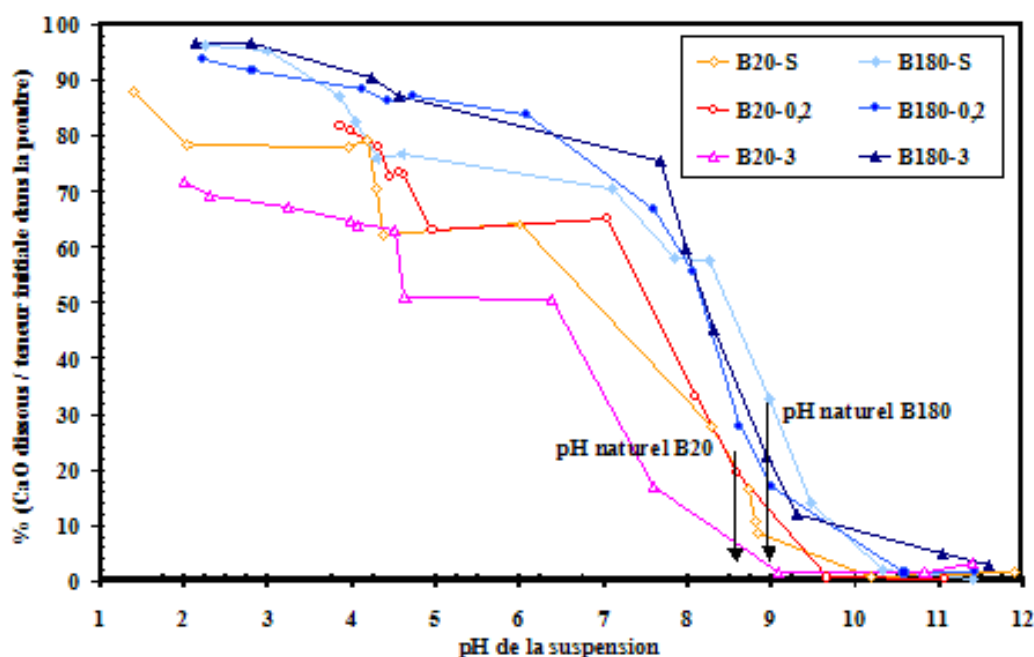
**Figure II-15** : Pourcentage d'oxyde de magnésium dissous en fonction du pH de la suspension.

## V.6. Solubilité de l'oxyde de calcium en fonction du pH

Le calcium est présent sur la surface de l'alumine sous la forme d'oxyde de calcium et se dissout dans l'eau selon la réaction chimique suivante :



Une grande partie des impuretés en calcium (>80%) se dissout en milieu acide (**Figure II-16**). Tout comme pour le magnésium, la **solubilité du calcium dépend fortement du pH**, et diminue avec l'augmentation de celui-ci. D'après les concentrations des différentes espèces dans les suspensions, et d'après la constante du produit de solubilité, le précipité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ne peut pas apparaître pour un pH inférieur à 10,8. Pour des pH basiques > 9, une affinité électrostatique s'établit entre les groupements de surface qui commencent à se charger négativement et les cations  $\text{Ca}^{2+}$ . Ainsi, la quantité de calcium se répartit entre le CaO non dissous et les ions calcium adsorbés sur la surface de l'alumine.



**Figure II-16** : Pourcentage d'oxyde de calcium dissous en fonction du pH de la suspension.

Les évolutions globales des courbes de dissolution en fonction du pH sont équivalentes pour les six poudres. Cependant, en milieu acide, la quantité d'ions calcium qui passe en solution est beaucoup plus importante pour les poudres B180 que pour les poudres B20. En effet, à la fois les teneurs initiales en calcium et les **pourcentages de calcium dissous sont plus élevés pour les poudres B180 que pour les poudres B20**.

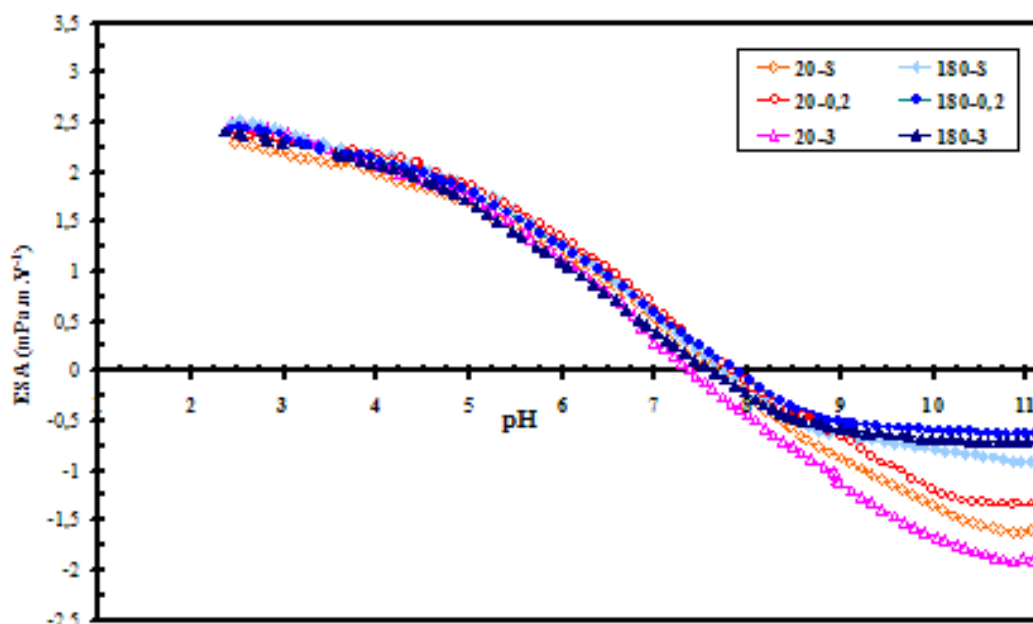
Le fer est également une impureté présente dans les six poudres étudiées sous forme d'oxyde de fer, mais celui-ci se dissout très peu, même pour des pH extrêmes (environ 5% à pH=2).

## **VI. INFLUENCE DES IMPURETÉS SUR LES CHARGES DE SURFACE DE L'ALUMINE**

### **VI.1. Comparaison des charges de surface des différentes poudres**

#### VI.1.1. Courbes électrocinétiques

Des suspensions d'alumine B20-S, B20-0,2, B20-3, B180-S, B180-0,2 et B180-3 d'une concentration de 3,3% vol. en phase solide sont préparées selon le protocole décrit dans le paragraphe III.2.4. du chapitre I. La force ionique des suspensions est fixée à  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  à l'aide de NaCl. Pour chacune de ces poudres, le signal ESA est mesuré à partir du pH initial jusqu'à pH=2, puis du pH initial jusqu'à pH=11. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la **Figure II-17**.



**Figure II-17** : Propriétés électrocinétiques en fonction du pH des suspensions contenant les différents types de poudres d'alumine.

### VI.1.2. Influence de l'impureté en silice sur le point isoélectrique

De nombreux travaux ont montré que le dopage d'un oxyde minéral par la silice entraîne des **variations significatives du P.I.E.** [21-23]. Furlong [21] a établi une loi empirique prévoyant l'évolution du P.I.E. en fonction de la fraction de surface d'alumine recouverte par des groupements silanols SiOH.

$$\text{P.I.E.} = X_0 \cdot \text{PIE}_{\text{Al}_2\text{O}_3} + X_{\text{Si}} \cdot \text{PIE}_{\text{SiO}_2}$$

Avec  $X_0$  la fraction molaire de surface non recouverte de silice,

$X_{\text{Si}}$  la fraction molaire de surface recouverte de silice,

$\text{PIE}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  le P.I.E. de l'alumine pure ( $\approx 9,0$ ),

$\text{PIE}_{\text{SiO}_2}$  le P.I.E. de la silice pure ( $\approx 3,0$ ).

Sur la **Figure II-17**, toutes les poudres d'alumine étudiées présentent un P.I.E.  $\approx 7,8$ . Cette valeur de P.I.E. inférieure à celle de l'alumine pure, peut s'expliquer par la présence de groupes silanols à la surface des poudres. En utilisant la relation de Furlong, la teneur de silice théorique à la surface des aluminés atteint 20% des sites de surface. Cette valeur est approximative, mais donne une bonne idée de l'état de surface des poudres d'alumine.

Au niveau quantitatif, il est possible d'estimer la concentration d'impureté en silice présente en surface. En considérant que la surface d'alumine présente cinq sites de surface par  $\text{nm}^2$  avec une surface spécifique de  $2,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (pour les poudres B180), alors la quantité de silice présente à la surface de la poudre de l'alumine est de 260 ppm. Cela représente environ 16% de la quantité totale. Ce résultat vient corroborer les résultats expérimentaux de solubilité montrant que seulement une certaine fraction de l'impureté en silice se dissout en milieu acide ou en milieu basique. Ainsi, de la **silice est présente en surface** de nos poudres, mais la plus grande partie serait contenue **à l'intérieur même des grains d'alumine**.

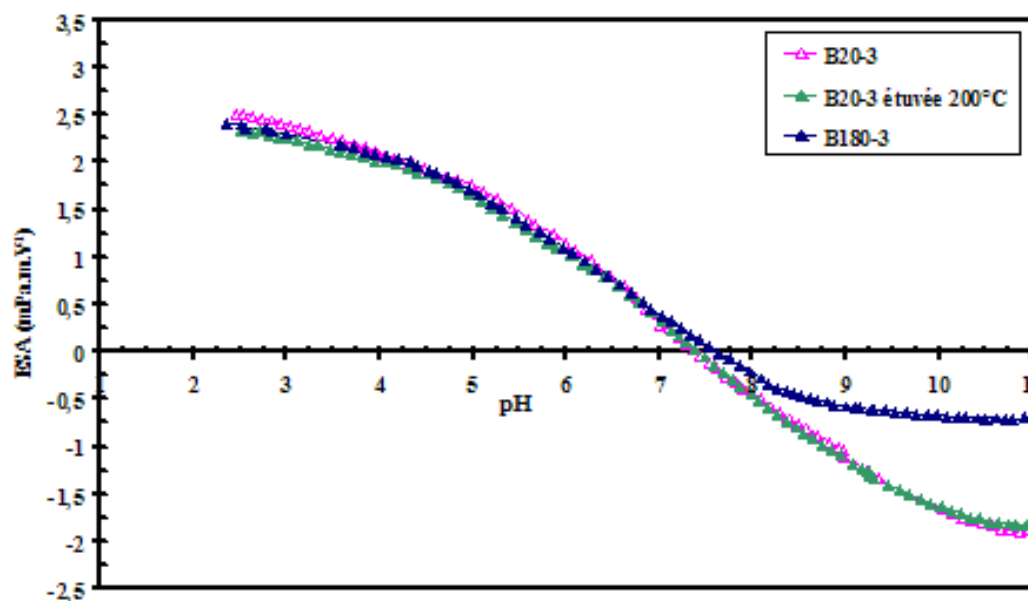
### VI.1.3. Influence du type de groupement hydroxyle en surface de l'alumine

Les courbes ESA des différentes aluminés sont très proches dans le domaine acide. Ainsi, le potentiel zêta des différentes poudres d'alumine est tout à fait comparable pour des  $\text{pH} < \text{P.I.E.}$ . Au contraire, les courbes ESA divergent fortement dans le domaine basique, pour des  $\text{pH} > \text{P.I.E.}$  Pour les poudres B180, la valeur du signal ESA atteint un plateau à  $\text{pH}=9$  avec une valeur de  $-0,6 \text{ mPa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$ . Par contre, pour les poudres B20, ce plateau n'existe pas,

et le signal ESA continue de décroître jusqu'à pH=11 et peut atteindre une valeur de  $-2 \text{ mPa.m.V}^{-1}$ .

L'explication de ces différences de comportement se trouve dans la **chimie de surface** des particules et en particulier dans la **distribution des espèces chimiques** sur la surface de l'alumine. Deux différences importantes ont précédemment été relevées entre la chimie des poudres B180 et celle des poudres B20. Tout d'abord, il semblerait que les poudres B20 contiennent, en surface, une majorité de trihydrate d'aluminium, alors que les poudres B180 contiennent plutôt une majorité de monohydrate d'aluminium. Deuxièmement, les poudres B20 contiennent nettement moins d'impuretés en calcium que les poudres B180.

Afin d'évaluer l'influence du type d'hydrate d'aluminium en surface des particules, une expérience a été menée dans le but de modifier la chimie de surface d'une alumine B20-3 (c.à.d. une alumine broyée à 20°C présentant en surface, a priori, des groupements trihydrates d'aluminium) en une alumine présentant en surface des groupements monohydrates d'aluminium. La transformation trihydrate  $\rightarrow$  monohydrate ayant lieu vers 180°C, l'alumine B20-3 a été calcinée à 200°C pendant 18h. On s'attend à retrouver dans cette alumine calcinée des propriétés communes avec les aluminés broyés à 180°C.



**Figure II-18** : Propriétés électrocinétiques en fonction du pH de suspensions contenant des aluminés B20-3, B20-3 étuvée à 200°C et B180-3.

Le pH naturel de l'alumine B20-3 varie de 8,6 à 9,0 après calcination ce qui correspond à celui d'une alumine B180. Par contre la courbe ESA de l'alumine B20-3 calcinée est superposable à celle de l'alumine B20-3, et ne se rapproche absolument pas du comportement



d'une poudre B180 (**Figure II-18**). Cela signifie que le type d'hydrate d'aluminium présent à la surface des poudres d'alumine ne semble pas avoir d'influence sur les charges de surface.

#### VI.1.4. Influence de l'impureté calcium sur les charges de surface

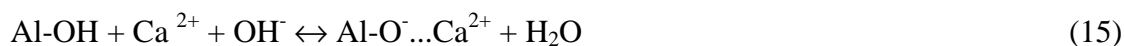
L'influence du type d'hydroxyde en surface de l'alumine sur la modification de la charge de surface en milieu basique étant écartée, il reste à approfondir le rôle que peut jouer l'impureté en calcium. Les interactions entre la surface des particules d'alumine et les ions en solution peuvent changer de façon radicale la charge de surface des particules avec par exemple l'adsorption d'ions bivalents, comme le calcium. Il est donc important de pouvoir localiser ces impuretés en calcium soit en surface des particules, soit en solution, en fonction du pH.

**En dessous de pH=7**, la presque totalité du calcium se solubilise et **la surface des particules d'alumine devient totalement libre en calcium (Figure II-16)**. La protonation des groupements OH crée une charge de surface positive qui repousse les ions calcium de la surface. Ces ions ont donc très peu d'influence sur la variation du potentiel dans la double couche.

**Au dessus de pH=7, le calcium est présent en surface des particules d'alumine.** Cela signifie qu'une partie des sites réactifs  $\text{Al-O}^-$  est occupée par des ions calcium selon la réaction suivante :



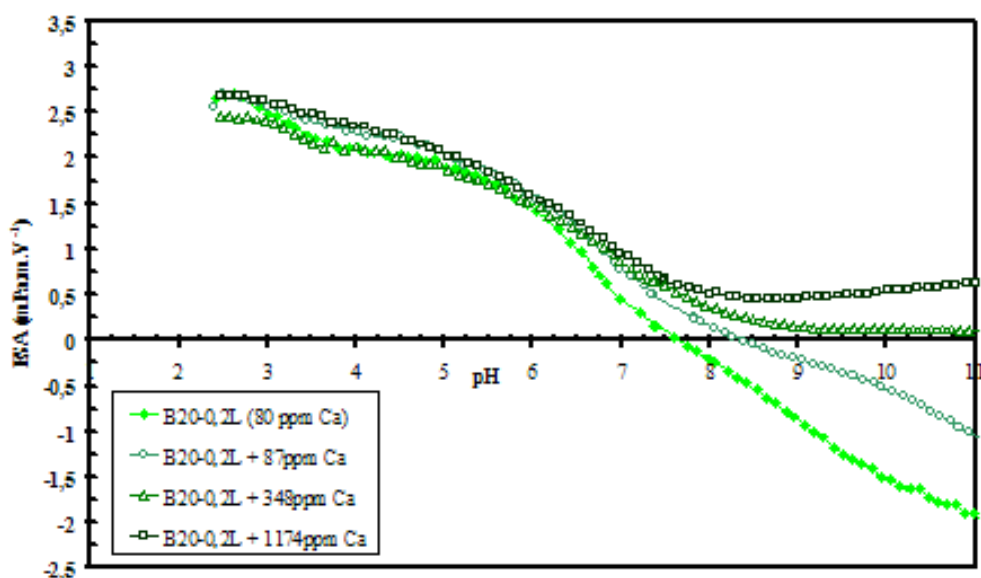
Il est intéressant de calculer selon le type de poudre d'alumine, la proportion de sites réactifs occupés par les ions calcium en milieu fortement basique. A pH=11, pratiquement tous les sites réactifs de surface sont ionisés et chargés négativement. Dans ces conditions, Jacquet [16] montre que, pour un nombre de sites réactifs total de 5 par  $\text{nm}^2$  de surface de poudre, l'adsorption d'ions calcium sur l'alumine peut atteindre  $3,2 \text{ sites} \cdot \text{nm}^{-2}$ . Dans le cas de nos poudres étudiées, en considérant que la totalité des impuretés en calcium se trouve en surface de l'alumine à pH=11, les quantités de calcium par unité de surface sont de 0,60, 1,04, 0,64, 1,87, 2,8 et 3,6  $\text{sites} \cdot \text{nm}^{-2}$  respectivement pour les poudres B20-S, B20-0,2, B20-3, B180-S, B180-0,2 et B180-3. Les poudres B180, contrairement aux poudres B20, possèdent donc une teneur en calcium importante et suffisante pour occuper une forte proportion de sites réactifs. Cette forte proportion se traduit par une réduction de la charge de surface en milieu basique. Afin de comprendre comment le calcium peut modifier de façon si radicale la charge de surface des particules, les réactions (1) et (14) peuvent être combinées :



Cette réaction montre comment l'augmentation de pH facilite l'adsorption de  $\text{Ca}^{2+}$  sur la surface de l'alumine, et comment la présence de calcium peut créer des **charges de surface positives**  $\text{Al-O}^- \dots \text{Ca}^{2+}$ . Ainsi, au delà du P.I.E., plus la teneur en calcium est importante dans la poudre d'alumine, plus la charge négative globale des particules dans la suspension est faible.

## VI.2. Influence de l'ajout de calcium dans les suspensions sur les charges de surface

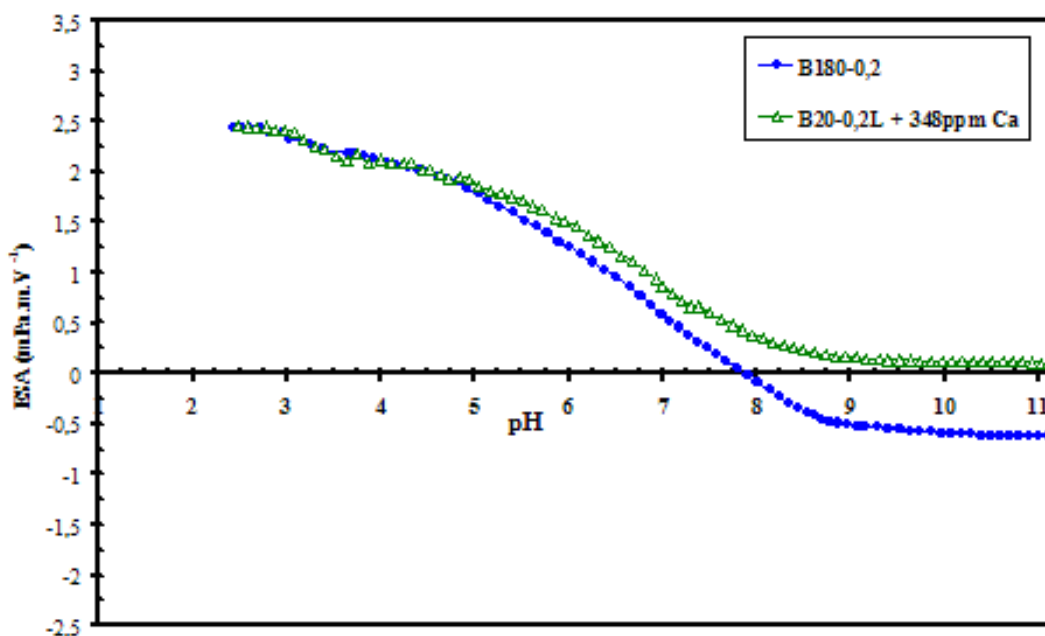
Dans le but de confirmer l'influence du calcium sur les charges de surface, l'évolution du signal ESA en fonction du pH a été mesurée avec des suspensions contenant la même poudre d'alumine, mais avec différentes concentrations d'ions calcium. L'alumine choisie est la B20-0,2 dont la teneur en CaO a été réduite de 200 à 110 ppm. Cela correspond à une teneur en ions calcium dans la poudre de 80ppm. Cette purification a été effectuée par **lavage de la poudre à pH=6,5**. La granulométrie et la surface spécifique de la poudre n'ont pas été affectées par ce lavage, mais la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  a été réduite de 600ppm à 200ppm. Une étude effectuée sur l'influence du sodium sur les propriétés électrocinétiques des suspensions montre qu'une telle réduction de teneur en sodium ne modifie que de façon négligeable les charges de surface des particules sur toute la gamme de pH. Dans la suite, cette alumine lavée sera appelée B20-0,2L.



**Figure II-19** : Propriétés électrocinétiques en fonction du pH de suspensions avec ajouts de calcium.

Les évolutions du signal ESA en fonction du pH sont représentées sur la **Figure II-19** après ajout de différentes quantités de calcium sous forme de chlorure  $\text{CaCl}_2$  dans les suspensions. En milieu basique, plus l'ajout de calcium est important dans la suspension, plus la charge de surface négative est réduite. La charge de surface devient même positive pour des forts ajouts de calcium ( $>348\text{ppm}$ ). En fait, **les ajouts de calcium ont une influence marquée sur le signal ESA pour des  $\text{pH} > 7$ .**

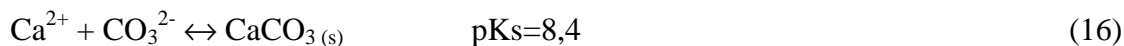
Cependant, pour une même teneur totale en calcium dans la suspension (calcium contenu dans l'alumine + calcium dissous), l'évolution du signal ESA pour des aluminés non lavés et des aluminés lavés avec ajouts de calcium diffère sensiblement. En effet, les suspensions B180-0,2 et B20-0,2L+348ppm de calcium contiennent les mêmes quantités totales de calcium. En comparant les courbes correspondantes sur la **Figure II-20**, il apparaît bien dans les deux cas que la charge négative est écrantée par le calcium en milieu basique, mais les points d'inflexion des courbes se situent à des pH différents. Pour les suspensions d'alumine lavée avec ajout de calcium, le point d'inflexion se situe vers  $\text{pH}=7$ , et vers  $\text{pH}=8$  pour les suspensions d'alumine non lavée. Pour expliquer cette différence observée, il faut vraisemblablement prendre en compte d'autres espèces chimiques présentes dans les suspensions.



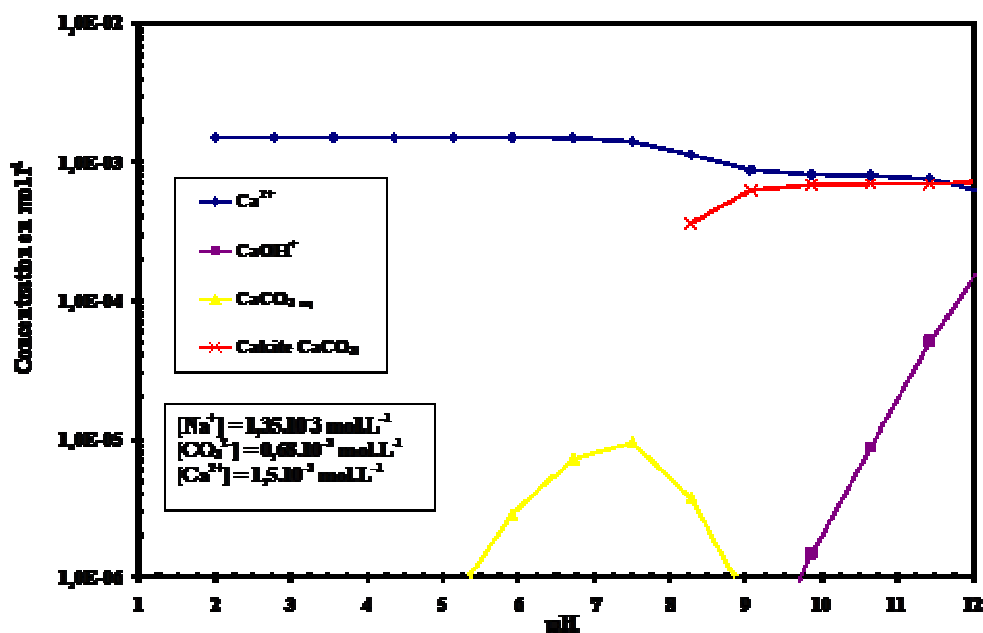
**Figure II-20** : Propriétés électrocinétiques en fonction du pH de suspensions d'alumine B20-0,2L + 348ppm de calcium et d'alumine B180-0,2.

### VI.3. Rôle des ions carbonates présents dans la suspension

Les ions carbonates sont présents dans les suspensions et proviennent de la dissolution de l'impureté  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  contenue dans les poudres. Ces carbonates peuvent se combiner avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  pour former un **précipité de  $\text{CaCO}_3(s)$**  :



C'est pourquoi il est intéressant d'étudier l'évolution de la concentration en ion calcium en fonction du pH, dans une solution aqueuse contenant les autres espèces chimiques présentes dans une suspension d'alumine. Le domaine d'existence et les concentrations en solution en fonction du pH, des espèces contenant du calcium sont représentés sur la **Figure II-21**. Ces diagrammes sont obtenus à partir du logiciel MINEQL. Les ions considérés sont les suivants :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Les concentrations initiales en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  sont fixées à partir des quantités solubilisées dans des suspensions d'alumine B180-0,2. On suppose que le sodium est totalement sous forme carbonatée et que les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  se solubilisent en quantité proportionnelle à  $\text{Na}^+$ . Dans ce diagramme, les interactions avec la surface de l'alumine ne sont pas prises en compte.

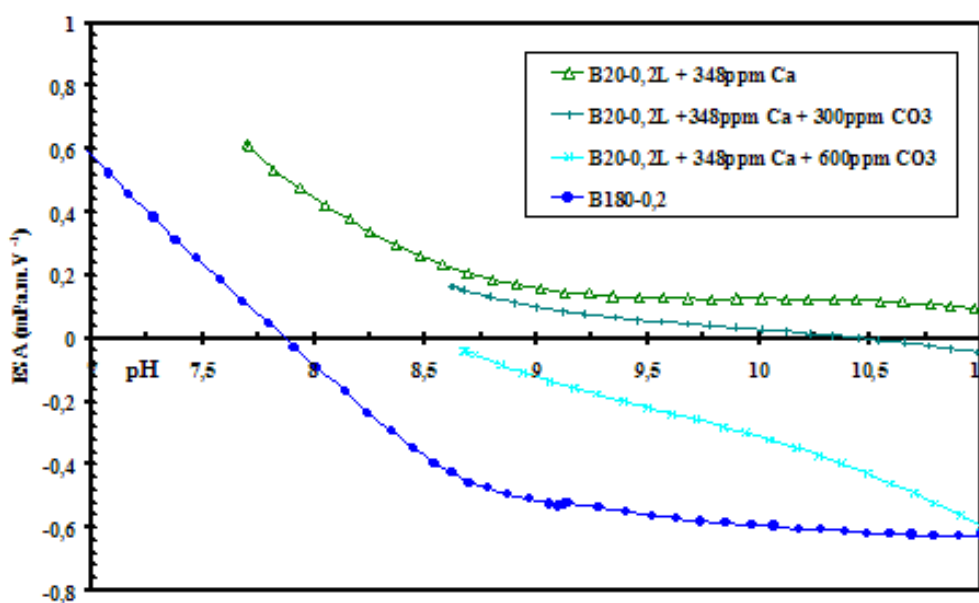


**Figure II-21** : Diagramme du calcium dans une solution aqueuse dont les concentrations des espèces présentes correspondent à celles d'une suspension d'alumine B180-0,2.

L'ion  $\text{Ca}^{2+}$  est l'espèce majoritaire jusqu'à pH=7. Ensuite le précipité de  $\text{CaCO}_3$  apparaît. Ce précipité de  $\text{CaCO}_3$  fait chuter la concentration en ions calcium en solution dès pH=7. Ce

diagramme montre donc qu'au-delà de pH=7, le calcium peut non seulement s'adsorber sur les sites négatifs de la surface de l'alumine, mais, en présence de carbonate, il peut aussi précipiter.

Les ions carbonates sont présents dans une suspension d'alumine B180-0,2. Par contre les suspensions d'alumine B20-0,2L en sont exemptes, puisque les carbonates ont été éliminés lors du lavage. Cela pourrait expliquer les différences constatées sur les courbes ESA des suspensions B180-0,2 et B20-0,2L + 348ppm de calcium. La **présence des carbonates** dans la suspension de B180-0,2 peut faire précipiter les ions calcium et **freiner le phénomène d'écrantage de la charge de surface**.

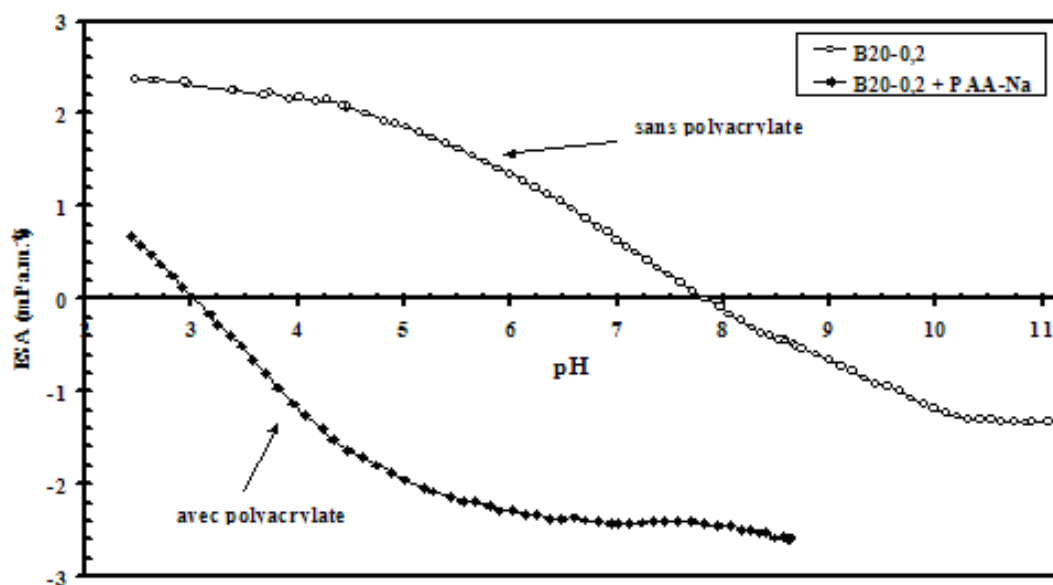


**Figure II-22** : Propriétés électrocinétiques en fonction du pH de suspensions d'alumine B20-0,2L après ajouts de calcium et de carbonates.

Afin de préciser l'influence des ions carbonate sur les charges de surface des particules, deux quantités différentes de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (300 ppm et 600 ppm  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ont été ajoutées conjointement à 348ppm de calcium, dans des suspensions contenant de l'alumine B20-0,2L. Le potentiel zêta de ces suspensions a été mesuré dans le domaine de pH basique (**Figure II-22**). Avec l'ajout de carbonates, l'évolution du signal ESA se rapproche de celle de l'alumine B180-0,2. Une partie des ions calcium précipitée par les carbonates n'est plus disponible pour écranter les sites négatifs de l'alumine, ce qui se traduit par un potentiel zêta plus négatif en milieu basique. Ainsi, il existe vraisemblablement une compétition entre la formation de  $\text{CaCO}_3$  et l'adsorption de calcium en surface de l'alumine.



La **Figure II-24** montre l'effet de l'ajout de  $0,5\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$  de PAA-Na sur la variation du potentiel zêta en fonction du pH. Le P.I.E. de la suspension d'alumine est fortement déplacé vers les pH acides, et diminue de  $\text{pH}=7,8$  à  $\text{pH}=3,0$ . Ainsi, le potentiel zêta est fortement négatif ( $-2,4 \text{ mPa}\cdot\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$ ) dans une large gamme de pH. Pour comprendre comment le polyacrylate agit sur le potentiel zêta, il faut analyser l'adsorption du polymère, en fonction de la polarité de la surface et de la dissociation du polymère.



**Figure II-24** : Propriétés électrocinétiques en fonction du pH de suspensions d'alumine B20-0,2 sans PAA-Na et avec  $0,5\text{mg}/\text{m}^2$  de PAA-Na.

A  $\text{pH} > 7,8$  ( $\text{PIE}_{\text{B20-0,2}}$ ), la surface de l'alumine est chargée négativement et le polymère fortement dissocié. L'adsorption est faible en raison de la faible quantité de sites protonés et des importantes répulsions électrostatiques entre les segments du polymère. Les chaînes du polymère s'adsorbent dans une configuration relativement plate où chaque chaîne couvre une surface importante de particules d'alumine. La forte charge négative du polymère adsorbé assure un potentiel zêta élevé.

A  $4$  ( $\text{pK}_{\text{aPAA-Na}}$ )  $< \text{pH} < 7,8$ , la surface de l'alumine est chargée positivement ce qui favorise l'attraction électrostatique avec le polyacrylate. Bien que le polymère commence à être un peu moins dissocié, l'adsorption est favorisée et le potentiel zêta reste élevé.

A  $\text{pH} < 4$ , le polyacrylate n'est presque plus chargé et le recouvrement de la surface se fait par des pelotes de polymère. Ainsi, la surface occupée par une chaîne est faible, et une forte quantité de polymère est nécessaire pour adsorber une monocouche. Les sites de surface restants inoccupés sont chargés positivement. Lorsque  $\text{pH} < 3$ , la charge de ces sites de

surface positifs devient prédominante par rapport à la faible charge négative des polymères adsorbés. Le potentiel zêta devient alors positif.

Finalement, l'introduction de PAA-Na dans les suspensions d'alumine permet de stabiliser les suspensions dans un domaine de pH pour lequel l'alumine ne se dissout pas avec le temps.

### VII.1.2. Un complexant du calcium

Le polyacrylate joue son rôle de dispersant en s'adsorbant sur les particules d'alumine, mais il interagit aussi avec d'autres espèces présentes dans la suspension, notamment avec le calcium [30]. Dupont [20] a étudié la réaction de complexation entre le polyacrylate et le calcium par analyse potentiométrique de l'activité du calcium libre en solution. A pH=9, dans une région où tous les groupements carboxyliques sont ionisés, il a montré qu'à faible concentration, tous les ions calcium sont retenus par le polyélectrolyte. Lorsque le rapport de concentration total en ions calcium sur la concentration de monomère polyacrylate totale est supérieur à 0,4, le nombre d'ions calcium complexé se stabilise. Le nombre maximum d'ions calcium complexés est de 0,3 par monomère pour une force ionique du solvant de 0,01M.

## VII.2. Influence de l'ajout de PAA-Na sur les réactions d'équilibre à la surface

Lorsque le PAA-Na est ajouté dans les suspensions, il est nécessaire de bien tenir compte de toutes les **interactions** qui peuvent avoir lieu entre les **différentes espèces en présence**, afin de comprendre le mécanisme de la dispersion pour les aluminés étudiés. Ces interactions à prendre en compte sont les suivantes : **impuretés/alumine**, **dispersant/alumine** et **impuretés/dispersant**. Cela mène à considérer différents phénomènes qui peuvent se produire à la surface des particules d'alumine (S représente la surface de l'alumine) :

Adsorption de PAA-Na sur un site de surface positif ou neutre de l'alumine :



Adsorption de PAA-Na sur la surface par formation d'un pont avec le calcium :



Complexation du PAA-Na adsorbé par p ions calcium :





Désorption de p ions calcium de la surface et complexation avec le PAA-Na libre en solution :



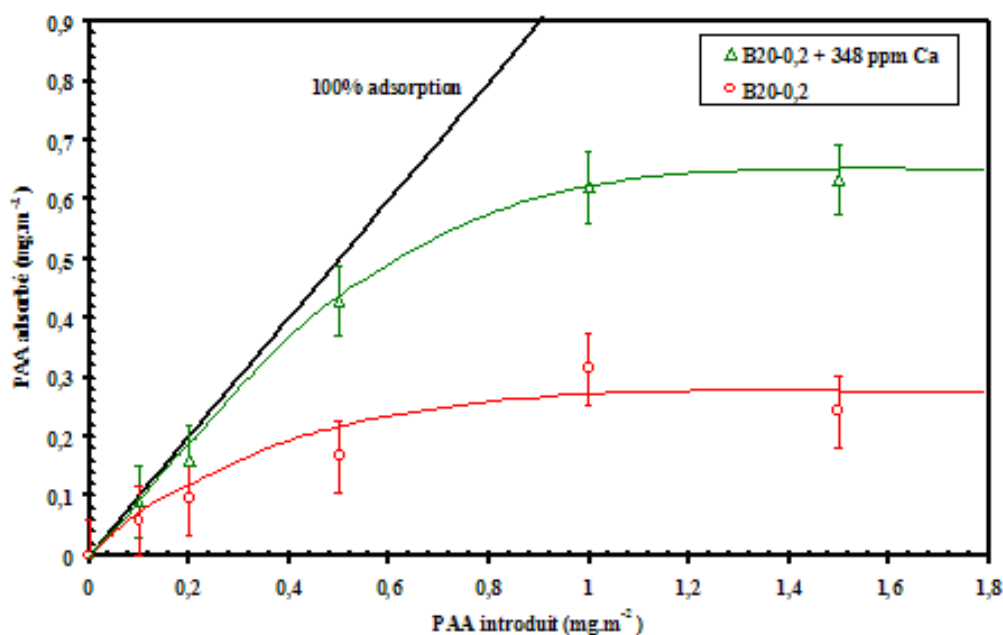
A un pH donné, ces quatre phénomènes coexistent, mais leur contribution respective est variable, suivant la quantité de PAA-Na introduit dans la suspension. Pour bien comprendre les interactions entre la surface de l'alumine, le calcium et le PAA-Na, il est préférable de distinguer la gamme de concentrations de PAA-Na pour laquelle l'adsorption est complète de celle pour laquelle la surface est saturée, ce qui correspond au début du plateau des isothermes d'adsorption avec des molécules de PAA-Na se retrouvant libres en solution.

### **VII.3. Adsorption du polyacrylate de sodium et solubilisation du calcium**

#### VII.3.1. Adsorption totale du polyacrylate de sodium

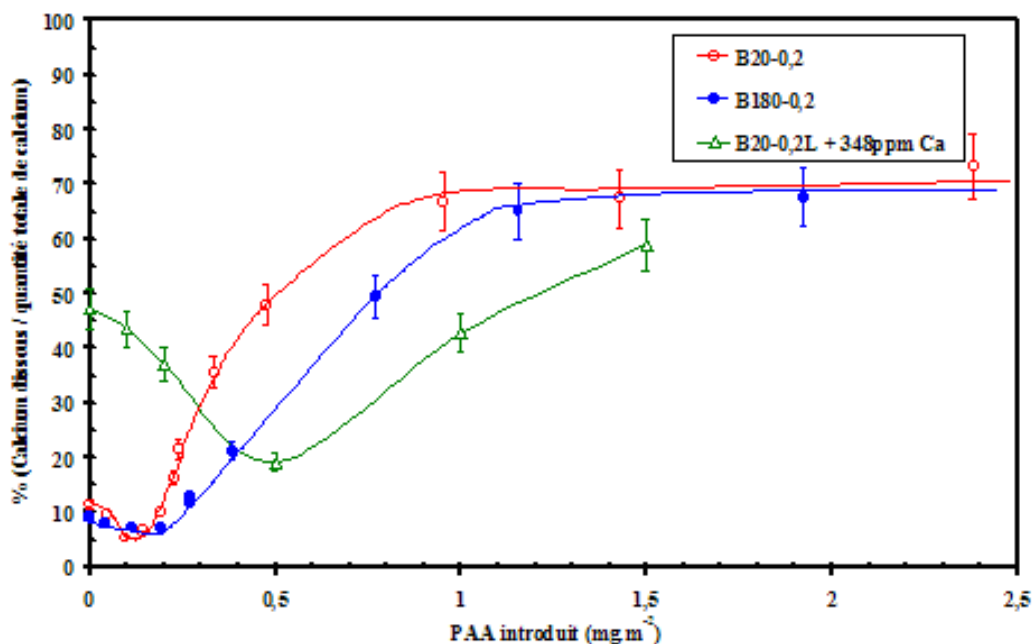
Des isothermes d'adsorption ont été effectuées pour les poudres B20-0,2 et B20-0,2L + 348 ppm de calcium (**Figure II-25**). La limite de l'adsorption totale du PAA sur l'alumine B20-0,2 est assez difficile à définir à cause de l'incertitude de mesure pour de faibles quantités de PAA ajouté. Cependant, nous considérerons que l'adsorption est pratiquement totale jusqu'à 0,1-0,15 mg/m<sup>2</sup> de PAA introduit. L'adsorption sur la B20-0,2L + 348ppm Ca est pratiquement totale jusqu'à environ 0,5 mg/m<sup>2</sup> de PAA introduit. Ainsi, la présence de calcium dans la suspension favorise l'adsorption de PAA sur l'alumine.

Pour une faible quantité de PAA-Na introduit dans la suspension, l'adsorption du polymère est illustrée par la réaction (17) dont l'équilibre est complètement déplacé vers la droite. En présence de calcium à la surface de l'alumine, il est possible que des ponts (surface – Ca<sup>2+</sup> – <sup>-</sup>OOC-R) se forment selon la réaction (18) et contribuent à l'affinité du polyélectrolyte pour la surface.



**Figure II-25** : Isothermes d'adsorption du PAA-Na sur les poudres B20-0,2 et B20-0,2L + 348 ppm Ca, à pH=9.

En parallèle des isothermes d'adsorption, la fraction de calcium solubilisé dans les suspensions a été mesurée en fonction de la quantité de PAA-Na introduit (**Figure II-26**). La solubilité du calcium est modifiée, même pour de petites quantités de PAA-Na introduit. A pH=9, sans ajout de PAA-Na, environ 10% du calcium contenu dans les poudres B20-0,2 et B180-0,2 sont solubilisés, et la plupart des ions calcium restent adsorbés sur la surface de l'alumine. Pour l'alumine B20-0,2L + 348 ppm Ca, 48% des ions calcium sont en solution. Lorsque le PAA-Na est introduit dans ces suspensions, une faible diminution de la quantité de calcium libre en solution pour les poudres B20-0,2 et B180-0,2, et une forte diminution (de 48% à 18%) pour la B20-0,2L + 348 ppm Ca, sont tout d'abord observées. Cette diminution de calcium libre en solution peut s'expliquer par la complexation des ions calcium libres en solution par les groupements carboxyliques du PAA adsorbé, selon la réaction (19). Si l'on considère que la différence entre la quantité de calcium solubilisé sans ajout de PAA-Na et celle de calcium solubilisé à la fin du domaine d'adsorption totale, correspond à la quantité de calcium complexée par le PAA adsorbé, alors on obtient les fractions de monomères carboxyliques complexés suivantes : environ 0,1 Ca<sup>2+</sup> / monomère pour B20-0,2 et B180-0,2, et 0,24 Ca<sup>2+</sup> / monomère pour B20-0,2L+348 ppm Ca. Ces valeurs ne dépassent pas le taux de complexation maximal reporté de 0,3 Ca<sup>2+</sup> / monomère [20].



**Figure II-26** : Pourcentage de calcium en solution en fonction de la quantité de PAA-Na introduit dans des suspensions de B20-0,2, B180-0,2 et B20-0,2L + 348ppm Ca, à pH=9.

### VII.3.2. Adsorption partielle du polyacrylate de sodium

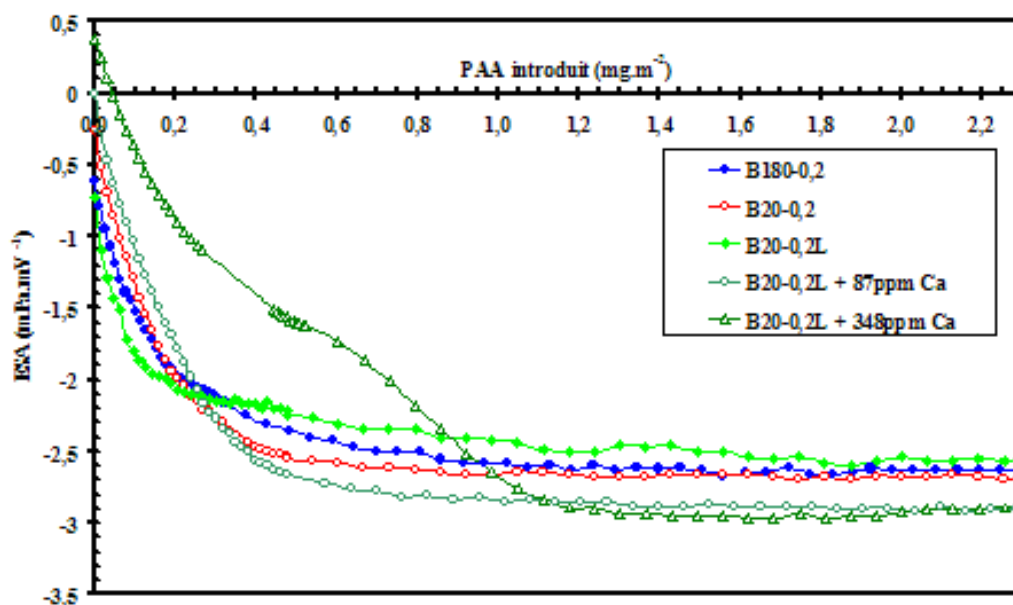
Pour des ajouts de polyacrylate de sodium plus élevés que 0,15 et 0,5 mg/m<sup>2</sup>, respectivement pour l'alumine B20-0,2 et B20-0,2L + 348 ppm Ca, l'adsorption n'est plus totale (**Figure II-25**), la surface est saturée et la concentration de PAA libre en solution augmente. Parallèlement, les concentrations en calcium solubilisé augmentent dans de fortes proportions (**Figure II-26**). Le PAA libre en solution est probablement responsable de cette solubilisation du calcium selon la réaction (20). Le calcium est désorbé de la surface des particules d'alumine, et forme un complexe avec les groupements carboxyliques des polyacrylates libres en solution. Cela signifie qu'un excès de polyacrylate permet d'extraire le calcium de la surface des particules, même à pH=9 où l'affinité entre la surface et les ions calcium est forte. Ainsi, il est probable que la réaction prépondérante de l'adsorption du polyacrylate sur la surface de l'alumine soit la réaction (17) plutôt que la réaction (18) parce que le calcium ne pourrait pas être enlevé de la surface si facilement dans le cas d'un pont entre la surface et les groupements carboxyliques du PAA-Na.

La surface de l'alumine devient complètement saturée après une introduction de PAA-Na plus élevée que 1,0 et 1,5 mg/m<sup>2</sup> respectivement pour B20-0,2 et B20-0,2L + 348ppm Ca. Au dessus de ces valeurs, tout le PAA-Na introduit en excès reste en solution, et une forte proportion de calcium est solubilisée (environ 70%). Ainsi, les ions calcium sont distribués

entre les molécules de PAA adsorbées et les molécules de PAA libres dans la solution. Une diminution de la quantité de polyacrylate adsorbé peut apparaître lorsque le rapport du nombre d'ions calcium complexés par site de monomère carboxylique diminue et que le polyacrylate adsorbé n'est plus saturé par des ions calcium [31]. Cet effet n'est pas observé dans notre étude, certainement parce que les quantités de PAA-Na ajoutées ne sont pas assez importantes.

#### VII.4. Charges de surface en présence de polyacrylate et de calcium

L'évolution du potentiel zêta en fonction de la quantité de PAA-Na introduite, montre différents comportements suivant la quantité initiale de calcium dans la suspension (**Figure II-27**). Pour un même pH de départ de 8,5, les valeurs initiales du signal ESA sans ajout de polyacrylate sont différentes à cause de la variation de calcium adsorbé en surface. B20-0,2 + 348 ppm Ca possède une charge positive, alors que B20-0,2 et B20-0,2L possèdent une charge négative. Une quantité de 87 ppm de calcium contrebalance la charge négative de l'alumine et donne une surface neutre à pH=8,5. La surface devient de plus en plus négative avec l'introduction d'une quantité croissante de polyacrylate, puis atteint un plateau.



**Figure II-27 :** Propriétés électrocinétiques de suspensions d'aluminés B180-0,2, B20-0,2 et B20-0,2L sans et avec ajouts de calcium, en fonction de la quantité de PAA-Na introduite, à pH initial = 8,5.

Dans le domaine de l'adsorption totale correspondant à de petites quantités de PAA-Na ajouté, le taux de variation du potentiel zêta est un paramètre intéressant à étudier. En effet, l'augmentation de la valeur absolue du potentiel zêta est plus lente pour des suspensions contenant une grande quantité de calcium (B20-0,2 + 348ppm Ca) que pour des suspensions contenant peu de calcium (B20-0,2L ou B20-0,2). Sans calcium, ou avec peu de calcium (B20-0,2 contient 80 ppm de calcium), l'adsorption du polyacrylate sur l'alumine est pleinement efficace, parce que chaque groupe carboxylique contribue à renforcer la charge négative globale des particules. Au contraire, nous avons vu qu'en présence de calcium, une fraction importante de groupements carboxyliques était neutralisée par la formation d'un complexe avec le calcium (jusqu'à  $0,24 \text{ Ca}^{2+}$  / monomère pour la B20-0,2 + 348ppm Ca), ce qui réduit l'efficacité de la répulsion électrostatique générée par le polyacrylate adsorbé. De plus, les cations divalents écrantent les charges du polyélectrolyte d'une façon très efficace car ils ont la possibilité de former des ponts intramoléculaires entre les groupements carboxyliques ( $\text{R-COO}^- - \text{Ca}^{2+} - ^-\text{OOC-R}$ ). Ainsi, en présence de calcium une quantité plus importante de PAA-Na doit être adsorbée pour atteindre la même efficacité de répulsion électrostatique que sans calcium.

Lorsque l'on s'éloigne du domaine d'adsorption totale, le potentiel zêta continue à augmenter pour atteindre une valeur maximale. Le plateau est atteint pour des quantités de PAA-Na correspondant aux quantités nécessaires pour parvenir aux plateaux des isothermes d'adsorption (**Figure II-25**). En présence de calcium, cette quantité est plus importante parce que l'efficacité du polyacrylate est réduite par la formation d'un complexe avec le calcium. Cependant, le potentiel zêta maximum atteint augmente légèrement avec la quantité de calcium dans les suspensions. Cela peut s'expliquer par deux phénomènes différents. Tout d'abord, la présence de calcium sur le polyacrylate réduit les répulsions intramoléculaires et intermoléculaires, ce qui permet au polymère de s'adsorber en plus grande quantité sur la surface des particules [32]. Ainsi, cette plus grande quantité de polyacrylate adsorbé en présence de calcium contrebalance la plus faible densité de charge négative du polyélectrolyte. Deuxièmement, La **Figure II-26** montre qu'après un ajout excessif de PAA-Na, le calcium est désorbé de la surface (réaction (20)). Ainsi, la charge de surface de l'alumine est moins écrantée par le calcium, et la charge globale de surface devient plus négative.

Il faut noter que bien que possédant la même teneur globale en calcium, l'évolution du signal ESA des suspensions de B180-0,2 et B20-0,2L +348ppm Ca ne présente pas le même comportement (**Figure II-27**). En effet, la courbe de la B180-0,2 est intermédiaire entre la

courbe B20-0,2L et B20-0,2L +348ppm. Tout comme cela a été décrit dans le paragraphe VI.3, cette différence peut provenir de la présence de carbonates dans la suspension B180-0,2 qui affaiblissent l'action du calcium par la formation d'un précipité de  $\text{CaCO}_3$ .

### **VII.5. Mécanisme des interactions alumine / calcium / polyacrylate**

Lorsque l'adsorption de polyacrylate sur la surface de l'alumine est pratiquement **totale**, les réactions (17) et (19) sont prédominantes. Le PAA est adsorbé sur les sites de surface positifs  $\text{Al-OH}_2^+$  ou neutres  $\text{Al-OH}$ , et **une partie du calcium libre en solution est complexé par le PAA adsorbé à la surface**. La formation de complexes entre les ions calcium en solution et le PAA adsorbé **réduit l'efficacité de la répulsion négative entre les particules d'alumine**. Mais ces complexes stimulent l'adsorption de PAA parce que les répulsions entre les molécules de PAA sont réduites par une charge négative globale plus faible du polyélectrolyte.

Lorsque la quantité de polyacrylate introduite est assez importante, l'adsorption n'est plus totale et la réaction (20) devient prépondérante. Le calcium présent en surface de l'alumine est désorbé et complexe avec le polyacrylate libre en solution.

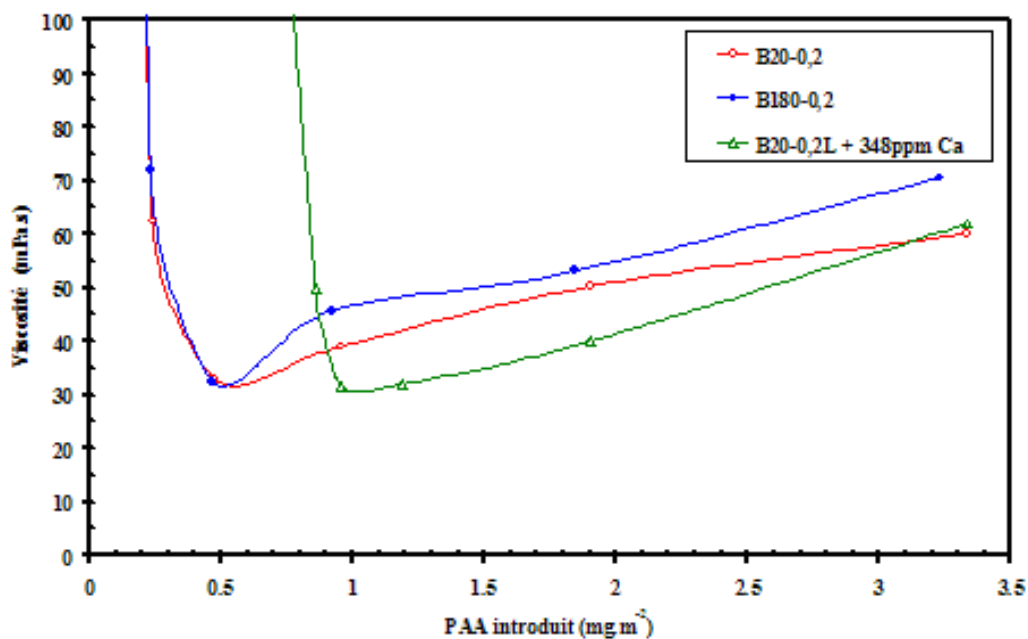
## **VIII. PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DES SUSPENSIONS DISPERSÉES AVEC DU POLYACRYLATE DE SODIUM**

### **VIII.1. Influence de la concentration de polyacrylate de sodium**

Contrairement aux mesures électrocinétiques ESA, les mesures rhéologiques peuvent être réalisées avec des suspensions concentrées dans lesquelles, non seulement les interactions électrostatiques, mais aussi les interactions stériques, doivent être considérées à cause de la faible distance entre les particules [33]. L'influence de la concentration en PAA-Na sur la stabilité des suspensions peut être visualisée sur la **Figure II-28**. Celle-ci représente les valeurs de viscosité obtenues à  $100 \text{ s}^{-1}$  avec des **suspensions concentrées dont la teneur en solide est de 50% vol. à un pH=9.5**. En dessous d'une quantité de polyacrylate minimale de  $0,2 \text{ mg/m}^2$  pour les poudres B20-0,2 et B180-0,2, et de  $0,8 \text{ mg/m}^2$  pour la poudre B20-0,2L +348ppm Ca, les suspensions ne sont pas stables et présentent une viscosité très élevée. Le **minimum de viscosité** est atteint pour un ajout de  $0,5 \text{ mg/m}^2$  pour les poudres B20-0,2 et B180-0,2, et pour un ajout de  $1,0 \text{ mg/m}^2$  pour la poudre B20-0,2L +348ppm Ca. Un ajout de

PAA-Na supérieur à ces dernières valeurs entraîne une augmentation de la viscosité à cause de l'excès de polymère libre en solution [34].

Les viscosités minimales des trois poudres différentes sont équivalentes et valent environ 30mPa.s. Ainsi, la présence de calcium modifie la quantité de dispersant nécessaire pour parvenir au minimum de viscosité, mais pas la valeur de ce dernier.



**Figure II-28** : Évolution de la viscosité de différentes suspensions d'alumine (50% vol.) en fonction de la concentration de PAA-Na, à un gradient de vitesse de  $100s^{-1}$ , et à  $pH=9,5$

## VIII.2. Comparaison des mesures rhéologiques et des mesures électrocinétiques

Les quantités de PAA-Na requises pour atteindre le **minimum de viscosité** et pour atteindre le **début du plateau de potentiel zêta maximal** sont **équivalentes** (comparaison **Figures II-27 et II-28**). Ainsi la dispersion est optimale dans les suspensions lorsque le potentiel zêta atteint son maximum, ce qui suggère que **la contribution électrostatique est prépondérante dans la dispersion**.

En présence de calcium ajouté, dans la suspension B20-0,2L +348ppm Ca, la quantité de PAA-Na nécessaire pour atteindre le minimum de viscosité est plus importante. Ce résultat est en accord avec les mesures ESA, puisque la quantité de PAA-Na nécessaire pour atteindre le potentiel zêta maximal est également plus élevée.

Même si la teneur en calcium est beaucoup plus élevée dans la poudre B180-0,2 que dans la poudre B20-0,2, les minima de viscosité sont obtenus pour la même concentration de PAA-Na introduit. Dans le même temps, le potentiel zêta maximal est également obtenu pour la même quantité de PAA-Na. Ainsi, pour ces poudres, la teneur en calcium ne semble pas jouer un rôle prépondérant sur la dispersion. Il n'est pas forcément nécessaire d'introduire plus de polyacrylate dans les suspensions de B180-0,2 que dans les suspensions de B20-0,2 pour atteindre le même état de dispersion. Cela semble contraire aux résultats trouvés sur l'influence du calcium, mais il faut également tenir compte de la présence des ions carbonates dans les suspensions B180-0,2. En effet, la mesure du potentiel zêta en présence de calcium et de carbonate a montré que la précipitation de carbonate de calcium pouvait inhiber l'influence du calcium (**Figure II-22**).

## **IX. CONCLUSIONS**

La caractérisation des différentes alumines étudiées nous a permis de déterminer, pour chacune d'elles, en fonction du type de broyage effectué, la répartition granulométrique, la surface spécifique, la morphologie et les concentrations en impuretés. La température de broyage est un paramètre qui modifie les propriétés des poudres. Les poudres B180 broyées à 180°C possèdent une granulométrie plus fine et une teneur en impureté de calcium plus élevée que les poudres B20 broyées à 20°C.

Pour des  $\text{pH} < 6$ , la fraction de cations divalents solubilisés dans les suspensions d'alumine est très importante, avec près de 90% du calcium contenu dans les poudres dissous. A l'opposé, dans le domaine de pH basique, les cations restent en surface des particules d'alumine. La présence d'une quantité importante de calcium en surface de l'alumine à pH basique modifie fortement la mobilité des particules en suspension. En écrantant les groupements  $\text{Al-O}^-$ , le calcium entraîne une diminution de la charge négative de surface et donc également de la répulsion mutuelle entre les particules. Par conséquent, en milieu basique, une alumine avec une faible teneur en calcium ( $\approx 80$  ppm pour la B20-0,2L) présentera une plus forte répulsion électrostatique qu'une alumine avec une forte teneur en calcium ( $\approx 400$  ppm pour la B180-0,2).

Lorsque le polyacrylate de sodium (PAA-Na) est utilisé pour disperser les suspensions d'alumine, le cation divalent de calcium continue à jouer un rôle important. La réaction d'adsorption du PAA-Na est en partie gouvernée par les interactions entre les ions divalents et les groupements carboxyliques du PAA-Na. Le calcium, en complexant avec le polyacrylate,



favorise son adsorption sur la surface de l'alumine, mais réduit l'efficacité des répulsions électrostatiques. En présence de calcium ( $\approx 400\text{ppm}$ ), la quantité de PAA-Na requise pour atteindre la répulsion électrostatique maximale entre les particules est beaucoup plus élevée ( $1,2\text{ mg/m}^2$ ), qu'avec une faible teneur en calcium ( $0,5\text{ mg/m}^2$  pour la B20-0,2L). Néanmoins, la force de répulsion électrostatique maximale s'avère plus élevée en présence de calcium. Dans des suspensions concentrées, le calcium augmente fortement la viscosité pour de faibles concentrations de polyacrylate, mais avec une quantité suffisante et appropriée de dispersant, les viscosités sont similaires à celles de suspensions contenant une faible teneur en calcium.

## X. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Les ingénieurs du groupe Pechiney**, "L'aluminium", Tome 1 Ed. Eyrolles (1964).
- [2] **Bernard Castel**, "Les aluminés et leurs applications", Aluminium Pechiney, Ed. Techno-Nathan (1990).
- [3] **P. Pascal**, "Nouveau traité de chimie minérale", Tome 6, "L'aluminium", Ed. Masson (1962).
- [4] **A.R. Hind, S.K. Bhargava, S.C. Grocott**, "The surface chemistry of Bayer process solids: a review", Colloids Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects, 146, p359-374 (1999).
- [5] Site internet : <http://www.altech.pechiney.com>
- [6] **J.S. Reed**, "Introduction to the principle of ceramic processing", Wiley-Interscience, New-York (1988).
- [7] Publication de la société Française de Céramique, "Sur l'utilisation des broyeurs Alsing", indice bibliographique : C. 223.
- [8] **R. Oberacker, S. Poehnitzsch, H. Hofius**, "The effect of different milling methods applied in the production of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics", CFI. Ceramic forum international, 78, n°11-12 (2001).
- [9] **J.P. Jolivet**, "De la solution à l'oxyde", CNRS Ed., (1994).
- [10] **J.A. Davies, R.O. James and J.O. Leckie**, "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface", J. Colloid Interface Sci., 63, p480-499 (1978).
- [11] **R.O. James and G.A. Parks**, "Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties", Surf. Coll. Sci., 12, p119-216 (1982).
- [12] **H.A. Van der Schee, J. Lyklema**, "A lattice of polyelectrolyte adsorption", J. Phys. Chem., 88, p6661-67 (1984).
- [13] **J. Papenhuizen, H.A. Van Der Schee, G.F. Flier**, "Polyelectrolyte adsorption I. A new lattice theory", J. Colloid Interface Sci., 104, p540-561 (1985).
- [14] **B.I. Whittington**, "The chemistry of CaO and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  relating to the Bayer process", Hydrometallurgy, 43, p13-45 (1996).
- [15] **S. Merle**, "Caractéristiques de poudres d'aluminés : influence sur le broyage, la dispersion et le frittage", Thèse, Université de Limoges, 1996.

- [16] **A. Jacquet**, "Étude des interactions ioniques entre des solutions d'électrolytes et différentes aluminés", Thèse, UFR des Techniques et des Sciences de l'Université de Franche-Comté, 1998.
- [17] **E. Papirer, J.M. Perrin, B. Siffert, G. Philipponneau and J.M. Lamerant**, "The influence of grinding on the surface properties of  $\alpha$ -aluminas", *J. Colloid Interface Sci.*, 156, p104-108 (1993).
- [18] **H. May, P.A. Helmke, M.L. Jackson**, "Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminium in aqueous solution at 25°C", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, p861-68 (1979).
- [19] **P. Bénézech, D.A. Palmer and D.J. Wesolowski**, "Aqueous high-temperature solubility studies. II. The solubility of boehmite at 0.03m ionic strength as a function of temperature and pH as determined by in situ measurements", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, p2097-111 (2001).
- [20] **L. Dupont**, "Analyses théorique et expérimentale des interactions ioniques dans l'adsorption de poly(acide acrylique) sur plusieurs aluminés. Application aux propriétés rhéologiques de suspensions concentrées de ces aluminés", Thèse, UFR des Techniques et des Sciences de l'Université de Franche-Comté, 1993.
- [21] **D.N. Furlong, P.A. Freeman, A.C.M. Lau**, "The adsorption of soluble silica at solid-aqueous solution interfaces. I. Leaching from glass-an electrokinetic study", *J. Colloid Interface Sci.*, 80, p20-31 (1981).
- [22] **J.A. Schwarz, C.T. Driscoll, A.K. Bhanot**, "Zero point of charge of silica-alumina oxide suspensions", *J. Colloid Interface Sci.*, 97, p55-61 (1984).
- [23] **B. Siffert, T. Hamieh**, "The effect of mineral impurities on the charge and surface potential of coal: application to obtaining concentrated suspensions of coal in water", *Colloids Surf.*, 35, p27-40 (1989).
- [24] **J. Davies, J.G.P. Binner**, "The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, p1539-53 (2000).
- [25] **B.J. Briscoe, A.U. Khan and P.F. Luckhan**, "Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, p2141-47 (1998).
- [26] **M. Itoh, O. Sakurada, M. Hashiba, K. Hiramatsu, Y. Nurishi**, "Extensions of polyacrylic acid ammonium salt in the adsorption layer to fluidize alumina slurries", *J. Mat. Sci.*, 31, p3321-24 (1996).
- [27] **J. Cesarano, I.A. Aksay, A. Bleier**, "Stability of aqueous  $\alpha$ -alumina suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[4], p250-255 (1988).
- [28] **A.S. Rao**, "Electrokinetic behaviour of commercial powders in dilute dispersion", *Advances in Ceramics*, Vol. 21 : Ceramic Powder Science, Edited by G.L. Messing, 1987.
- [29] **A. Pettersson, G. Marino, A. Pursiheimo, J.B. Rosenholm**, "Electrosteric stabilization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and 3Y- $\text{ZrO}_2$  suspensions: Effects of dissociation and type of polyelectrolyte", *J. Colloid Interface Sci.*, 228, p73-81 (2000).
- [30] **L. Dupont, A. Foissy, R. Mercier and B. Mottet**, "Effect of calcium ions on the adsorption of polyacrylic acid onto alumina", *J. Colloid Interface Sci.*, 161, p455-64 (1993).
- [31] **L. Jarnström, P. Stenius**, "Adsorption of polyacrylate and carboxy methyl cellulose on kaolinite: salt effects and competitive adsorption", *Colloids Surf.*, 50, p47-73 (1990).

- [32] **K. Vermöhlen, H. Lewandowski, H-D Narres, M.J. Schwuger**, "Adsorption of polyelectrolytes onto oxides. The influence of ionic strength, molar mass, and  $\text{Ca}^{2+}$  ions", *Colloid Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects*, 163, p454-53 (2000).
- [33] **J. Cesarano, I.A. Aksay**, "Processing of highly concentrated aqueous  $\alpha$ -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[12], 1062-67 (1988).
- [34] **L. Dupont, A. Foissy**, "Evaluation of the adsorption trends of a low molecular-weight polyelectrolyte with a site-binding model", *Colloids Surf. A: Physicochem. and Eng. aspects*, 110, p235-48 (1996).

# CHAPITRE III.

## LES SUSPENSIONS DE COULAGE EN BANDE

### **I. INTRODUCTION**

La réalisation de substrats en alumine, par le procédé de coulage en bande en milieu aqueux, impose la maîtrise de toutes les étapes du procédé de fabrication. En ce qui concerne la préparation de la suspension, une formulation conduisant à une suspension stable doit être définie avec un dispersant adéquat. Les liants ne doivent pas diminuer l'efficacité du dispersant pour ne pas enfreindre l'homogénéité de la suspension. Dans notre étude, le système de liant satisfaisant à ce critère est un mélange de latex acryliques.

La suspension doit posséder une forte concentration en solide, tout en gardant une viscosité appropriée pour le coulage en bande. Les influences sur les propriétés rhéologiques des suspensions de paramètres comme, le type de latex, la proportion de latex et le type de poudre d'alumine, avec notamment des essais de mélanges bimodaux, ont été étudiées de manière à atteindre une concentration en solide maximale.

Enfin, pour améliorer la réactivité de l'alumine et permettre une meilleure densification, des ajouts de frittage sont nécessaires. Ils doivent donc être intégrés à la formulation de la suspension en minimisant les perturbations qu'ils induisent sur la stabilité de la suspension.

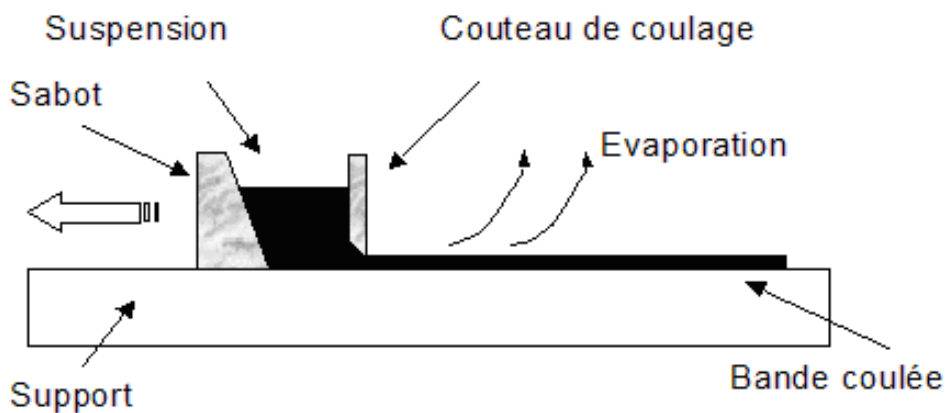
### **II. GÉNÉRALITÉS SUR LE COULAGE EN BANDE EN MILIEU AQUEUX**

#### **II.1. Principe du coulage en bande**

Le coulage en bande [6] est devenu un procédé usuel de mise en forme des céramiques, notamment pour la réalisation de substrats et de condensateurs multicouches utilisés dans le domaine de la micro-électronique [2-4]. Il s'agit d'une technique parfaitement adaptée au façonnage de feuilles céramiques de faibles épaisseurs (25  $\mu\text{m}$  à 1500  $\mu\text{m}$ ) et de grandes

surfaces. On peut citer comme autres applications, les piles à combustible [10] et les membranes céramiques pour la filtration [6-8].

Le coulage en bande est une technique de mise en forme par voie liquide. Une suspension constituée de poudre céramique et d'auxiliaires organiques dans un solvant est déposée sur un support. Le coulage de la bande est obtenu par le mouvement relatif d'un sabot (réservoir) et d'un support (**Figure III-1**). La suspension est laminée par passage entre la lame du couteau (doctor-blade) et le support. L'épaisseur de la couche déposée est contrôlée, pour une suspension donnée, par le cisaillement imposé à la suspension, donc par l'écartement entre la lame et le support et par la vitesse de coulage. La consolidation de la suspension s'effectue par évaporation du solvant. Les équipements de coulage en bande peuvent être séparés en deux catégories : le système continu avec le support qui se déplace sous le sabot fixe et le système discontinu avec le sabot qui se déplace sur un support fixe. Les appareils de coulage en bande continu sont principalement utilisés pour la production de faibles épaisseurs, alors que les bancs de coulage en bande discontinu, comme celui utilisé lors de cette étude, sont plus répandus dans les laboratoires et pour la réalisation de bandes d'épaisseurs élevées qui nécessitent un long temps de séchage.



**Figure III-1** : Schéma du procédé de coulage en bande

## II.2. Intérêts et problématique du milieu aqueux

Jusqu'à présent, la réalisation de films céramiques par la technique de coulage en bande se fait généralement à partir de suspensions à base de solvants organiques. Ces solvants possèdent le principal avantage de s'évaporer facilement lors de l'étape de séchage. Cependant, il est nécessaire de prendre des précautions spécifiques à cause de leur **inflammabilité** et de leur **toxicité**. Des considérations environnementales évidentes, et une

certaine pression de la législation visant à réduire leurs utilisations, encouragent la recherche de solutions alternatives. Dans cette optique, le passage d'un système à base de solvants organiques à un **système aqueux** offre l'avantage de **réduire les risques pour la santé et pour l'environnement**. De plus, l'utilisation de l'eau en tant que solvant permet de réduire les coûts, non seulement au niveau du prix du solvant, mais aussi par l'économie d'un système de recyclage. Le développement de telles formulations aqueuses a déjà fait l'objet de récentes recherches [9-11] et certains problèmes liés au milieu aqueux ont été relevés [8]. Le dégazage difficile des suspensions, un comportement rhéologique inadapté, la fragilité des bandes crues et la difficulté d'obtenir de bons états de surface sont des problèmes qui ont déjà pu être résolus. Cependant, la **lenteur du séchage** et la **sensibilité à la fissuration** du système restent les principaux obstacles empêchant le développement de coulage en bande en milieu aqueux.

Afin de lever ces derniers verrous, il a été nécessaire de concentrer les efforts de recherche sur la composition des suspensions de coulage, puis sur les mécanismes de séchage comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Les formulations des suspensions doivent permettre d'**augmenter au maximum la teneur en solide** [12-14]. En effet, plus la fraction de solide sera élevée, moins la quantité d'eau à évaporer sera importante, ce qui réduira le temps de séchage. Pour atteindre cet objectif, la granulométrie de la poudre sera adaptée, un dispersant efficace et un liant n'entraînant pas d'augmentation excessive de la viscosité seront choisis.

### II.2.1. La poudre

La poudre adaptée au procédé de coulage en bande doit remplir certains critères. Tout d'abord, elle doit permettre l'obtention d'une suspension à **forte concentration en solide**. Ensuite elle doit permettre d'élaborer des **bandes crues** de **microstructure homogène** avec une **densité élevée** et des surfaces de **faible rugosité**. Finalement, la poudre doit être assez réactive au frittage pour obtenir des **substrats denses**. Les paramètres physiques et chimiques qui vont avoir une influence sur ces différentes exigences sont la taille et la forme des particules, l'état d'agglomération, la répartition granulométrique, ainsi que la nature chimique de la surface des grains. Une morphologie équiaxe et un état non aggloméré des poudres favorisent l'obtention de l'ensemble des critères requis [20]. Par contre, la taille et la répartition granulométrique des particules peuvent avoir des effets croisés. Une taille de particules supérieure à 1 $\mu$ m et un étalement important de la granulométrie améliorent la facilité de mise en forme et la densité en cru. Au contraire, une fine taille de particules (<1 $\mu$ m) et une granulométrie serrée augmentent la densification et l'homogénéité

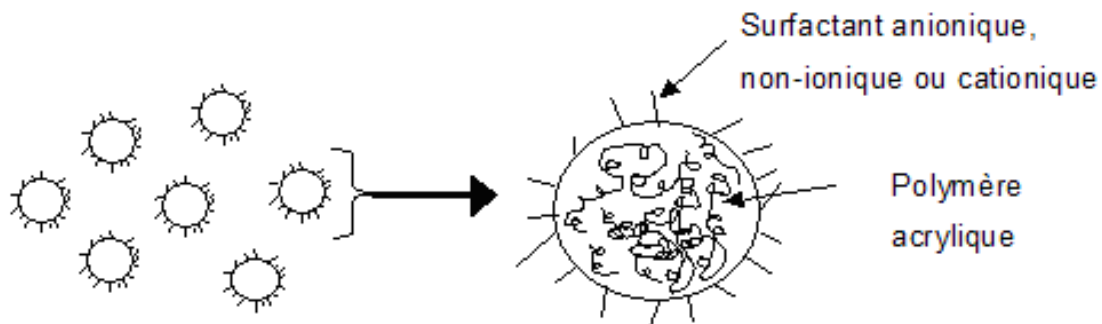
microstructurale du produit fritté [21]. Un compromis doit donc être trouvé pour le coulage en bande entre facilité de mise en forme et réactivité des poudres. Généralement des poudres avec une taille entre 0,5  $\mu\text{m}$  et 4  $\mu\text{m}$  pour des surfaces spécifiques de 2 à 6  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  sont utilisées pour les substrats d'alumine [22].

### II.2.2. Le dispersant

Le dispersant est un constituant majeur qui permet de **stabiliser les suspensions** à fraction solide élevée **vis à vis de l'agglomération et de la sédimentation**. Les dispersants les plus couramment utilisés en milieu aqueux sont les acides poly(méth)acryliques (PMAA) et polyacryliques (PAA) dont les interactions avec la poudre d'alumine ont été étudiées dans le chapitre II. Récemment, des copolymères acryliques ont attiré l'attention par leurs excellentes capacités à disperser les poudres céramiques. Ces copolymères peuvent contenir des groupements carboxylates, esters, sulfonates et phosphonates [18,19].

### II.2.3. Le système de liants

Le liant confère à la bande sèche la **cohésion et la flexibilité** suffisantes pour permettre sa manipulation. En milieux aqueux, il existe une large gamme de liants mais les plus couramment utilisés peuvent être classés dans trois catégories [25] : les latex acryliques (**Figure III-2**), les éthers cellulosiques et les alcools polyvinyliques.



**Figure III-2** : Représentation d'une dispersion de polymère de type latex

Le principal avantage du liant **latex**, par rapport aux autres liants, est qu'il permet l'obtention d'une suspension céramique de **faible viscosité** même pour des concentrations en solide très élevées. Un latex peut être décrit comme une suspension colloïdale stable de substances polymérisées dans un milieu aqueux. Les particules de polymère sont habituellement sphériques et leur taille se trouve dans une gamme de 30 à 500 nm. Généralement, les latex utilisés pour le coulage en bande sont synthétiques et de type acrylique.

Le mécanisme qui permet au latex d'agir en tant que liant est le suivant : après le coulage en bande, lorsque l'eau s'évapore, les particules de latex se trouvent libres de se rapprocher de plus en plus les unes des autres jusqu'à se trouver en contact. Il y a alors coalescence, ce qui conduit à la rupture de l'émulsion et à la formation d'un film polymérisé. Les particules d'alumine se trouvent enfermées à l'intérieur d'une matrice polymérisée 3D, ce qui confère la tenue mécanique à la bande crue.

Une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du latex élevée (supérieure à la température ambiante) implique des liaisons fortes avec très peu de mobilité des chaînes : la résistance mécanique sera élevée, mais la flexibilité sera faible. Une  $T_g$  faible (inférieure à la température ambiante) du liant, donne aux molécules polymérisées une meilleure flexibilité et une grande mobilité. En contrepartie, la résistance mécanique sera moindre.

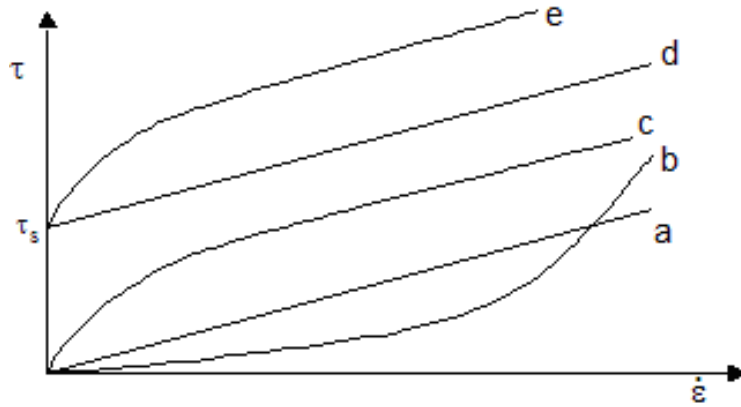
Contrairement aux autres systèmes de liants, les latex ne nécessitent pas l'utilisation d'un plastifiant puisque la température de transition vitreuse du latex peut être choisie pour atteindre la flexibilité voulue. Il est également possible d'utiliser un mélange de latex haute  $T_g$  / basse  $T_g$  de façon à ajuster les propriétés mécaniques (Chapitre V).

## II.3. Rhéologie des suspensions

### II.3.1. Les différents comportements rhéologiques

Les suspensions diluées présentent généralement un **comportement newtonien** avec une **relation linéaire** entre la **contrainte de cisaillement  $\tau$**  et le **gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$** , et donc une viscosité indépendante du gradient de vitesse. Cependant, pour les suspensions concentrées, le comportement rhéologique est souvent plus compliqué et dépend du gradient de vitesse. Dans les suspensions céramiques, le comportement le plus fréquent est **rhéofluidifiant** avec une **viscosité apparente qui diminue avec le gradient de vitesse**. Le cas inverse, appelé rhéoépaississant, existe également avec la viscosité qui augmente avec le gradient de vitesse. Les rhéogrammes de la **Figure III-3** illustrent les différents cas qui peuvent être rencontrés. Il faut noter que les comportements dépendants du temps peuvent également être observés avec les suspensions concentrées. La thixotropie peut être décrite par une diminution de la viscosité apparente au cours du temps sous l'application d'une contrainte de cisaillement (ou gradient de vitesse) constant ; pourvu qu'après suppression du cisaillement, la structure initiale de la suspension se régénère.





**Figure III-3** : Courbes d'écoulement des différents comportements rhéologiques, a) Newtonien, b) Rhéoépaississant, c) Rhéofluidifiant, d) Bingham, e) Rhéofluidifiant avec seuil.

Ces comportements rhéologiques peuvent être modélisés par des fonctions mathématiques. Les plus fréquemment utilisées sont données dans le **Tableau III-1**.

Modèle	Équation	Paramètres empiriques
Bingham	$\tau = \tau_s + \eta \cdot \dot{\epsilon}$	$\tau_s$ : contrainte seuil de Bingham $\eta$ : viscosité de Bingham
Loi de Puissance ou loi d'Ostwald	$\tau = k \cdot \dot{\epsilon}^n$	$k$ : coefficient de viscosité $n$ : indice ; si $n > 1$ : rhéoépaississant si $n < 1$ : rhéofluidifiant
Herschel Bulkley	$\tau = \tau_s + k \cdot \dot{\epsilon}^n$	$\tau_s$ : contrainte seuil $k$ : coefficient de viscosité $n$ : indice ; si $n > 1$ : rhéoépaississant si $n < 1$ : rhéofluidifiant
Casson	$\tau^{0,5} = \tau_s^{0,5} + (\eta_\infty \cdot \dot{\epsilon})^{0,5}$	$\tau_s$ : contrainte seuil $\eta_\infty$ : coefficient de viscosité de Casson

**Tableau III-1** : Différents modèles empiriques décrivant la relation entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse.

### II.3.2. Les suspensions de coulage en bande

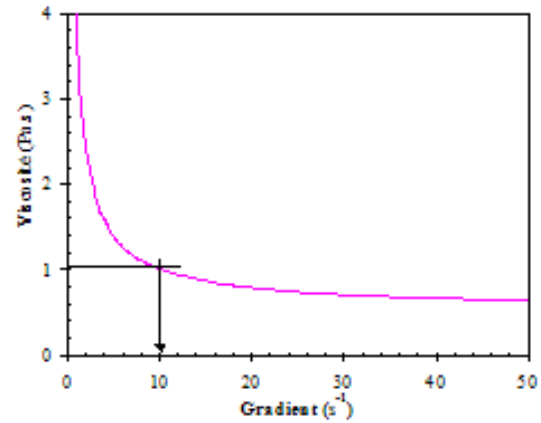
Connaissant le comportement rhéologique de la suspension et l'épaisseur de la bande désirée, les paramètres de coulage (vitesse relative du réservoir par rapport à la surface de coulage, hauteur du couteau) doivent être ajustés afin d'appliquer le gradient de vitesse désiré [26].

En général, un comportement rhéofluidifiant est préférable pour le coulage en bande. La viscosité élevée au repos ( $\dot{\epsilon} = 0$ ) évite la sédimentation des particules et la faible viscosité de

la suspension soumise au cisaillement du couteau assure l'homogénéité de la bande crue. Ainsi, **les suspensions sont fluides** lorsqu'elles passent **sous le couteau de coulage**, puis **elles se "figent" sur la surface de coulage** dès qu'elles ne subissent plus de cisaillement.

Dans l'approximation d'un gradient constant entre le couteau et le support, la vitesse de coulage ( $V$ ) est directement reliée à la hauteur du couteau ( $h$ ) et au gradient de vitesse  $\dot{\epsilon}$  selon la formule :  $V = h \cdot \dot{\epsilon}$ .

Ainsi sur la **Figure III-4** représentant la viscosité d'une suspension de coulage en bande en fonction du gradient de vitesse, pour obtenir une viscosité de 1 Pa.s, le gradient de vitesse doit être de  $10 \text{ s}^{-1}$ . Le réglage du couteau à  $h = 1\text{mm}$  impose donc d'appliquer une vitesse de  $10\text{mm/s}$ .



**Figure III-4** : Viscosité en fonction du gradient de vitesse d'une suspension type de coulage en bande.

La **gamme de viscosité** pour laquelle les suspensions sont coulables est de  $0,4 \text{ Pa.s}$  à  $3 \text{ Pa.s}$ . Lorsque la viscosité est trop faible, les particules sont trop mobiles au sein de la bande coulée et des variations d'épaisseurs par migration apparaissent lors du séchage. Lorsque la viscosité est trop élevée, la bande coulée présente des irrégularités de surface et d'épaisseur.

### **III. COMPOSITION ET ÉLABORATION DE LA SUSPENSION**

#### **III.1. Les poudres d'alumine**

Différentes poudres répondant aux critères que nous avons vus dans le paragraphe II.2.1 ont été retenues pour faire des essais de coulage en bande : les alumines B20 et B180 présentées dans le chapitre II dont les propriétés de dispersion ont été étudiées, et les alumines P122B et P172SB dont les caractéristiques physiques et chimiques sont présentées dans le **Tableau III-2**. Pour ces dernières dont les granulométries se trouvent aux extrêmes de la gamme préconisée pour le coulage en bande, des mélanges de poudres bimodaux ont également été testés. La granulométrie de l'alumine P122B a d'ailleurs été ajustée par broyage afin d'optimiser le mélange P122B / P172SB, comme nous le verrons par la suite (paragraphe IV.5).

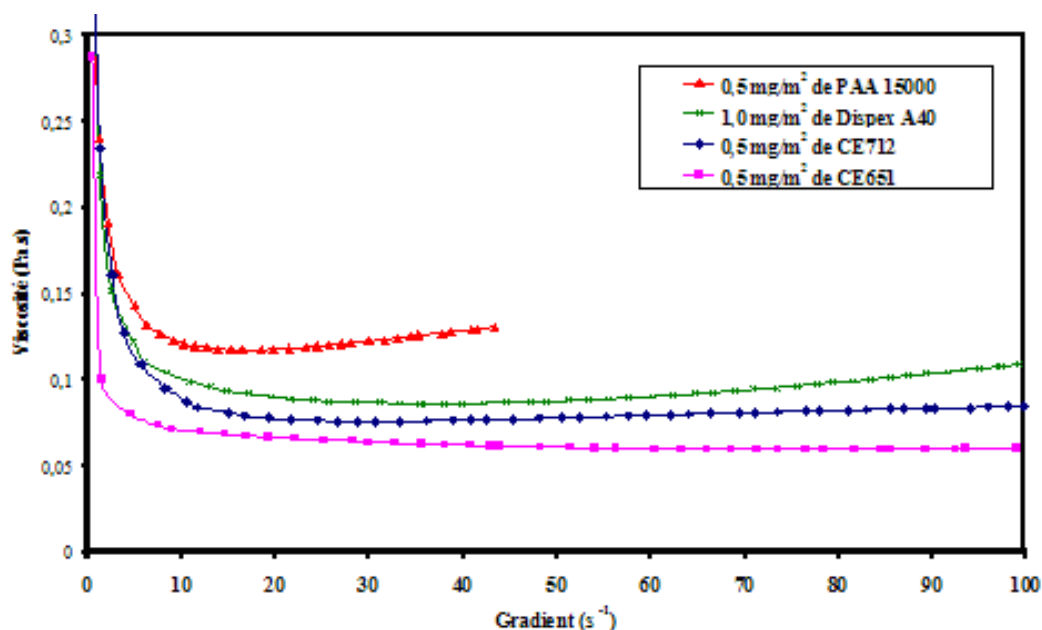
		P172 SB	P122B
<b>ANALYSES PHYSIQUES</b>			
Surface spécifique BET	m <sup>2</sup> /g	7,6	1,5
d <sub>50</sub> (granulométrie sédigraphie)	μm	0,4	2,8
<b>ANALYSES CHIMIQUES PAR ICP</b>			
Na <sub>2</sub> O	ppm	550	300
CaO	ppm	570	105
SiO <sub>2</sub>	ppm	750	840
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	135	275
MgO	ppm	890	/

**Tableau III-2** : Caractéristiques physiques et chimiques des poudre P172SB et P122B

### III.2. Choix du dispersant

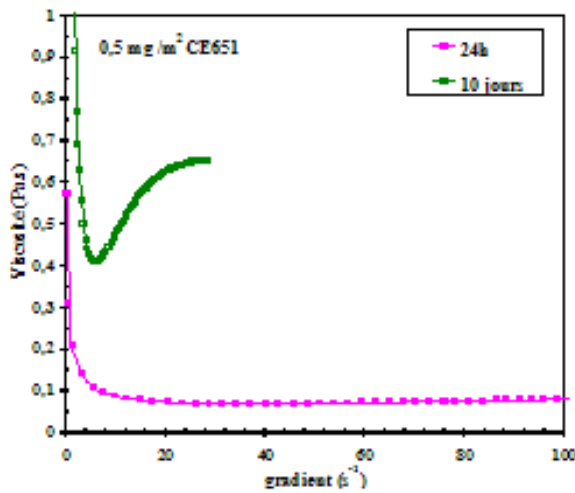
Nous avons vu dans le paragraphe II.2.2 que le choix du dispersant était essentiel car le degré de dispersion conditionne la microstructure de la bande crue et donc les propriétés finales de la céramique.

Le choix du dispersant s'est effectué à partir d'étude de la dispersion de l'alumine B20-0,2. Parmi les différents dispersants testés par la **méthode de sédimentation**, les plus efficaces ont fait l'objet d'une étude particulière. Il s'agit des dispersants suivants : le polyacrylate de sodium de masse molaire  $M_w=15\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  déjà présenté dans le chapitre II, le Dispex A40 qui est un polyacrylate d'ammonium de la société CIBA, le CE651 et le CE712 qui sont des copolymères acryliques possédant des groupements carboxyliques et sulfonates de la société COATEX. Des **mesures rhéologiques** ont été effectuées sur des suspensions concentrées d'alumine (59% vol. d'alumine) avec différentes additions de ces dispersants afin de **déterminer l'optimum de concentration** pour chaque type de dispersant (**Figure III-5**). Le **dispersant C651** permet d'obtenir les suspensions aux **viscosités les plus faibles** sur toute la gamme de gradient de vitesse de 0 à  $100\text{s}^{-1}$ . La quantité de dispersant optimum est de  $0,5\ \text{mg}/\text{m}^2$ . En fait, il existe un **palier de viscosité minimale entre  $0,5\ \text{mg}/\text{m}^2$  et  $1\ \text{mg}/\text{m}^2$**  puis la viscosité remonte pour des quantités de dispersant plus élevées.

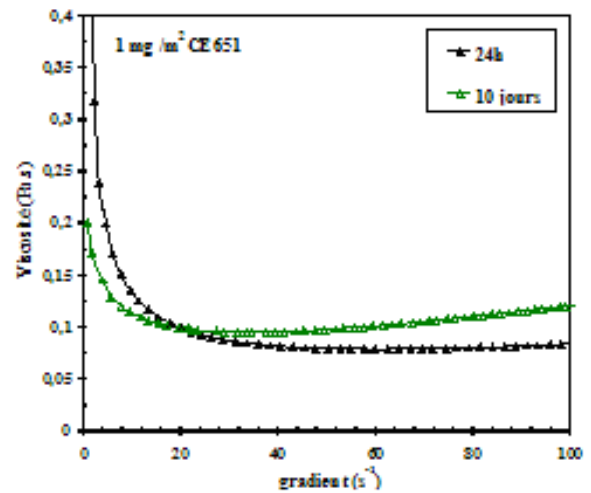


**Figure III-5 :** Viscosité de suspensions à 59% en volume d'alumine B20-0,2, avec différents dispersants commerciaux.

Dans ces conditions, il serait tentant de choisir une quantité de dispersant de 0,5 mg/m<sup>2</sup>. Cependant l'étude du **vieillessement des suspensions** préparées avec 0,5 mg/m<sup>2</sup> montre qu'elles ne sont pas stables dans le temps, avec une augmentation importante de la viscosité (**Figure III-6**). Une concentration de dispersant de **1 mg/m<sup>2</sup> permet de garder une stabilisation optimale dans le temps (Figure III-7)**. Ce phénomène de déstabilisation de la suspension avec son vieillissement peut être dû à une lente dissolution des impuretés de l'alumine. Les cations qui passent en solution peuvent former des complexes avec le dispersant adsorbé sur les particules d'alumine et écranter sa charge négative. Ainsi, en présence d'un excès de dispersant dans les suspensions par rapport à l'optimum de viscosité, les molécules de dispersant libres en solution peuvent neutraliser ces cations et éviter qu'ils affectent la charge répulsive entre les particules. Dans la suite de l'étude, les suspensions d'alumine contiendront donc 1 mg/m<sup>2</sup> de CE651. Dans le cas des suspensions de coulage en bande, il sera nécessaire de vérifier ce taux optimum en présence des autres constituants organiques car ces derniers peuvent éventuellement créer une compétition d'adsorption avec le dispersant pour la surface d'alumine.



**Figure III-6** : Comparaison de la viscosité d'une suspension B20-0,2 à 59%vol. solide + 0,5 mg/m<sup>2</sup> de CE651, après vieillissement de 24h et de 10 jours.



**Figure III-7** : Comparaison de la viscosité d'une suspension B20-0,2 à 59%vol. solide + 1,0 mg/m<sup>2</sup> de CE651, après vieillissement de 24h et de 10 jours.

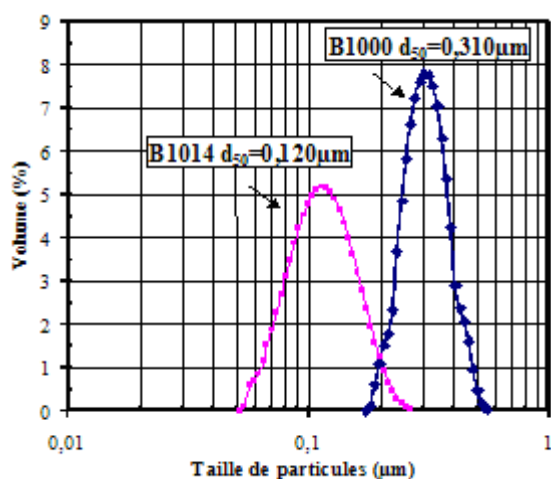
### III.3. Effet de l'ajout de latex dans les suspensions

#### III.3.1. Présentation des latex utilisés

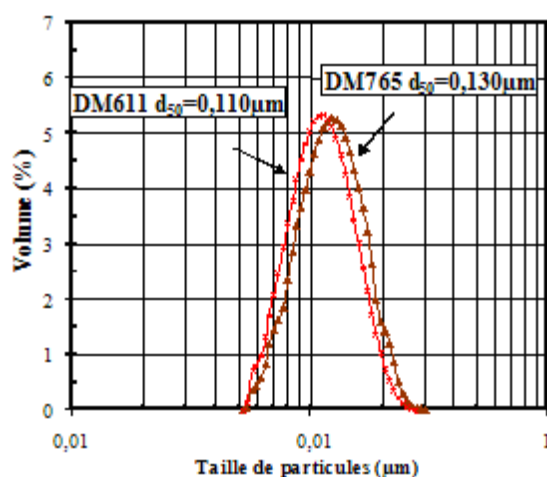
Les liants acryliques utilisés dans le cadre de cette étude sont fournis par les sociétés Rohm and Haas et Clariant. Les informations données par les fournisseurs sont résumées dans le **Tableau III-3**. Le choix de ces différents latex s'est tout d'abord porté sur les **températures de transition vitreuses (T<sub>g</sub>)**. Les latex retenus présentent des T<sub>g</sub> assez différentes de part et d'autre de la température ambiante de coulage, ce qui permettra de déterminer la T<sub>g</sub> ou la combinaison de T<sub>g</sub> qui procurera aux bandes crues les propriétés mécaniques les plus adaptées. Les structures et les modes de stabilisation des liants latex Rohm and Haas et Clariant sont différents. Cela permettra de tester leur compatibilité respective avec notre dispersion d'alumine. Les surfactants présents dans les formulations de latex ont pour rôles, d'une part de contrôler la taille des particules de latex et, d'autre part, de stabiliser la dispersion de latex et d'éviter leur coagulation. Afin de posséder des informations plus précises par rapport aux données fournisseurs, les **répartitions granulométriques** des différents latex ont été mesurées (**Figures III-8 et III-9**).

Nom du latex	Duramax B1000	Duramax B1014	Duramax B1007	Mowilith DM765	Mowilith DM611
Fournisseur	Rohm & Haas	Rohm & Haas	Rohm & Haas	Clariant	Clariant
Caractéristiques de la dispersion					
Type d'émulsion	Acrylique	Acrylique	Acrylique	Styrène acrylique	Styrène acrylique
Taille des particules	/	/	/	~150nm	~150nm
Stabilisation	Anionique	Anionique	Anionique	Non ionique	Non ionique
Extrait sec (% vol)	55%	45.5%	37%	50%	50%
pH	9,0 - 9,8	2,1 - 4	6,5	7,5 - 8,5	7,5 - 8,5
Masse volumique	1,05 g/cm <sup>3</sup>	1,05 g/cm <sup>3</sup>	1,05 g/cm <sup>3</sup>	1,02 g/cm <sup>3</sup>	1,03 g/cm <sup>3</sup>
Caractéristique du film					
Tg en °C	-26°C	+19°C	+43°C	-6°C	+19°C

**Tableau III-3 :** Caractéristiques fournisseurs des liants latex utilisés



**Figure III-8 :**  
Distribution granulométrique des latex Rohm and Haas B1000 et B1014.



**Figure III-9 :**  
Distribution granulométrique des latex Clariant DM611 et DM765.

### III.3.2. Comparaison de la viscosité des suspensions avec et sans latex

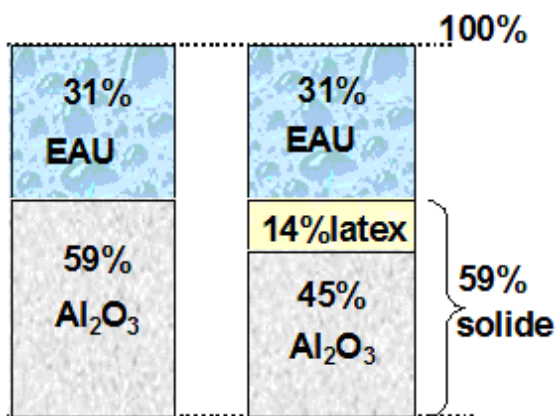
L'ajout de liant latex dans les suspensions peut engendrer plusieurs phénomènes qui peuvent avoir des effets opposés sur les propriétés de la suspension :

- Des interactions éventuelles entre les surfactants des latex et le dispersant de l'alumine peuvent provoquer une déstabilisation de la suspension avec une augmentation de la

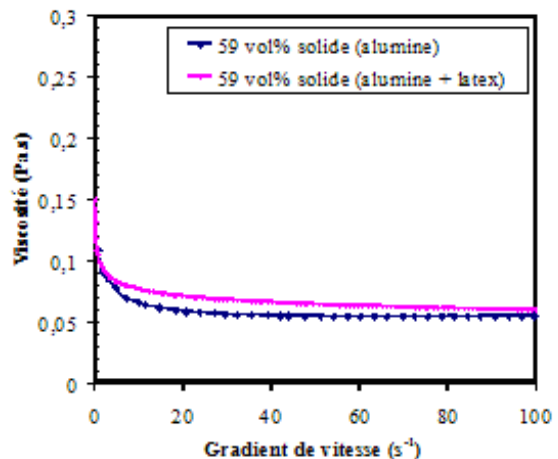
viscosité. Martinez et Lewis [27] ont montré qu'un mélange latex + alumine était beaucoup plus visqueux que pouvaient le laisser prévoir les viscosités initiales des constituants. Cependant cet accroissement de viscosité était très variable selon le rapport latex / alumine et la granulométrie de l'alumine.

- A concentration volumique constante, la substitution de particules d'alumine avec un facteur de forme élevé par des particules de latex sphériques, et de plus, de taille plus petite peut engendrer un mécanisme de lubrification et provoquer une diminution de la viscosité.

Il est donc intéressant de mesurer l'influence de la présence de latex sur la viscosité des suspensions. Deux suspensions d'alumine, l'une sans latex et l'autre avec latex, ont été préparées. La concentration volumique en solide (alumine + latex (extrait sec)) est maintenue constante et égale à 59%. L'ajout de liant (extrait sec) est de 8% en masse par rapport à l'alumine. Le liant utilisé est un mélange de 50% en masse (extrait sec) de B1000 et de 50% en masse (extrait sec) de B1014. Les compositions de ces suspensions et l'évolution de leurs viscosités en fonction du gradient de vitesse sont données sur les **Figures III-10 et III-11**.



**Figure III-10** : Composition des suspensions à 59% en volume de solide sans et avec latex.



**Figure III-11** : Viscosité de suspensions à 59% en volume de solide avec et sans latex.

Dans la gamme de gradients de cisaillement étudiée, la viscosité est légèrement plus élevée dans la suspension avec latex mais reste dans la même gamme de valeurs : entre 0,05 et 0,10 Pa.s. Cela signifie que **la substitution de l'alumine par le latex a peu d'influence sur la viscosité**, pour un rapport volumique latex / alumine < 0,25. De plus, il a été vérifié que **la quantité optimum de dispersant n'était pas modifiée par la présence de latex** qui a donc peu d'influence sur la stabilité des suspensions d'alumine.

### III.3.3. Protocole d'élaboration de la suspension

Habituellement, dans les protocoles de préparation des suspensions de coulage en bande, l'ajout de liant s'effectue dans une seconde étape, après dispersion de l'alumine dans l'eau avec le dispersant [25]. Ce type de protocole n'est pas adapté avec l'utilisation des latex. En effet, ce sont des dispersions de polymères en milieu aqueux (de 37% à 55% de matière sèche), qui apportent un volume important d'eau dont il faut tenir compte dans la formulation des suspensions. Pour préparer une suspension fortement concentrée en solide, il faut obligatoirement **incorporer les latex dès la première étape de l'élaboration**, afin que **l'eau contenue dans le latex serve à désagglomérer l'alumine** dans la première étape de préparation. Cela peut entraîner certains problèmes :

- Les latex sont soumis à un véritable broyage lorsqu'ils sont intégrés dès la première étape de l'élaboration, et non pas à une simple homogénéisation, ce qui peut provoquer une dégradation du polymère,
- Le dispersant et les surfactants des latex sont directement en compétition pour l'adsorption sur l'alumine car introduits en même temps.

Avec des suspensions faiblement concentrées en solide qui permettent une élaboration par le protocole classique, il a été vérifié que **l'ordre d'ajouts des latex** lors de la préparation des suspensions **n'avait pas d'influence**, ni sur la **viscosité finale**, ni sur les **propriétés du latex après séchage**.

Afin que la désagglomération puisse se faire dans des conditions satisfaisantes, il est nécessaire que les particules aient une mobilité suffisante les unes par rapport aux autres. Avec l'ajout de la totalité de la poudre dès le début du mélange, une quantité importante d'eau est piégée dans les agglomérats. La quantité d'eau restante n'est alors pas suffisante pour une désagglomération efficace. Lorsque l'ajout de la poudre s'effectue en deux étapes, l'eau libérée par la rupture des agglomérats contribue au broyage du second ajout d'alumine. **La solution consiste donc à ajouter la poudre d'alumine en deux fois** selon le protocole de la **Figure III-12** qui assure l'obtention d'une suspension stable de particules élémentaires.



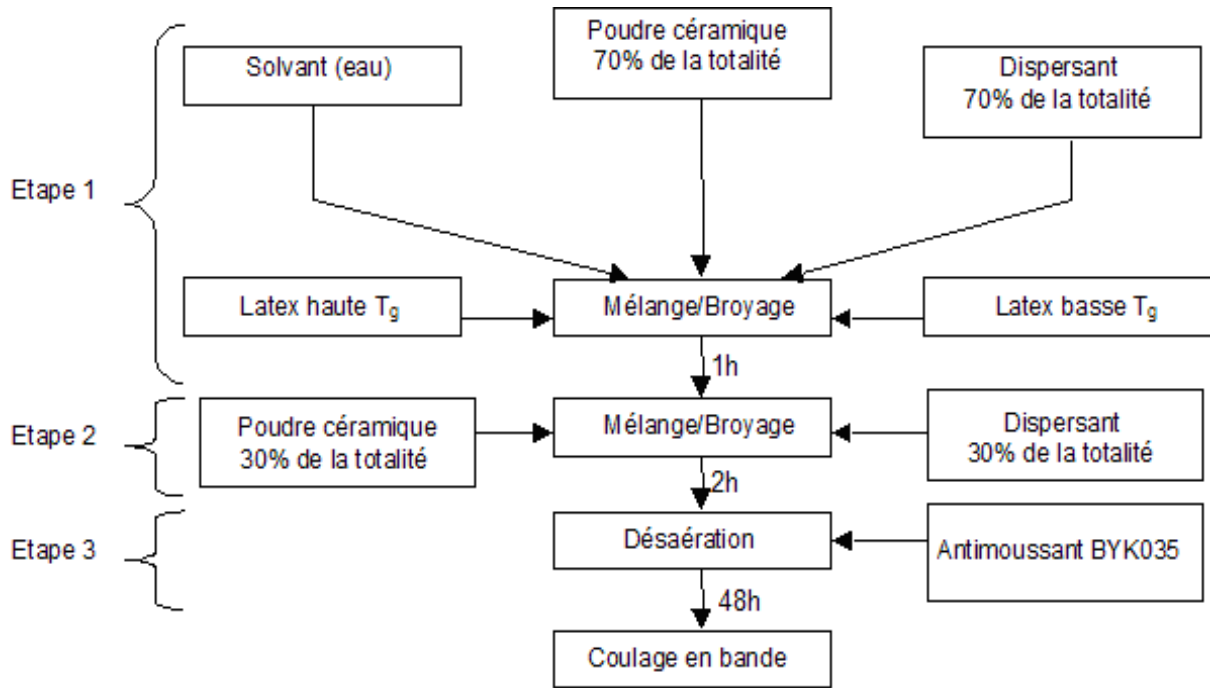


Figure III-12 : Protocole d'élaboration des suspensions de coulage en bande.

## IV. PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA VISCOSITÉ DES SUSPENSIONS

### IV.1. Synthèse bibliographique sur l'empilement des particules

Comme pour tous les procédés céramiques, **l'empilement** et **l'arrangement** des particules sont des **caractéristiques majeures** pour le coulage en bande. Dans les suspensions de particules céramiques, un arrangement optimum des particules permet d'obtenir une faible viscosité malgré une fraction de solide importante. Dans les bandes crues, un bon empilement conduit à une densité en cru élevée, ce qui facilite le frittage, et réduit le retrait induit par celui-ci.

#### IV.1.1. Les différents facteurs pouvant influencer l'empilement des particules

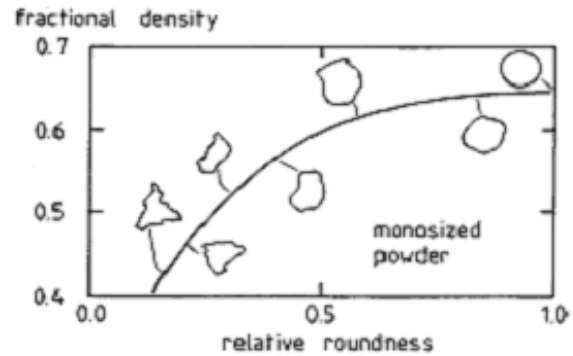
##### a) La taille de particules

Au delà d'une valeur de 100  $\mu\text{m}$ , la taille des particules a très peu d'influence sur la densité d'empilement. Cependant, pour des valeurs inférieures, il y a plus de friction et des liaisons entre les particules peuvent apparaître. En raison de l'augmentation de la surface

spécifique, de la faible masse des particules, des forces de Van der Waals, des charges électrostatiques, la cohésion entre les particules augmente, ce qui peut générer des agglomérats et par conséquent une diminution de la densité d'empilement.

b) Forme et texture de la particule

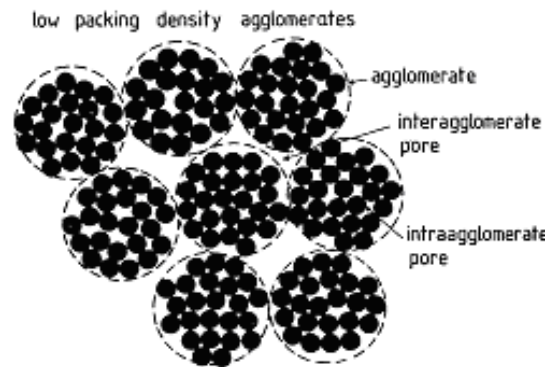
Plus la forme des particules est irrégulière, plus la densité d'empilement sera faible [28]. A cause de la plus grande friction entre particules, les particules non sphériques mènent à de plus faibles densités d'empilement aléatoire (**Figure III-13**). Des **particules sphériques** sont donc **plus adaptées** pour des applications de mise en forme par voie liquide qui nécessitent des **densités d'empilement élevées**.



**Figure III-13** : Densité d'empilement en fonction de la sphéricité des particules [30].

c) L'agglomération

A cause de l'agglomération, les petites particules conduisent difficilement à une forte densité d'empilement (**Figure III-14**). L'empilement est limité par les **pores intra et inter agglomérats**. La solution consiste à créer des conditions qui permettent d'**augmenter les forces de répulsions** entre les particules avec un dispersant par exemple.



**Figure III-14** : Agglomération de petites particules [30].

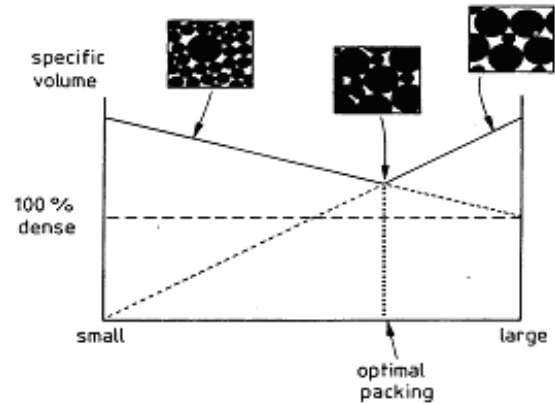
IV.1.2. Mélange de particules bimodales

L'empilement ordonné de sphères d'un seul diamètre conduit à une densité relative de 0,74. Cependant, les procédés de mise en forme céramiques génèrent un **empilement aléatoire** et non pas un empilement idéal ordonné. La densité d'un empilement dense aléatoire de sphères monomodales est de 0,637 [29]. Le mélange de particules bimodales permet un empilement plus dense des particules. Les petites particules se positionnent dans les

interstices laissés libres par les grosses particules, sans dilater la structure [30]. Les paramètres de l'amélioration de la compacité est le **rapport de taille entre les particules**, et la **fraction volumique de chaque taille**.

a) Influence de la proportion de fines et de grosses particules

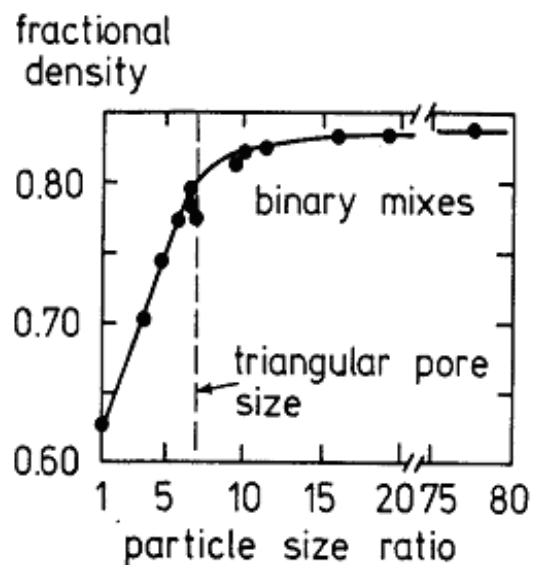
L'évolution du volume spécifique (inverse de la masse volumique) d'un empilement aléatoire de sphères de deux classes de diamètre est représentée sur la **Figure III-15**. Il existe une composition de mélange optimale entre les petites et les grosses particules [31]. Si les deux poudres possèdent la même masse volumique, la densité d'empilement du mélange est maximale pour une **fraction massique de grosses particules de 0,73**.



**Figure III-15** : Volume spécifique en fonction de la proportion de grosses par rapport aux fines particules [30].

b) Influence du rapport de taille des particules.

Il est évident que la densité apparente obtenue ne dépend pas uniquement de la composition du mélange, mais également du rapport entre les deux tailles de particules. Plus ce rapport est élevé, plus la densité d'empilement sera élevée (**Figure III-16**). La densité augmente rapidement jusqu'à **un rapport de diamètre 7**, ce qui correspond au remplissage des pores triangulaires entre les grosses particules. Au-dessus d'un rapport de 7, le gain n'est plus significatif. Des relations empiriques ont été développées entre la densité d'empilement et le rapport de taille des particules, notamment par Westman [32] et Yrazunis [33].



**Figure III-16** : Densité d'empilement en fonction du rapport de taille des particules [34].

#### IV.1.3. Empilement de distributions granulométriques continues

Une distribution granulométrique assez large, permet d'obtenir un meilleur empilement qu'une granulométrie serrée (**Figure III-17**). Ainsi, un moyen pour améliorer l'empilement est d'utiliser une répartition **granulométrique étalée**. Cependant l'étalement de la granulométrie doit être également optimisé, ce qui n'est pas toujours facile dans le cas de poudres céramiques.

Funk et al. [35] ont développé une théorie d'empilement basée sur les distributions granulométriques continues. L'empilement idéal est atteint pour une distribution granulométrique répondant à l'expression (1) suivante :

$$CPFT / 100 = (D^n - D_s^n) / (D_1^n - D_s^n) \quad (1)$$

où CPFT est le pourcentage cumulé de la distribution.

D est le diamètre de la particule,

$D_s$  est le diamètre de la plus petite particule,

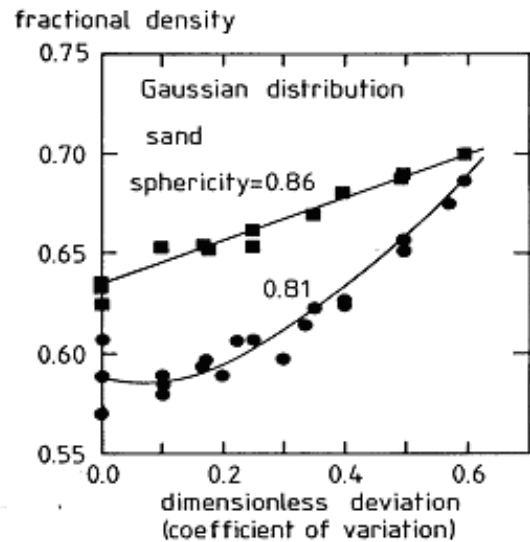
$D_1$  est le diamètre de la plus grosse particule,

n est un paramètre décrivant la forme de la distribution.

L'empilement est optimisé pour une valeur du paramètre n égale à 0,37. Des distributions granulométriques continues peuvent également être mélangées afin d'améliorer la densité d'empilement. Il est d'ailleurs possible d'**approcher l'équation de l'empilement idéal** par un mélange adéquat de deux poudres différentes [31,32].

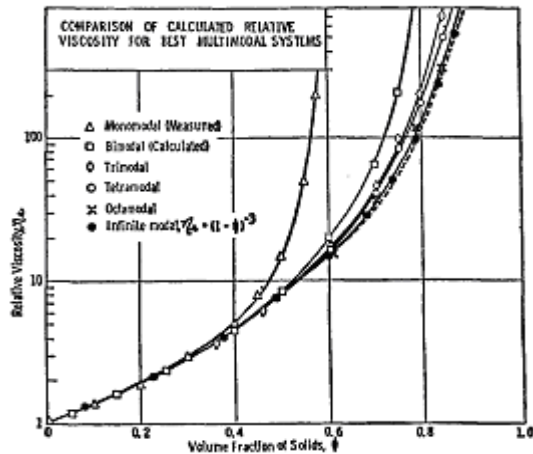
#### IV.1.4. Viscosités de suspensions bimodales et multimodales

R.J. Farris a décrit, par un modèle mathématique, la manière dont interagissent plusieurs distributions granulométriques différentes lorsqu'elles sont mélangées dans la même suspension [38]. L'utilisation de **suspensions multimodales** permet, soit de **diminuer la viscosité à charge solide constante**, soit **d'augmenter la charge solide à viscosité constante** (**Figure III-18**). Dans le cas d'une suspension bimodale, il devient capital d'utiliser

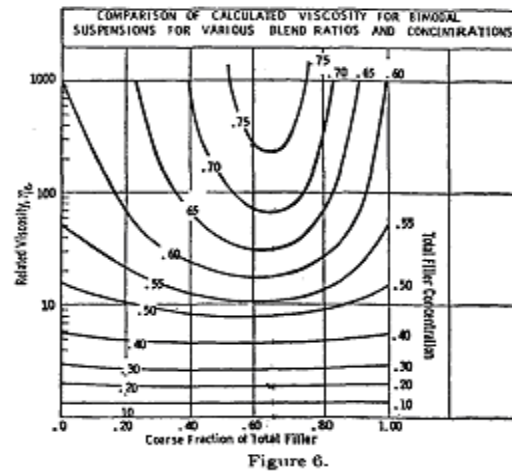


**Figure III-17** : Densité d'empilement en fonction du coefficient de variation (écart type / taille de particule moyenne) pour deux formes de particules différentes [30].

des mélanges avec des proportions adéquates de chaque classe granulométrique pour diminuer la viscosité de façon sensible (**Figure III-19**). Il est théoriquement possible d'obtenir des suspensions atteignant une concentration de 86% vol. avec 27,5% de fines et 72,5% de grosses particules.



**Figure III-18** : Modélisation de la viscosité pour des systèmes multimodaux (modèle de Farris [38]).



**Figure III-19** : Viscosité relative, en fonction du rapport volumique grosses / fines particules, pour différentes concentrations en solide [38].

#### IV.1.5. Intérêts et faisabilité de l'application des modèles d'empilement à nos suspensions

Cette revue bibliographique permet de donner quelques pistes pour abaisser la viscosité de nos suspensions en maîtrisant l'empilement des particules :

- Les particules doivent s'approcher le plus possible de la sphéricité. Mais la morphologie des différentes poudres que nous utilisons ne peut pas être modifiée de façon simple au niveau industriel. Nous ne chercherons donc pas à approfondir ce point.
- Les poudres doivent être désagglomérées. L'état dispersé est réalisé par mise en suspension des poudres en milieu aqueux à l'aide d'un dispersant.
- L'utilisation de mélanges multimodaux peut abaisser la viscosité. Dans notre cas, il peut être intéressant d'optimiser le **mélange alumine / latex**, en ajustant le rapport entre les tailles de particules d'alumine et de latex, et la proportion du mélange. D'autre part, un **mélange de deux classes granulométriques de poudres d'alumine** peut également être envisagé. N'étant pas dans les conditions idéales de sphéricité et de classes parfaitement monomodales, il semble difficile de faire des prévisions sur les gains de viscosité que l'on peut obtenir.

## IV.2. La concentration volumique en solide

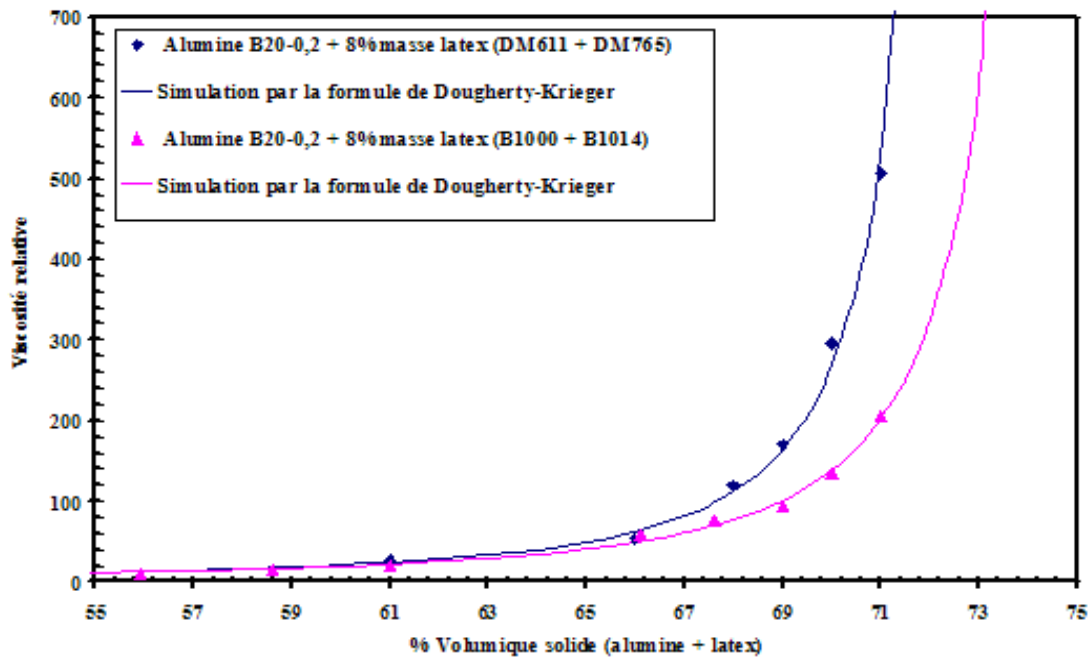
La concentration volumique en solide est le facteur qui influence le plus le comportement rhéologique des suspensions. En effet, au delà d'une certaine fraction volumique de solide, les particules forment un réseau tridimensionnel, rendant l'écoulement très difficile. A partir de ce point, tout ajout de particules solides dans la suspension s'accompagne d'une augmentation de viscosité très prononcée.

Deux types de suspensions ont été préparés à partir de la poudre d'alumine B20-0,2. L'une utilise comme liant l'association B1014 + B1000 dans le rapport massique 50/50, et l'autre utilise l'association DM611 + DM765 dans le rapport 50/50. Plusieurs suspensions avec chaque type de liant ont été préparées avec différentes fractions volumiques d'alumine. Dans toutes les suspensions, le pourcentage de latex total (extrait sec) est de 8% par rapport à la masse d'alumine. L'évolution de la viscosité relative (gradient de vitesse = 10 s<sup>-1</sup>) de ces suspensions, en fonction de la concentration en solide, est donnée sur la **Figure III-20**. L'augmentation de viscosité devient importante au-delà de 67% vol. de solide pour les latex Clariant (DM611 et DM765), et au-delà de 69% vol. pour les latex Rohm and Haas (B1014 et B1000).

La formule semi-empirique de Dougherty-Krieger [40] ci-dessous peut être utilisée pour décrire la viscosité relative,  $\eta_{rel}$ , en fonction de la fraction volumique solide  $\phi$  :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \left[ 1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right]^{-K_H \cdot \phi_{max}} \quad (2)$$

où  $\eta$  est la viscosité apparente de la suspension,  $\eta_0$  est la viscosité apparente de la solution,  $\phi_{max}$  est la fraction volumique solide maximale et  $K_H$  est le facteur de forme hydrodynamique des particules. En utilisant cette expression, il est possible d'estimer le  $\phi_{max}$  de chaque type de suspension. Des fractions solides maximales de 73% avec le système de liant Clariant, et de 75% avec le système Rohm and Haas ont été calculées. Ces valeurs sont très élevées puisqu'elles sont du même ordre que la fraction d'empilement maximal de sphères monomodales, qui est de 74%. Ce résultat peut paraître étonnant pour des suspensions dont les particules s'éloignent assez fortement de la forme sphérique comme le confirment les valeurs élevées de  $K_H$  de 2,43 et 2,49 pour les systèmes Clariant et Rohm and Haas, respectivement. Cette déviation par rapport à la forme sphérique devrait conduire à des valeurs de  $\phi_{max}$  plus faibles. Cependant l'utilisation d'une granulométrie étalée, et même d'un système bimodal (particules d'alumine + particules de latex), permet l'augmentation de  $\phi_{max}$  comme cela a été montré dans le paragraphe IV.1.



**Figure III-20** : Viscosité relative à  $10 \text{ s}^{-1}$  de suspensions d'alumine B20-0,2 +8% latex en fonction de la concentration en volume de solide (alumine + latex).

### IV.3. La nature et la concentration du liant latex

#### IV.3.1. Le type de latex

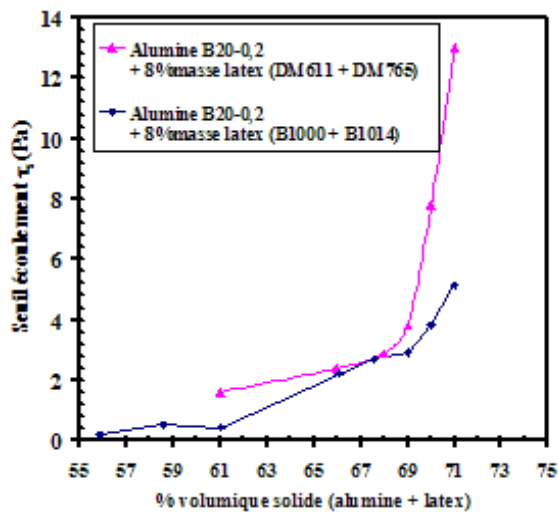
Sur la **Figure III-20**, il apparaît qu'à charge solide égale, le système préparé avec les liants Rohm and Haas (B1000 + B1014) permet d'obtenir des suspensions moins visqueuses qu'avec le système préparé avec les liants Clariant (DM611 + DM765). Pour comparer de façon plus précise le comportement rhéologique des deux systèmes, la contrainte linéaire  $\tau$  a été exprimée, en fonction du gradient de vitesse  $\dot{\epsilon}$ , à l'aide du modèle de Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_s + \eta_c \cdot \dot{\epsilon}^n \quad (3)$$

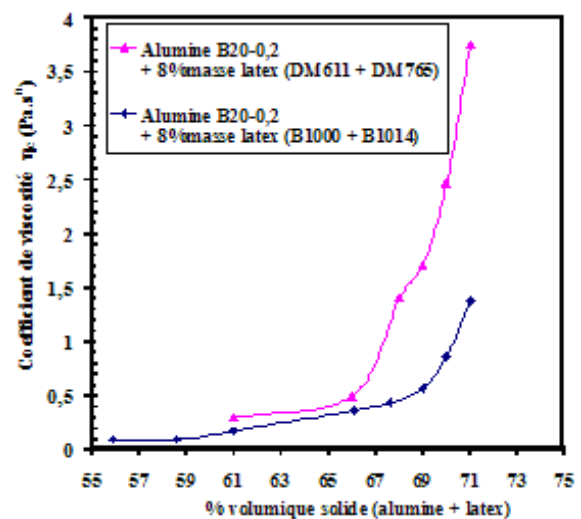
où  $\tau_s$  est la contrainte du seuil d'écoulement,  $\eta_c$  est le coefficient de viscosité et  $n$  est l'indice de gradient. Pour toutes les suspensions, l'indice de gradient est proche de 0,85 ce qui indique que les suspensions ont un **comportement rhéofluidifiant**. Les **Figures 21 et 22** représentent l'évolution du seuil d'écoulement et du coefficient de viscosité en fonction de la fraction volumique de solide pour les deux types de latex. Le seuil d'écoulement possède le même type d'évolution que le coefficient de viscosité. Il augmente faiblement, puis l'augmentation s'accroît considérablement à partir d'une certaine proportion volumique de solide.

Tout comme pour la viscosité, le seuil d'écoulement est plus élevé pour les latex Clariant que pour les latex Rohm and Haas. Ces différences peuvent être liées à différentes caractéristiques des latex :

- La nature des polymères acryliques constituant les latex,
- La taille des particules de latex (**Figures III-8 et III-9**) : le mélange latex + alumine est un mélange bimodal avec les liants Clariant, et même trimodal avec les liants Rohm and Haas puisque les latex B1000 et B1014 sont de classes granulométriques différentes. La taille et la répartition granulométrique des différents types de particules peuvent faire varier la viscosité des suspensions,
- Le type de stabilisation des latex. Suivant le type de surfactant utilisé pour stabiliser les suspensions de latex, la dispersion d'alumine peut être plus ou moins perturbée.



**Figure III-21** : Seuil d'écoulement en fonction de la fraction volumique de solide.



**Figure III-22** : Coefficient de viscosité en fonction de la fraction volumique de solide.

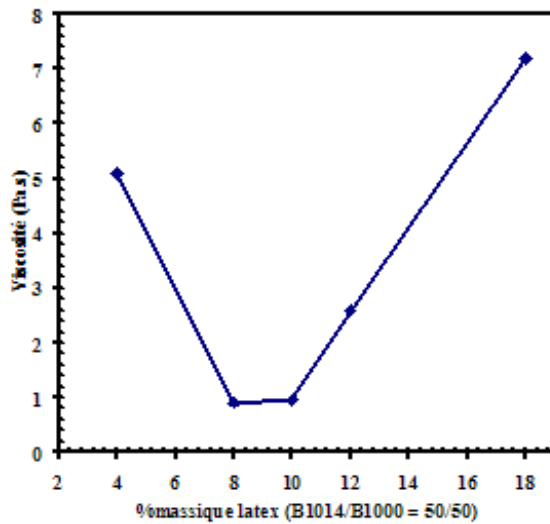
A viscosité égale, le système de liants latex Rohm and Haas permet d'élaborer une suspension plus fortement chargée en solide que le système de liant Clariant. Comme nous recherchons une teneur en eau la plus faible possible pour limiter la quantité d'eau à évaporer lors du séchage, les latex Rohm and Haas sont plus performants à ce niveau et ont été préférés.

#### IV.3.2. La concentration en latex

Étant donnée la forte différence entre les diamètres médians de l'alumine B20-0,2 ( $d_{50}=2,0 \mu\text{m}$ ) et des particules de latex ( $d_{50}=0,12 \mu\text{m}$  pour B1014 et  $d_{50}=0,31 \mu\text{m}$  pour B1000), le système alumine + latex peut être considéré comme un système bimodal. Dans ces



conditions, il est intéressant de faire varier la proportion latex/alumine de manière à trouver l'empilement optimum. Des suspensions contenant 4%, 8%, 12% et 18% massique de latex par rapport à l'alumine ont été préparées. Le pourcentage volumique solide est fixé à 70%, de façon à pouvoir comparer les viscosités des différentes suspensions (**Figure III-23**). **Le minimum de viscosité apparaît entre 8 et 10% massique de latex.** Pour confronter ce résultat à la théorie sur les systèmes bimodaux, le pourcentage massique de latex par rapport à l'alumine a été converti en pourcentage volumique de latex par rapport au volume solide total (**Tableau III-4**). Le minimum de viscosité est atteint entre 23,3% et 27,5% volumique de latex. Ce résultat est cohérent avec la théorie qui prévoit un arrangement optimal pour 27% de fines et 73% de grosses particules, même si la configuration de notre système est assez éloignée d'un mélange de sphères monomodales.



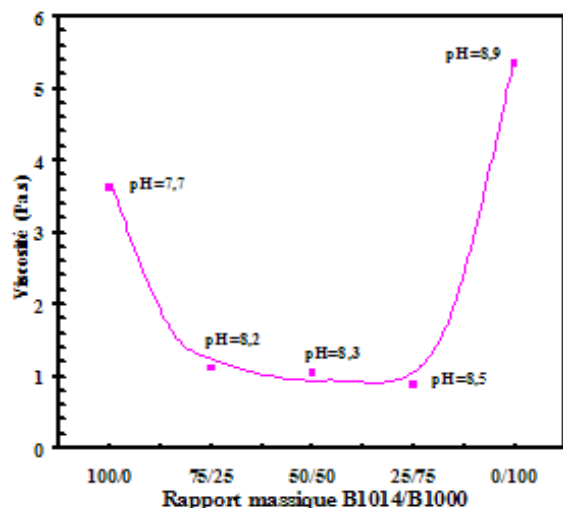
**Figure III-23** : Viscosité à  $10s^{-1}$  de suspensions à 70% vol. solide (alumine + latex) en fonction de la concentration en latex.

% massique de latex par rapport à l'alumine	% vol. de latex par rapport au volume solide total	Viscosité à $10s^{-1}$
4 %	15,9 %	5,1 Pa.s
8 %	23,3 %	0,90 Pa.s
10 %	27,5 %	0,95 Pa.s
12 %	31,3 %	2,6 Pa.s
18 %	40,6 %	7,2 Pa.s

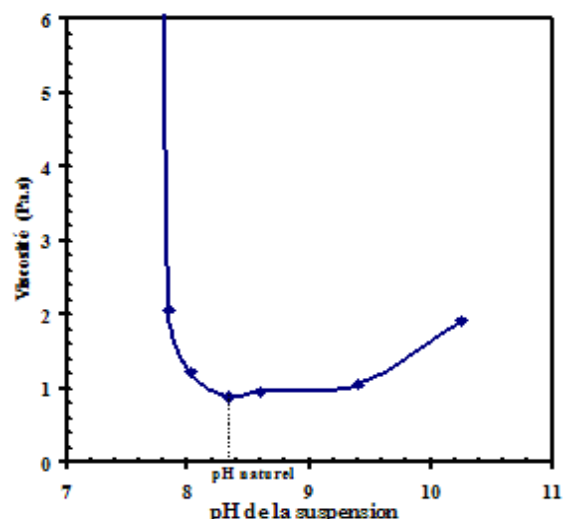
**Tableau III-4** : Viscosité à  $10s^{-1}$  de suspensions à 70% vol. solide (alumine + latex), en fonction de la concentration massique et volumique de latex.

#### IV.3.3. La proportion de latex basse $T_g$ / latex haute $T_g$

Les propriétés mécaniques désirées de la bande crue ont été obtenues par ajustement du rapport latex haute  $T_g$  / latex basse  $T_g$  (chapitre V). Ce rapport a bien sûr une influence sur les propriétés rhéologiques des suspensions, comme le montre la **Figure III-24**. Ces mesures ont été effectuées en ne faisant varier qu'un seul paramètre : le rapport massique B1014/B1000. Le pourcentage volumique solide a été fixé à 70% et le pourcentage massique de latex total à 8% par rapport à l'alumine.



**Figure III-24** : Viscosité à  $10s^{-1}$  en fonction du rapport B1014/B1000 (B1000 :  $T_g = -26^\circ C$  ; B1014 :  $T_g = +19^\circ C$ ).



**Figure III-25** : Viscosité à  $10s^{-1}$  en fonction du pH de la suspension contenant 8% massique de latex (B1014/B1000 = 50/50).

Le mélange des deux latex haute  $T_g$  et basse  $T_g$  est très bénéfique au niveau de la rhéologie puisque la viscosité diminue fortement par rapport à des suspensions contenant uniquement un latex haute  $T_g$  ou un latex basse  $T_g$ . Deux explications peuvent être proposées.

Tout d'abord, l'utilisation d'un mélange latex de classes granulométriques différentes ( $d_{50} = 0,12\mu m$  pour B1014 et  $d_{50} = 0,31\mu m$  pour B1000) peut être à l'origine d'un meilleur arrangement des particules, et donc d'une diminution de la viscosité des suspensions. Cependant, le rapport de 2,6 entre diamètres médians des latex est bien trop faible pour pouvoir expliquer les différences de viscosité observées entre les suspensions.

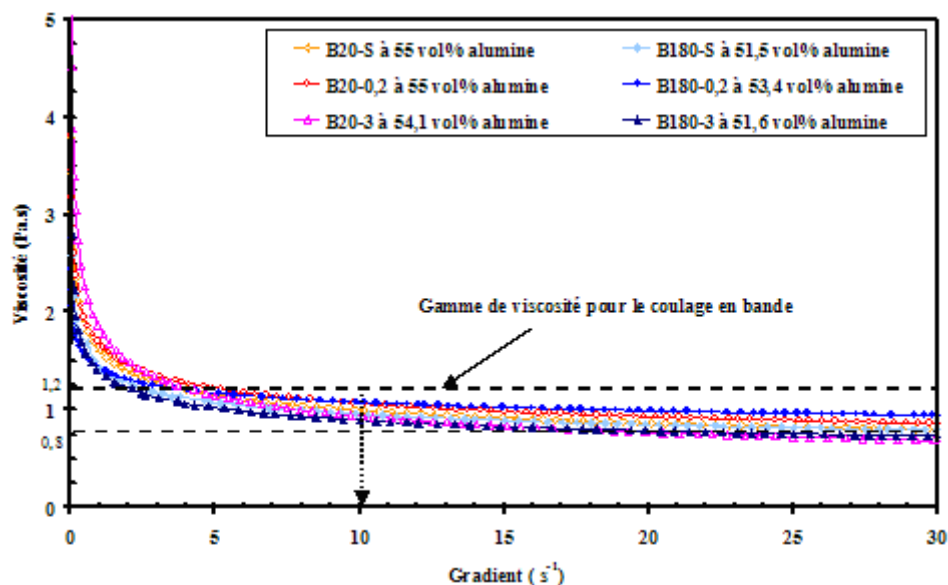
La valeur du pH des suspensions peut être une autre explication. En effet, il semble que la présence de surfactants sur les particules de latex conduit à une viscosité optimale uniquement sur une gamme de pH assez restreinte. Celle-ci se situe entre 8,0 et 9,4 pour une suspension contenant 8% massique de latex (B1000/B1014 = 50/50) (**Figure III-25**). En dehors de cette gamme de pH, la viscosité est nettement plus élevée, spécialement vers les pH acides. Cette gamme de viscosité assez resserrée pourrait expliquer la forte viscosité de certaines suspensions comme la "100/0" qui possède un pH de 7,7 plus acide que les autres suspensions. La suspension "0/100" est, quant à elle, plus basique que les autres, mais son pH de 8,9 lui permet, a priori, de rester dans la gamme de pH optimale. Cependant sa viscosité est nettement plus élevée que celle des autres suspensions. Etant donné que la nature des surfactants des deux latex n'est pas connue avec précision, il semble difficile de conclure sur l'explication de ce phénomène. Quoiqu'il en soit, il est possible, **en associant les latex B1000**

et **B1014**, de faire chuter la viscosité des suspensions, et donc de **préparer des suspensions fortement chargées en solide**.

#### IV.4. Le type de poudre d'alumine

Afin de déterminer la poudre la mieux adaptée au coulage en bande en milieu aqueux, les propriétés rhéologiques des suspensions d'alumines B20-S, B20-0,2, B20-3, B180-S, B180-0,2 et B180-3 ont été étudiées.

Des suspensions ont été préparées avec les différentes poudres dans des conditions identiques. Les suspensions contiennent 55% en volume d'alumine, et 8% massique de latex (B1014/B1000 = 50/50) par rapport à l'alumine. Les viscosités des suspensions ont ensuite été ajustées, afin de se placer dans la gamme de viscosité optimale pour le coulage en bande (**Figure III-26**). Dans cette gamme de viscosité ( $0,8 \text{ Pa}\cdot\text{s} < \eta < 1,2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  pour  $\dot{\epsilon} = 10 \text{ s}^{-1}$ ), il a été montré que le coulage en bande s'effectue dans de bonnes conditions avec un bon mouillage du film support en mylar, et un bon état de surface des bandes. L'ajustement a été effectué par ajouts successifs d'eau dans les suspensions, jusqu'à obtention de la viscosité désirée. Les fractions volumiques d'alumine dans les suspensions obtenues varient suivant le type de poudre. Alors que les fractions volumiques en alumine B20 se situent vers 55%, celles en alumine B180 se situent plutôt vers 52%. **Les alumines B20 permettent donc le coulage en bande de suspensions plus concentrées que les alumines B180.**



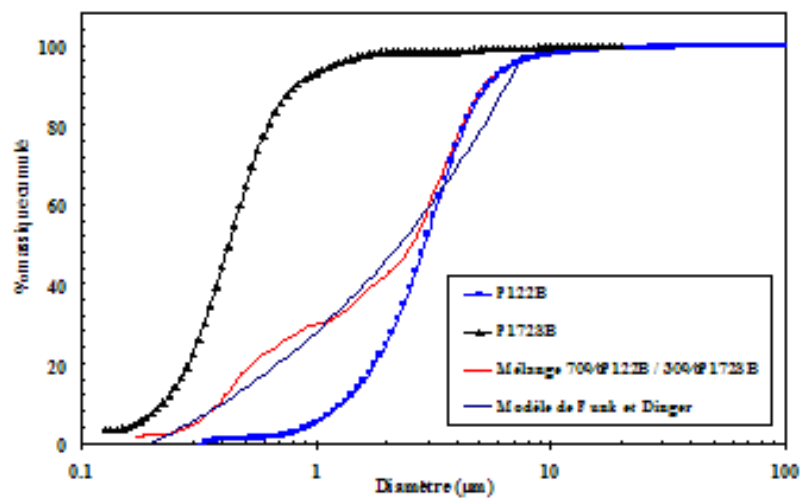
**Figure III-26** : Viscosité des suspensions d'alumine B20-S, B20-0,2, B20-3, B180-S, B180-0,2 et B180-3 avec 8% latex B1000+B1014, dont les concentrations ont été ajustées, par ajout d'eau, pour rentrer dans le domaine adapté pour le coulage en bande.

## IV.5. Les suspensions bimodales

### IV.5.1. Optimisation de l'empilement suivant le modèle de Funk et Dinger

Dans un mélange bimodal de poudres, nous avons vu que l'empilement était optimisé à partir d'un rapport de diamètres de 7. C'est pourquoi nous avons ajusté la granulométrie de l'alumine P122B afin que le rapport entre son diamètre médian ( $2,8 \mu\text{m}$ ) et celui de l'alumine P172SB ( $0,4 \mu\text{m}$ ) soit de 7. Dans notre cas, les deux poudres ne sont pas monomodales mais possèdent des distributions granulométriques. Cela engendre des **recouvrements entre les grosses particules de la poudre fine et les fines particules de la poudre plus grossière**. Il faut alors se baser sur des théories d'empilement prenant en compte les **distributions granulométriques continues**, comme celle développée par Funk et Dinger [35]. La granulométrie de notre mélange de poudre a donc été ajustée au plus près du modèle de distribution granulométrique continue idéale, en faisant varier les quantités d'alumine P122B et P172SB. Le mélange 70%P122B / 30%P172SB permet d'approcher au mieux le modèle d'empilement optimisé de Funk et Dinger. Il faut noter que cette proportion trouvée est tout à fait comparable à celle préconisée pour les mélanges de poudres monomodales (73% de grosses particules et 27% de fines). La **Figure III-27** compare la répartition granulométrique de notre mélange de poudres avec celle du modèle. Les paramètres de l'équation sont :

- $n=0,37$  pour l'empilement optimal
- $D_1 = 8 \mu\text{m}$  et  $D_5 = 0,1 \mu\text{m}$



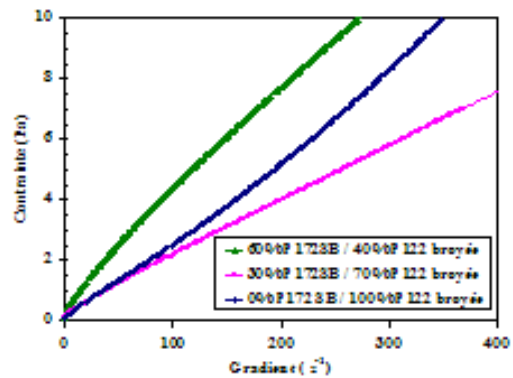
**Figure III-27** : Modélisation de la répartition granulométrique du mélange P122 broyée / P172SB.

IV.5.2. Effet du mélange sur la rhéologie des suspensions

a) Suspensions sans latex

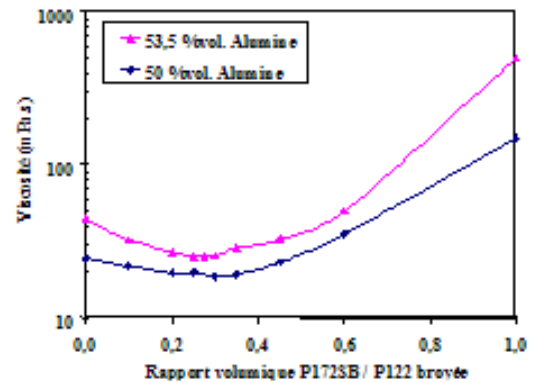
A 50% vol. d'alumine, les suspensions de P122B possèdent un comportement rhéoépaississant, alors que les suspensions de P172SB possèdent plutôt un comportement rhéofluidifiant.

Lorsque les deux poudres sont mélangées dans une même suspension, un comportement intermédiaire est observé (**Figure III-28**). Au fur et à mesure que le pourcentage de P172SB augmente, la suspension passe d'un comportement rhéoépaississant à un comportement rhéofluidifiant. Ainsi, il est possible d'**ajuster le comportement rhéologique des suspensions en modifiant la proportion P172SB / P122B**.



**Figure III-28** : Contrainte en fonction du gradient de vitesse pour différentes proportions P172SB / P122B (50% vol. d'alumine).

Farris [38] a montré que la viscosité des suspensions pouvait être abaissée en utilisant des mélanges de poudres de granulométries différentes. Ainsi, le mélange P172SB / P122B permet de diminuer la viscosité par rapport à la P122B seule, et surtout par rapport à la P172SB seule. Le **mélange optimum** se situe vers **70% de P122B et 30% de P172SB (Figure III-29)**, ce qui correspond bien à la répartition granulométrique optimisée suivant le modèle de Funk et Dinger.



**Figure III-29** : Viscosité à  $100s^{-1}$  de suspensions à 50 et 53,3% vol. de mélange P172SB / P122 broyée.

b) Suspensions avec latex

Grâce à un mélange de 70% de P122B et 30% de P172SB, dont la granulométrie suit relativement bien le modèle de Funk et Dinger, il a été possible d'obtenir une suspension adaptée pour le coulage en bande, contenant 8% en masse de latex B1000+B1014, et concentrée à 54% vol. en alumine. Une concentration aussi élevée ne peut pas être obtenue avec des poudres de P122B ou de P172SB seules. L'ajout de P172SB dans les suspensions de P122 broyée, à une hauteur de 30%, permet à la fois d'obtenir un comportement rhéofluidifiant, favorable au coulage en bande, et de diminuer la viscosité.

Il faut néanmoins noter que pour les suspensions de coulage en bande, la concentration en alumine obtenue avec la poudre B20-0,2 est similaire à celle obtenue avec le mélange de 70% de P122B et 30% de P172SB. Dans le but d'augmenter la concentration en poudre des suspensions d'alumine B20-0,2, des mélanges B20-0,2 / P172SB ont été testés. Malgré un rapport de diamètre médian prometteur de 5 entre les deux poudres, la concentration en alumine n'a pas pu être augmentée. Ainsi, l'utilisation d'une poudre avec une granulométrie adaptée comme la B20-0,2 peut s'avérer aussi bénéfique, en terme de concentration en phase solide, que l'utilisation de mélange de poudres.

Le comportement au séchage, ainsi que les propriétés des bandes crues et frittées obtenues à partir de ces suspensions, permettront de définir si le mélange bimodal (P122B + P172SB) de poudres est une solution mieux adaptée pour le coulage en bande qu'une poudre présentant une distribution granulométrique assez large comme la B20-0,2.

## **V. LES SUSPENSIONS AVEC AJOUTS DE FRITTAGE**

### **V.1. Synthèse bibliographique sur les ajouts de frittage pour l'alumine $\alpha$**

#### **V.1.1. Rôle des impuretés de l'alumine sur le frittage**

Les alumines utilisées couramment dans l'industrie, et notamment les alumines issues du procédé Bayer, ne sont pas des alumines de très haute pureté. La quantité d'impuretés qu'elles contiennent peut s'avérer néfaste pour la densification. En effet, la présence d'impuretés peut suffire pour provoquer un **grossissement exagéré des grains** qui ne permet pas l'élimination de la porosité. Dans le cas de l'alumine, la croissance des grains et la

densification agissent simultanément avec l'élimination des pores intergranulaires par diffusion aux joints de grains, jusqu'à ce que certains grains commencent à croître de façon excessive. Alors, une augmentation de la densification devient pratiquement impossible parce que la majorité des pores se trouve piégée à l'intérieur des grains anormalement gros. L'élimination de ces pores intragranulaires n'est possible que par diffusion à travers le réseau, ce qui est beaucoup plus lent que la diffusion aux joints de grains.

La présence **d'impuretés du type  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$**  est supposée être la **source du grossissement anormal des grains**, par formation d'une phase vitreuse aux joints de grains. Les diagrammes de phases montrent qu'en présence de  $\text{CaO}$  et  $\text{SiO}_2$ , une phase liquide peut apparaître dès  $1550^\circ\text{C}$ . Bateman et al. [39] ont mis en évidence qu'une faible quantité de phase amorphe silicatée était la source d'un grossissement anormal des grains. Bae et Baik [41] déterminèrent les concentrations minimales de  $\text{CaO}$  et/ou de  $\text{SiO}_2$  nécessaires pour l'apparition de croissance anormale de grains d'alumine pour un frittage à  $1900^\circ\text{C}$  pendant 1h. Les concentrations critiques trouvées de 30 ppm pour  $\text{CaO}$  et 300 ppm pour  $\text{SiO}_2$  semblent liées à leur solubilité limites dans l'alumine  $\alpha$ . Handwerker [42] a montré que la croissance anormale des grains d'alumine apparaît dans des régions où les concentrations locales en Si et en Ca sont relativement élevées et où il y a formation d'une phase intergranulaire vitreuse.

Afin de résoudre ce problème de croissance exagérée, il faut soit réduire la concentration en impureté des poudres d'alumine en utilisant une alumine de très haute pureté, soit ajouter des éléments pouvant contrer l'influence des impuretés présentes dans l'alumine. Il est ainsi possible de réduire la mobilité des joints de grains en limitant leur déplacement, notamment par l'ajout de  $\text{MgO}$ .

**L'ajout d'une faible quantité de  $\text{MgO}$**  est le moyen le plus efficace pour **ralentir la croissance exagérée des grains** et augmenter le taux de densification. Selon le modèle de la ségrégation aux joints de grains [38,39], le rôle majeur de  $\text{MgO}$  est de réduire la mobilité des joints de grains par ségrégation préférentielle. Le magnésium ne se dépose que sur des joints de grains pauvres en calcium et minimise ainsi la différence de mobilité entre les joints de grains. Depuis que la présence d'un film liquide aux joints de grains de l'alumine pendant le frittage a été mis en évidence, d'autres modèles ont été proposés.  $\text{MgO}$  pourrait favoriser un mouillage uniforme de la phase liquide sur l'alumine, de telle manière que la croissance des grains soit plus uniforme [45].

En fait, il semble que le simple ajout de  $\text{MgO}$  ne soit pas suffisant pour empêcher la croissance anormale des grains. Le **rapport des concentrations en  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$**  est un

**paramètre important** et doit être supérieur à 1 pour empêcher la croissance anormale des grains.

### V.1.2. Frittage en phase liquide

#### a) Principe

L'ajout de minéraux susceptibles de former une phase liquide à une température plus faible facilite la densification, tout en gardant une microstructure homogène avec une faible taille de grains et une faible porosité. Le principe du frittage en phase liquide est d'**introduire une seconde phase fusible répartie de façon homogène aux joints de grains**. L'intérêt principal est l'**abaissement de la température de frittage**. La phase liquide et la phase solide coexistent et il peut y avoir formation de solution solide à l'interface liquide/solide. La force motrice principale est la diminution de l'énergie interfaciale. Ce type de frittage peut se décomposer en trois étapes superposables [46] :

- **Réarrangement** : fusion de la seconde phase et déplacement sous l'action des forces capillaires des particules solides vers un meilleur empilement.
- **Dissolution-transport-reprécipitation** : si la phase solide est soluble dans la phase liquide, il peut y avoir "écoulement visqueux". La phase solide se dissout au point de contact entre les particules, diffuse dans la phase liquide et reprécipite sur les parties plus éloignées de ces ponts. Ce transport de matière dans la phase liquide conduit à un rapprochement des particules et à un aplatissage des contacts. Ce phénomène est la cause principale de la densification.
- **Évolution microstructurale** : croissance de grains due au mûrissement d'Ostwald et à la coalescence.

Pour que le frittage s'effectue dans de bonnes conditions, la phase liquide doit être en quantité suffisante à la température de frittage, afin qu'elle forme une couche continue autour des grains. Cette phase liquide doit être parfaitement répartie aux joints de grains, mouiller correctement les grains [47], être capable de dissoudre partiellement le solide, et éviter le grossissement exagéré des grains.

#### b) Système SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO

La seconde phase fusible introduite avec l'alumine est couramment constituée de SiO<sub>2</sub>, CaO et de MgO. Powell-Dogan et Heuer [48] ont étudié la composition en oxydes de différents substrats industriels pour application électronique (**Tableau III-5**). La composition



des ajouts est relativement homogène selon les substrats : une majorité de SiO<sub>2</sub> (entre 2% et 3,2%), MgO entre 0,4% et 1,4% et CaO entre 0,06% et 0,42% (sauf pour le substrat A : 1,5%). Ces compositions permettent de réduire de façon très sensible la température de frittage de l'alumine.

SUBSTRAT	% massique d'oxyde				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
A	96,0	2,0	0,4	1,5	0,05
B	96,5	2,2	0,9	0,2	0,07
C	96,0	2,0	1,2	0,06	0,06
D	95,1	3,2	1,4	0,07	0,05
E	96,6	2,3	0,8	0,07	0,15
F	96,4	2,5	0,8	0,23	0,08
G	96,4	2,4	0,8	0,06	0,25
H	95,7	3,1	0,9	0,26	0,10
I	96,3	2,3	0,8	0,24	0,20
J	95,6	2,9	0,6	0,42	0,05
K	97,1	2,6	0,7	0,08	0,25

**Tableau III-5** : Analyse chimique de substrats pour application micro-électronique d'après C.A. Powell-Dogan [48].

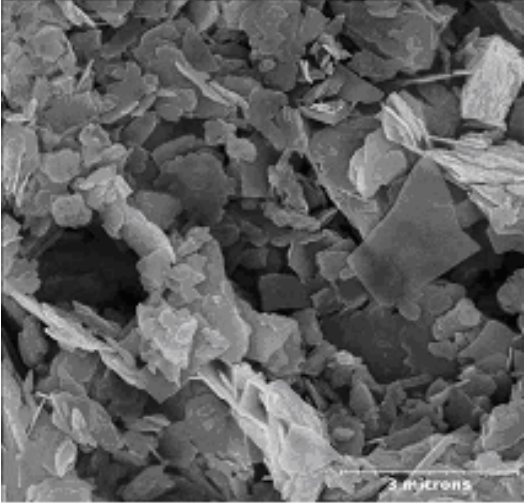
L'ajout de la seconde phase dans l'alumine peut s'effectuer :

- soit par formation préalable d'un verre, puis incorporation dans la poudre d'alumine,
- soit par mélange direct des différents oxydes avec la poudre d'alumine, ce qui est généralement le cas au niveau industriel.

## V.2. Les différents ajouts de frittage utilisés.

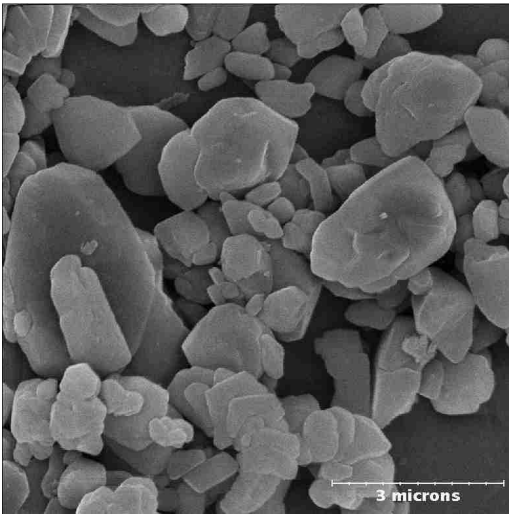
Différents types d'oxydes ont été testés pour constituer la seconde phase liquide lors du frittage de l'alumine. Seuls les oxydes déstabilisant le moins les suspensions d'alumine seront présentés. Les oxydes utilisés apportent les éléments suivants : Mg, Ca, Si afin de former une phase liquide lors du frittage.

V.2.1. Apport en Mg

<b>Hydroxyde de magnésium</b>	Mg(OH) <sub>2</sub>	
<b>Fournisseur</b>	Prolabo	
<b>% MgO</b>	68,9%	
<b>Surface spécifique</b>	5,1 m <sup>2</sup> /g	
<b>Morphologie</b>	feuilletés de très faible épaisseur et de taille moyenne de 0,5µm	

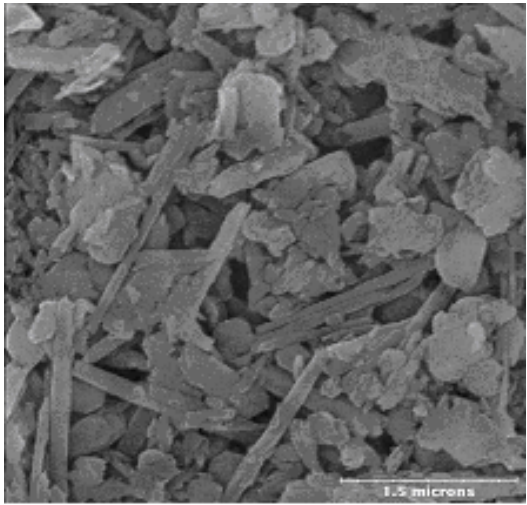
**Tableau III-6 :** Caractéristiques de l'oxyde apportant le magnésium.

V.2.2. Apport en Ca

<b>Carbonate de calcium</b>	CaCO <sub>3</sub>	
<b>Fournisseur</b>	KPCL	
<b>% Oxydes</b>	55,6% CaO 0,33% SiO <sub>2</sub> 0,35% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Surface spécifique</b>	1,5 m <sup>2</sup> /g	
<b>Morphologie</b>	grains de forme arrondie et de taille moyenne de l'ordre de 1µm	

**Tableau III-7 :** Caractéristiques de l'oxyde apportant le calcium.

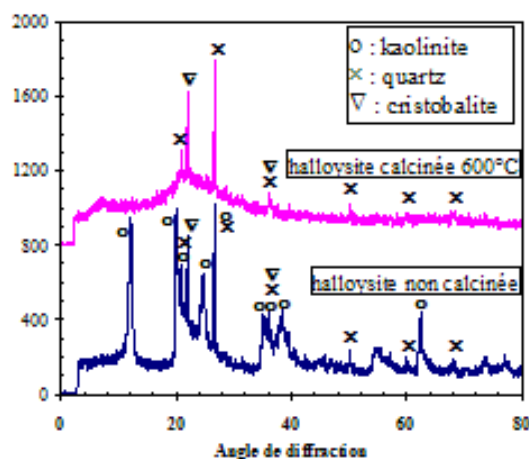
V.2.3. Apport en Si

<b>Halloysite</b>	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	
<b>Fournisseur</b>	KPCL (ref. PREMIUM)	
<b>% Oxydes</b>	49,5 % $SiO_2$ 36,0 % $Al_2O_3$	
<b>Surface spécifique</b>	25 $m^2/g$	
<b>Morphologie</b>	type feuillet	

**Tableau III-8** : Caractéristiques de l'oxyde apportant le silicium.

L'halloysite apporte de la silice, mais aussi de l'alumine dont il sera tenu compte dans la formulation des suspensions.

L'halloysite a été calcinée à 600°C afin de moins déstabiliser les suspensions d'alumine. La morphologie des grains est identique à l'halloysite non calcinée. La calcination à 600°C a provoqué une perte d'eau de 13,8% et la destruction des feuillets de kaolinite par déshydroxylation (**Figure III-30**).



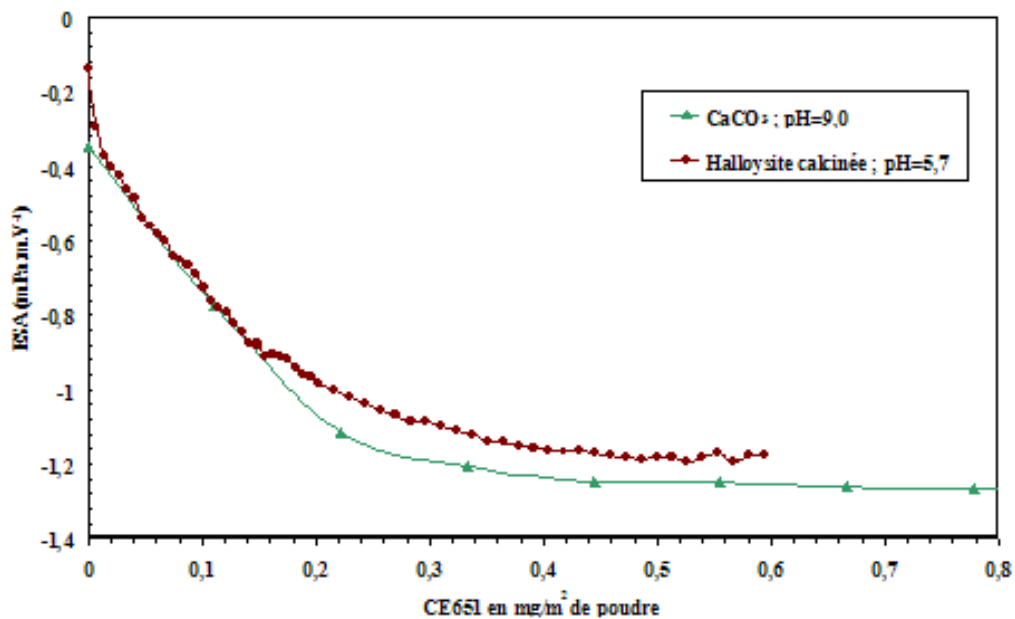
**Figure III-30** : Diagramme RX de l'halloysite calcinée et non calcinée.

### V.3. Influence des ajouts de frittage sur les charges de surface des particules

#### V.3.1. Suspensions d'ajouts de frittage seuls

Il est nécessaire de comprendre l'influence respective de chaque ajout de frittage sur les suspensions d'alumine, ainsi que les interactions éventuelles entre les ajouts de frittage et le dispersant CE651 de Coatex. C'est pourquoi des suspensions de chaque ajout de frittage ont

été préparées à 3,3% vol. de poudre. Les pH naturels de ces suspensions sont de 9,5, 9,0 et 5,7 respectivement pour les poudres de  $Mg(OH)_2$ , de  $CaCO_3$  et d'halloysite calcinée. Leurs propriétés électrocinétiques ont été mesurées en fonction du taux de dispersant. Avec  $Mg(OH)_2$ , le signal ESA obtenu est légèrement positif et très faible quelle que soit la quantité de dispersant ajouté. Le mouvement oscillatoire des particules est vraisemblablement perturbé par la morphologie en feuillet de très faible épaisseur de cette poudre. La validité de la courbe de la poudre de  $Mg(OH)_2$  étant incertaine, seules les courbes des poudres de  $CaCO_3$  et d'halloysite calcinée ont été représentées (**Figure III-31**).



**Figure III-31** : Propriétés électrocinétiques en fonction du taux de dispersant CE651 de suspensions de  $CaCO_3$  et d'halloysite calcinée.

Pour les suspensions de carbonate de calcium et d'halloysite calcinée, les potentiels zêta, déjà négatifs naturellement, augmentent avec l'ajout de dispersant pour atteindre un palier respectivement vers  $-1,3$  et  $-1,2$  mPa.m.V<sup>-1</sup>. Ainsi le dispersant CE651 permet de stabiliser de façon électrostatique les suspensions de  $CaCO_3$  et d'halloysite calcinée.

### V.3.2. Suspensions d'alumine + ajouts de frittage

Connaissant le comportement des suspensions aqueuses des différents ajouts de frittage, avec et sans dispersant, il est intéressant d'observer comment chaque ajout de frittage peut perturber des suspensions dispersées d'alumine.

Des suspensions d'alumine B20-0,2 à 3,3% vol. de poudre avec 0,5 mg/m<sup>2</sup> de dispersant CE651 ont été préparées. Rappelons que cet ajout de dispersant correspond à l'état optimum de dispersion de la suspension d'alumine B20-0,2.

Chaque ajout de frittage est introduit dans ces suspensions et les évolutions du pH, de la conductivité et du signal ESA sont mesurées (**Tableau III-9**). La quantité d'ajout de frittage introduit est calculée de telle manière qu'elle respecte la proportion suivante pour chaque oxyde :

- MgO : 0,8% de la masse totale de poudre
- CaO : 0,2% de la masse totale de poudre
- SiO<sub>2</sub> : 2,5% de la masse totale de poudre

La proportion de chaque oxyde a été choisie pour correspondre à la composition de la phase secondaire habituellement utilisée dans les substrats pour application micro-électronique d'après C.A. Powell-Dogan (**Tableau III-5**).

	ESA (mPa.m.V <sup>-1</sup> )		pH		Conductivité (µS/cm)	
	valeur	variation	valeur	Variation	valeur	variation
<b>Sans ajout</b>	-2,7		8,7		150	
<b>1,15% Mg(OH)<sub>2</sub></b>	-1,7	<b>+1,0</b>	8,9	<b>+0,2</b>	310	<b>+160</b>
<b>0,32% CaCO<sub>3</sub></b>	-2,3	<b>+0,4</b>	8,8	<b>+0,1</b>	190	<b>+40</b>
<b>4,09% halloysite calcinée</b>	-2,67	<b>+0,03</b>	8,6	<b>-0,1</b>	170	<b>+20</b>

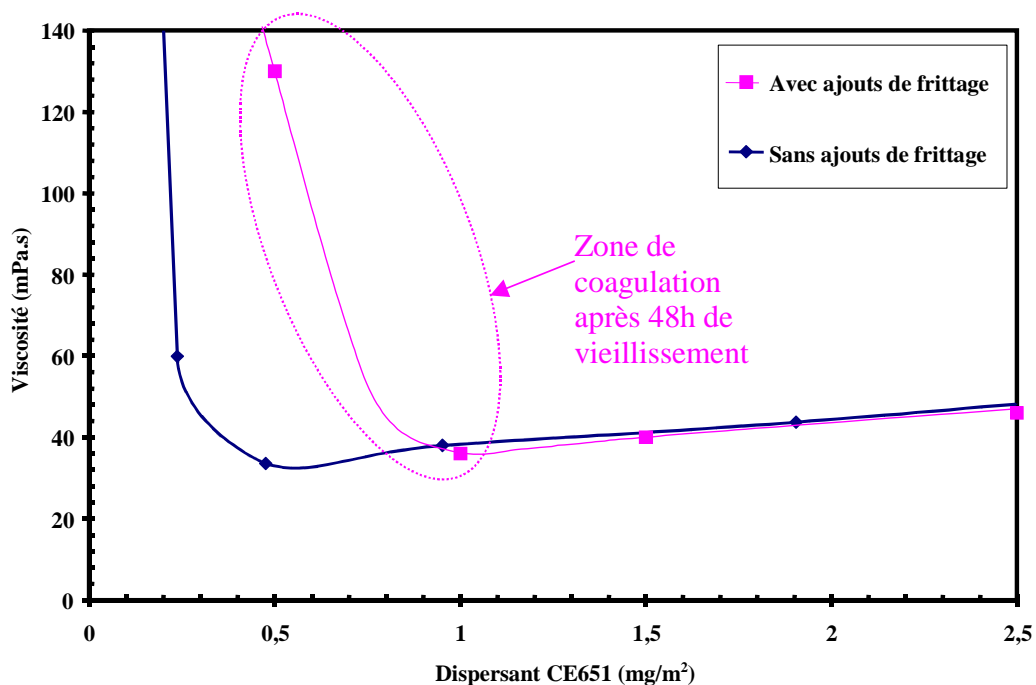
**Tableau III-9** : Comparatif de l'effet de chaque ajout sur une suspension d'alumine dispersée (% massiques d'ajouts).

L'**hydroxyde de magnésium** est l'ajout qui **modifie** le plus les **propriétés des suspensions d'alumine**. Le signal ESA est abaissé de 1,0 mPa.m.V<sup>-1</sup> et la conductivité ionique est doublée. Il est probable que le magnésium qui se solubilise vienne écranter les charges négatives de la surface de l'alumine, ce qui réduit les répulsions électrostatiques entre les particules. Le carbonate de calcium a également tendance à diminuer l'amplitude du signal ESA, mais comme la quantité introduite est relativement faible (0,2% CaO contre 0,8% MgO), son effet est plus modéré. L'halloysite calcinée ne semble pas perturber le potentiel zêta des particules d'alumine, ni modifier de façon significative le pH.

#### V.4. Influence des ajouts de frittage sur la rhéologie des suspensions

Afin de déterminer l'optimum de la quantité de dispersant en présence d'ajouts de frittage, des suspensions contenant MgO, CaO et SiO<sub>2</sub> (hydroxyde de magnésium, carbonate de calcium et halloysite calcinée) ont été préparées à 50% vol. de solide et avec différentes quantités de dispersant CE651.

Les mesures de viscosité ont été effectuées après 24h de rotation lente, pour un gradient de vitesse de 100s<sup>-1</sup> (Figure III-32). Le minimum de viscosité est atteint pour un ajout de 1 mg de CE651 /m<sup>2</sup> de poudre d'alumine pour les suspensions avec ajouts de frittage contre 0,5 mg/m<sup>2</sup> pour les suspensions sans ajouts. Ainsi les **suspensions avec ajouts de frittage** nécessitent **une quantité supplémentaire de dispersant**. Un autre point à considérer est le **vieillissement de ces suspensions**. Il apparaît qu'après un vieillissement de quelques jours, les suspensions avec ajouts de frittage préparées avec 0,5 mg/m<sup>2</sup> et 1,0 mg/m<sup>2</sup> de dispersant coagulent. Ainsi, pour assurer une meilleure stabilisation dans le temps des suspensions, et étant donné que l'excès de dispersant ne provoque qu'une faible remontée de la viscosité, **la quantité de dispersant choisie pour les suspensions avec ajouts de frittage est de 2 mg/m<sup>2</sup>**.



**Figure III-32** : Évolution de la viscosité de suspensions à 50%vol. d'alumine B20-0,2 avec et sans ajouts de frittage, en fonction de la concentration de CE651, à un gradient de vitesse de 100s<sup>-1</sup>.

Finalement, des suspensions de coulage en bande avec ajouts de frittage ont été préparées suivant le protocole de la **Figure III-12**. Pour un pourcentage massique de latex de 12%, la charge maximale de poudre permettant d'obtenir une suspension stable dans le temps, avec une viscosité adaptée au coulage en bande est de 46% vol. de poudre (soit 66% vol. solide). Ceci reste légèrement inférieur aux suspensions sans ajouts de frittage qui possèdent, pour le même pourcentage de latex, une charge d'alumine de 48% vol. (soit 69% vol. solide).

## **VI. CONCLUSIONS**

L'objectif de ce chapitre était de définir des formulations de suspensions adaptées au procédé de coulage en bande, et les plus fortement chargées possible en solide. Les mesures rhéologiques effectuées avec différents dispersants ont montré l'efficacité du CE651 de Coatex à une concentration de  $1 \text{ mg/m}^2$  pour disperser de façon stable les suspensions d'alumine. Le choix pour les liants s'est tourné vers des latex acryliques parce qu'ils présentent l'avantage, contrairement aux autres types de liants, de ne pas augmenter fortement la viscosité des suspensions d'alumine, et donc de permettre une charge solide élevée. Après vérification de la compatibilité entre le système de latex et le dispersant, un protocole de préparation des suspensions adapté au cas particulier des latex a été établi.

Afin de diminuer la viscosité des suspensions, il est intéressant d'essayer d'optimiser l'empilement des particules d'alumine et des particules de latex. D'une part, l'évolution de la viscosité, en fonction de la charge solide des suspensions alumines B20-0,2 + latex, montre un taux d'empilement maximal proche de celui de sphères monomodales. La granulométrie relativement étalée de la poudre d'alumine conjuguée avec un système bimodal alumine / latex possédant un rapport de taille de particules et une fraction volumique de chaque phase adaptés, permet d'atteindre un empilement élevé, et contrebalance l'effet négatif lié à la non sphéricité des particules. D'autre part, l'empilement des particules d'alumine peut également être amélioré par l'utilisation d'un mélange bimodal. Avec un rapport de 7 entre les diamètres médians des deux classes granulométriques, il est possible d'abaisser la viscosité, et d'ajuster le comportement rhéologique des suspensions à un comportement rhéofluidifiant adapté pour le coulage en bande. Il reste à déterminer, en fonction des propriétés des bandes crues et frittées, laquelle de ces deux méthodes d'optimisation de l'empilement est la plus pertinente pour le coulage en bande.

Des ajouts de frittage composés de 0,8% MgO, 0,2% CaO et 2,5% SiO<sub>2</sub> sont utilisés pour diminuer la température de frittage. Ces ajouts sont introduits lors du protocole de

préparation des suspensions sous la forme d'hydroxyde de magnésium, de carbonate de calcium et d'halloysite calcinée. En présence de ces ajouts, la quantité de dispersant qui doit être introduite pour stabiliser les suspensions et pour limiter leur vieillissement est plus importante que sans ajouts. L'excès de dispersant introduit peut notamment permettre de complexer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , qui se solubilisent avec le temps.

## **VII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [6] **T. Chartier**, "Tape casting", in encyclopedia of advanced materials, Pergamon press, p2763-68 (1994).
- [7] **G.N. Howatt, R.G. Breckenridge, J.M. Brownlow**, "Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors", J. Am. Ceram. Soc., 79[8], p237-42 (1947).
- [8] **R.E. Mistler and D.J. Shanefield**, "Tape casting: the basic process for meeting the needs of the electronic industry", Am. Ceram. Soc. Bull., 69, p1022-26 (1990).
- [9] **D.J. Shanefield and R.E. Mistler**, "Fine-grained alumina substrates: II. Properties", Am. Ceram. Soc. Bull., 53, p564-68 (1974).
- [10] **C. Lu, W.L. Worrell, C. Wang, S. Park, H. Kim, J. M. Vohs and R.J. Gorte**, "Development of solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbon fuels", Solid State Ionics, 152-153, p393-397 (2002).
- [11] **K. Lindqvist and E. Liden**, "Preparation of alumina membranes by tape casting and dip coating", J. Eur. Ceram. Soc., 17[2-3], p359-66 (1977).
- [12] **N. Das, S. Bandyopadhyay, D. Chattopadhyay and H.S. Maiti**, "Tape cast ceramic membranes for microfiltration application" J. Mater. Sci., 31 [19], p5221-25 (1996).
- [13] **P. V. Vasconcelos, J. A. Labrincha and J. M. F. Ferreira**, "Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques", J Eur. Ceram. Soc., 20, p201-207, (2000).
- [14] **A. Kristofferson and E. Carlstrom**, "Tape casting of alumina in water with an acrylic latex binder", J. Eur. Ceram. Soc., 7, p289-97 (1997).
- [15] **A. Kristofferson and E. Roncari and C. Galassi**, "Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina", J. Eur. Ceram. Soc., 18, p2123-31 (1998).
- [16] **F. Doreau, G. Tari, C. Pagnoux, T. Chartier and J.M.F. Ferreira**, "Processing of aqueous tape casting of alumina with acrylic emulsion binders", J. Eur. Ceram. Soc., 18[4], p311-321 (1998).
- [17] **C. Pagnoux, T. Chartier, M. de F. Granja, F. Doreau, J. M. Ferreira and J. F. Baumard**, "Aqueous Suspensions for Tape-casting Based on Acrylic Binders", J. Eur. Ceram. Soc., 18[3], p241-47 (1998).
- [18] **R. Greenwood, E. Roncari, C. Galassi**, "Preparation of concentrated aqueous alumina suspensions for tape casting", J. Eur. Ceram. Soc., 17[12], p1393-401 (1997).
- [19] **A. Gutiérrez and R. Moreno**, "Influence of slip preparation and casting conditions on aqueous tape casting of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Mat. Res. Bull., 36[11], p2059-72 (2001).
- [20] **F.F. Lange and M.G. Metcalf**, "Processing-related fracture origins: II, Agglomerate motion and cracklike internal surfaces caused by differential sintering", J. Am. Ceram. Soc., 66[6], p398-406 (1983).



- [21] **A. Roosen, H.K. Bowen**, "Influence of various consolidation techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[11], p970-77 (1988).
- [22] **T. Chartier**, "Procédés de mise en forme des céramiques", *Matériaux et processus céramiques*, Hermès Science Publication, Paris, p141-217 (2001).
- [23] **Y.Q. Liu, L. Gao and J.K. Guo.**, "Adsorption of acrylic copolymers at the alumina/water interface", *Colloids Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects*, 174[3], p349-56 (2000).
- [24] **Y.Q. Liu, L. Gao** "Dispersion of aqueous alumina suspensions using copolymers with synergistic functional groups", *Mater. Chem. Phys.*, 82[2], p362-369 (2003).
- [25] **A. Kristoffersson**, "Water-based tape casting of ceramics and fabrication of ceramic laminates", Doctoral thesis, Department of Ceramic Technology, Chalmers University, Göteborg, Sweden (1999).
- [26] **H.Loast, R. Lipp and E. Mitsoulis**, "Numerical flow simulation of viscoplastic slurries and design criteria for a tape casting unit", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[1], p254-62 (1994).
- [27] **J. Martinez and J. A. Lewis**, "Rheological, structural, and Stress Evolution of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: latex tape-cast layers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85[10], p2409-16 (2002).
- [28] **C.C. Furnas**, "The relation between specific volume, voids and size composition in systems of broken solids of mixed sizes", *Reports of investigations, U.S. Bureau of Mines*, , Minneapolis, MN, 1928.
- [29] **G.D. Scott and D.M. Kilgour**, "The density of random close packing of spheres.", *British journal of applied Physics*, 2, p863-866 (1969).
- [30] **R. M. German**, "Particle packing characteristics", Princeton, N. Jersey, 1989.
- [31] **R.J. Hellmig and H. Ferkel**, "Using nanoscaled powder as an additive in coarse-grained powder", *J. Am. Ceram. Soc.* 84[2], p261-266 (2001).
- [32] **A.E.R. Westman**, "The packing of particles: Empirical equations for intermediate diameter ratios.", *J. Am. Ceram. Soc.* ,19, p127-129 (1936).
- [33] **S. Yerazunis, S.W. Cornell and B. Winter**, "Dense random packing of binary mixture of sphere.", *Nature*, 207, p835-837 (1965).
- [34] **R.K. McGeary**, "Mechanical packing of spherical particles", *J. Am. Ceram. Soc.*, 44[10], p513-22 (1961).
- [35] **J.E. Funck, D.R. Dinger**, "Coal grinding and particle size distribution studies for coal-water slurries at high solids loading", Alfred University Research Foundation, Alfred, N-Y, 1980.
- [36] **P.A. Smith and R.A. Haber**, "Reformulation of an aqueous alumina slip based on modification of particle size distribution and particle packing", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[2], 290-294 (1992).
- [37] **A.G. Haerle**, "Particle crowding analysis of slip casting", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78[3], p809-812 (1995).
- [38] **R.J. Farris**, "Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data", *Trans. Soc. Rheol*, 12, p281-301 (1968).
- [39] **C.A. Bateman, S.J. Bennison and M.P. Harmer**, "Mechanism for the role of magnesia in the sintering of alumina containing small amount of liquid phase", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[7], p1241-44 (1989).
- [40] **L.M. Krieger and T.J. Dougherty**, "A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres", *Trans. Soc. Rheol.*, 3, p137-152 (1959).

- [41] **S.I. Bae and S. Baik**, "Determination of critical concentration of SiO<sub>2</sub> and/or CaO for abnormal grain growth in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc., 76[4], p1065-67 (1993).
- [42] **C.A. Handwerker, P.A. Morris, and R.L. Coble**, "Effects of chemical inhomogeneities on grain growth and microstructure in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc., 72[1], p130-136 (1989).
- [43] **P.J. Jorgensen and J.H. Westbrook**, "Role of solute segregation at grain boundaries during final stage of sintering of alumina", J. Am. Ceram. Soc., 47[7], p332-338 (1964).
- [44] **S.J. Bennison and M.P. Harmer**, "Effect of MgO Solute on Kinetics of Grain Growth in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc., 66[5], p90-92 (1983).
- [45] **S.I. Bae and S. Baik**, "Critical concentration of MgO for the prevention of abnormal grain growth in alumina", J. Am. Ceram. Soc., 77[10], p2499-2504 (1994).
- [46] **S. Merle**, "Caractéristiques de poudres d'alumine : influence sur le broyage, la dispersion et le frittage", thèse Université de Limoges (1995).
- [47] **T.M. Shaw and P.R. Duncombe**, "Forces between aluminium oxide grains in a silicate melt and their effect on grain boundary wetting", J. Am. Ceram. Soc., 74[10], p2495-2505 (1991).
- [48] **C.A. Powell-Dogan and A.H. Heuer**, "Microstructure of 96% alumina ceramics : I, Characterization of the as-sintered materials", J. Am. Ceram. Soc., 73[12], p3670-76 (1990).



# CHAPITRE IV.

## LE SÉCHAGE DANS LE COULAGE EN BANDE AQUEUX

### **I. INTRODUCTION**

Le séchage est une étape critique du procédé de fabrication du coulage en bande. Il doit à la fois être rapide et ne pas générer de fissuration dans la bande. Il est difficile de satisfaire ces deux conditions dans le cas du coulage en bande en milieu aqueux et en particulier pour la réalisation de bandes de fortes épaisseurs. Nous venons de voir comment il était possible de préparer des suspensions stables avec de fortes teneurs en solide. Les faibles quantités d'eau contenues dans ces suspensions minimisent les risques de fissuration lors du séchage, réduisent sa durée et l'énergie requise pour évacuer le solvant. Il est maintenant nécessaire de comprendre les mécanismes qui régissent le séchage afin de déterminer les paramètres qui vont permettre de réduire la sensibilité à la fissuration des bandes crues.

Pour cela, l'étude associée de la cinétique de séchage, de la consolidation des bandes et de l'apparition de contraintes au cours du séchage a été menée. L'influence de paramètres intrinsèques à la suspension comme la granulométrie de la poudre, la charge en solide, la teneur en latex, et de paramètres extrinsèques comme l'épaisseur de la bande coulée et les conditions de séchage (température, humidité) seront étudiés. L'objectif est de trouver l'origine et de contrôler le seuil de contrainte qui peut provoquer la formation de fissures.

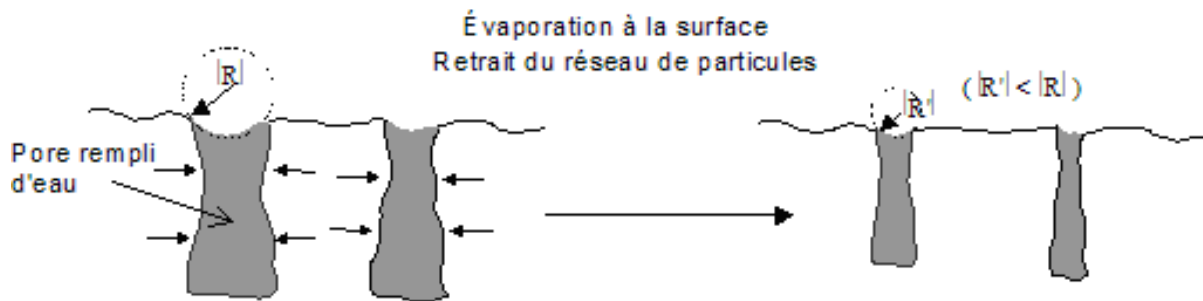
### **II. THÉORIES DU SÉCHAGE**

#### **II.1. Les étapes du séchage**

Après coulage en bande, la couche déposée est constituée de particules (céramique et latex) et d'une phase liquide (eau) qui remplit les espaces libres. **L'évaporation de ce liquide** au cours du séchage **va provoquer le réarrangement des particules céramiques** qui vont se rapprocher les unes des autres. Ainsi, le retrait est étroitement lié à la cinétique d'évaporation.

Selon Scherer, le mécanisme du séchage peut se diviser en deux grandes étapes distinctes [1,2] : une première étape à **vitesse de séchage constante**, contrôlée par la migration capillaire du solvant, puis une seconde étape à **vitesse de séchage décroissante**, contrôlée par la diffusion du solvant.

Durant la première étape, les pores de surface sont continûment alimentés par **migration capillaire de l'eau**. Pour minimiser l'énergie du système, le liquide couvre toutes les interfaces pour éviter les interfaces solide/vapeur dont l'énergie de surface est plus élevée que celle des interfaces solide/liquide. Ainsi, l'eau s'évapore de la surface de la bande, et rend possible le rapprochement des particules (**Figure IV-1**). La courbure de l'interface liquide/vapeur dans les pores augmente progressivement.



**Figure IV-1:** Schéma du processus de séchage dans la 1<sup>ère</sup> étape de séchage à vitesse constante [3].

Pour un liquide qui mouille totalement la surface du solide, la tension  $P$  dans le liquide s'exprime par :

$$P = -\frac{2\gamma_{LV}}{R} \quad (1)$$

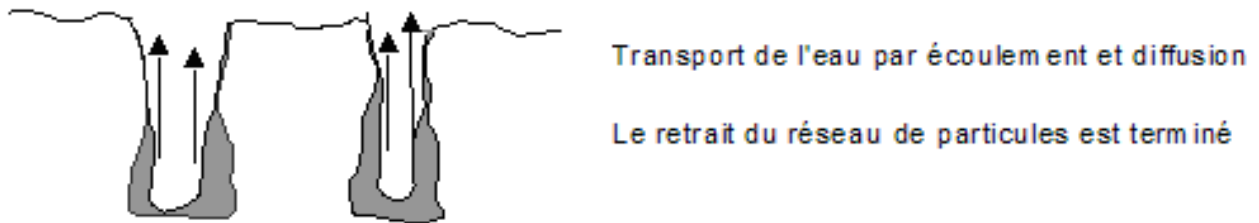
où  $\gamma_{LV}$  est l'énergie de tension de surface et  $R$  le rayon de courbure du ménisque (défini négatif lorsque le centre de courbure est à l'extérieur de la phase liquide).

Ainsi la tension du liquide ( $P > 0$ ) correspond à une **force de compression** entre les parois des pores qui est à l'origine du **retrait dans la bande crue**. La viscosité de la suspension est alors assez faible pour que le réarrangement des particules s'effectue sans contraintes. L'interface liquide/vapeur reste à la surface de la bande. La température de surface s'équilibre à la température humide. C'est dans cette étape que la plus grande partie du retrait a lieu. La tension capillaire est maximale ( $P_m$ ) lorsque le rayon de courbure du ménisque devient assez petit pour pénétrer dans le pore de rayon  $r$ . On obtient alors :

$$R = -\frac{r}{\cos \theta} \text{ et } P_m = -\frac{2\gamma_{LV}}{R} = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r} \quad (2)$$

où  $\theta$  est l'angle de contact liquide / solide.

Dans la seconde étape de séchage, le retrait s'arrête, **la surface n'est plus alimentée par le liquide qui se rétracte à l'intérieur des pores (Figure IV-2)** et la vitesse d'évaporation diminue. Dans un premier temps, le liquide dans les pores près de la surface entoure les particules solides (condition funiculaire). Ainsi, il existe un passage continu le long duquel le liquide peut s'écouler. L'évaporation est alors gouvernée par **l'écoulement d'eau vers la surface**. Dans un deuxième temps, le liquide près de la surface peut être isolé dans des poches de liquide (condition pendulaire). Dans ce cas, l'évaporation ralentit fortement et devient gouvernée par la **diffusion d'eau vers la surface**. La température de surface augmente progressivement de la température humide jusqu'à la température de l'air séchant.



**Figure IV-2** : Schéma du processus de séchage dans la 2<sup>ème</sup> étape de séchage à vitesse décroissante [3].

C'est à la fin de la première étape de séchage et au début de la seconde que la probabilité d'apparition de fissures est la plus élevée. La forte viscosité atteinte par la suspension à la fin de la première étape empêche le réarrangement des particules, ce qui engendre des contraintes dans la bande. De plus, le retrait ne peut avoir lieu que perpendiculairement à la surface de coulage de la bande puisque la bande adhère au support et les dimensions dans le plan de coulage de la bande ne peuvent pas varier.

## II.2. Séchage et consolidation des latex

Les polymères acryliques (latex) utilisés dans nos suspensions possèdent un mode de séchage et de consolidation bien spécifique dont il faut tenir compte. Au cours du séchage, les colloïdes de polymères dispersés passent de l'état de particules indépendantes à l'état de film continu par un processus appelé **coalescence**. Les mécanismes régissant la coalescence des latex peuvent être décrits par plusieurs modèles qui ont été développés dans de nombreux travaux réalisés sur ce sujet [5]. Une description communément admise de la formation des films latex se divise en quatre étapes :

- Dans la première étape, l'évaporation de l'eau s'accompagne d'une diminution de la distance interparticule correspondante. Au cours de cette étape, **le retrait et la perte de masse d'eau sont des fonctions linéaires du temps.**
- Avec l'augmentation de la concentration en solide, la mobilité des particules diminue au sein de la dispersion. Les particules viennent en contact les unes avec les autres et forment un empilement dense. L'évaporation s'effectue alors par les interstices existant entre les particules empilées. **La cinétique d'évaporation ralentit.**
- **Les particules se déforment** et conduisent à la formation d'un film par coalescence. Il y a comblement des interstices laissés vides par l'eau évaporée, et réarrangement des particules pour former une structure en nid d'abeille.
- Si la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est inférieure à la température de séchage, les particules perdent alors leur individualité par interdiffusion des chaînes de polymères aux interfaces des particules. Leur contour n'est plus discernable, et il y a **formation d'un film polymère homogène.** L'évaporation qui s'effectue par diffusion de l'eau à travers le film polymère devient alors très lente.

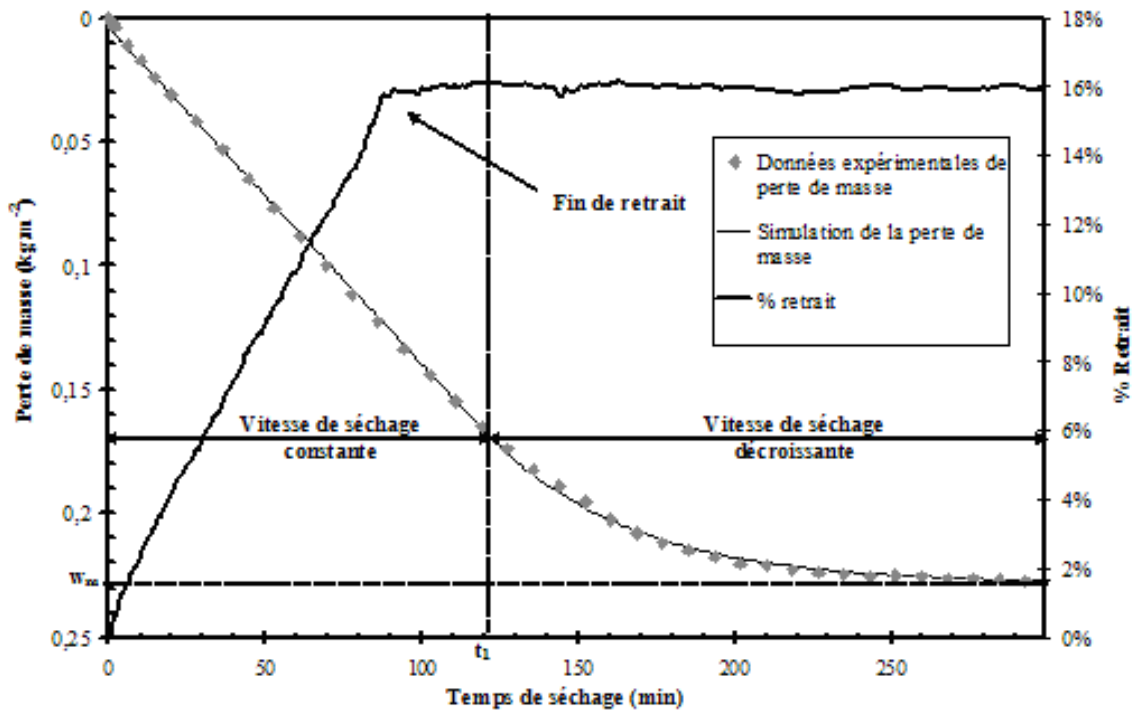
Brown [4] et Sheetz [6] utilisent la pression capillaire existant entre les sphères pour expliquer la déformation durant la coalescence. Selon Eckersley [7], la force capillaire est insuffisante à elle seule pour provoquer la coalescence. Par contre, la combinaison des forces de tensions interfaciales et de forces capillaires permet cette coalescence et engendre la déformation permanente des particules. Tent [8] montre que cette déformation suit un mécanisme biaxial. Cela signifie que les particules se déforment seulement dans une direction, perpendiculairement à la surface du film.

### **III. CINÉTIQUES D'ÉVAPORATION ET DE RETRAIT**

#### **III.1. Mesure de la perte de masse et de retrait**

La perte de masse et le retrait sont les deux phénomènes les plus visibles qui accompagnent le séchage des bandes coulées. L'étude de leurs cinétiques permet d'approcher un premier aspect du mécanisme de séchage. La **Figure IV-3** représente les cinétiques de perte de masse et de retrait pour une suspension contenant 12% en masse de latex coulée avec une épaisseur crue finale de 700  $\mu\text{m}$ . Le latex est un mélange de latex Rohm and Haas (50%

massique de B1000, 50% massique de B1014). Sauf précision, ce mélange sera utilisé pour toutes les suspensions.



**Figure IV-3** : Perte de masse et retrait d'une bande d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex avec une épaisseur finale de 700  $\mu\text{m}$ .

La perte de masse,  $w$ , peut être simulée en fonction du temps  $t$ , avec deux équations différentes selon la période de séchage :

- une période linéaire :  $w = c_r \cdot t$  (3)  
 $t \leq t_1$

où  $c_r$  est la vitesse de séchage constant et  $t_1$  la limite de la première étape de séchage.

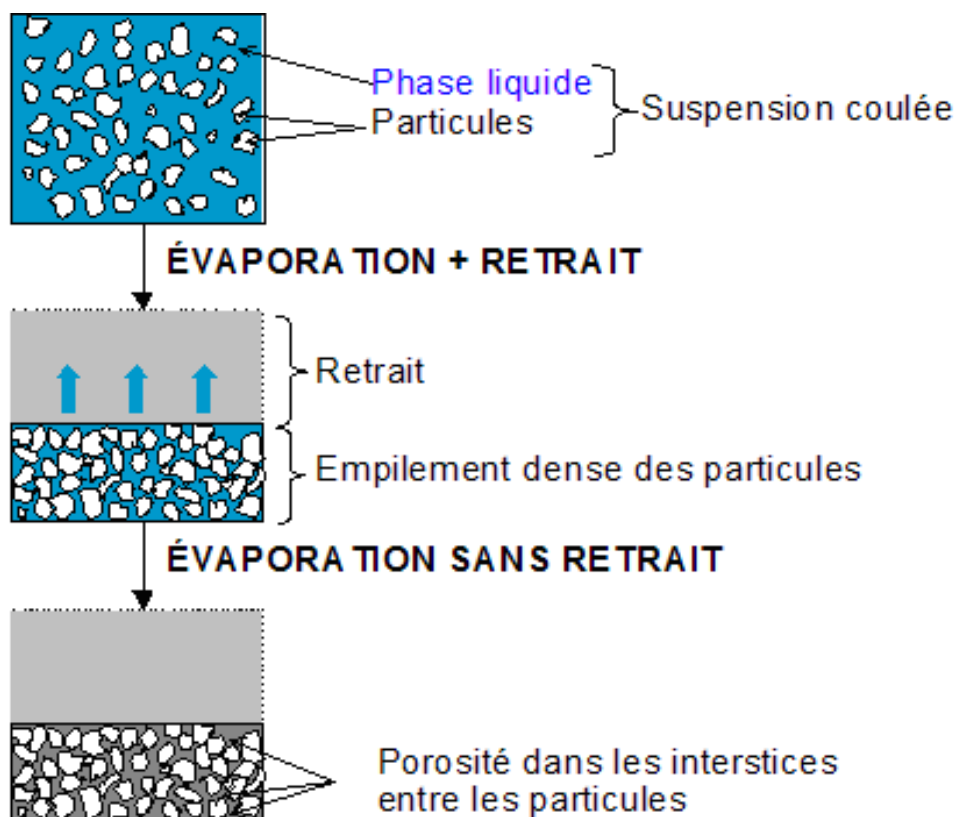
- une période à vitesse décroissante :  $w = w_m - w' \cdot e^{(-k \cdot t)}$  (4)  
 $t > t_1$

où  $k$  et  $w'$  sont des paramètres de la simulation et  $w_m$  la perte de masse à la fin du séchage. Les différents paramètres de la simulation  $t_1$ ,  $c_r$ ,  $w_m$ ,  $k$  et  $w'$ , sont calculés pour que la fonction globale simule au mieux les données expérimentales, et qu'elle soit continue ( $c_r \cdot t_1 = w_m - w' \cdot e^{(-k \cdot t_1)}$ ) ainsi que sa dérivée ( $c_r = w' \cdot k \cdot e^{(-k \cdot t_1)}$ ).

Juste après le coulage en bande, la température n'a pas encore atteint la température humide d'équilibre. C'est pourquoi la vitesse d'évaporation est légèrement plus élevée au tout début du séchage qu'après quelques minutes. Lorsque cet équilibre est atteint, la perte de masse suit la loi linéaire de l'équation (3). La majeure partie de l'eau est évaporée pendant cette étape. La surface, alimentée grâce aux forces capillaires, reste saturée en eau. Le facteur



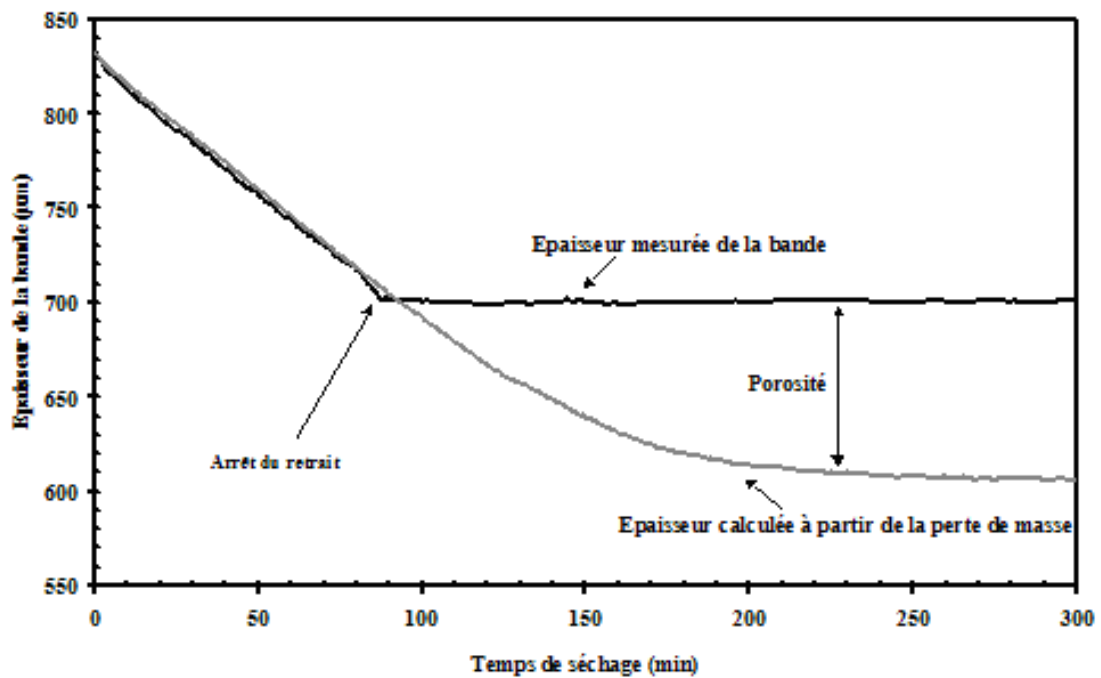
limitant n'est pas la cinétique du transport de l'eau vers la surface de la bande, mais la cinétique d'évaporation. Ainsi, durant cette période de séchage à vitesse constante, le séchage est principalement contrôlé par les conditions extérieures comme la température et l'humidité de l'air séchant [9,10]. La vitesse de séchage reste constante tant que la redistribution du liquide par capillarité est au moins égale à la vitesse d'évaporation à la surface. Lorsque cela n'est plus vrai, on observe la transition entre la période à vitesse constante et celle à vitesse décroissante. La courbe de perte de masse dévie de la ligne droite à partir de 122 min de séchage, et le front de séchage commence à se rétracter à l'intérieur de la bande. La vitesse de séchage devient alors contrôlée par le transport du liquide vers la surface. Durant cette période, la perte de masse peut être simulée par l'équation (4).



**Figure IV-4** : Schéma de l'évolution de la bande coulée au cours du séchage.

Conjointement à la perte de masse, la bande subit un retrait pendant le séchage qui est schématisé sur la **Figure IV-4**. Dans un premier temps, la variation de volume de la bande correspond au volume de liquide évaporé, de telle manière que l'interface liquide/gaz se trouve à la surface de la bande [11]. L'amplitude du retrait est gouvernée par l'équilibre entre la pression capillaire exercée par le liquide sur les pores, qui est à l'origine du retrait, et le module d'élasticité de la structure solide, qui résiste au retrait. Lorsque cette dernière

contribution prévaut, le retrait s'arrête. Sur la **Figure IV-3**, le retrait est une fonction linéaire du temps puis se stabilise après une durée de séchage de 90 min. **L'arrêt du retrait correspond à l'apparition de porosité** dans la bande puisque la perte de l'eau n'est plus compensée par la réduction de volume. Cette porosité peut être évaluée en comparant l'épaisseur mesurée de la bande, et l'épaisseur calculée en considérant que le volume évaporé correspond au retrait volumique. Avec l'hypothèse vérifiée que le retrait ne s'effectue que dans la direction de l'épaisseur de la bande, la différence entre ces deux courbes permet de visualiser l'évolution de la porosité au cours du séchage (**Figure IV-5**).



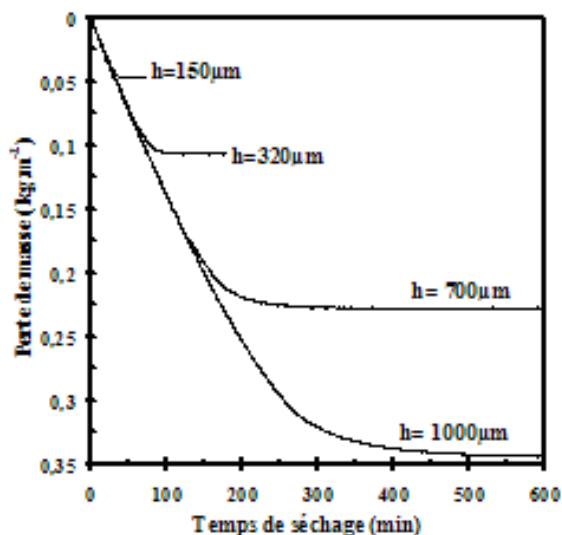
**Figure IV-5** : Évolution calculée de la porosité au cours du séchage d'une bande d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex.

Dans le cas d'une suspension d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex, la **Figure IV-3** montre que la fin du retrait se produit légèrement avant la fin de la période de séchage à vitesse constante. Selon la théorie du séchage développée par Scherer [1], la surface du corps séchant devrait être recouverte d'un film liquide durant la totalité de la période de séchage à vitesse constante, et la vitesse de séchage devrait diminuer dès que l'eau présente à la surface commence à se retirer à l'intérieur des pores. Or dans notre cas, à la fin du retrait, lorsque l'eau se retire à l'intérieur des pores, la vitesse de séchage reste constante (ou ne diminue pas de façon mesurable) sur une certaine période (environ 32 minutes sur la **Figure IV-3**). Il semble ainsi possible de maintenir, pendant une courte période, une vitesse de séchage constante même si la surface n'est plus saturée en eau. Son alimentation s'effectue

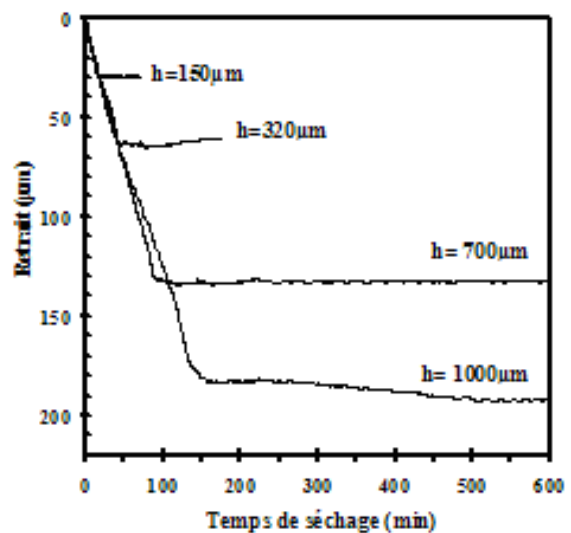
alors vraisemblablement par écoulement de l'eau le long des pores. Nous allons maintenant étudier comment cette cinétique de séchage peut être modifiée par différents paramètres.

### III.2. Influence de l'épaisseur de la bande crue

A partir de la même suspension d'alumine que dans le paragraphe précédent, les cinétiques de perte de masse et de retrait ont été mesurées (**Figures IV-6 et IV-7**) pour différentes épaisseurs de bandes coulées avec des conditions de séchage identiques (température de l'air séchant : 20°C ; humidité relative : 55%). Dans la partie où la perte de masse et le retrait sont linéaires, les pentes de ces courbes sont complètement indépendantes de l'épaisseur de la bande coulée. Ainsi, **l'épaisseur de la bande n'influence pas les vitesses de séchage et de retrait pendant la période de séchage à vitesse constante**. Cela est tout à fait cohérent avec le mécanisme précédemment décrit de la première étape de séchage, dans lequel la surface est alimentée en eau, indépendamment de l'épaisseur du matériau.



**Figure IV-6** : Perte de masse de suspensions coulées contenant 12% masse latex avec des épaisseurs finales de 150 μm, 320 μm, 700 μm et 1000 μm.



**Figure IV-7** : Retrait de suspensions coulées contenant 12% masse latex avec des épaisseurs finales de 150 μm, 320 μm, 700 μm et 1000 μm.

Afin de comparer les cinétiques en fonction de l'épaisseur, différents paramètres caractéristiques du retrait et de la perte de masse ont été regroupés dans le **Tableau IV-1**. Quelle que soit l'épaisseur de la bande, le retrait final est de l'ordre de 16%. La fin du retrait se produit lorsqu'une proportion massique constante d'eau d'environ 6% reste dans la bande. Cela se produit toujours légèrement avant le début de la période à vitesse de séchage décroissante qui débute lorsque la proportion massique d'eau restante se situe entre 3,7% pour

une épaisseur de 150  $\mu\text{m}$  et 4,3% pour une épaisseur de 1000  $\mu\text{m}$ . **Les cinétiques de séchage commencent réellement à se différencier selon l'épaisseur à partir de la période de séchage à vitesse décroissante.** La proportion de la durée de la période à vitesse de séchage décroissante par rapport à la durée totale de séchage augmente avec l'épaisseur. Elle passe de 38 % pour une épaisseur de 150  $\mu\text{m}$  à 58% pour une épaisseur de 1000  $\mu\text{m}$ . En effet, la bande présente un gradient d'humidité avec un front de séchage qui pénètre dans la bande. Or plus ce front pénètre dans l'épaisseur de la bande, plus l'écoulement d'eau et la diffusion de vapeur vers la surface sont ralentis et plus la vitesse de séchage diminue. La fin de séchage est donc particulièrement lente pour des fortes épaisseurs. C'est pourquoi la période de séchage à vitesse décroissante est proportionnellement plus courte pour des faibles que pour des fortes épaisseurs.

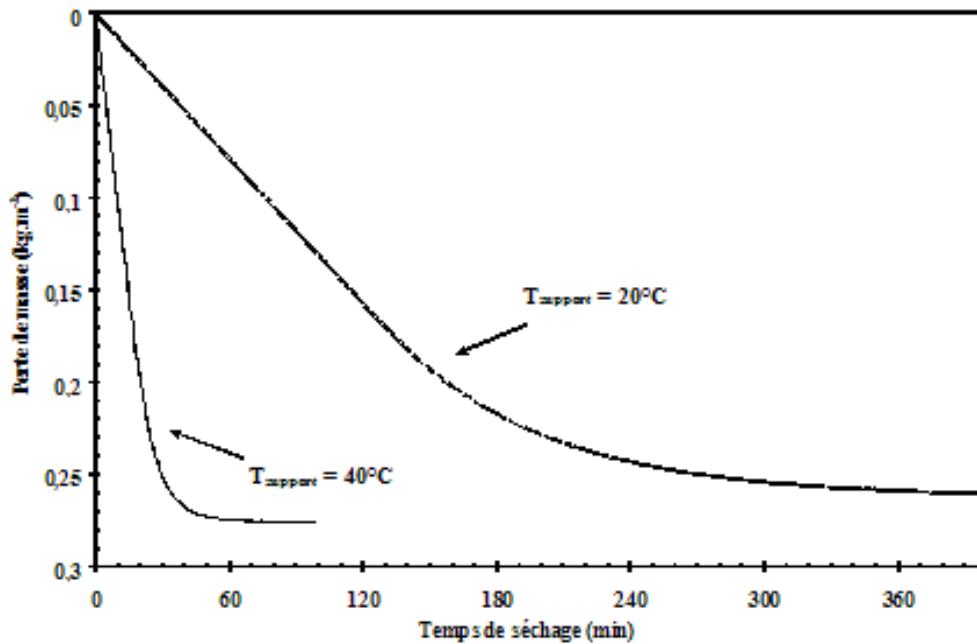
	Épaisseurs finales des bandes			
	150 $\mu\text{m}$	320 $\mu\text{m}$	700 $\mu\text{m}$	1000 $\mu\text{m}$
Vitesse de séchage constante $c_r$ ( $\text{mg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	22,2	21,7	22,2	21,2
% Retrait total	16,6 %	16,0 %	16,0 %	16,1 %
Durée de la période à vitesse de séchage constante	26 min	55 min	122 min	191 min
Durée de la période jusqu'à l'arrêt du retrait	17 min	41 min	90 min	145 min
% massique d'eau dans la bande à la fin de la période à vitesse de séchage constante	3,7 %	4,0 %	4,1 %	4,3 %
% massique d'eau dans la bande à la fin du retrait	6,4 %	6,4 %	6,5 %	6,2 %
Proportion de la durée de la période à vitesse de séchage décroissante par rapport à la durée totale du séchage	38 %	42 %	55 %	58%

**Tableau IV-1:** Caractéristiques du séchage de bandes crues coulées avec une suspension d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex avec différentes épaisseurs finales ( $T=20^\circ\text{C}$  ;  $H=55\%$ ).

### III.3. Influence de la température de séchage

Un moyen couramment utilisé dans le coulage en bande, pour accélérer le séchage, est de chauffer le support de coulage, de façon à obtenir une distribution de température homogène dans la bande, et faciliter la diffusion. En comparant les séchages de suspensions

identiques effectués l'un sur un support à 20°C, l'autre sur un support à 40°C, il apparaît que pendant la première partie du séchage, la vitesse constante de perte de masse varie très fortement (**Figure IV-8**). Le **Tableau IV-2** montre que la vitesse de séchage constante est multipliée par 8 avec un support à 40°C. Par conséquent, la durée du séchage à vitesse constante est pratiquement divisée par un facteur 8.



**Figure IV-8** : Perte de masse lors du séchage de bandes crues coulées avec une suspension d'alumine B20-0,2 contenant 8% massique de latex avec un support de coulage à 20°C et à 40°C (H=55% ; épaisseur finale crue de 900 µm).

	Tsupport = 20°C	Tsupport = 40°C
Vitesse de séchage constante $C_r$ (mg.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	21,8	171
Durée de la période à vitesse de séchage constante	133 min	17 min
% massique d'eau dans la bande à la fin de la période à vitesse de séchage constante	4,1 %	4,2 %
Proportion de la durée de la période à vitesse de séchage décroissante par rapport à la durée totale du séchage	65 %	66 %

**Tableau IV-2** : Caractéristiques du séchage de bandes crues coulées avec une suspension d'alumine B20-0,2 contenant 8% massique de latex avec un support de coulage à 20° et à 40°C (H=55% ; épaisseur finale crue de 900 µm).

Briscoe et al [10] ont utilisé un modèle pour prédire la perte de masse de suspensions d'alumine pendant l'étape de séchage à vitesse constante. Ce modèle suppose que l'évaporation s'effectue à la surface de la bande :

$$\frac{dw}{dt} = K \cdot \exp\left(\frac{E}{RT_{20^{\circ}\text{C}}}\right) \quad (5)$$

où  $dw/dt$  est la vitesse de perte d'eau ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ),

$K$  est un paramètre qui dépend de l'humidité de l'air séchant ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ),

$E$  est l'énergie d'activation pour l'évaporation :  $E = 43,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour l'eau,

$R$  est la constante des gaz parfaits ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),

$T$  est la température de l'air de séchage en K.

Dans notre cas, ce modèle peut nous servir à déterminer une corrélation entre la température que nous appliquons au support de coulage, et la température de l'air séchant équivalent. Comme les conditions d'humidité sont constantes ( $H=55\%$ ), nous obtenons les équations suivantes à partir de l'équation (5) :

$$\text{Séchage à } 20^{\circ}\text{C} : \frac{dw_1}{dt} = K \cdot \exp\left(\frac{E}{RT_{20^{\circ}\text{C}}}\right) = 21,8 \cdot 10^{-6} \cdot S \quad (6)$$

$$\text{Séchage avec un support de coulage à } 40^{\circ}\text{C} : \frac{dw_2}{dt} = K \cdot \exp\left(\frac{E}{RT_{\text{support}40^{\circ}\text{C}}}\right) = 171 \cdot 10^{-6} \cdot S \quad (7)$$

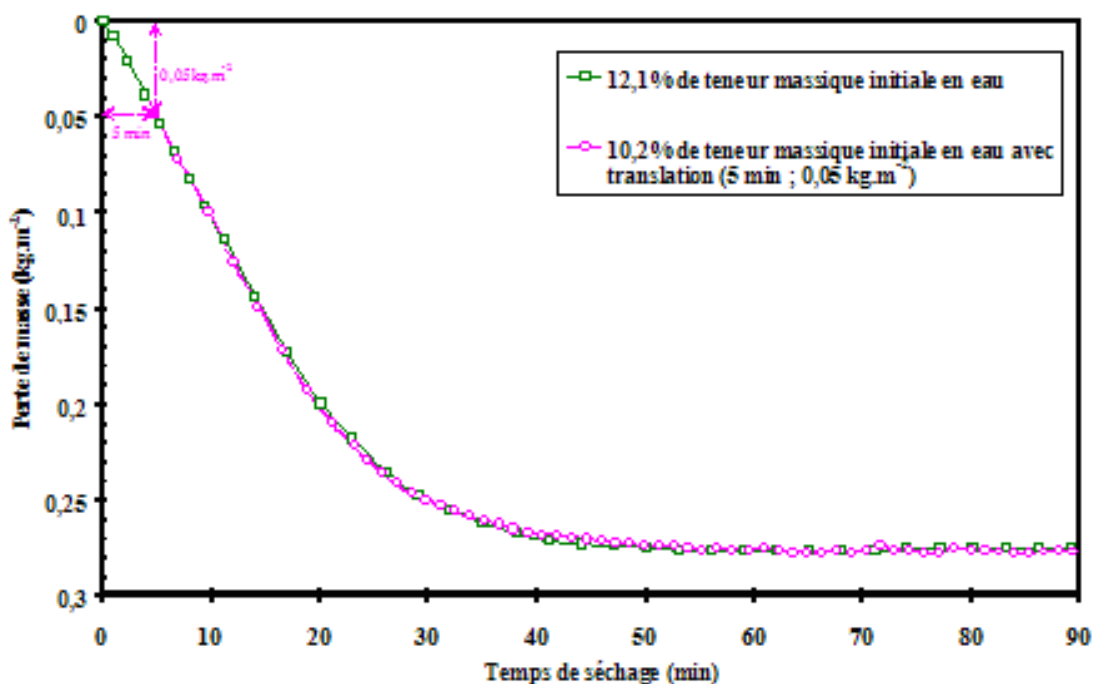
avec  $S$ , la surface de la bande coulée en  $\text{m}^2$ . En combinant les équations (6) et (7), nous obtenons :  $T_{\text{support } 40^{\circ}\text{C}} = 58^{\circ}\text{C}$ . Cette température est plus élevée que celle du support qui est de  $40^{\circ}\text{C}$ . Il semblerait donc que les vitesses de séchage soient équivalentes entre un séchage avec un support de coulage à  $40^{\circ}\text{C}$ , et un séchage avec une température d'air séchant de  $58^{\circ}\text{C}$ .

L'élévation de température accélère le séchage mais ne change pas les mécanismes du séchage. En effet, que le support de coulage soit à  $20^{\circ}\text{C}$  ou à  $40^{\circ}\text{C}$ , l'eau s'évapore à vitesse constante pendant environ 35% de la durée totale du séchage. Puis, lorsque la teneur en eau dans la bande atteint 4,1%, la vitesse d'évaporation diminue progressivement et la durée de cette seconde période représente environ 65% de la durée totale du séchage. Ainsi, en chauffant le support de coulage, les séchages à vitesse constante et à vitesse décroissante sont tous les deux accélérés, mais restent dans les mêmes proportions.

### III.4. Influence de la teneur en eau dans la suspension

Dans le chapitre précédent, l'élaboration et la formulation des suspensions ont été optimisées de façon à obtenir des fractions solides élevées. Cela permet de réduire le temps de

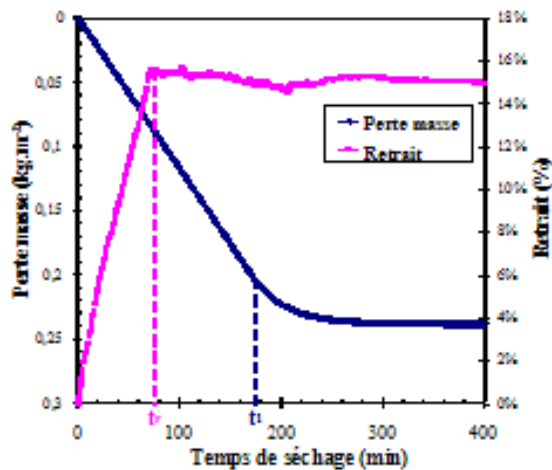
séchage, mais il est intéressant de savoir si cette réduction s'effectue de façon globale sur la totalité du séchage, ou si l'une ou l'autre des étapes de séchage est favorisée. Les cinétiques de séchage de suspensions de même formulation (alumine B20-0,2 avec 8% masse de latex), mais avec des teneurs en eau initiales différentes (12,1% et 10,2% massique d'eau dans la suspension) ont donc été déterminées (**Figure IV-9**). Les conditions de séchage sont un support de coulage chauffé à 40°C et une humidité relative de 55%. Il apparaît que pendant la première partie du séchage, la vitesse de perte de masse est rigoureusement identique pour les deux suspensions. Les courbes de perte de masse apparaissent parfaitement superposables lorsque l'on effectue une translation de 5 minutes en abscisse et de 0,5 kg.m<sup>-2</sup> en ordonnée de la courbe représentant la suspension avec 10,2% eau initiale. Cela signifie qu'après 5 minutes de séchage sur un support à 40°C, la suspension contenant initialement 12,1% eau se trouve dans le même état de séchage qu'une suspension contenant 10,2% d'eau juste après coulage. **La teneur en eau n'influence que la durée de la période à vitesse de séchage constante.** Plus cette teneur sera grande, plus cette première période sera longue. Par contre, la teneur en eau initiale n'a aucune influence sur la période de séchage à vitesse décroissante qui débute dans les deux bandes, pour une teneur en eau de 4%.



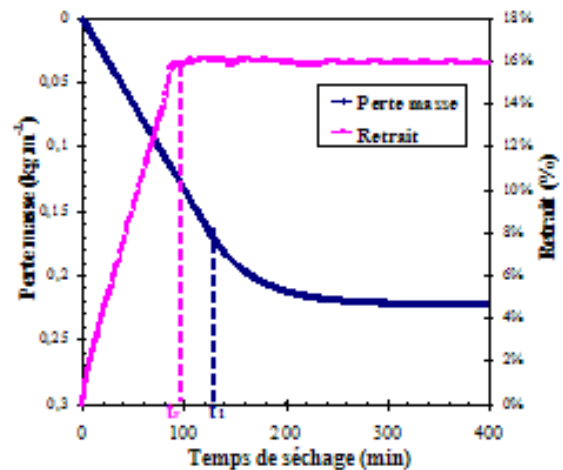
**Figure IV-9** : Perte de masse lors du séchage de bandes crues coulées avec une suspension d'alumine B20-0,2 contenant 8% massique de latex, des teneurs massiques initiales en eau de 10,2% et 12,1%, avec un support de coulage chauffé à 40°C ( $H=55\%$  ; épaisseur finale crue de 800  $\mu\text{m}$ ).

### III.5. Influence du pourcentage de latex

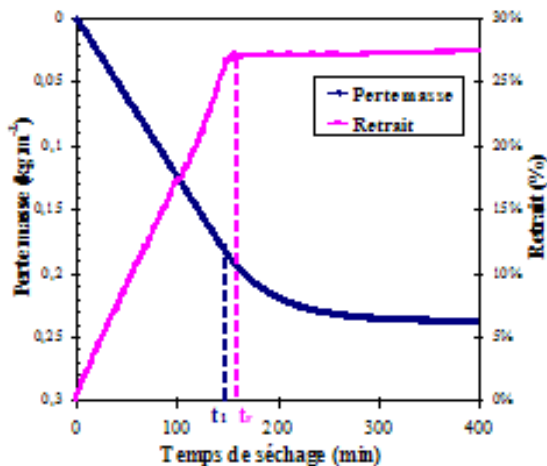
Dans le but de comprendre les rôles respectifs des particules d'alumine et de latex dans la cinétique de séchage, différentes proportions latex / alumine ont été testées. Le séchage de ces suspensions est effectué dans les mêmes conditions avec un support de coulage et une température d'air de séchage de 20°C, et une humidité relative de 55%. La **Figure IV-10** représente l'évolution de la perte de masse et du retrait pour des pourcentages massiques de latex de 4%, 12%, 20% et 50% sur la base de l'alumine.



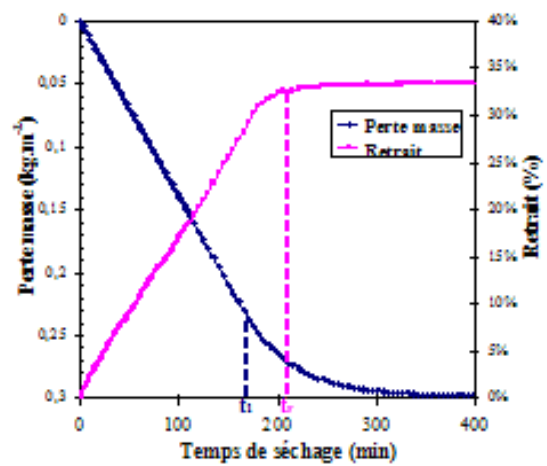
(a) 4% massique de latex



(b) 12% massique de latex



(c) 20% massique de latex



(d) 50% massique de latex

**Figure IV-10** : Perte de masse et retrait de bande d'alumine B20-O,2 contenant différents pourcentages massiques de latex ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $H=55\%$ ).

Ces graphiques montrent que la durée jusqu'à l'arrêt du retrait et la durée de la période à vitesse de séchage constante s'inversent lorsque la proportion de latex croît dans la



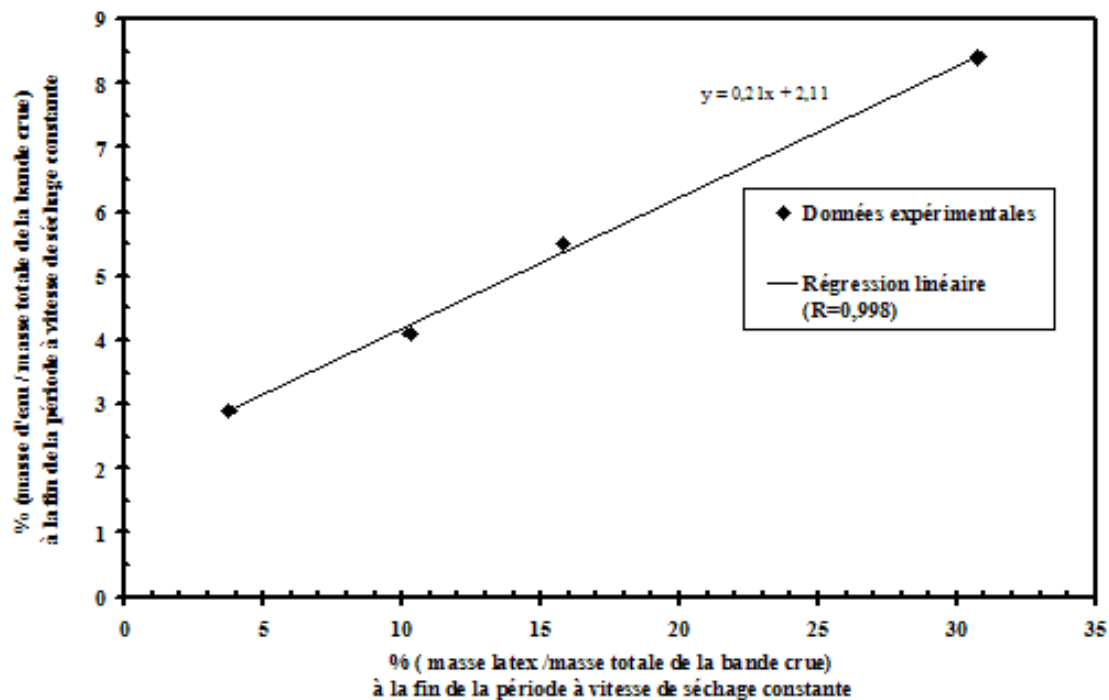
suspension. Alors que la fin du retrait ( $t_r$ ) se produit avant la fin du séchage à vitesse constante ( $t_1$ ) pour des proportions de latex de 4% et 12% massique (graphiques (a) et (b)), c'est la fin du séchage à vitesse constante qui se produit avant la fin du retrait pour des proportions de latex de 20% et 50% (graphiques (c) et (d)). Le **Tableau IV-3** permet de quantifier ce phénomène en exprimant les quantités d'eau restantes dans la bande pour chacune de ces deux périodes. La fraction massique d'eau restante dans la bande à la fin de retrait diminue de 9,0% à 4,5% lorsque l'on passe de 4% à 50% massique de latex. Avec une faible teneur en latex, la structure de la bande crue s'apparente avec celle d'une bande en alumine pure. Dès que la viscosité atteinte devient trop importante, la mobilité des particules n'est plus suffisante pour continuer le rapprochement des particules d'alumine rigides, et le retrait s'arrête. Avec une teneur en latex élevée, le mode de séchage particulier des latex doit être pris en compte. En effet, pendant le séchage, non seulement les particules d'alumine et de latex vont se rapprocher les unes des autres, mais les particules de latex vont également présenter le phénomène de coalescence (paragraphe II.2). Cette coalescence s'accompagne d'une déformation des particules de latex. Il est alors vraisemblable que le retrait puisse se poursuivre grâce à cette déformation, même lorsqu'il reste peu d'eau dans la bande. Tant que le film latex qui coalesce n'est pas assez rigide comparé aux forces capillaires, le retrait peut continuer.

% massique de latex	4%	12%	20%	50%
Durée $t_r$ de la période jusqu'à l'arrêt du retrait	70 min	90 min	155 min	210 min
% massique d'eau dans la bande à la fin du retrait	9,0 %	6,4 %	4,6 %	4,5 %
Durée $t_1$ de la période à vitesse de séchage constante	170 min	122 min	143 min	165 min
% massique d'eau dans la bande à la fin de la période à vitesse de séchage constante	2,9 %	4,1 %	5,5 %	8,4 %
Porosité estimée à la fin du retrait	26,2 %	13,7 %	10,8 %	6,8 %

**Tableau IV-3** : Caractéristiques du séchage de bandes crues coulées avec une suspension d'alumine B20-0,2 contenant différentes teneurs en latex.

La fraction d'eau qui reste dans la bande à la fin de la période à vitesse de séchage constante augmente de 2,9% à 8,4% lorsque l'on passe de 4% à 50% massique de latex. En d'autres termes, **plus la quantité de latex est importante dans la bande, plus la période à**

**vitesse de séchage à vitesse décroissante commence tôt dans le séchage.** Il est d'ailleurs possible de trouver une relation linéaire entre la quantité d'eau qui reste dans la bande à la fin de la période à vitesse de séchage constante et la quantité de latex présent dans la bande au même instant (**Figure IV-11**). Cela signifie que la vitesse de séchage commence systématiquement à diminuer dans une bande crue de 100g contenant une masse  $m_{\text{latex}}$  de latex, lorsque la quantité d'eau atteint  $2,11\text{g} + 0,21 \cdot m_{\text{latex}}$ . Il est probable que le phénomène de coalescence, qui s'accompagne d'un ralentissement de la vitesse d'évaporation, commence à apparaître à partir de ce point.



**Figure IV-11** : Évolution de la fraction massique d'eau restant à la fin de la période à vitesse de séchage constante, en fonction de la fraction massique de latex dans la bande.

L'influence des différents paramètres qui ont été étudiés peut se résumer de la façon suivante :

- **L'accroissement de l'épaisseur** de la bande coulée **augmente la proportion de la durée de la période à vitesse de séchage décroissante** par rapport à la durée totale de séchage.
- L'utilisation d'un **support de coulage chauffant accélère proportionnellement les deux périodes de séchage.**
- L'**augmentation de la charge solide** dans la suspension permet de **diminuer la durée de la période à vitesse de séchage constant.**

- La **variation de la quantité de latex** dans les suspensions rend possible l'**ajustement du point de transition entre le séchage à vitesse constante et décroissante**. Cela permet également de contrôler le point d'arrêt du retrait.

La connaissance de la perte de masse et du retrait est une première étape dans la compréhension des mécanismes de séchage. Elle sera par ailleurs un atout indispensable pour situer en terme d'avancée de séchage les différents stades de l'évolution du module d'Young et des contraintes.

#### **IV. ÉVOLUTION DU MODULE D'YOUNG PENDANT LE SÉCHAGE**

La mesure non destructive du module d'élasticité par la technique ultrasonore rend compte de l'évolution in-situ de la microstructure d'un échantillon au cours du temps. Après avoir rappelé quelques notions théoriques sur l'élasticité des solides, nous allons présenter l'évolution du module d'Young des matériaux étudiés lors des différentes étapes du séchage.

##### **IV.1. Généralités sur les modules d'élasticité**

Un solide est **élastique** s'il revient à son état initial lorsque les forces extérieures qui ont servi à le déformer sont supprimées. Pour un solide élastique, il existe une relation entre contraintes et déformations qui peut être décrite par la loi de Hooke généralisée faisant intervenir les **constantes d'élasticité**  $C_{ijkl}$  de la matrice des rigidités. Cette loi traduit la relation de linéarité entre le tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$  et celui des déformations  $\epsilon_{kl}$  :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (8)$$

Dans le cas d'un matériau homogène isotrope soumis à une sollicitation mécanique simple, le module d'Young  $E$  et le module de cisaillement  $G$ , sont les deux modules d'élasticité qui permettent, avec le coefficient de Poisson  $\nu$ , de décrire le comportement macroscopique du matériau.

Dans le cas d'un matériau **isotrope** soumis à une traction uniforme dans la direction 1, le module d'Young  $E$  est le rapport de la contrainte de traction imposée sur l'élongation résultante dans la même direction :

$$E = \frac{\sigma_{11}}{\epsilon_{11}} \quad (9)$$

Le coefficient de Poisson  $\nu$  est l'opposé du rapport entre l'élongation transversale  $\epsilon_{22}$  (ou  $\epsilon_{33}$ ) et l'élongation longitudinale  $\epsilon_{11}$  résultant de la contrainte imposée  $\sigma_{11}$  :

$$\nu = -\frac{\epsilon_{22}}{\epsilon_{11}} \quad (9)$$

Le module de cisaillement  $G$  peut être relié à  $E$  et à  $\nu$  selon l'expression suivante :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (10)$$

## IV.2. Mesure du module d'Young simultanément avec la perte de masse.

La connaissance du module d'Young est nécessaire à notre étude. D'une part, il permet d'évaluer l'évolution de la rigidité de la bande pendant les différentes étapes du séchage. D'autre part, sa valeur est indispensable pour calculer de façon précise les contraintes générées lors du séchage (cf. paragraphe V.1). Cependant, pendant le séchage, sa valeur est difficile à mesurer en continu directement sur une bande coulée d'une épaisseur de quelques centaines de micromètres. Il a donc été nécessaire d'utiliser un moule de 2 mm d'épaisseur dans lequel la suspension a été coulée, pour permettre la mesure du module d'Young jusqu'à la fin du séchage (cf. paragraphe IV.3 du chapitre I). Le module d'Young a été mesuré pour deux suspensions contenant 12% et 20% massique de latex (B1014/B1000 = 50/50). En parallèle, la perte de masse des suspensions a également été mesurée au cours du séchage, en disposant le moule sur une balance reliée à un système d'acquisition (Figures IV-12 et 13).

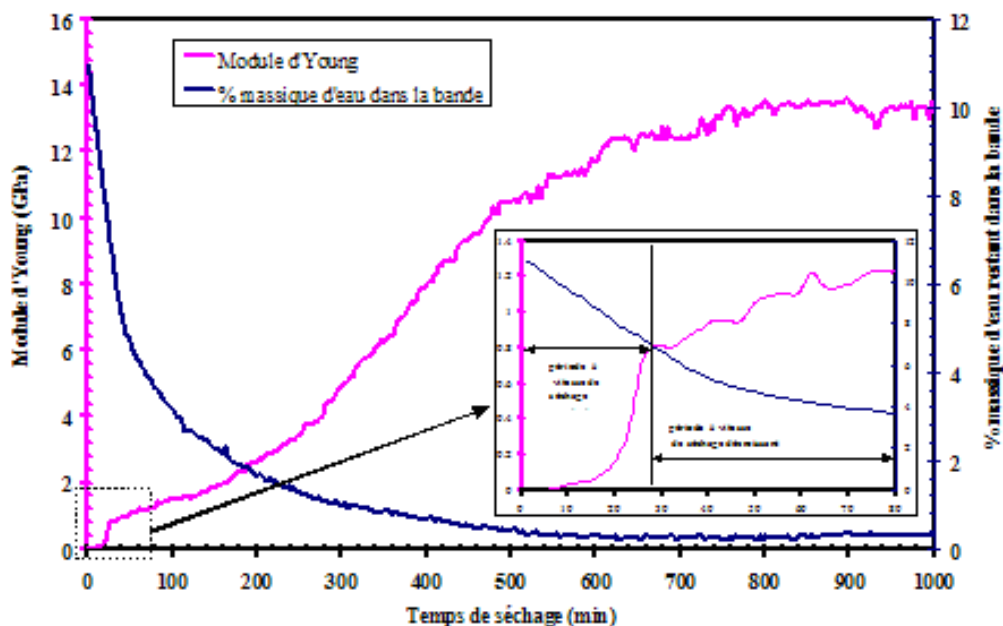
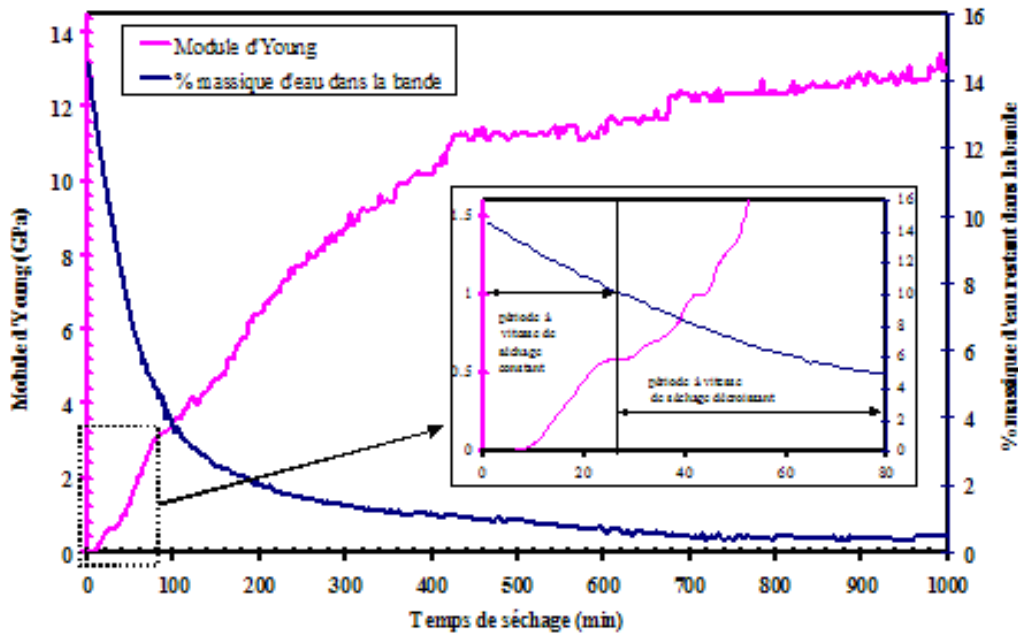


Figure IV-12 : Évolution du module d'Young et de la perte de masse pour une suspension d'alumine B20-O,2 contenant 12% massique de latex (2 mm épaisseur).



**Figure IV-13** : Évolution du module d'Young et de la perte de masse pour une suspension d'alumine B20-O,2 contenant 20% massique de latex (2 mm épaisseur).

En raison de la présence du moule et de l'épaisseur relativement grande de l'échantillon coulé, les cinétiques de séchage sont assez différentes de celles qui ont été observées sur les suspensions coulées en bande. A la fin de la période de séchage à vitesse constante, les concentrations en eau dans la bande sont encore élevées. Pour la suspension avec 12% latex, cette concentration en eau est de 6,8% dans le moule contre 4,1% pour une bande coulée. Pour la suspension avec 20% latex, elle est de 10% dans le moule contre 5,5% pour une bande coulée. Cette différence affecte également le rapport de durée entre la période à vitesse constante et la période à vitesse décroissante. En effet, l'étape à vitesse décroissante est fortement favorisée et allongée dans le cas du séchage dans le moule. Ce mode de séchage n'est donc pas parfaitement représentatif du séchage des bandes d'alumine fabriquées par coulage en bande. Cependant, il permet de visualiser les modifications structurales de l'échantillon en fonction de l'avancement du séchage.

Le module d'Young de l'échantillon coulé est dépendant du temps, et augmente durant le processus de séchage. Au début du séchage, la suspension coulée se comporte comme un liquide avec une viscosité de l'ordre de 1 Pa.s et un module d'Young non défini. Le module d'Young de l'échantillon ne commence à croître que lorsque ce dernier commence à avoir un comportement solide et qu'il devient capable de résister aux contraintes. Pour la suspension contenant 12% de latex, une première montée abrupte du module d'Young apparaît à la fin de la période à vitesse constante et atteint 0,8 GPa. Avec le rapprochement et la mise en contact

des particules dans un empilement dense, la suspension passe d'un état liquide à un état fortement visqueux. Cette transition est certainement à l'origine de la première augmentation du module d'Young. Cette période est suivie par celle à vitesse de séchage décroissante dans laquelle le module d'Young augmente d'abord légèrement puis de façon plus prononcée jusqu'à 13 GPa. Il faut noter que lorsque la bande ne contient plus que 1% massique d'eau, la valeur du module d'Young n'est que de 5 GPa. Cela signifie que la majeure partie de la consolidation de l'échantillon s'effectue dans la dernière partie du séchage. La structure de l'échantillon se rigidifie grâce à la formation du film latex. Cette augmentation de la rigidité se poursuit tant que le processus d'évaporation n'est pas totalement terminé.

Dans le cas de la suspension contenant 20% de latex, l'évolution globale du module d'Young est similaire, mais quelques différences peuvent être notées. La première augmentation du module est moins abrupte qu'avec 12% de latex. Par contre, dès le début de la période à vitesse décroissante, l'augmentation du module est forte. Avec 20% de latex, la coalescence apparaît plus tôt dans le processus de séchage, ce qui peut engendrer une augmentation plus rapide du module. Les valeurs de module d'Young atteintes à la fin du séchage sont identiques pour les deux concentrations de latex (13 GPa).

## **V. LES CONTRAINTES GÉNÉRÉES PAR LE SÉCHAGE**

### **V.1. Comportement général de la contrainte plane durant le séchage**

#### **V.1.1. Validité de la simplification de la formule de la contrainte**

La mesure de la contrainte plane s'effectue à partir de la méthode expérimentale décrite dans le paragraphe IV.2 du chapitre I. Pour rappel, la contrainte est calculée à partir de la déflexion  $\mathbf{d}$  mesurée par l'expérience avec la formule suivante :

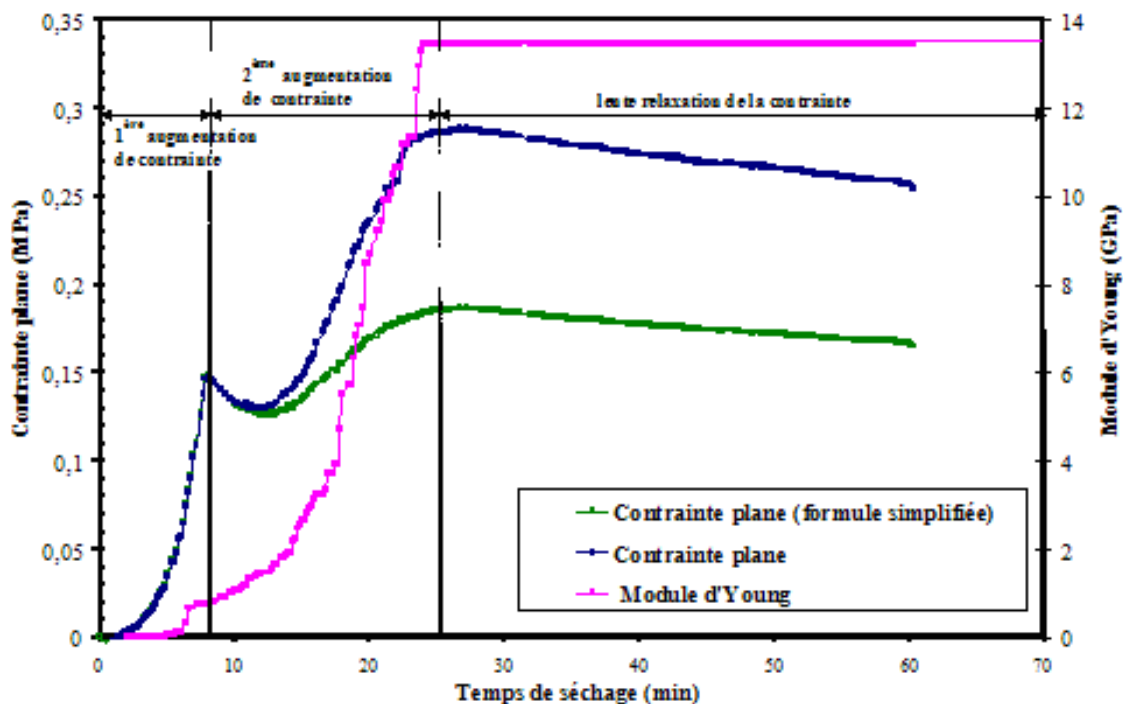
$$\sigma(t) = \frac{d(t)E_s e_s^3}{3 e_c(t).L^2.(e_s + e_c(t)).(1-\nu_s)} + \frac{dE_c(t).(e_s + e_c(t))}{L^2.(1-\nu_c(t))} \quad (12)$$

Bien souvent dans la littérature, le second terme de cette équation (11) est négligé pour le calcul des contraintes [12-18]. Cependant, cela n'est possible que si  $E_s \gg E_c(t)$  et / ou  $e_s \gg e_c(t)$ . Dans notre cas, l'épaisseur finale de l'échantillon  $e_c(t_f)$  est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du substrat  $e_s$  (entre 200 et 300  $\mu\text{m}$ ). Le module d'Young  $E_s$  du substrat est environ 15 fois supérieur à celui de l'échantillon en fin de séchage  $E_c(t_f)$ . Il est

intéressant de savoir si cela est suffisant pour pouvoir négliger le second terme et utiliser la formule simplifiée suivante :

$$\sigma(t) = \frac{d(t)E_s e_s^3}{3 e_c(t).L^2.(e_s + e_c(t)).(1-\nu_s)} \quad (13)$$

L'importance de ce second terme a donc été évaluée au cours du séchage sur une suspension type d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex, en comparant les contraintes calculées à partir de l'équation (12) et à partir de sa forme simplifiée (équation (13)). Pour cela il est nécessaire à chaque instant  $t$ , de connaître la valeur de  $E_c(t)$ . La perte de masse a été mesurée indépendamment lors des expériences de mesure de module d'Young et lors des expériences de mesure de contraintes. On peut néanmoins supposer que dans les deux expériences, le module d'Young des échantillons est identique pour un même état de séchage (même concentration en eau dans l'échantillon). En corrélant les états de séchage des deux expériences, le module d'Young peut alors être évalué en fonction du temps de séchage dans les expériences de mesure de contraintes.



**Figure IV-14** : Évolution de la contrainte pendant le séchage d'une suspension d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex ( $T=20^{\circ}\text{C}$  ;  $H=35\%$ ).

La **Figure IV-14** montre qu'**au début du séchage** et jusqu'au premier pic de contrainte observé  $\sigma_{\max 1}$ , **l'équation simplifiée (13) est tout à fait valable** puisque les deux courbes de contraintes sont parfaitement superposables. Par contre, **lorsque que le module d'Young**

**augmente**, les deux courbes se dissocient et les valeurs de  $\sigma_{\max 2}$  sont très différentes. L'équation (13) devient alors trop approximative pour caractériser correctement les contraintes, et il devient nécessaire de **prendre en compte le second terme de l'équation (12)**. C'est pourquoi, dans la suite de l'étude, les contraintes seront calculées à partir de l'équation (12).

#### V.1.2. Les étapes de formation des contraintes

La courbe de contrainte obtenue sur la **Figure IV-14** est tout à fait caractéristique des suspensions d'alumine que nous utilisons pour le coulage en bande. Cinq étapes peuvent être distinguées :

- Dans les premiers instants du séchage, la contrainte est presque nulle et elle augmente lentement. La suspension coulée se comporte encore comme un liquide et aucune contrainte n'est générée.
- La contrainte augmente rapidement jusqu'à une valeur  $\sigma_{\max 1}$ . La fin de cette étape correspond approximativement à la fin de la période à vitesse de séchage constante. L'augmentation de contrainte peut être attribuée aux forces capillaires qui exercent une pression sur le réseau de particules. En se rigidifiant, l'empilement de particules résiste à cette pression, ce qui génère la formation de contraintes.
- La contrainte diminue légèrement après le premier pic de contrainte  $\sigma_{\max 1}$ . L'eau se retire à l'intérieur des pores, ce qui réduit la valeur des forces capillaires.
- La contrainte augmente à nouveau pour atteindre une valeur  $\sigma_{\max 2}$  durant l'étape de séchage à vitesse décroissante. Cette augmentation est due à la coalescence et à la formation du film latex.
- Une légère relaxation des contraintes est observée à la fin du séchage.

Martinez et Lewis [18] expliquent que c'est la phase céramique qui domine l'augmentation initiale de la contrainte, alors que la phase latex domine les contraintes résiduelles à la fin du séchage. Afin de maîtriser les différentes étapes de la génération des contraintes, nous allons tenter de différencier les paramètres influençant la première augmentation des contraintes des paramètres influençant la deuxième augmentation de contraintes.



## V.2. Paramètres influençant la première augmentation de contrainte

### V.2.1. La pression capillaire

Dès le début du séchage, la bande coulée subit un retrait qui est associé à une perte de masse. Étant donné qu'aucune force extérieure n'est appliquée sur la bande, la loi d'équilibre des forces implique que la tension capillaire dans le liquide exerce une force compressive sur le réseau de particules dont l'amplitude correspond au retrait observé [19]. Cette tension capillaire est donnée par l'équation de Laplace (2) : 
$$P_m = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r}.$$

Dans l'objectif de réduire la sensibilité à la fissuration des bandes, une solution pourrait être de réduire la tension capillaire du liquide, puisque celle-ci est à l'origine de la formation de contraintes. Deux paramètres peuvent être ajustés pour réduire cette tension capillaire :

- La taille des pores dans la bande,
- La tension de surface et l'angle de mouillage du liquide suspensif.

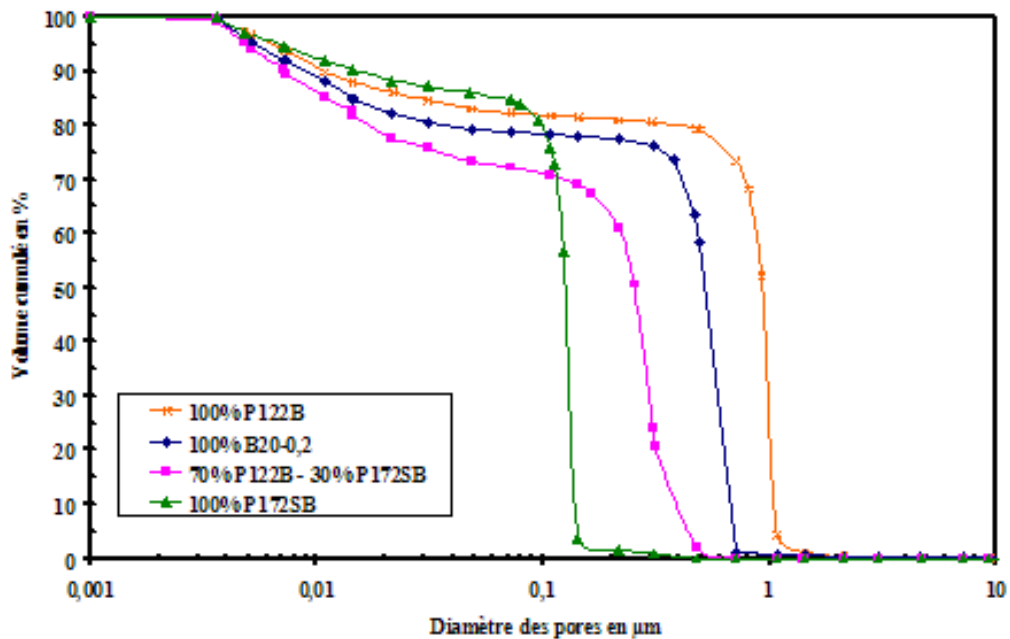
### V.2.2. La granulométrie des poudres

Afin de faire varier la taille des pores dans la bande, des poudres d'alumine avec différentes granulométries ont été utilisées :

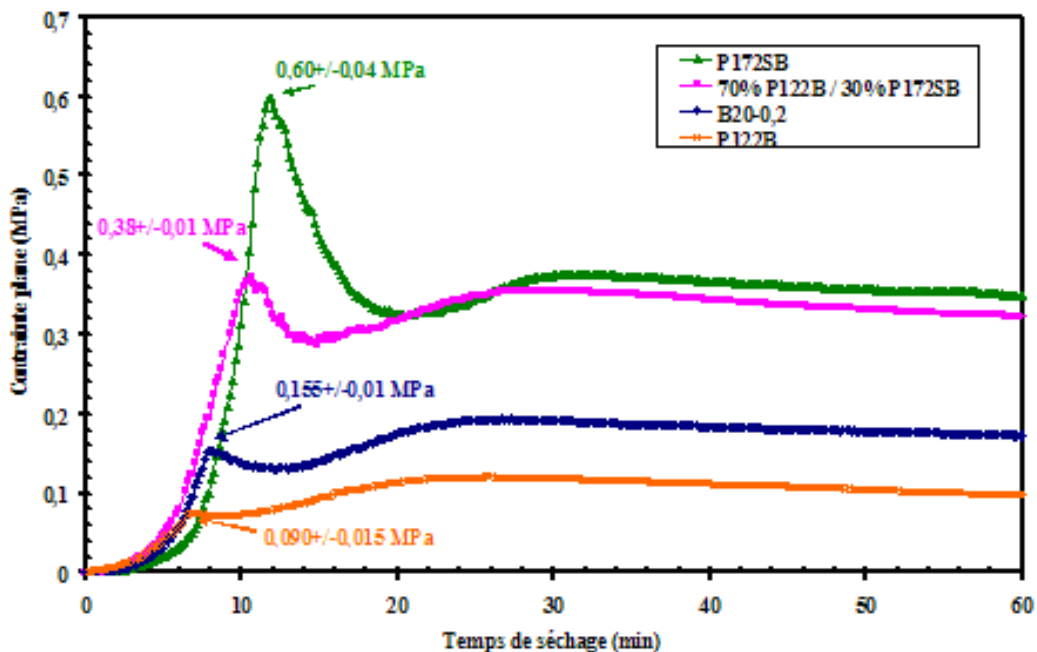
- P122B avec un  $d_{50} = 2,8 \mu\text{m}$ ,
- B20-0,2 avec un  $d_{50} = 2,0 \mu\text{m}$ ,
- P172SB avec un  $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$ ,
- un mélange de poudres P122B (70%) et P172SB (30%).

Les répartitions granulométriques de ces poudres ont été représentées précédemment (**Figure II-5** et **Figure III-27**). La répartition de la taille des pores dans les bandes crues obtenues par coulage en bande (hauteur couteau=1mm, T=20°C, H=55%) de suspensions contenant 12% masse de latex est représentée sur la **Figure IV-15**. Cette répartition est très resserrée pour les bandes d'alumine P122B, B20-0,2 et P172SB. Pour la bande contenant une poudre bimodale (70% P122B et 30% P172SB), la répartition est plus large (70% en volume de pores entre 0,16  $\mu\text{m}$  et 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre) et la proportion de pores de très petite taille (<0,1  $\mu\text{m}$ ) est plus élevée que pour les poudres monomodales. Le diamètre médian des pores diminue logiquement avec la réduction du diamètre moyen des grains. L'introduction de 30%

d'alumine P172SB dans la poudre P122B permet également de diminuer fortement la taille des pores, comme cela est prévu par la théorie sur les poudres bimodales [20].



**Figure IV-15** : Répartition de la porosité dans les bandes crues pour des poudres de différentes granulométries et contenant 12% massique de latex ( $T=20^{\circ}\text{C}$  ;  $H=55\%$ ).



**Figure IV-16** : Évolution des contraintes pendant le séchage de suspensions d'alumines de différentes granulométries et contenant 12% massique de latex ( $T=20^{\circ}\text{C}$  ;  $H=55\%$ ).

La granulométrie de la poudre utilisée possède une forte influence sur l'évolution de la contrainte au cours du séchage, et particulièrement sur le premier pic de contrainte  $\sigma_{\max 1}$

(Figure IV-16). Il est possible de comparer les valeurs mesurées de  $\sigma_{\max 1}$  aux valeurs de la pression capillaire dans les pores calculées à partir de l'équation (2). Le terme  $\gamma_{LV} \cos\theta$  de l'équation a été mesuré sur le liquide suspensif de ces suspensions selon la méthode présentée dans le paragraphe III.5 du chapitre I, et est égal à  $28,8 \text{ mN.m}^{-1}$ . En supposant que la distribution granulométrique des pores de la bande crue sèche corresponde à la distribution des pores lorsque la contrainte atteint  $\sigma_{\max 1}$ , le rayon de pore médian ( $d_{50} / 2$ ) peut être assimilé au rayon de pore  $r$  de l'équation (2). Cette hypothèse est plausible puisqu'après le premier pic de contrainte, le retrait dans la bande est presque terminé, et donc la porosité n'évolue pratiquement plus. Le **Tableau IV-4** rassemble, pour les trois types de poudres, la valeur de la pression capillaire calculée et la valeur de la contrainte  $\sigma_{\max 1}$  mesurée. Les valeurs  $P_m$  et  $\sigma_{\max 1}$  sont du même ordre de grandeur et le rapport  $\sigma_{\max 1} / P_m$  est presque constant pour les trois poudres P122B, B20-0,2 et P172SB (respectivement 0,78, 0,67 et 0,68). Cela tend à confirmer que **la contrainte maximale au premier pic de contrainte est effectivement directement reliée à la pression capillaire exercée sur les pores.**

Poudre d'alumine	P122B	B20-0,2	P172SB	70% P122B 30% P172SB
$d_{50}$ poudre ( $\mu\text{m}$ )	2,8	2,0	0,4	Distribution bimodale
$d_{50}$ pore ( $\mu\text{m}$ ) dans la bande crue sèche	1,0	0,50	0,13	0,28
$P_m$ (MPa) équation (2)	0,12	0,23	0,88	0,41
$\sigma_{\max 1}$ mesurée (MPa)	0,09	0,16	0,60	0,38
$\sigma_{\max 1} / P_m$	0,78	0,67	0,68	0,92

**Tableau IV-4** : Comparaison de la pression capillaire et de la contrainte mesurée au premier pic de contrainte avec des poudres d'alumine de différentes granulométries.

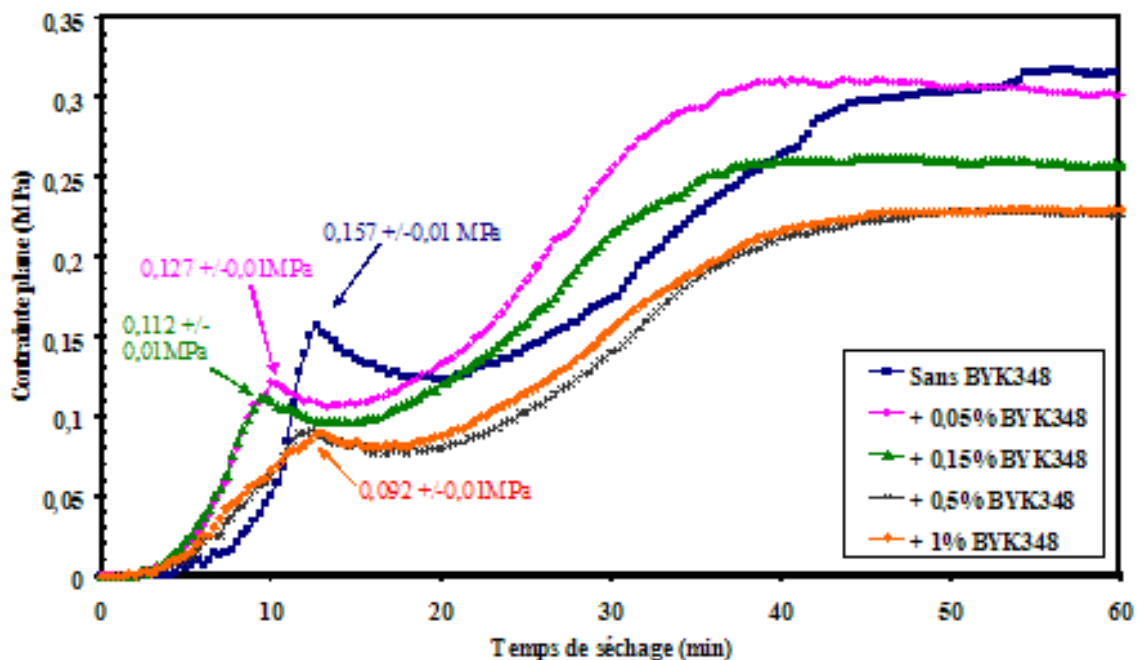
Pour le mélange de poudres, ce rapport  $\sigma_{\max 1} / P_m$  est plus élevé et vaut 0,92. Si ce mélange possédait le même rapport que les poudre seules (de l'ordre de 0,7), sa contrainte  $\sigma_{\max 1}$  serait environ de 0,29MPa au lieu de 0,38MPa. Cet excès de contrainte mesurée peut être attribué à l'étalement important de la taille de pores. Scherer [1] montre que les contraintes peuvent être générées par des **hétérogénéités locales de la microstructure**. Le mélange de poudres entraîne la présence contiguë de pores de grande et de faible taille dans les bandes crues obtenues. Pendant le séchage, la pression capillaire est beaucoup plus

importante dans les pores fins que dans pores larges ce qui peut conduire à des **gradients de contraintes importants au niveau local**.

Finalement, une granulométrie fine ou une granulométrie très étalée ou bimodale favorisent la présence de pores de petite taille, ce qui entraîne une pression capillaire importante et donc un pic de contrainte  $\sigma_{\max 1}$  élevé.

### V.2.3. La tension de surface du liquide suspensif

La seconde solution pour atténuer la pression capillaire consiste à réduire la valeur du terme  $\gamma_{LV} \cos\theta$ . Un agent tensio-actif (BYK 348, BYK Chemie) est alors introduit dans des suspensions d'alumines B20-0,2 contenant 12% masse de latex. Le diamètre de pore moyen n'est pas affecté par la présence du tensio-actif et vaut  $0,50 \mu\text{m}$ . Les tensions de surface et les angles de mouillage des liquides suspensifs sont mesurés en fonction de la concentration en tensio-actif dans les suspensions, pour pouvoir calculer les pressions capillaires correspondantes. Celles-ci sont alors comparées aux valeurs du premier pic de contrainte (**Figure IV-17** et **Tableau IV-5**). La diminution de  $\sigma_{\max 1}$  avec l'ajout de tensio-actif est en bon accord avec la diminution de  $P_m$  avec un rapport  $\sigma_{\max 1} / P_m$  situé entre 0,51 et 0,67. Comme dans le paragraphe précédent, cela confirme que la contrainte maximale au premier pic de contrainte est bien directement reliée à la pression capillaire exercée sur les pores.



**Figure IV-17** : Évolution des contraintes pendant le séchage de suspensions d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex et différentes quantités de tensio-actif BYK 348 (T=20°C ; H=35%).

% tensio-actif BYK 348	0%	0,05%	0,15%	0,50%	1,0%
$\gamma$ (mN.m <sup>-1</sup> )	48	41	33	25	21
cos $\theta$	0,60	0,61	0,69	0,87	0,93
$P_m$ (MPa)	0,233	0,202	0,183	0,179	0,155
$\sigma_{max1}$ mesurée (MPa)	0,157	0,127	0,112	0,092	0,092
$\sigma_{max1} / P_m$	0,67	0,63	0,61	0,51	0,59

**Tableau IV-5** : Comparaison de la pression capillaire  $P_m$  et de la contrainte mesurée au premier pic de contrainte  $\sigma_{max1}$  pour différentes tensions de surface  $\gamma$  et angle de mouillage  $\theta$ , du liquide suspensif (suspensions d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex).

Il faut noter que l'ajout de tensio-actif dans les suspensions joue deux rôles opposés sur la pression capillaire. En effet, en diminuant la tension de surface  $\gamma$ , la pression capillaire diminue, mais en diminuant l'angle de mouillage  $\theta$ , la pression capillaire augmente. Néanmoins, la combinaison de ces deux phénomènes provoque globalement la diminution de la pression capillaire. **L'ajout de tensio-actif permet donc de réduire le premier pic de contrainte  $\sigma_{max1}$**  de près de 41% pour un ajout de BYK348 de 0,5% massique sur la totalité de la suspension. Au delà de 0,5% de tensio-actif, le gain sur la contrainte n'est plus significatif.

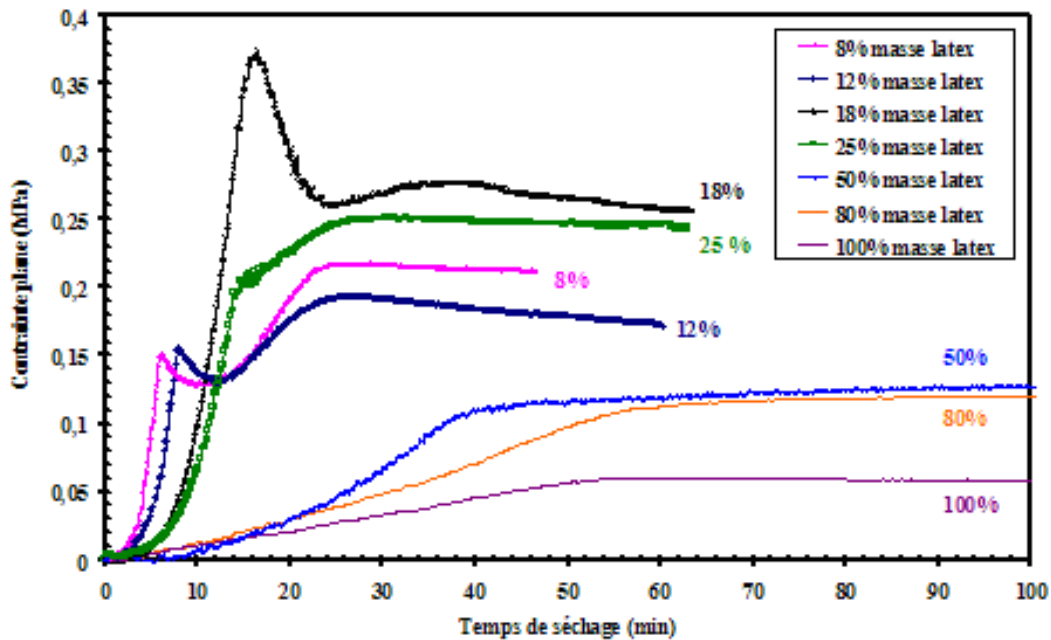
### V.3. Paramètres influençant la deuxième augmentation de contrainte

#### V.3.1. Les latex : élément moteur de la formation du deuxième pic de contrainte

##### a) La proportion de latex

Il apparaît maintenant clairement que la pression capillaire est la cause de la première augmentation de la contrainte pendant le séchage, mais elle ne peut pas expliquer la deuxième augmentation de contrainte révélée sur les courbes. Martinez et Lewis [18] ont montré que pour des suspensions d'alumine pure sans latex, la première augmentation de contrainte est suivie par une relaxation totale jusqu'à un état exempt de contrainte. Aucune remontée de contrainte n'a été observée avec l'alumine pure. Ainsi, dans nos suspensions contenant des liants latex, ce sont **les latex qui sont vraisemblablement responsables de la deuxième augmentation de contraintes**. Pour vérifier ce dernier point et comprendre comment cette

contrainte se développe, l'évolution de la contrainte a été mesurée au cours du séchage pour différentes proportions de latex dans des suspensions d'alumine B20-0,2 ainsi que pour une suspension 100% latex (**Figure IV-18**).



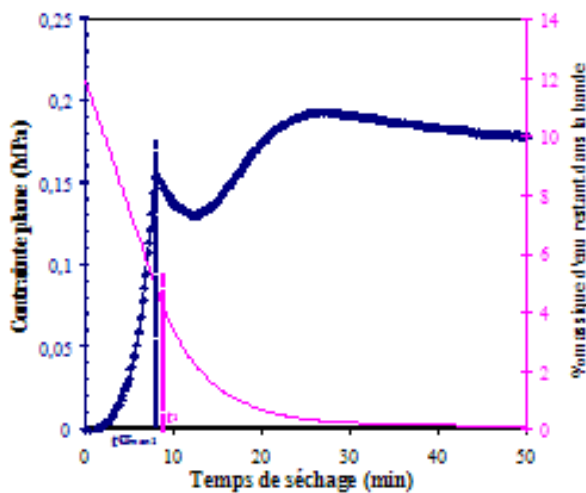
**Figure IV-18** : Évolution des contraintes pendant le séchage de suspensions d'alumine B20-0,2 contenant différentes concentrations en latex ( $T=20^{\circ}\text{C}$  ;  $H=55\%$ ).

Jusqu'à 18% massique de latex par rapport à l'alumine, les variations de contraintes suivent la même évolution que celle décrite dans le paragraphe V.1.2, avec une première augmentation de contrainte, une courte relaxation suivie d'une deuxième augmentation de la contrainte et finalement une lente relaxation. Au delà de 18% de latex, l'évolution de la contrainte n'est plus la même. Les deux pics de contraintes ne sont plus observés et la contrainte augmente pour atteindre un plateau. Ces deux cas seront donc différenciés.

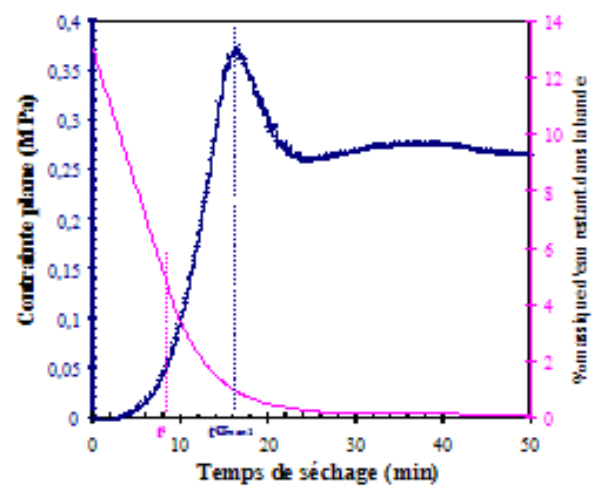
La valeur du premier pic de contrainte est identique pour 8% et 12% de latex ( $\approx 0,15$  MPa). Par contre, elle augmente fortement pour 18% de latex ( $\approx 0,37$  MPa). La première idée pour expliquer ce phénomène est de penser que la pression capillaire est plus importante dans la bande contenant 18% de latex. Effectivement la taille de pores étant plus petite dans les bandes contenant 18% de latex que dans celles contenant 12% de latex, la pression capillaire est proportionnellement augmentée (**Tableau IV-6**). Cependant, cette augmentation de 40% de la pression capillaire n'est pas suffisante pour expliquer l'augmentation d'un facteur 2,3 de la contrainte  $\sigma_{\max 1}$ . L'explication peut se trouver dans une contrainte qui vient s'ajouter à celle due à la pression capillaire.

% latex	12%	18%
$d_{50}$ pore ( $\mu\text{m}$ ) dans la bande crue sèche	0,50	0,35
$P_m$ (MPa) équation (2)	0,23	0,33
$\sigma_{\text{max}1}$ mesurée (MPa)	0,16	0,37
$\sigma_{\text{max}1} / P_m$	0,67	1,11

**Tableau IV-6** : Comparaison de la pression capillaire et de la contrainte mesurée au premier pic de contrainte des suspensions d'alumine B2O-0,2 contenant 12% et 18% massique de latex.



**Figure IV-19** : Évolutions de la contrainte et de la perte de masse de suspensions d'alumine B2O-0,2 contenant 12% massique de latex.



**Figure IV-20** : Évolutions de la contrainte et de la perte de masse de suspensions d'alumine B2O-0,2 contenant 18% massique de latex.

Dans le paragraphe III.5, il apparaissait que pour des fortes concentrations en latex, le début de la coalescence des latex pouvait coïncider avec la fin de la période de séchage à vitesse constante. Sur la **Figure IV-19** correspondant au séchage d'une suspension contenant 12% masse de latex, la fin de la période de séchage à vitesse constante  $t_1$ , et la contrainte maximale  $t\sigma_{\text{max}1}$  coïncident parfaitement. Par contre sur la **Figure IV-20** correspondant au séchage d'une suspension contenant 18% masse de latex, la fin de la période de séchage à vitesse constante  $t_1$  se produit bien avant que la contrainte maximale soit atteinte ( $t\sigma_{\text{max}1}$ ). Cela signifie que la coalescence du latex peut débuter avant  $t\sigma_{\text{max}1}$  et que la contrainte qui découle de cette coalescence et du début de formation du film latex peut s'ajouter à la contrainte due à la pression capillaire. C'est pourquoi, avec 18% de latex, la contrainte atteint une valeur maximale bien plus élevée que celle attendue a priori. Après ce premier pic de

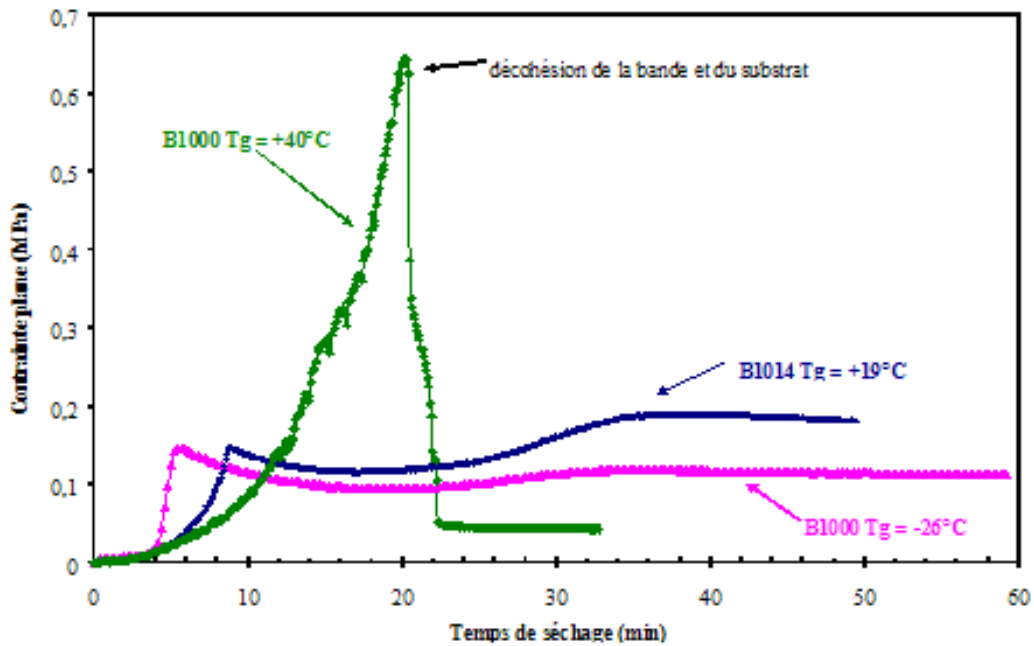
contrainte, une faible relaxation se produit lorsque le retrait s'arrête et que la pression capillaire dans les pores diminue. Puis la contrainte due à la formation du film latex prend l'ascendant et la contrainte mesurée augmente jusqu'à ce que la bande soit complètement sèche.

A partir d'une concentration en latex de 25%, le premier pic de contrainte n'est plus observé. A 25%, la contrainte maximale atteinte est largement inférieure à celle atteinte avec 18%, mais la contrainte finale est similaire. Il semblerait que lorsque la concentration en latex devient très élevée, la contrainte due à la déformation du latex devienne prédominante par rapport à la contrainte due à la pression capillaire. C'est pourquoi le premier pic de contrainte disparaît et est remplacé par une longue augmentation continue de la contrainte due à la formation du film latex. Pour des concentrations supérieures à 50% de latex (correspondant à 66% de latex et 44% d'alumine en volume), l'évolution de la contrainte se rapproche de plus en plus de celle du latex seul. On peut supposer que le latex enrobe complètement les particules d'alumine et qu'il régit entièrement la formation des contraintes.

#### b) La température de transition vitreuse des latex

Le latex étant à l'origine de la contrainte générée dans la deuxième partie du séchage, la modification des propriétés du latex peut s'avérer intéressante pour réduire cette contrainte. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est certainement la propriété qui peut le plus influencer la contrainte générée pendant la coalescence du latex. La **Figure IV-21** représente l'évolution de la contrainte générée par le séchage de suspensions d'alumine B20-0,2 contenant 8% massique de latex avec des  $T_g$  de  $-26^\circ\text{C}$ ,  $+19^\circ\text{C}$  et  $+40^\circ\text{C}$ . La  $T_g$  de  $+40^\circ\text{C}$  du latex B1007 provoque une forte et rapide augmentation de la contrainte. Lorsque la contrainte devient trop élevée, une décohésion entre la bande et le substrat métallique est observée. Avec une  $T_g$  largement supérieure à la température de séchage ( $20^\circ\text{C}$ ), le latex n'est pas filmogène et les particules restent sous forme de billes, l'eau s'évaporant par les tunnels de porosité. Le latex B1007 ne semble donc pas approprié à la réalisation de bandes céramiques par la technique de coulage en bande. Pour des latex possédant une  $T_g$  proche ( $+19^\circ\text{C}$ ) ou inférieure ( $-26^\circ\text{C}$ ) à la température de séchage, les valeurs  $\sigma_{\max 1}$  des premiers pics de contrainte sont identiques. Par contre le second pic de contrainte  $\sigma_{\max 2}$  est plus faible pour la faible  $T_g$  ( $-26^\circ\text{C}$ ). **En diminuant la température de transition vitreuse, il est donc possible de limiter l'amplitude des contraintes générées dans la deuxième partie du séchage, et donc d'obtenir une bande avec moins de contraintes résiduelles.**



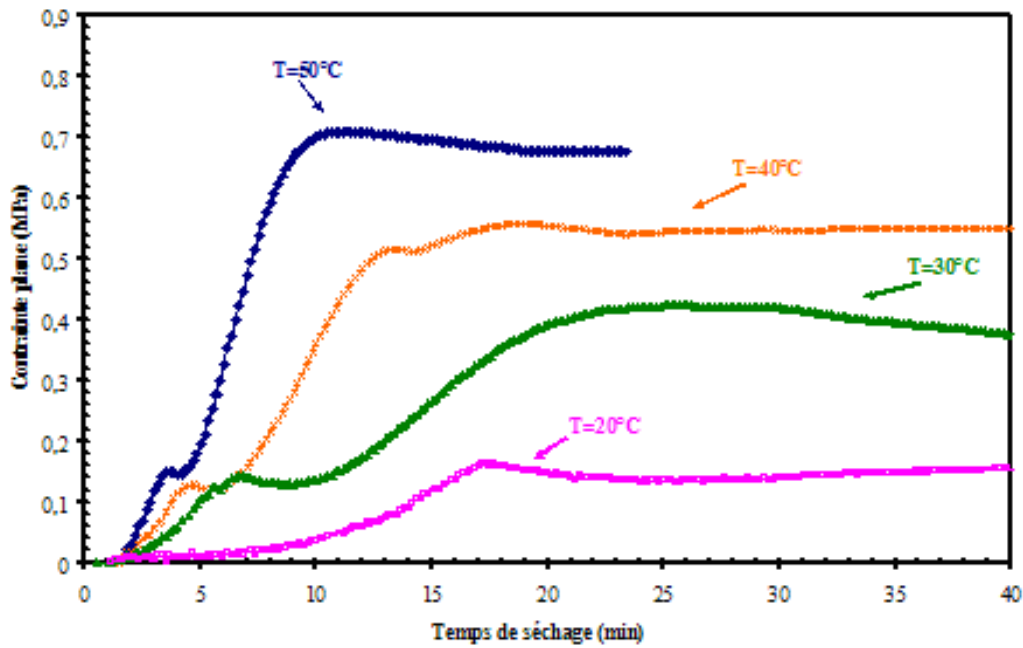


**Figure IV-21 :** Évolution des contraintes pendant le séchage de suspensions d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex possédant des températures de transition vitreuse de  $+40^\circ\text{C}$ ,  $+19^\circ\text{C}$  et  $-26^\circ\text{C}$  ( $T=20^\circ\text{C}$  ;  $H=55\%$ ).

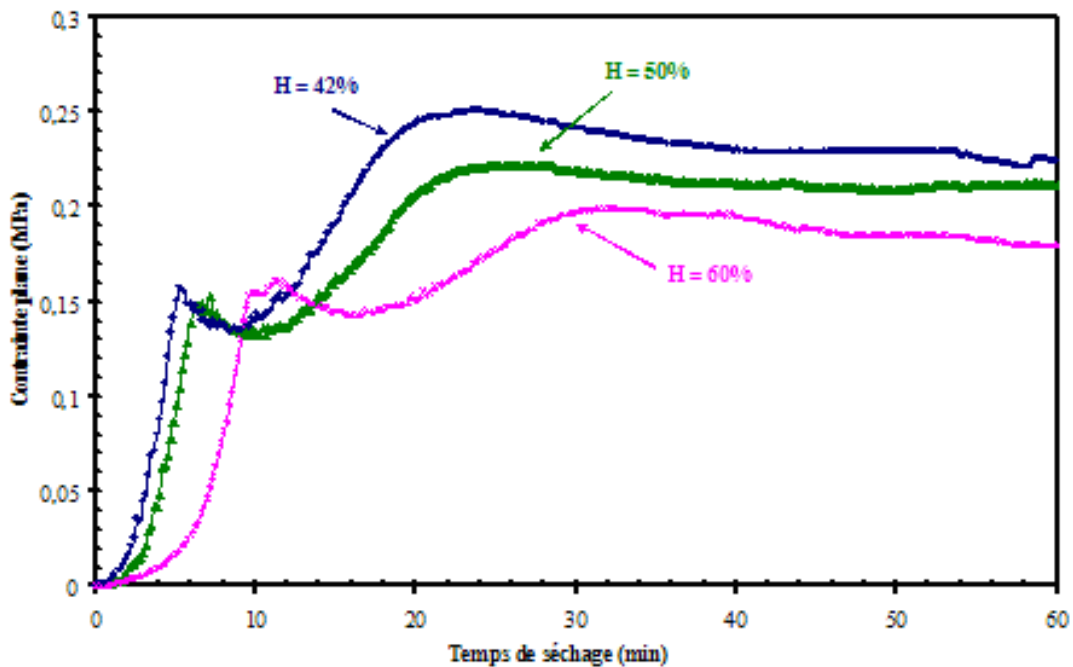
### V.3.2. Les conditions de séchage

Après l'influence de paramètres intrinsèques à la formulation des suspensions, l'influence des paramètres extrinsèques comme les conditions de séchage est étudiée dans le but de déterminer les conditions optimales pour réduire les contraintes générées dans la bande. A cet effet, les contraintes sont mesurées pendant le séchage d'une suspension contenant 12% massique de latex (B1014/B1000 = 50/50), dans des conditions de température (**Figure IV-22**) et d'humidité (**Figure IV-23**) d'air de séchage variables. Celles-ci n'ont pas d'influence visible sur le premier pic de contrainte  $\sigma_{\max 1}$  qui reste de l'ordre de 0,15 MPa dans tous les cas. Ce résultat est concordant avec l'origine de ce premier pic. En effet, la vitesse d'évaporation n'intervient pas dans la tension capillaire (équation (2)) qui génère  $\sigma_{\max 1}$ . Par contre, **les conditions de séchage ont une forte influence sur la deuxième augmentation de contrainte**. La déformation des particules de latex lors de la coalescence peut dépendre de la température du système et de la vitesse d'évaporation [5]. En augmentant la température et en diminuant l'humidité de l'air de séchage, la valeur de  $\sigma_{\max 2}$  augmente. Il semble que plus la bande est sèche (% eau restant faible), plus la contrainte résiduelle finale sera élevée. Ainsi, pour associer vitesse de séchage rapide et contrainte résiduelle faible, il semble intéressant d'effectuer un séchage à température élevée et à bas taux d'humidité dans la première période

de séchage à vitesse constante jusqu'à  $\sigma_{\max 1}$ , puis de réduire la température et augmenter le taux d'humidité dans la seconde période du séchage à vitesse décroissante.



**Figure IV-22** : Évolution des contraintes pendant le séchage à 20°C, 30°C, 40°C et 50°C de suspensions d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex B1014/B1000 = 50/50 ( $H=55\%$ ).



**Figure IV-23** : Évolution des contraintes pendant le séchage à 42%, 50% et 60% d'humidité relative, de suspensions d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex B1014/B1000 = 50/50 ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ).

## VI. LA FISSURATION DANS LES BANDES COULÉES

### VI.1. Origines des fissures dans les bandes coulées

La tendance à la fissuration d'une bande coulée dépendra évidemment de la **contrainte biaxiale** générée lors du séchage, mais aussi des **propriétés mécaniques de la bande**. Dans une première approximation, la bande coulée peut être considérée comme un matériau fragile. La fracture va apparaître dans le matériau lorsque le **facteur d'intensité de contrainte K**, à l'extrémité d'un défaut de taille **c**, atteint la valeur critique **K<sub>c</sub>** [21] :

$$K_c = \sigma\sqrt{\pi c} \quad (14)$$

où **K<sub>c</sub>** est une propriété intrinsèque du matériau appelé **ténacité** et **σ** la contrainte macroscopique biaxiale.

Ainsi, le premier facteur d'apparition de fissures dans la bande est la présence de **défauts critiques qui peuvent initier la propagation de fissures** [22]. Ces défauts peuvent provenir d'agglomérats de particules, d'impuretés, ou de pores dus à des bulles dans les suspensions. Le second facteur est l'amplitude de la contrainte générée par le séchage. Scherer [1] montre que pour le séchage de gels, la contrainte augmente proportionnellement avec l'épaisseur du matériau. Mais dans notre cas, la contrainte mesurée au premier pic de contrainte est presque indépendante de l'épaisseur de la bande coulée (**Tableau IV-7**). Cela tend à confirmer que la contrainte biaxiale est homogène sur l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, l'augmentation de la tendance à la fissuration avec l'épaisseur de la bande coulée ne semble pas due à une augmentation de la contrainte biaxiale. Hu et al [23] ont analysé les mécanismes de fissuration pour un film déposé sur un substrat rigide et leur théorie montre qu'il existe une épaisseur critique au dessus de laquelle un film soumis à une contrainte biaxiale donnée va fissurer. La sensibilité à la fissuration peut alors être évaluée par l'épaisseur critique de fissuration appelée **CCT** (Critical Cracking Thickness). La **CCT** est reliée à la contrainte biaxiale **σ** et à la ténacité **K<sub>c</sub>** par la relation :

$$CCT = \left( \frac{K_c}{1.4\sigma} \right)^2 \quad (15)$$

Épaisseur de la bande coulée	100µm	250µm	450µm
σ <sub>max1</sub> mesurée (MPa)	0,133	0,157	0,155

**Tableau IV-7** : Valeurs du premier pic de contrainte pour différentes épaisseurs de bandes coulées contenant 12%masse latex (B1014/B1000=50/50) (T=20°C ; H=55%).

Chiu et al. [24,25] ont étudié, dans leur procédé de mise en forme d'un film granulaire d'alumine sans ajout de liant, les différents paramètres qui peuvent affecter la fissuration et les contraintes pendant le séchage. Ils montrent une augmentation du CCT avec la taille de particules et avec une suspension contenant des agglomérats. Par contre, le CCT apparaît indépendant de la vitesse d'évaporation.

Les tendances qui ont été observées dans notre étude sont résumées dans le **Tableau IV-8** qui prend en compte la **sensibilité à la fissuration** et la **déformation** de la bande à la fin du séchage. Mise à part la présence de bulles ou d'ajouts de frittage qui modifient l'homogénéité de la bande coulée, **les paramètres qui ont une forte ou une moyenne influence sur la fissuration** (taille de grain, distribution granulométrique, % latex) **sont ceux qui jouent également un rôle sur la première augmentation et le premier pic de contrainte**. Par contre, la présence de tensio-actif, bien que réduisant la valeur du premier pic de contrainte ne semble pas réduire la fissuration. Le tensio-actif a tendance à déstabiliser légèrement les suspensions en augmentant leur viscosité. Il semble que cette déstabilisation annule l'effet bénéfique sur la fissuration de la réduction de contrainte. D'autre part, **les paramètres qui influencent la déformation à la fin du séchage** (% latex,  $T_g$  latex, température, humidité) **sont ceux qui jouent un rôle sur la deuxième augmentation de contrainte**.

L'initiation de la fissure se produit de façon pratiquement systématique au moment où la surface de la bande n'est plus saturée en eau (la bande prend un aspect opaque). Cet instant précis correspond à l'arrêt du retrait puisque l'eau se rétracte à l'intérieur des pores. Il correspond également au premier pic de contrainte  $\sigma_{\max 1}$ . Si la bande ne fissure pas à ce moment là, il est très rare qu'elle fissure ultérieurement dans le séchage. Cela peut paraître surprenant puisque la contrainte  $\sigma_{\max 2}$  est souvent supérieure à la contrainte  $\sigma_{\max 1}$ , mais il faut garder en mémoire que la résistance à la rupture de la bande évolue au cours du séchage. Tout comme pour le module d'Young, la résistance à la rupture de la bande crue est faible au début du séchage, puis augmente avec la formation du film latex. Ainsi, **lorsque la contrainte vaut  $\sigma_{\max 1}$ , la résistance à la rupture est faible : la fracture peut se produire**. Au contraire, **lorsque la contrainte vaut  $\sigma_{\max 2}$  le film latex est formé et la résistance à la rupture est élevée : il n'y pas fracture** à moins que la valeur de  $\sigma_{\max 2}$  soit très élevée (température  $>50^\circ\text{C}$ ). La contrainte  $\sigma_{\max 2}$  peut néanmoins engendrer la déformation de la bande.

Paramètres	Influence sur la fissuration	Description	Influence sur la déformation	Description
Épaisseur de la bande	++	↗ épaisseur ⇒ apparition de fissures perpendiculaires à la direction de coulage à intervalles réguliers	→	
Charge solide	→		→	
Présence de bulles	+++	Initiation de fissures à partir de défauts (bulles)	→	
Présence d'ajouts de frittage	+	Le CCT est plus faible lorsque la suspension contient des ajouts de frittage	→	
Répartition granulométrique	++	Poudre bimodale ⇒ ↗ fissuration	→	
Présence de tensio-actif	→		→	
Concentration en latex	++	<18% : pas d'influence sur la fissuration entre 18% et 30% : forte fissuration >30% : ↘ fissuration	++	↗ latex ⇒ ↗ déformation
T <sub>g</sub> latex	→		+	↗ T <sub>g</sub> latex ⇒ ↗ déformation
Température du support de séchage	+	<40°C : pas d'influence sur la fissuration >40°C : ↗ légère de la fissuration	++	↗ température ⇒ ↗ déformation
Humidité de l'air de séchage	→	Pas d'influence entre H = 35% et 60%	+	↘ température ⇒ ↗ déformation

**Tableau IV-8** : Influence de différents paramètres sur la fissuration et sur la déformation des bandes crues pendant le séchage : +++ influence forte, ++ moyenne, + faible, → pas d'influence.

## VI.2. Les moyens pour réduire la tendance à la fissuration des bandes coulées

La première condition indispensable pour éviter une fissuration systématique est d'obtenir une **suspension stable, sans agglomérats, et sans bulles**, comme cela a été décrit

dans le chapitre III. A ce niveau, l'étape la plus délicate en milieu aqueux est la désaération qui est obtenue par l'action combinée d'un anti-moussant et d'une rotation lente de la suspension pendant 48h.

Ensuite, il faut tenter de **maîtriser la contrainte générée** dans les bandes lors du séchage, **la résistance à la fracture** ainsi que leurs évolutions pendant la durée du séchage. La première idée consiste à tenter de réduire la valeur de la contrainte. Le second pic de contrainte étant nettement moins critique que le premier en terme de tendance à la fissuration, l'effort se portera surtout sur le premier pic de contrainte. Ainsi, des paramètres comme la température de transition vitreuse du latex, la température et l'air de séchage sont d'importance moindre comparés à ceux qui agissent directement sur la valeur de  $\sigma_{\max 1}$ . **Une taille de pores élevée et une distribution homogène de pores permet de réduire  $\sigma_{\max 1}$ .** Cela est idéalement obtenu avec une poudre d'alumine avec des grains de forme arrondie, avec une répartition granulométrique resserrée et un diamètre médian aussi élevé que la réactivité au frittage le permet. L'ajout d'un tensio-actif, qui va abaisser la tension superficielle du liquide suspensif, peut également réduire  $\sigma_{\max 1}$ . Cependant, celui-ci peut modifier les propriétés de la suspension (rhéologie, mouillabilité, stabilité,...), ce qui peut masquer l'effet escompté.

Une deuxième idée consiste, non pas à réduire, mais à déplacer le premier pic de contrainte. Le but est de **placer l'augmentation de la contrainte pendant la coalescence du latex**, c'est à dire au moment où la bande a déjà commencé à se consolider. Nous avons vu dans le paragraphe V.3.1 que cela était possible **en augmentant la concentration de latex au dessus de 25% massique**. Ainsi, bien que la contrainte atteinte soit élevée, les propriétés mécaniques de la bande seront suffisantes pour la supporter et il n'y a pas fissuration.

## **VII. CONCLUSIONS**

La fissuration se produit dans la bande crue coulée lorsque les contraintes deviennent trop élevées comparées à la cohésion mécanique de la bande. A la fois, les propriétés mécaniques et les contraintes évoluent au cours du séchage. La consolidation de la bande crue a été suivie par la mesure du module d'Young. L'augmentation brutale du module d'Young à la fin de la période de séchage à vitesse constante correspond à la transition liquide – solide. Puis l'augmentation du module d'environ 1 GPa jusqu'à 13 GPa pendant l'étape de séchage à vitesse décroissante correspond à la consolidation du réseau de particules d'alumine par formation d'un film latex.

La contrainte biaxiale plane mesurée dans les bandes peut se diviser en plusieurs périodes suivant l'avancement du séchage. Une courte période sans contrainte est suivie d'une première augmentation de contrainte qui est attribuée à la tension capillaire du liquide dans les pores. Le pic de contrainte est atteint lorsque le retrait de la bande s'arrête. Avec la rétraction du liquide dans les pores, la contrainte est légèrement relaxée. Puis la formation du film latex engendre une deuxième augmentation de la contrainte. A la fin du séchage, la contrainte résiduelle peut se relaxer faiblement.

Deux voies différentes ont été retenues pour réduire la sensibilité à la fissuration des bandes. La fissuration étant beaucoup plus sensible lors de la première augmentation de contrainte que lors de la deuxième pour laquelle la bande a déjà commencé à se consolider, la première voie consiste à tenter d'abaisser le premier pic de contrainte. La vitesse d'évaporation qui dépend de la température et de l'humidité de l'air de séchage, et les propriétés du latex ( $T_g$ ) ne s'avèrent pas être des paramètres adaptés pour empêcher la fissuration puisqu'ils n'agissent que sur la valeur du deuxième pic de contrainte. Au contraire, l'augmentation de la taille des pores en utilisant une granulométrie adaptée et la réduction de la tension de surface du liquide suspensif, permettent de réduire les forces capillaires, et peuvent être efficaces pour éviter la formation de fissures dans les bandes crues. L'autre voie consiste à rendre simultanées l'augmentation de contrainte et la consolidation de la bande crue. La bande crue consolidée par la formation du latex pourra alors supporter la contrainte générée. Cela est rendu possible pour une concentration en latex dans la suspension supérieure à 25% massique.

## **VIII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] **G.W. Scherer**, "Theory of drying", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[1], p3-14 (1990).
- [2] **D.M. Smith, G.W. Scherer, J.M. Anderson**, "Shrinkage during drying of silica gel", *J. of Non-Crystalline Solids*, 188, p191-205 (1995).
- [3] **A. Kristoffersson**, "Water-based tape casting of ceramics and fabrication of ceramic laminates", Doctoral thesis, Department of Ceramic Technology, Chalmers University, Göteborg, Sweden (1999).
- [4] **G.L. Brown**, "Formation of films from polymer dispersions", *J. Polymer Sci.*, 22, p423-34 (1956).
- [5] **J.L. Keddie**, "Film formation of latex", *Mat. Sci. Eng.*, 21, p101-170 (1997).
- [6] **D.P. Sheetz**, "Formation of films by drying of latex", *J. Applied Polymer Sci.*, 9, p3759-73 (1996).
- [7] **S.T. Eckersley and A. Rudin**, "Mechanism of film formation from polymer latexes", *J. Coat. Technol.*, 62, p89-100 (1990).

- [8] **A.V. Tent and K. Nijenhuis**, “The film formation of polymers particles in drying thin films of aqueous acrylic latices; II. Coalescence, studied with transmission spectrophotometry”, *J. Colloids Inter. Sci.*, 232, p350-363 (2000).
- [9] **J.A. Lewis**, “Colloidal processing of ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[10], p2341-59 (2000).
- [10] **B.J. Briscoe, G.L. Biundo and N.Ozkan**, “Drying kinetics of water-based ceramic suspensions for tape casting”, *Ceramics International*, 24, p347-57 (1998).
- [11] **J.P Nadeau and J.R. Puiggali**, “Séchage, des processus physiques aux procédés industriels”, *Technique et documentation*, Lavoisier, 1995.
- [12] **D.Y. Perera and D.V. Eynde**, “Considerations on a cantilever (beam) method for measuring the internal stress in organics coatings”, *J. Coating Technol.*, 53[677], p39-44 (1981).
- [13] **P.H. Townsend, D.M. Barnett and T.A. Brunner**, “Elastic relationships in layered composite media with approximation of the case of thin film on a thick substrate”, *J. Appl. Phys.*, 62[11], p4438-44 (1987).
- [14] **J.A. Payne, A.V. McCorminck, and L.F. Francis**, “In situ stress measurements apparatus for liquid applied coatings”, *Rev. Sci. Instrum.*, 68[121], p4564-68 (1997).
- [15] **J.A. Payne, A.V. McCorminck, and L.F. Francis**, “A study of stress development in aqueous gelatin coatings”, *J. of Applied Polymer Science*, 73, p553-561 (1999).
- [16] **J.A. Lewis, K.A. Blackman, and A.L. Ogden**, “Rheological property and stress developpement during drying of tape-cast ceramic layers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79[12], p3225-34 (1996).
- [17] **J.E. Smay and J.A. Lewis**, “Structural and property evolution of aqueous-based lead zirconate tape-cast layers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[11], p2495-500 (2001).
- [18] **C.J. Martinez and J.A. Lewis**, “Rheological, structural, and stress evolution of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: latex tape-cast layers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85[10], p2409-16 (2002).
- [19] **J. J. Guo and J. A. Lewis**, “Aggregation effects on the compressive flow properties, drying behaviour of colloidal silica suspensions”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[9], p2435-58 (1997).
- [20] **A.B. Yu, N. Standish, and A. Mc Lean**, “Porosity calculation of binary mixtures of non spherical particles”, *J. Am. Ceram. Soc.* 76[11], p2813-16 (1993).
- [21] **A.A. Griffith**, "The phenomenon of rupture and flows in solids", *Phil. Trans. Royal Soc. London, Ser. A*, 221, p1663-93 (1920).
- [22] **M. Descamps, M. Mascart, B. Thierry and D. Leger**, “How to control cracking of tape cast sheets”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 74[3], p89-92 (1995).
- [23] **M.S. Hu, M.D. Thoules, and A.G. Evans**, “Decohesion of thin film from brittle substrates”, *Acta Met.*, 36[5], p1301-307 (1988).
- [24] **R.C. Chiu, R.J. Garino and M.J. Cima**, “Drying of granular ceramics films: I, effect of processing variables on cracking behaviour”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[9], p2257-64 (1993).
- [25] **R.C. Chiu, and M.J. Cima**, “Drying of granular ceramics films: II, Drying stress and saturation uniformity”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[11], p2769-77 (1993).





# CHAPITRE V.

## CARACTÉRISATIONS

### DES BANDES CRUES ET FRITTÉES

#### **I. INTRODUCTION**

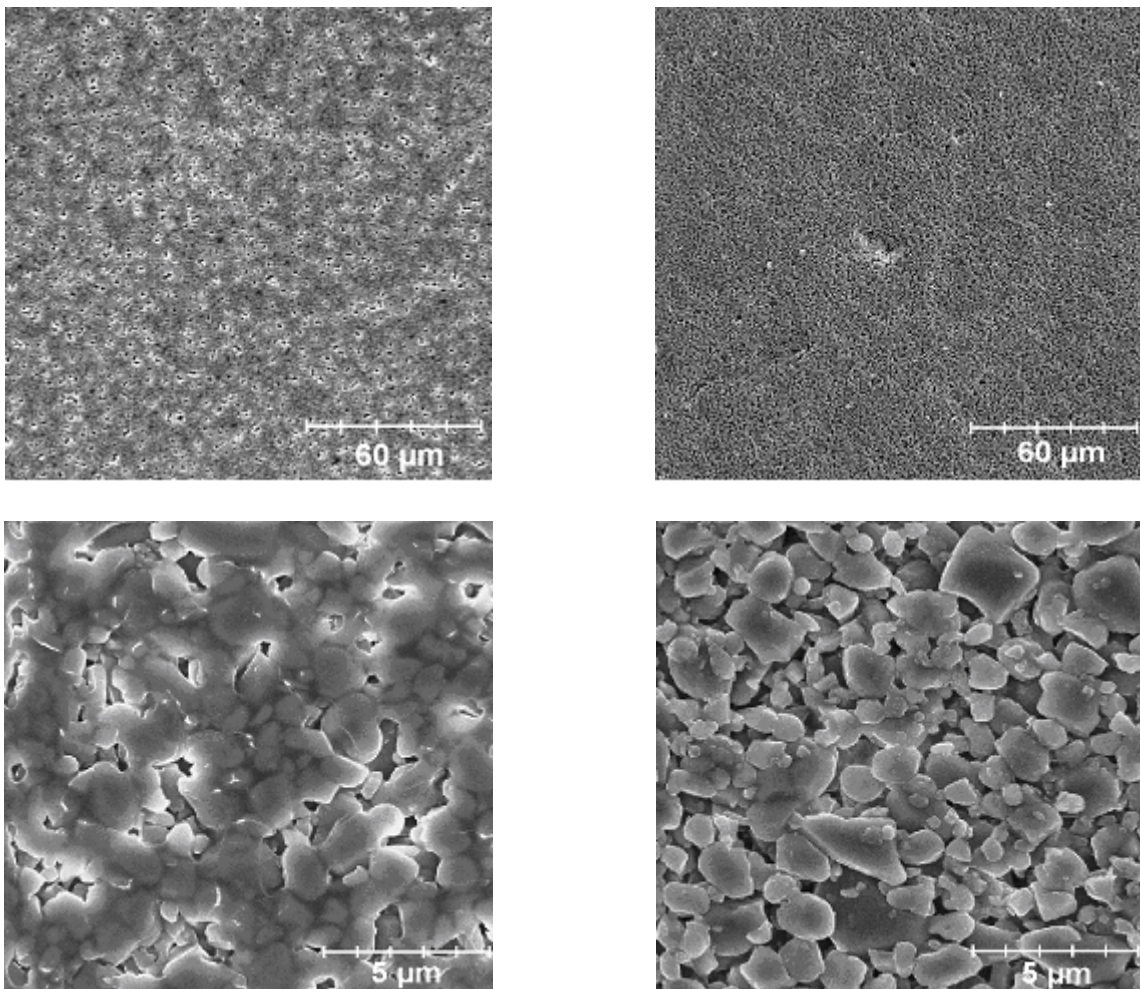
Après avoir interprété les phénomènes qui régissent le séchage, nous nous sommes intéressés aux propriétés d'usage des bandes obtenues. L'aspect lisse, homogène et sans défaut est un point important qui sera examiné par microscope électronique à balayage, et par mesure de rugosité sur les deux faces des bandes. Le séchage impose une taille de particules assez élevée ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ) pour éviter la fissuration. Avec ce type de poudre, un empilement maximal des particules est primordial pour assurer une densification correcte lors du frittage. Dans ce chapitre, nous allons donc porter une attention particulière sur la fraction volumique d'alumine atteinte dans les bandes crues en fonction des caractéristiques de la phase liante et des poudres d'alumine, afin d'optimiser l'empilement. Mais un empilement élevé n'est pas la seule condition requise pour les bandes crues. Leurs propriétés mécaniques doivent également être adaptées pour faciliter la manipulation et les différentes opérations qu'elles seront amenées à subir. La résistance et la flexibilité des bandes doivent donc être suffisantes et seront ajustées sur celles de bandes crues industrielles.

Par ailleurs, l'étape de déliantage doit permettre de retirer les additifs organiques sans laisser de résidus carbonés et sans déformation ni fissures. Le frittage doit conduire à un matériau dense, également sans déformation. Ainsi, l'efficacité des ajouts de frittage sera contrôlée par des mesures de densités frittées et par observation des microstructures. Finalement, le substrat fritté doit posséder certaines caractéristiques finales notamment une rugosité de surface que nous contrôlerons.

## II. LES BANDES CRUES D'ALUMINE

### II.1. Aspects des surfaces des bandes crues

Les bandes crues obtenues à partir du protocole et des formulations présentées dans le chapitre III se décolle généralement facilement du film mylar qui constitue le support de coulage, sans laisser de traces de poudre sur celui-ci. Cependant, lorsque la proportion de latex basse  $T_g$  est importante ( $>75\%$ ), le décollement des bandes crues de faibles épaisseurs ( $<200\mu\text{m}$ ) s'avère assez délicat car l'adhésion de la bande sur le support devient importante comparée à la cohésion de la bande crue.



(a) face inférieure

(b) face supérieure

**Figure V-1** : Microstructures des surfaces inférieures et supérieures d'une bande crue d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex (B1014/B1000 = 50/50).

La **Figure V-1** représente les surfaces de bandes crues d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex (B1014/B1000 = 50/50), avec (a) la surface inférieure (en contact avec

le film mylar) et (b) la surface supérieure (en contact avec l'air lors du séchage). Ces figures montrent une structure homogène et une surface lisse. Cependant, quelques pin-holes ou bulles qui n'ont pas été éliminées lors de l'étape de désaération [1], peuvent apparaître en surface de la bande.

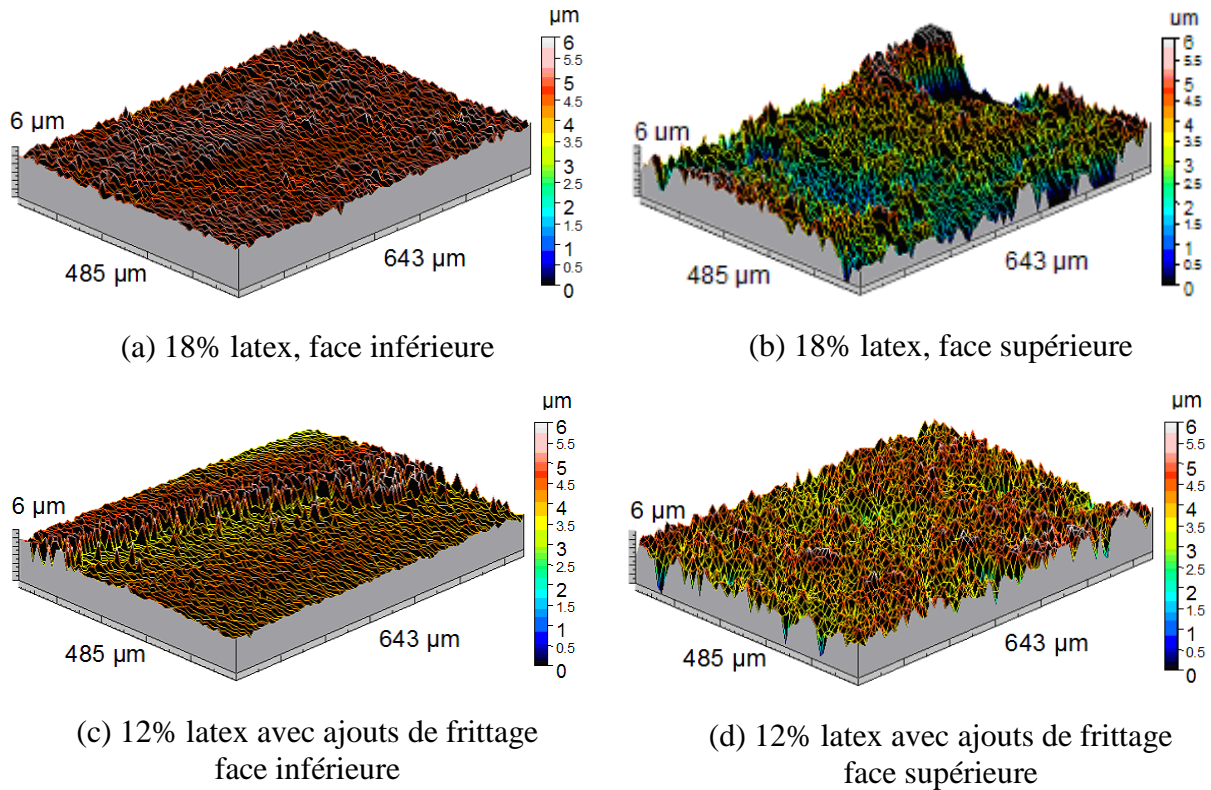
Entre 4% et 12% massique de latex dans les bandes crues, avec ou sans ajouts de frittage, les coefficients de rugosité sont équivalents avec un **Sa** de l'ordre de 0,35  $\mu\text{m}$  pour les faces inférieures et 0,75  $\mu\text{m}$  pour les faces supérieures (**Tableau IV-1**). La face supérieure de la bande contenant 18% de latex est particulièrement accidentée avec un coefficient de rugosité de 1,27  $\mu\text{m}$ . Ces mesures de rugosité sur les surfaces des bandes crues mettent en évidence une **microstructure différente entre les faces supérieures et inférieures**. Les coefficients de rugosité **Sa** sont plus élevés sur les faces supérieures que sur les faces inférieures, et l'écart entre les deux faces a tendance à s'amplifier pour des pourcentages massiques de latex élevés (18%).

	4% latex	8% latex	12% latex	12% latex + ajouts de frittage	18% latex
<b>Coeff rugosité Sa</b> (Surface inférieure)	0,36 $\mu\text{m}$	0,31 $\mu\text{m}$	0,43 $\mu\text{m}$	0,38 $\mu\text{m}$	0,24 $\mu\text{m}$
<b>Coeff rugosité Sa</b> (Surface supérieure)	0,77 $\mu\text{m}$	0,74 $\mu\text{m}$	0,70 $\mu\text{m}$	0,77 $\mu\text{m}$	1,27 $\mu\text{m}$

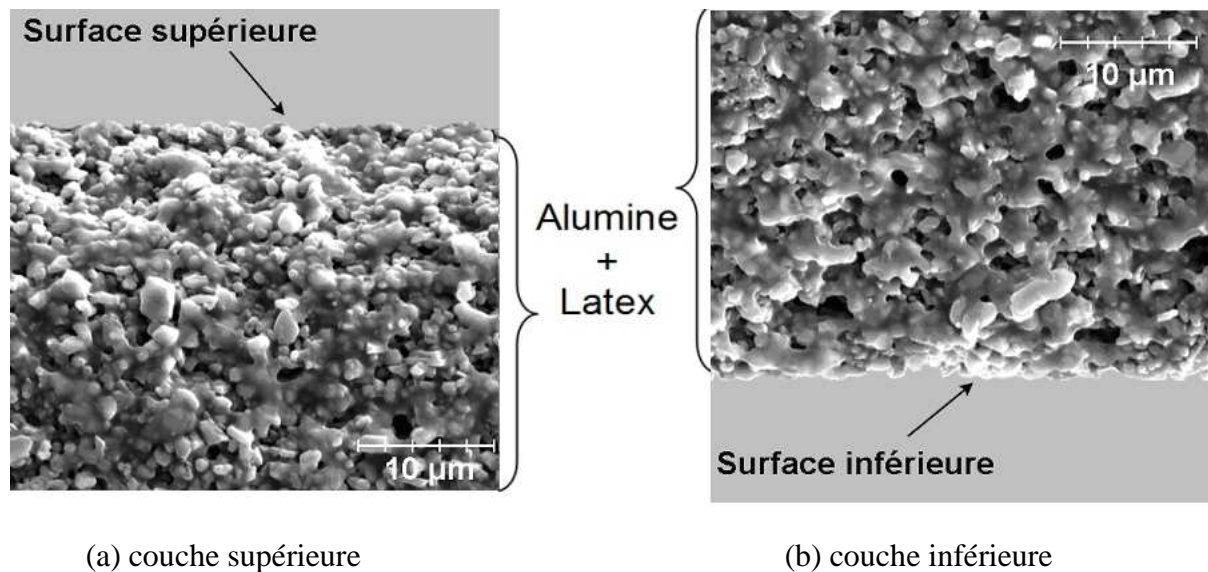
**Tableau V-1:** Coefficients de rugosité Sa des surfaces inférieures et supérieures des bandes crues d'alumine B20-0,2 en fonction du pourcentage massique de latex (B1014/B1000=50/50), avec ou sans ajouts de frittage dans les suspensions.

Les représentations tridimensionnelles de la topographie permettent de visualiser les différences de microstructure entre la face supérieure et la face inférieure (**Figure V-2**). Les surfaces inférieures apparaissent nettement moins accidentées que les surfaces supérieures. L'aspect particulièrement lisse des surfaces inférieures est dû à la formation du film latex dans les bandes qui épouse la forme du film support en mylar (**Figure V-2-a**). Ce phénomène n'apparaissant pas sur la surface supérieure (**Figure V-2-b**), il explique les différences observées entre les deux faces. Il faut bien voir que ce phénomène n'est pas dû à une sédimentation du latex qui se traduirait par une répartition non homogène du latex sur l'épaisseur de la bande. En effet, la **Figure V-3** montre que le latex est présent aussi bien dans la partie supérieure que dans la partie inférieure de la bande, et enrobe les grains d'alumine sur toute l'épaisseur de la bande. Il s'agit donc d'un phénomène superficiel qui ne concerne que les

grains en surface. Lors du coulage en bande, le liquide suspensif mouille entièrement le film support en mylar. Puis, pendant le séchage, l'eau s'évapore, mais les particules de latex restent en contact avec le support et coalescent pour former un film qui va recouvrir le support de façon presque continue.



**Figure V-2 :** Représentation tridimensionnelle de la topographie des surfaces de bandes crues contenant 12% et 18% massique de latex ( $B1014/B1000 = 50/50$ ).



**Figure V-3 :** Microstructures d'une section, d'une bande crue d'alumine B20-0,2 contenant 12% massique de latex ( $B1014/B1000 = 50/50$ ) (a) couche supérieure (b) couche inférieure.

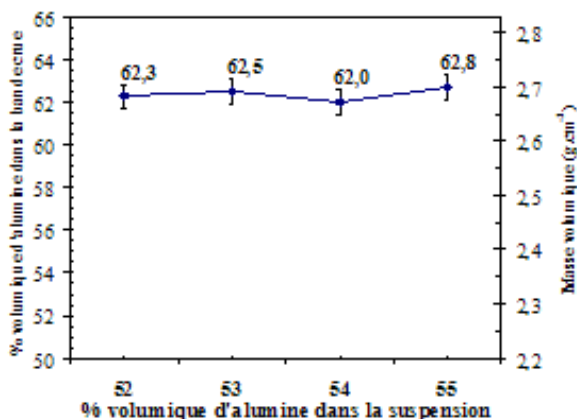
## II.2. Empilement des particules

En donnant des renseignements sur l'arrangement des particules, la densité crue des bandes coulées est un paramètre de caractérisation primordial. Elle permet d'avoir une idée précise de l'homogénéité du matériau en caractérisant le degré d'agglomération de la poudre d'alumine. Des études antérieures ont montré que les densités crues observées devaient être reliées pour une poudre donnée à la fois à la viscosité et à la fraction solide des suspensions. Les fractions solides élevées nécessitent moins de réarrangement de particules et permettent d'obtenir des densités crues plus élevées [2,3]. Nous allons donc étudier pour nos suspensions, si ce lien peut être vérifié.

### II.2.1. Influence de la concentration en alumine des suspensions sur l'empilement des particules

L'étude de la cinétique de séchage a montré que seule la période de séchage à vitesse constante était raccourcie par l'augmentation de la concentration en alumine dans les suspensions, alors que la période à vitesse décroissante n'était pas modifiée. Or c'est dans cette première période à vitesse constante que la majeure partie du retrait, et donc de la densification, a lieu. Il s'avère donc intéressant d'étudier l'influence de la concentration en alumine sur la densité crue obtenue. Plusieurs suspensions d'alumines B20-0,2 à différentes concentrations en alumine ont été coulées en bande avec une même fraction massique de latex : 8% B1014/B1000 = 50/50. Les propriétés rhéologiques de ces suspensions ne sont pas identiques puisque les viscosités varient entre 0,3 Pa.s et 1,3 Pa.s à  $10 \text{ s}^{-1}$  avec l'augmentation de la concentration en alumine, mais permettent néanmoins un coulage en bande dans de bonnes conditions.

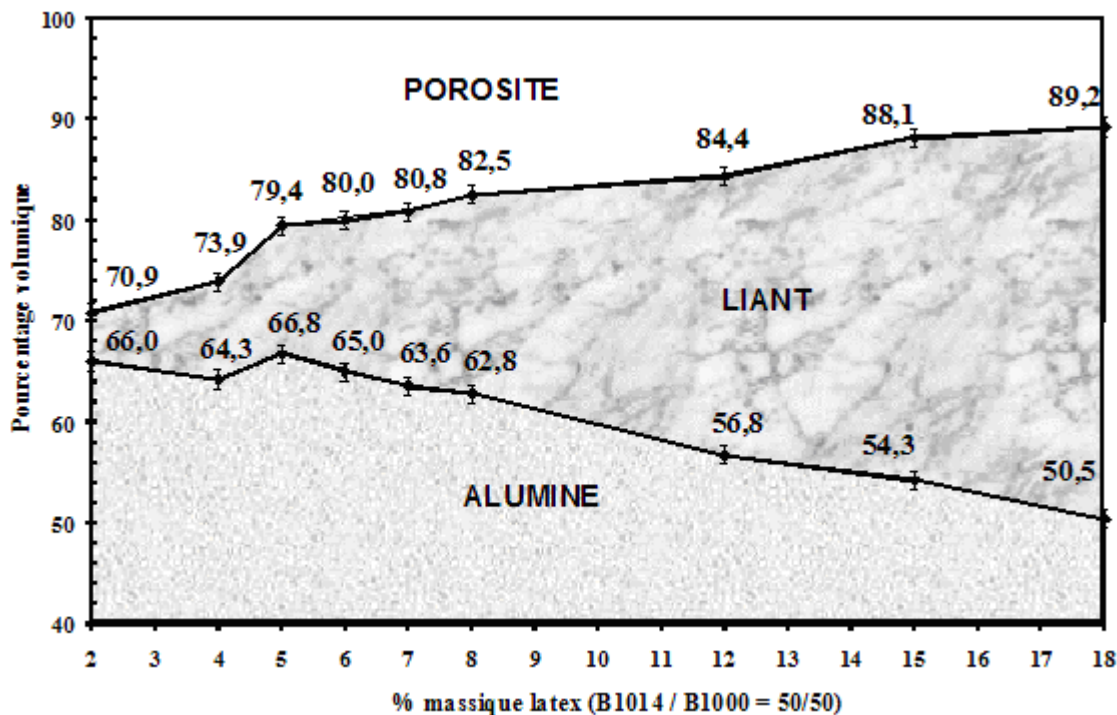
Étant donnée l'incertitude sur les mesures, les pourcentages volumiques d'alumine dans les bandes crues qui sont reportées sur la **Figure V-4** peuvent être considérés comme constants sur la gamme de 52 à 55% vol. d'alumine dans les suspensions. Ainsi, une faible concentration d'alumine initiale dans la suspension est compensée par une durée de retrait plus longue et conduit à la même densité crue qu'avec une concentration initiale élevée. L'égalité de ces valeurs montre également que les différentes suspensions se trouvent dans le même état de désagglomération.



**Figure V-4** : % volumique d'alumine et masse volumique des bandes crues en fonction de la concentration en alumine des suspensions.

### II.2.2. Influence de la concentration en latex dans les suspensions sur l'empilement des particules

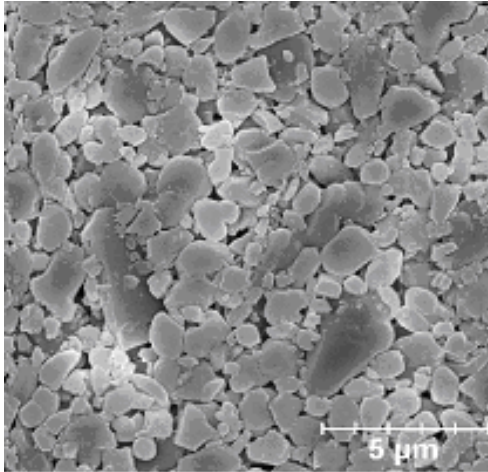
Des bandes d'alumine B20-0,2 à 2%, 4%, 5%, 6%, 7%, et 15% en masse de latex (B1014/B1000 = 50/50) ont été coulées en bande. Leur épaisseur est de l'ordre de 700 µm. La **Figure V-5** représente la fraction volumique d'alumine, de latex, et de la porosité en fonction du pourcentage massique de latex introduit dans la suspension.



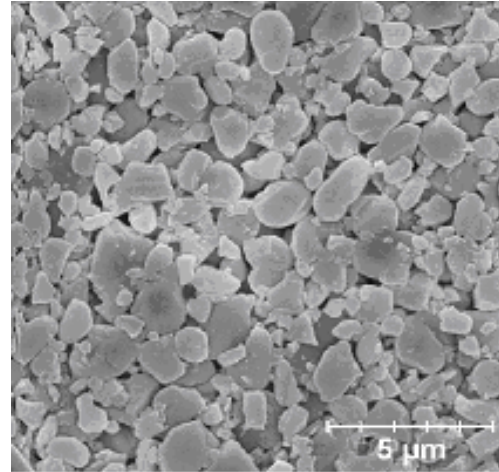
**Figure V-5** : Fraction volumique d'alumine  $\square$ , de liant latex  $\square$  et de la porosité  $\square$  en fonction du pourcentage massique de latex dans la suspension.

En augmentant la quantité de latex dans les suspensions, le pourcentage volumique total de solide dans la bande crue (alumine + latex) augmente de façon relativement linéaire. Avec

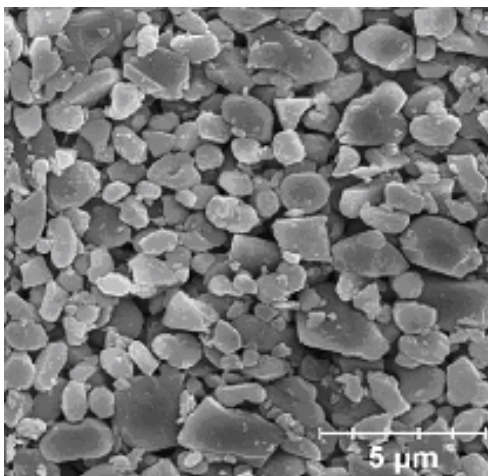
2% de latex, le pourcentage volumique total de solide est de 70,9% et monte jusqu'à 89,2% avec 18% de latex. Cela signifie que **plus la quantité de latex sera importante, moins la porosité sera élevée dans les bandes crues avant déliantage**. Il s'agit d'un paramètre important dont il faudra tenir compte pour les propriétés mécaniques des bandes crues.



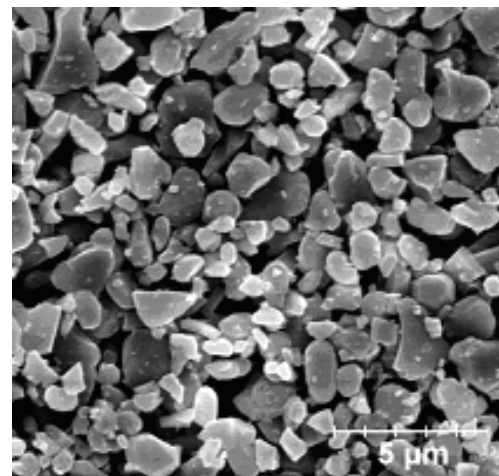
(a) 5% massique de latex



(b) 8% massique de latex



(c) 12% massique de latex



(d) 18% massique de latex

**Figure V-6** : Microstructures des surfaces de bandes d'alumine B20-0,2 déliantées, contenant initialement différents pourcentages de latex par rapport à la masse d'alumine.

Le déliantage laisse de la porosité à la place du liant. Ainsi, pour le frittage, le paramètre important n'est pas le pourcentage volumique de solide (latex + alumine), mais plutôt le pourcentage volumique d'alumine dans la bande. L'optimum de fraction volumique d'alumine est obtenu pour un pourcentage de latex de 5% et vaut 66,8%. C'est donc pour ce pourcentage que la porosité de la bande, après élimination du latex par déliantage, sera la plus faible. En



dessous, et surtout au-dessus de 5% de latex, la fraction volumique chute pour atteindre 50,5% avec 18% de latex. La fraction volumique d'alumine dans la bande peut directement être reliée à l'empilement des particules. Sur les microstructures des bandes crues déliantées observées au MEB (**Figure V-6**), il apparaît clairement **que plus la quantité de latex dans la suspension est grande, moins l'empilement est bon**. Pour un pourcentage de 5% de latex, les interstices entre les grosses particules sont bien occupés par les plus petites et les particules sont très proches les unes des autres ; l'empilement est très dense (66,8%). Par contre **au delà de 8% de latex, la distance entre les particules augmente**.

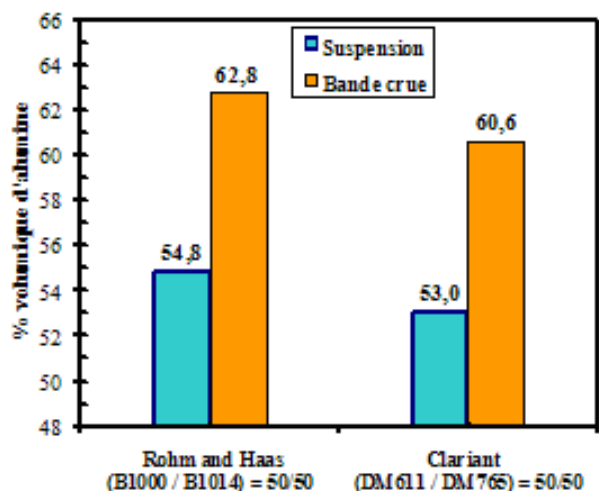
### II.2.3. Corrélation entre propriétés rhéologiques des suspensions et empilement des particules

Nous avons tenté ici de trouver une corrélation entre les propriétés rhéologiques des suspensions et l'empilement des particules. Les paramètres suivants ont été étudiés : le type de latex utilisé, le rapport latex haute  $T_g$  / latex basse  $T_g$ , le type de poudre d'alumine, les mélanges de poudres et les ajouts de frittage. Les fractions volumiques des suspensions sont ajustées de façon à obtenir une viscosité de 1Pa.s pour un gradient de vitesse de  $10s^{-1}$ .

#### a) Type de latex

Les latex Rohm and Haas et les latex Clariant conduisent à des propriétés rhéologiques des suspensions différentes. Nous avons voulu vérifier si cette différence se retrouvait également dans les fractions volumiques d'alumine des bandes crues. Deux suspensions d'alumines B20-0,2 ont été coulées en bande avec une fraction massique de latex de 8%. Les latex Rohm and Haas avec un rapport B1014/B1000 = 50/50 sont utilisés dans la première suspension, et les latex Clariant avec un rapport DM611/DM765 = 50/50 dans la deuxième.

Les latex Rohm and Haas permettent à la fois d'obtenir des fractions volumiques en alumine plus élevées dans les suspensions, mais également dans les bandes crues (**Figure V-7**). Ce meilleur empilement des particules reflète certainement un **meilleur état de dispersion** et une **meilleure mobilité des particules d'alumine** dans la phase liante (latex+eau).

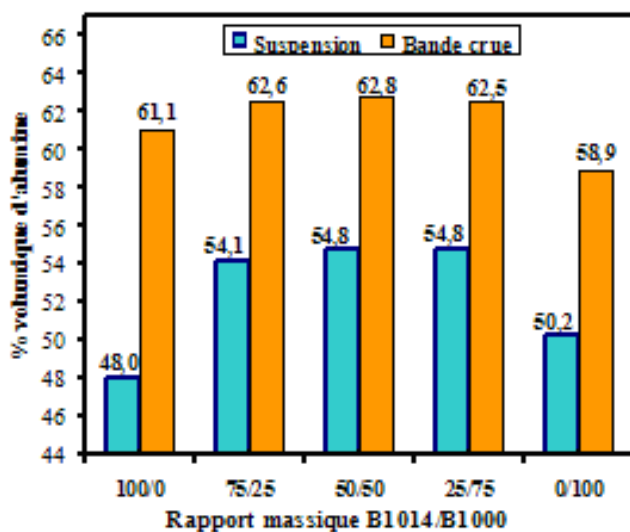


**Figure V-7** : Pourcentage volumique d'alumine B20-0,2 dans les suspensions et dans les bandes crues, pour deux types de latex : Rohm and Haas (50% B1000 et 50% B1014) et Clariant (50% DM611 et 50% DM765), avec 8% massique de latex dans les suspensions.

b) Rapport latex haute  $T_g$  (B1014) / latex basse  $T_g$  (B1000)

Plusieurs suspensions d'alumine B20-0,2 à différents rapports latex haute  $T_g$  (B1014) / latex basse  $T_g$  (B1000) ont été coulées en bandes. Pour chaque suspension, la fraction massique totale de latex est fixée à 8% de latex. **La combinaison des deux latex est bénéfique pour la fraction volumique d'alumine**, à la fois **dans les suspensions et dans les bandes crues** obtenues (Figure V-8). En effet, celles-ci sont plus élevées lorsque les latex B1000 et B1014 sont mélangés. Le mélange B1014/B1000 = 50/50 conduit à la densité la plus élevée (62,8%).

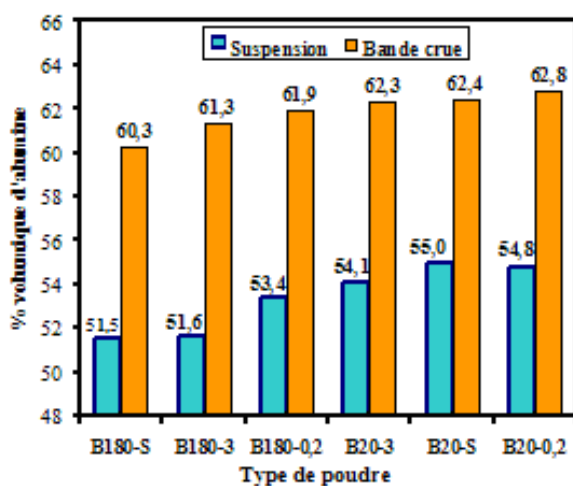
Là encore, ce sont à viscosité égale, les suspensions les plus chargées en alumine qui conduisent aux densités crues les plus élevées, traduisant une plus grande homogénéité des suspensions.



**Figure V-8** : Pourcentage volumique d'alumine B20-0,2 dans les suspensions et dans les bandes crues, en fonction du rapport massique latex haute  $T_g$  (B1014) / latex basse  $T_g$  (B1000), avec 8% massique de latex dans les suspensions.

c) Type de poudre

Nous avons déjà vu dans le chapitre III que les poudres B20 permettaient d'obtenir des concentrations en alumine dans les suspensions supérieures à celles obtenues avec les poudres B180. Le pourcentage d'alumine dans des bandes coulées avec des suspensions des différentes poudres avec 8% massique de latex (B1014/B1000 = 50/50) montre la même évolution, mais de façon moins prononcée (**Figure V-9**). Les écarts de fractions volumiques d'alumine dans les bandes crues sont moins importants que dans les suspensions. D'ailleurs, la valeur pour l'alumine B180-0,2 (61,9%) est très proche des valeurs des alumines B20 (62,5% en moyenne). Les alumines B180-S et B180-3 restent en retrait avec des pourcentages volumiques d'alumine de 60,3% et 61,3% respectivement. Ainsi, tout comme pour l'étude sur les latex, les concentrations obtenues dans les suspensions avec les différentes alumines, à une viscosité donnée, conditionnent les valeurs des densités crues.

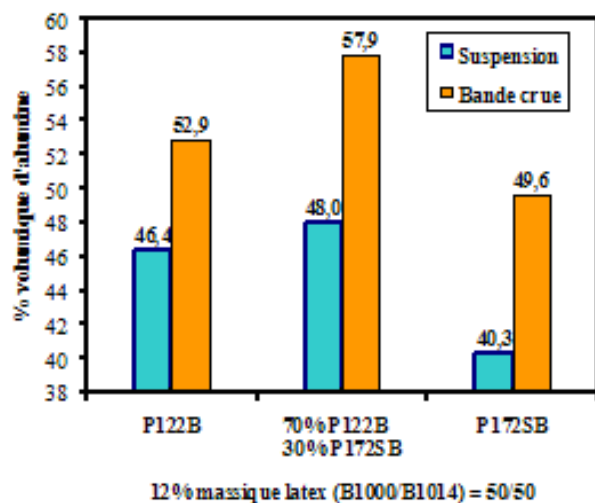


**Figure V-9** : Pourcentage volumique d'alumine dans les suspensions et dans les bandes crues, en fonction du type de poudre, avec 8% massique de latex (B1014 / B1000 = 50/50) dans les suspensions.

d) Mélange de poudres

Dans le chapitre III, il a été montré que le mélange des poudres P122B et P172SB dans les proportions 70/30 permettait d'abaisser la viscosité des suspensions par rapport aux poudres seules. Le mélange augmente non seulement le pourcentage volumique d'alumine dans les suspensions, mais également dans les bandes crues (**Figure V-10**). Ainsi, pour une suspension contenant 12% massique de latex (B1000/B1014 = 50/50), le pourcentage d'alumine dans la bande atteint **57,9% avec le mélange** de poudres, ce qui améliore nettement les valeurs de 52,9% et 49,6% atteintes avec les poudres P122B et P172SB seules. Il faut noter que cette valeur est **supérieure à celle obtenue avec l'alumine B20-0,2** dans les mêmes

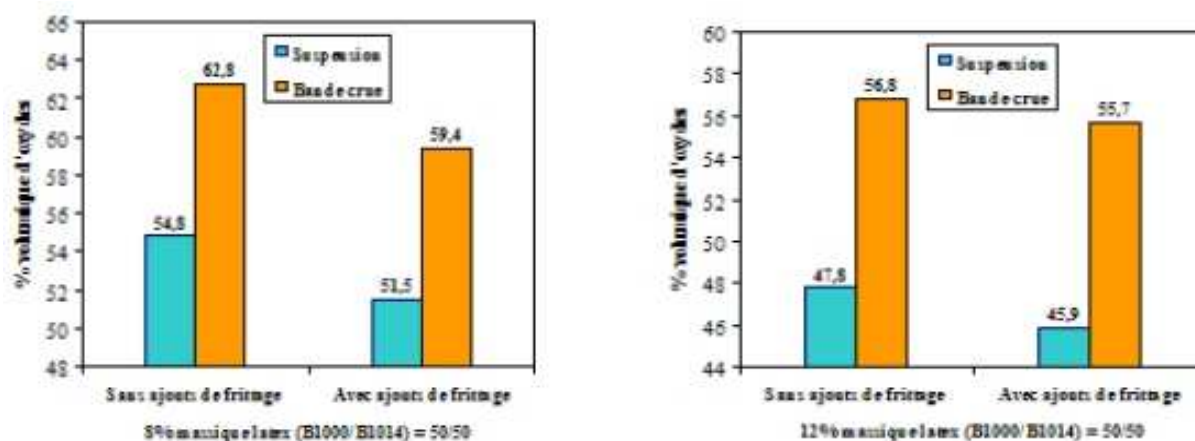
conditions (56,8%). Malheureusement, **les contraintes élevées qui apparaissent au séchage, entraînent la fissuration systématique des bandes obtenues avec le mélange de poudres.**



**Figure V-10** : Pourcentage volumique d'alumine dans les suspensions et dans les bandes crues, pour les poudres P172SB et P122B seules et pour un mélange 70% P122B / 30% P172SB, avec 12% massique de latex (B1000/B1014 = 50/50) dans les suspensions.

e) Ajouts de frittage

Les ajouts de frittage ont tendance à déstabiliser les suspensions d'alumine (cf. chapitre III). Pour une viscosité constante, **le pourcentage volumique d'oxydes est à la fois diminué dans les suspensions et dans les bandes crues (Figure V-11).** Ainsi, des suspensions avec un moins bon état de dispersion conduisent à un empilement de particules moins dense dans la bande crue. Avec 8% massique de latex (B1014/B1000 = 50/50), le pourcentage volumique d'oxydes passe de 62,7% sans ajouts de frittage à 59,4% avec ajouts de frittage. Avec 12% de latex, il passe de 56,8 à 55,7%. En augmentant le pourcentage de latex, il semble que la déstabilisation de la suspension soit moins importante.



**Figure V-11** : Pourcentage volumique d'oxydes dans les suspensions et dans les bandes crues contenant de l'alumine B20-0,2, avec et sans ajouts de frittage, et avec 8% et 12% massique de latex (B1000/B1014 = 50/50) dans les suspensions.

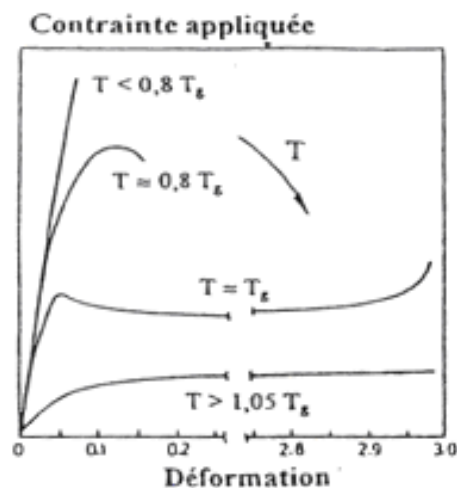
Quel que soit le paramètre (type de latex, type de poudre, mélange de poudres, ajout de frittage), la charge volumique de poudre atteinte dans la suspension, pour une viscosité donnée, donne toujours une bonne indication sur la densité crue et donc sur l'empilement des particules. Ce dernier est toujours amélioré si, à un pourcentage de latex et à une viscosité fixes, la charge volumique de poudre dans la suspension est augmentée.

### II.3. Propriétés mécaniques des bandes crues

#### II.3.1. Ajustement des propriétés mécaniques des bandes crues

Le liant doit apporter la résistance mécanique, la flexibilité et l'élasticité adéquates aux bandes crues. La bande crue doit présenter une **résistance** et une **flexibilité** suffisantes pour que celle-ci puisse se décoller du support de coulage et être manipulée sans se fracturer. La résistance mécanique permet également aux bandes de supporter les différents traitements qu'elles doivent subir lors du processus de fabrication (découpage, impression, laminage, poinçonnage, ...)[4]. De plus, un certain degré d'élasticité est nécessaire pour le contrôle dimensionnel des bandes crues [5]. En effet, les bandes crues subissent inévitablement des contraintes lors du procédé de fabrication. Ces contraintes peuvent provoquer des variations de dimension qui, si elles ne sont pas réversibles, se transforment en défauts permanents. Généralement, les travaux effectués sur ce thème montrent une augmentation de la

résistance mécanique de la bande avec la quantité de liant, et une élongation qui augmente avec l'augmentation de la quantité de plastifiant au détriment de la résistance mécanique du matériau [6]. Dans les systèmes qui utilisent des liants plastifiés (alcool polyvinylique + polyéthylène glycol par exemple), la résistance en crue est affectée par l'abaissement de la  $T_g$  du liant [7-10]. L'allure des courbes contrainte / déformation d'un polymère en fonction du rapport température  $T$  sur  $T_g$  est représentée sur la **Figure V-12**.



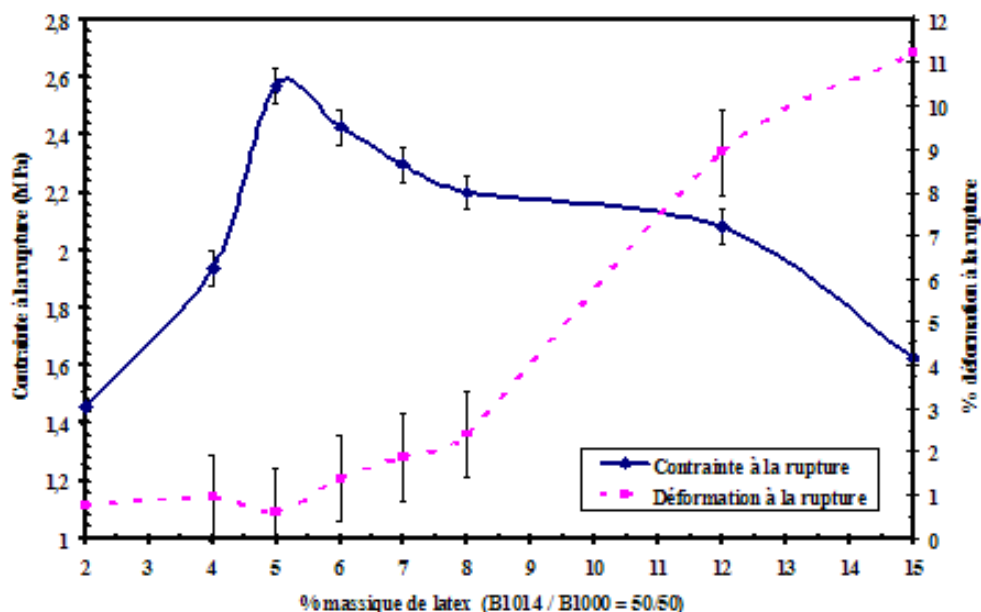
**Figure V-12** : Courbes "contrainte / déformation" d'un liant, selon la valeur de sa température de transition vitreuse  $T_g$  [11].

Dans le cas de l'utilisation de liants latex acryliques, le comportement mécanique des bandes semble pouvoir s'apparenter à celui des latex seuls. Les latex acryliques avec une basse  $T_g$  permettent la production de bandes crues très flexibles avec un comportement élastoplastique mais avec une contrainte à la rupture faible. Inversement, les latex avec une haute  $T_g$  permettent la réalisation de bandes crues résistantes, mais présentant un comportement fragile. Le mélange de ces deux types de latex confère aux bandes un comportement intermédiaire, qui peut être adapté en fonction des propriétés mécaniques souhaitées [4,12]. Des bandes crues industrielles (du Pont de Nemours) ont été testées mécaniquement pour évaluer les caractéristiques requises pour une application industrielle. Ces bandes crues ont une épaisseur de 250 $\mu$ m, et contiennent 13% massique d'organique par rapport à la masse de poudre qui est composée à environ 60% masse d'alumine et 40% masse de phase vitreuse. Elles possèdent **une contrainte maximale à la rupture de 1,4MPa** et une **déformation maximale de 10,7%**. Nous allons donc rechercher pour notre système, à ajuster les propriétés mécaniques de nos bandes crues sur cette référence.

#### a) Influence du pourcentage de latex

Au niveau mécanique, une bande crue d'alumine peut être considérée comme un matériau triphasé avec un empilement de particules d'alumine, une matrice latex qui enrobe ces particules d'alumine, et de la porosité. Les paramètres importants qui régissent les propriétés mécaniques du système sont les propriétés mécaniques intrinsèques du latex, la nature de la répartition du latex autour des particules d'alumine et les proportions volumiques de latex, d'alumine et de pores.

En faisant varier le pourcentage de latex (B1014/B1000 = 50/50) dans des bandes crues d'alumine B20-0,2, les propriétés mécaniques intrinsèques du latex et la nature de la poudre d'alumine sont fixées, mais la répartition de la porosité et les proportions volumiques de latex, d'alumine et de pores sont des paramètres variables (**Figure V-5**). La **Figure V-13** montre que la contrainte et la déformation à la rupture en traction sont sensibles à ces paramètres puisqu'ils varient fortement avec la quantité de latex.



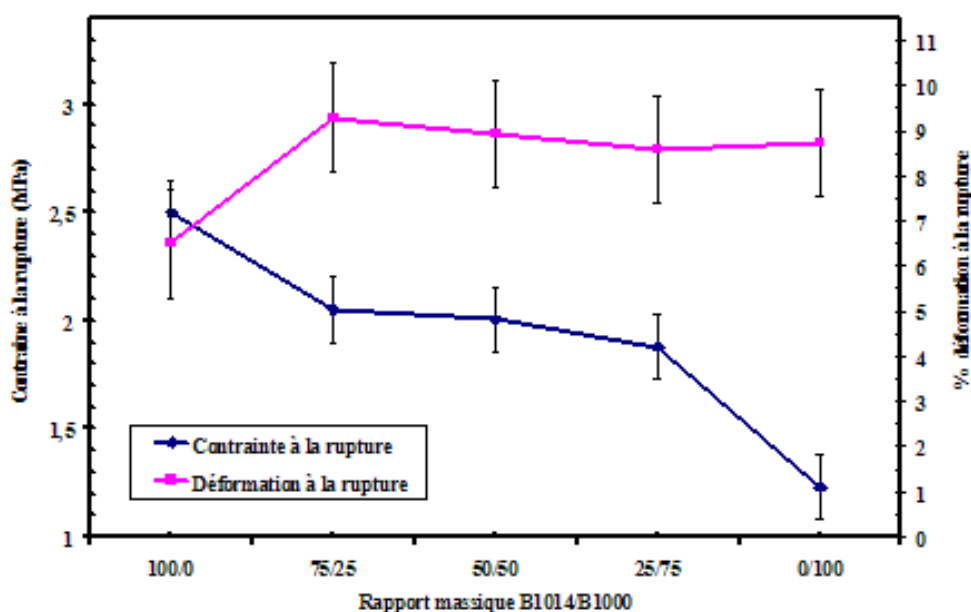
**Figure V-13** : Contrainte et déformation à la rupture en traction de bandes crues en fonction du pourcentage massique de latex (B1014/B1000 = 50/50).

Une très nette augmentation de la contrainte à la rupture apparaît entre 2% et 5% massique de latex. Le maximum de la contrainte à la rupture se situe à 5% de latex. A partir de 5% de latex la contrainte diminue progressivement jusqu'à 12%, puis plus rapidement jusqu'à 15% de latex. Dans un système de liant (PVB + DBP) différent de celui-ci, Descamps et al. [6] tentent de lier l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du volume poreux dans les bandes. Ils montrent qu'en remplissant le volume poreux entre les particules, le liant diminue le nombre de défauts dus à la porosité, et augmente la résistance de la bande. Mais lorsque la quantité de liant excède le volume de pore, les particules s'écartent les unes des autres, ce qui provoque une chute de la résistance mécanique. Notre système semble fonctionner de façon analogue si l'on compare la **Figure V-5** et la **Figure V-13**. Jusqu'à 5% de latex, la fraction volumique d'alumine est maximale (66,8% vol), et le latex en remplissant les pores, élève la contrainte à la rupture jusqu'à 2,57 MPa. A partir de 5%, la distance entre les particules d'alumine augmente, ce qui se traduit par une diminution de la fraction volumique d'alumine. Les points de contact entre les particules diminuent et le latex commence à enrober de façon continue les particules. Les propriétés mécaniques deviennent alors contrôlées par les propriétés propres du latex. Ce phénomène provoque une diminution progressive de la résistance mécanique avec le pourcentage de latex.

En ce qui concerne la déformation à la rupture, en dessous de 5% de latex, les pourcentages de déformation sont très faibles (<1%). A partir de 5% de latex, la déformation à la rupture des bandes crues augmente rapidement pour atteindre 11,2% pour 15% de latex.

Descamps et al [6] montrent que la déformation maximale du matériau ne commence à augmenter fortement qu'à partir du moment où le volume de liant dépasse le volume des pores. Dans notre système, la déformation commence à augmenter lorsque la fraction volumique d'alumine diminue, permettant au latex non seulement de remplir la porosité mais aussi d'enrober les particules. A partir de cette concentration de l'ordre de 5%, la contribution des propriétés mécaniques intrinsèques du latex aux propriétés mécaniques des bandes crues commence à devenir prépondérante, et la déformation à la rupture augmente avec le pourcentage de latex.

b) Influence du rapport massique B1014/B1000



**Figure V-14** : Contraintes et déformations à la rupture en traction de bandes crues contenant 12% massique de latex, en fonction du rapport massique B1014/B1000.

Avec 12% massique de latex, les propriétés mécaniques sont assez proches de celles de la référence industrielle. Nous avons donc fait varier, à partir de ce pourcentage, le rapport massique entre le latex B1014 ( $T_g=+19^{\circ}\text{C}$ ) et le latex B1000 ( $T_g=-26^{\circ}\text{C}$ ) (Figure V-14). L'utilisation du latex B1014 seul conduit à des bandes à la résistance mécanique élevée (2,5MPa), mais à une déformation plus faible (6,5%). Les bandes "75/25", "50/50" et "25/75" sont pratiquement équivalentes avec une contrainte de l'ordre de 2 MPa et une déformation de l'ordre de 9%. L'utilisation du latex B1000 seul fait chuter la résistance mécanique des bandes crues (1,2 MPa), sans pour autant augmenter la déformation ( $\approx 8,7\%$ ). Ainsi, **le mélange de**



latex est recommandé pour allier résistance mécanique et déformation maximale élevées.

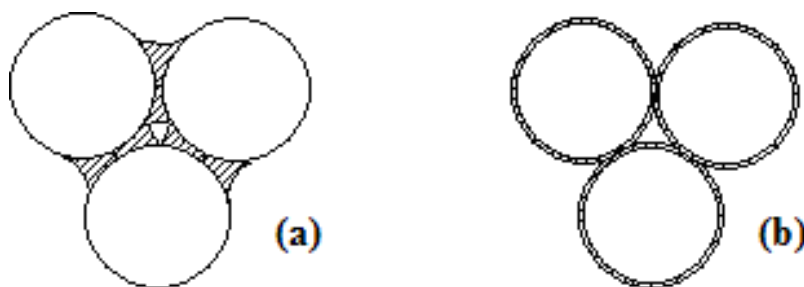
Finalement, pour approcher les propriétés mécaniques de la bande industrielle de référence (résistance et déformation à la rupture de 1,4 MPa et 10,7%, respectivement), il est nécessaire d'utiliser une formulation de suspension contenant **au minimum 12% massique de latex**, avec **un rapport B1014/B1000 variant de 1/3 à 3**.

### II.3.2. Modélisation de la résistance mécanique en fonction du pourcentage massique de latex par le modèle de G.Y. Onada

Le modèle de Onada [13] est une analyse théorique qui vise à déterminer les variables intrinsèques qui affectent la résistance en cru d'un matériau dont les particules sont liées entre elles par un liant organique. Les paramètres qui influencent cette résistance sont la **configuration de la liaison formée**, la **quantité de liant**, la **densité d'empilement** et la **force de cohésion ou d'adhésion du liant**. La résistance à la traction dépend donc de :

- la résistance des liaisons individuelles particule / particule. La force **F** pour casser une liaison individuelle est donnée par  $F = \sigma_0 \cdot A$ , avec **A** la section du pont de liant, et  $\sigma_0$  la contrainte cohésive ou adhésive du liant selon que la fissure apparaît à travers le liant ou le long de l'interface liant-particule,
- le nombre de liaisons devant être cassées pour créer une fracture.

Deux configurations peuvent être envisagées suivant la localisation du liant entre les particules (**Figure V-15**).



**Figure V-15** : Ponts pendulaires entre les particules (a) et ponts entre particules enrobées (b).

Le modèle exprime la contrainte à la rupture pour les ponts pendulaires :

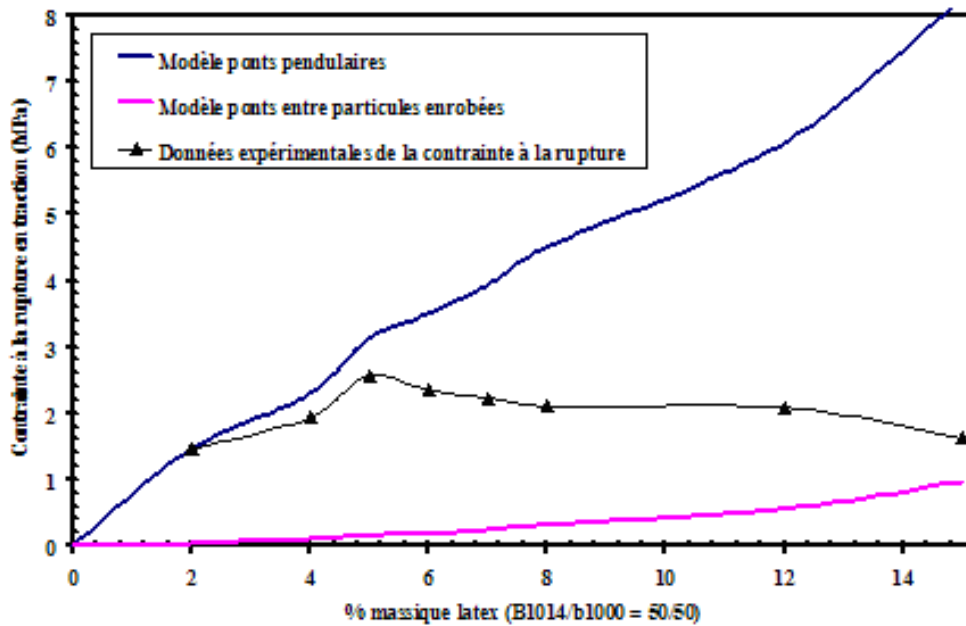
$$\sigma_{\text{pendulaire}} = \frac{3\sqrt{3}\pi}{8} \cdot \frac{1-p}{\sqrt{p}} \cdot \sigma_0 \cdot \left( \frac{V_l}{V_p} \right)^{1/2} \quad (1)$$

et pour les ponts entre les particules enrobées :

$$\sigma_{\text{enrobé}} = \frac{3\pi}{16} \cdot \frac{1-p}{p} \cdot \sigma_0 \cdot \left( \frac{V_l}{V_p} \right) \quad (2)$$

avec  $p$  la fraction volumique de pores dans le matériau,  $V_l$  le volume total de liant et  $V_p$  le volume total de céramique.

Dans ce modèle, les paramètres  $V_l$ ,  $V_p$  et  $p$  dépendent de la quantité de latex dans une bande crue et sont calculés à partir des mesures de la **Figure V-5**. La valeur de  $\sigma_0$  a été fixée de façon à faire correspondre le modèle des ponts pendulaires et la valeur expérimentale pour une faible quantité de latex. Nous avons ajusté les valeurs pour 2% massique de latex. Les résultats des deux modèles et les valeurs mesurées expérimentalement sont représentés sur la **Figure V-16**.



**Figure V-16** : Modélisation de la résistance à la rupture en traction en fonction du pourcentage massique de latex.

Les valeurs expérimentales suivent le modèle des ponts pendulaires jusqu'à 5% de latex, puis les valeurs s'écartent et tendent à se rapprocher du modèle des ponts entre particules enrobées. Les hypothèses suivantes peuvent être envisagées :

- Avec l'augmentation du pourcentage de latex, la valeur de  $\sigma_0$  peut évoluer. En effet, pour une concentration faible en latex, la rupture à la traction aura plutôt lieu à l'interface latex/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Par contre pour une concentration plus élevée, la rupture sera plutôt du type

latex/latex. Ainsi, pour ces deux types de rupture, la même valeur de  $\sigma_0$  ne doit pas être considérée.

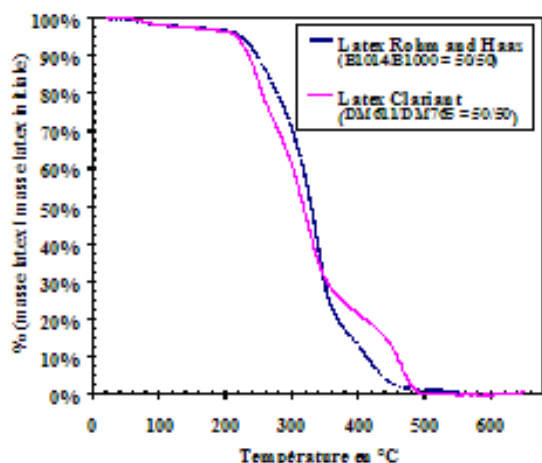
- Pour de faibles quantités de latex, le latex s'intercale entre les particules selon le modèle des ponts pendulaires. Au fur et à mesure que le pourcentage de latex augmente, la localisation du latex change. Le latex commence à entourer totalement les particules, selon le modèle des ponts entre particules enrobées. Cette transition doit apparaître vers 5% massique de latex, pourcentage à partir duquel la fraction volumique d'alumine décroît et la distance entre particule augmente.

### **III. LES BANDES D'ALUMINES FRITTÉES**

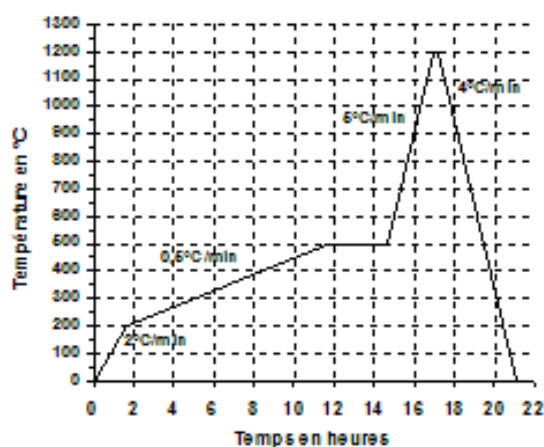
#### **III.1. Cycles de déliantage**

Bien que les liants latex se décomposent à une température plus élevée que les liants de type alcools polyvinyliques ou éthers cellulosiques [2], il a été montré que leur dégradation thermique engendre moins de résidus carbonés [10]. Afin de définir le cycle de déliantage des bandes crues, des mesures ATG ont été effectuées sur des bandes avec latex Rohm and Hass (B1014/B1000 = 50/50) et latex Clariant (DM611/DM765 = 50/50) (**Figure V-17**). Les deux types de latex présentent une première partie de courbe identique avec peu de perte de masse jusqu'à 220°C, suivi d'une perte de masse importante (65%) jusqu'à 350°C correspondant à l'élimination d'un premier type de composé. Puis les courbes présentent une deuxième pente et donc l'élimination d'un deuxième type de composé jusqu'à 450°C. Un troisième départ entre 450°C et 480°C est observé pour les latex Clariant. A 500°C, la perte de masse est pratiquement totale.

Le cycle du déliantage (**Figure V-18**) est construit de telle sorte qu'une perte de masse rapide corresponde à une vitesse de montée en température lente. Un palier de trois heures à 500°C permet de s'assurer d'un déliantage complet. Après le déliantage dans un four sous hotte, les bandes sont consolidées à 1200°C, afin qu'elles puissent être transportées sans risque dans un four de frittage. **Ce cycle de déliantage permet d'obtenir des substrats déliantés ne présentant pas de déformation, ni de fissuration.**



**Figure V-17** : Analyse thermogravimétrique des bandes crues.



**Figure V-18** : Cycle de déliantage des bandes crues.

### III.2. Densités des bandes d'alumine frittées

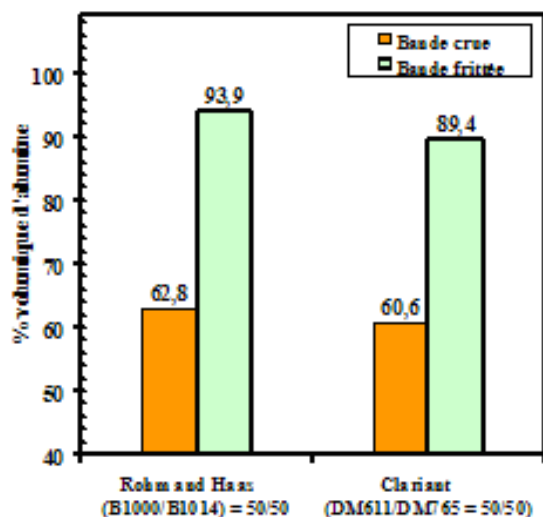
Le cycle de frittage est le suivant :

- montée en température à 5°C/min,
- palier de 3 heures à la température maximale de frittage,
- descente à température ambiante à 4°C/min.

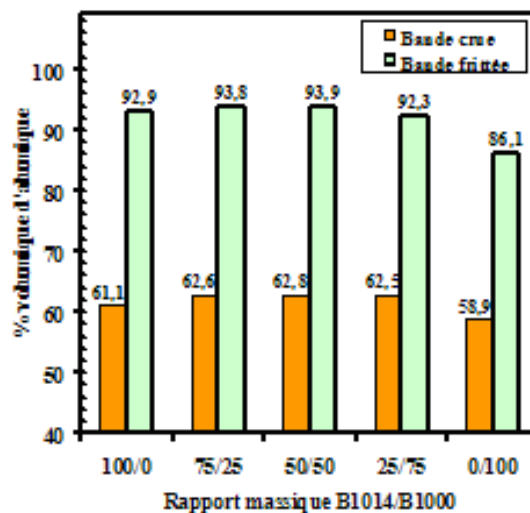
#### III.2.1. Corrélations entre densité crue et densité frittée

La **Figure V-19** montre la corrélation entre les densités crues et les densités frittées selon la nature et la concentration de latex dans des bandes d'alumine B20-0,2. Les latex Rohm and Haas, qui permettent d'obtenir des densités crues plus élevées que les latex Clariant, permettent également une meilleure densification lors d'un frittage à 1700°C pendant 3h (93,9% pour les latex Rohm and Haas contre 89,4% pour les latex Clariant) (**Figure V-19a**). De même, la densité crue élevée obtenue avec la combinaison de latex haute  $T_g$  / basse  $T_g$  conduit à une meilleure densification (93,9% avec un rapport B1014/B1000 = 50/50 contre 92,9% et 86,1% respectivement avec le B1014 et le B1000 seul)(**Figure V-19b**). Tout comme elle n'est pas favorable pour la densité crue, une proportion de latex élevée n'est pas favorable à la densification puisqu'en l'augmentant de 8% à 12% massique, la densification chute de 93,9% à 88,4% (**Figure V-19c**).

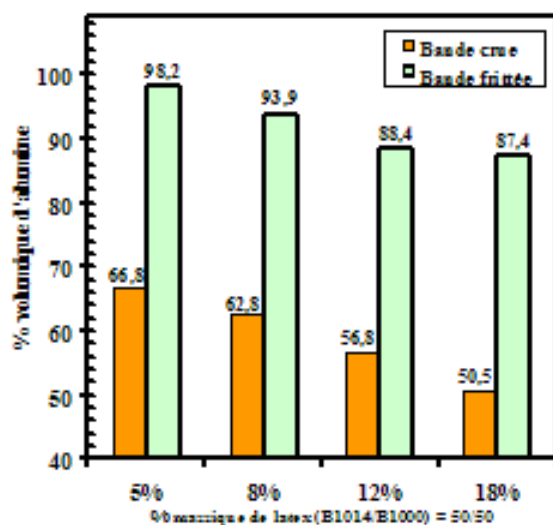
Il est probable que la densité frittée n'est pas directement liée à la densité crue, mais plutôt à la taille des pores dans le matériau [2]. Comme la poudre d'alumine utilisée est toujours la même (B20-0,2), la taille des pores diminue vraisemblablement avec la fraction d'alumine dans les bandes crues.



(a) Type de latex (8% massique)



(b) Rapport B1014/B1000 (8% massique de latex)



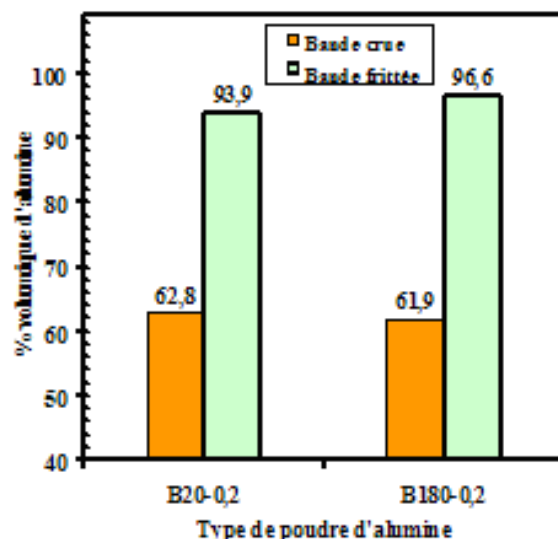
(c) pourcentage massique de latex

**Figure V-19** : Pourcentage volumique d'alumine dans les bandes crues d'alumine B20-0,2 et dans les bandes frittées à 1700°C pendant 3h, en fonction (a) du type de latex à 8% massique (Rohm and Haas ou Clariant), (b) du rapport massique B1000/B1014 à 8% massique de latex, (c) du pourcentage massique de latex (B1014/B1000 = 50/50).

### III.2.2. Influence du type de poudre d'alumine

La **Figure V-20** compare le frittage à 1700°C pendant 3 heures de bandes crues d'alumine B20-0,2 et B180-0,2 contenant 8% massique de latex B1014/B1000 = 50/50.

Malgré une densité en crue plus faible, les bandes B180-0,2 possèdent une densité frittée plus élevée que les bandes B20-0,2. La différence de densification peut s'expliquer, soit par la différence de granulométrie et de surface spécifique, soit par la différence de teneur en impuretés entre les deux poudres. En effet les **surfaces spécifiques plus élevées des poudres B180-0,2** ( $2,6\text{m}^2/\text{g}$  pour B180-0,2 contre  $2,1\text{m}^2/\text{g}$  pour B20-0,2), et les **teneurs en oxydes de calcium et de magnésium plus élevées** (540ppm de CaO et 85 ppm de MgO pour B180-0,2 contre 200ppm de CaO et 40ppm de MgO pour B20-0,2) peuvent conduire à une meilleure densification.



**Figure V-20** : Pourcentage volumique d'alumine dans les bandes crues et dans les bandes frittées à  $1700^{\circ}\text{C}$  pendant 3h, pour les poudres d'alumine B20-0,2 et B180-0,2 (8% massique de latex B1014/B1000 = 50/50).

### III.2.3. Influence des ajouts de frittage

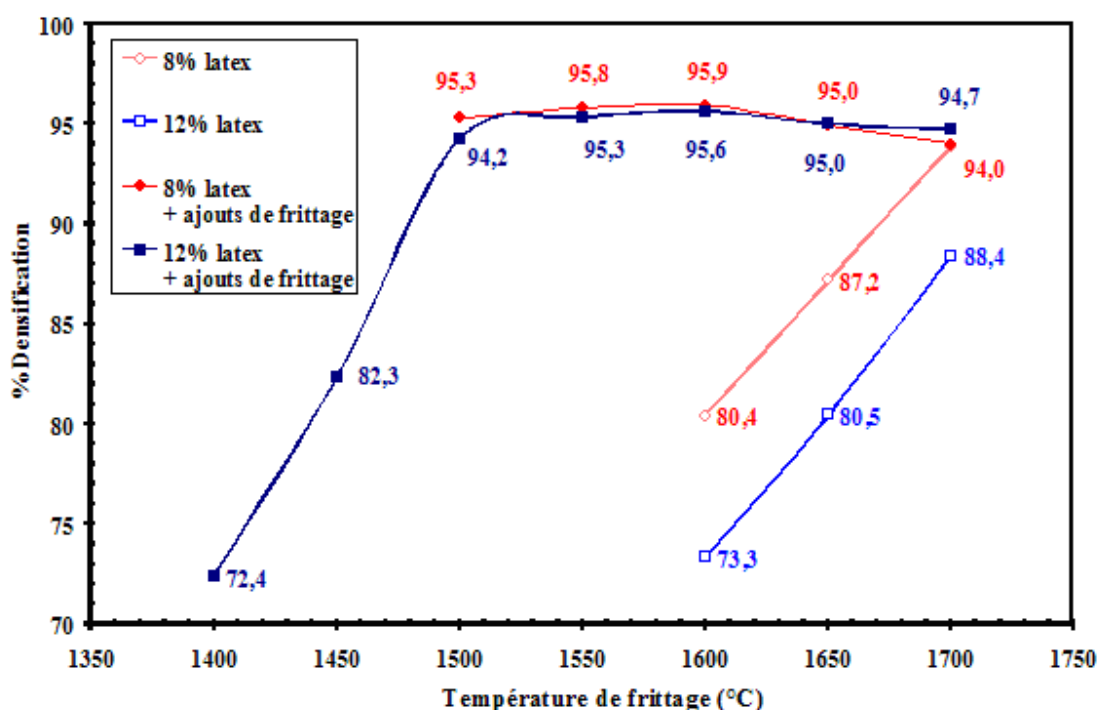
L'objectif des ajouts en oxydes de silicium (2,5%), de magnésium (0,8%) et de calcium (0,2%) est de réduire la température de frittage. La **Figure V-21** représente, pour différentes températures de frittage, les densifications obtenues à partir de bandes crues d'alumine B20-0,2 avec et sans ajouts de frittage, contenant 8% et 12% massique de latex (B1014/B1000 = 50/50).

Pour une concentration initiale de 8% massique de latex et sans ajouts de frittage, un taux de densification acceptable (94%) est atteint avec une température de frittage de  $1700^{\circ}\text{C}$ . En dessous de cette température, la densification chute très rapidement (80,4% à  $1600^{\circ}\text{C}$ ). **La présence d'ajouts de frittage permet de densifier à 95,3% dès  $1500^{\circ}\text{C}$**  et donc de diminuer la température de frittage de  $200^{\circ}\text{C}$ .

Pour une concentration initiale de 12% massique de latex et sans ajouts de frittage, le taux de densification reste relativement faible même avec une température de frittage de  $1700^{\circ}\text{C}$  (88,4%). Les ajouts de frittage permettent d'augmenter cette densification à 94,2% dès  $1500^{\circ}\text{C}$ . La meilleure densification est obtenue avec ajouts de frittage pour une plage de température entre  $1550^{\circ}\text{C}$  et  $1600^{\circ}\text{C}$  avec des densifications entre 95,3% et 95,6%. Au delà

de 1600°C, la densification diminue légèrement. En dessous de 1500°C, la densification reste faible avec seulement 72,4% à 1400°C.

Finalement, pour les bandes crues contenant 8% massique ou moins de latex, les ajouts de frittage diminuent simplement la température de frittage d'environ 200°C. Mais pour les bandes crues contenant 12% massique ou plus de latex, ils sont indispensables pour atteindre un taux de densification satisfaisant de l'ordre de 95%. Il faut noter qu'avec les ajouts de frittage, la quantité de latex dans les bandes crues, et donc la fraction volumique d'alumine dans les bandes crues (51,5% pour 8% de latex et 45,9% pour 12% de latex), ne semblent plus avoir la même importance que sans ajouts de frittage, puisque les densités frittées obtenues sont similaires.

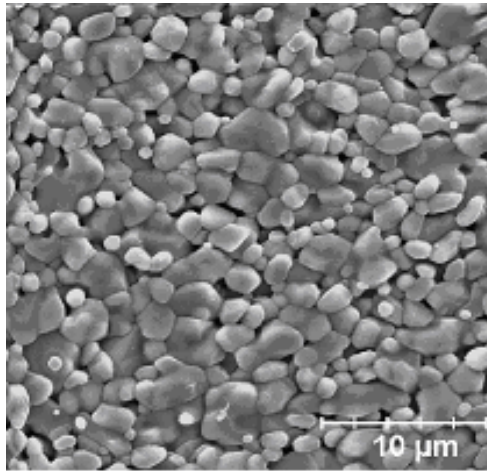


**Figure V-21** : Densification de bandes crues d'alumine B20-0,2 avec ou sans ajouts de frittage, contenant 8% ou 12% massique de latex (B1014/B1000 = 50/50), en fonction de la température de frittage (3h de palier).

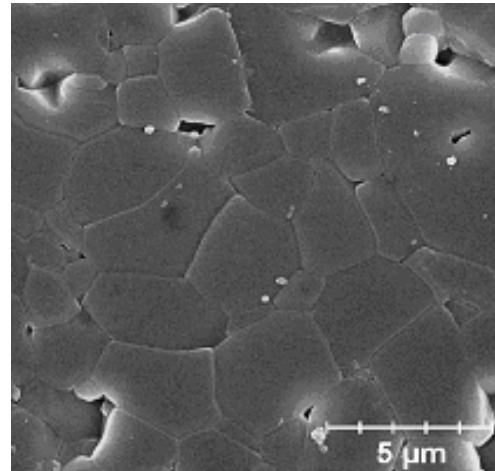
### III.3. Microstructure

La **Figure V-22** représente des exemples de microstructures de bandes frittées, sans ajouts de frittage. Les microstructures des substrats B180-0,2 (**Figure V-22 c et d**) révèlent une croissance de grain plus importante que pour l'alumine B20-0,2 (**Figure V-22 a et b**), lors du frittage à 1700°C. Les grains des substrats B180-0,2 ont une taille de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  avec une **porosité intragranulaire**. L'importante teneur en impureté d'oxyde de calcium

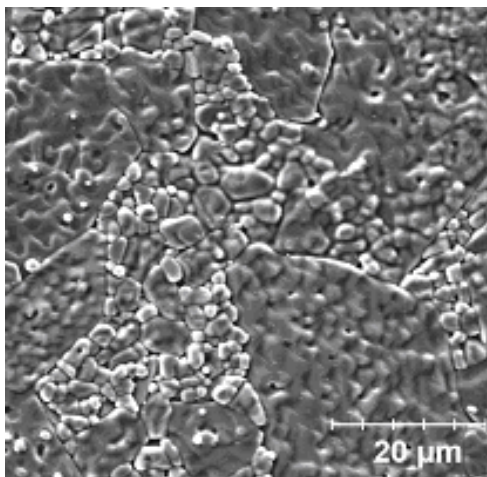
peut être à l'origine de cette croissance exagérée [14,15]. Pour les substrats B20-0,2 la croissance des grains est plus limitée (taille de grains de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ ) et la porosité est uniquement **intergranulaire**.



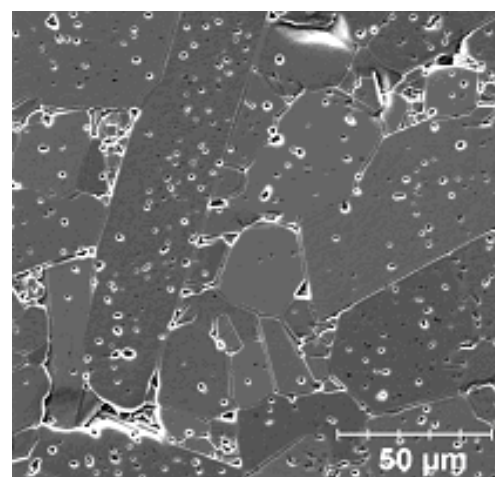
(a) Surface de substrat B20-0,2 (x3000)



(b) Substrat B20-0,2 poli (x6000)



(c) Surface de substrat B180-0,2 (x3000)

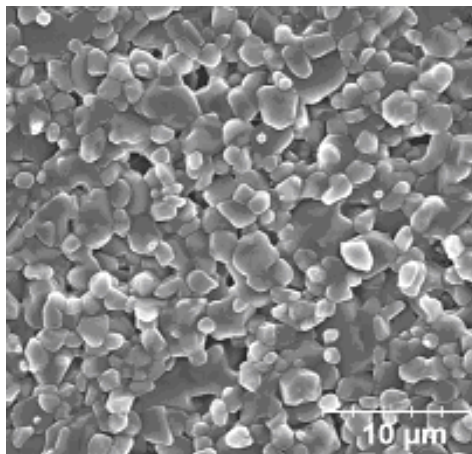


(d) Substrat B180-0,2 poli (x1000)

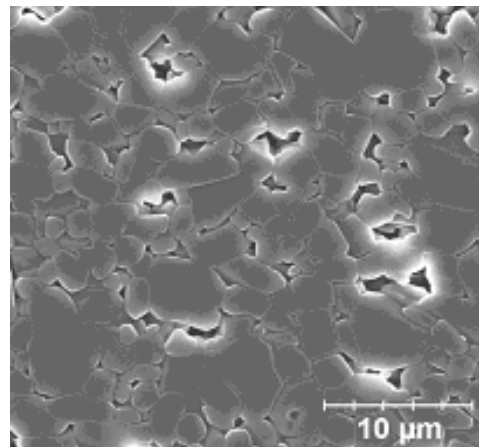
**Figure V-22** : Microstructure des surfaces supérieures et des sections polies de substrats d'alumine B20-0,2 (a) et (b) et B180-0,2 (c) et (d) frittés à 1700°C pendant 3h, contenant initialement 8% massique de latex (B1014/B1000 = 50/50).

La **Figure V-23** représente des exemples de microstructures de bandes frittées, avec ajouts de frittage. A 1500°C, la croissance des grains reste relativement limitée et les tailles de grains sont homogènes (2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ ). Certains pores intergranulaires ne sont pas refermés. A 1600°C, la croissance des grains devient importante. A 1700°C, certains grains subissent une **croissance anormale**, et peuvent atteindre une taille supérieure à 30  $\mu\text{m}$ . Cette croissance exagérée peut vraisemblablement expliquer la dédensification observée au delà de 1600°C.

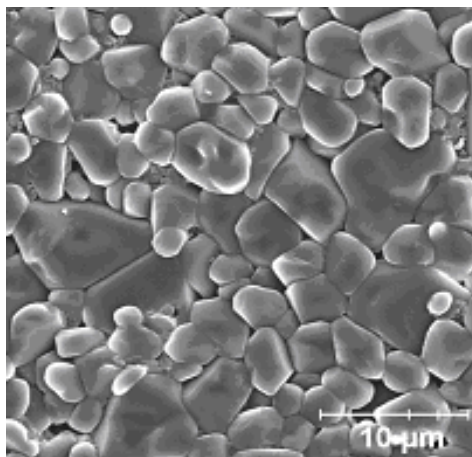




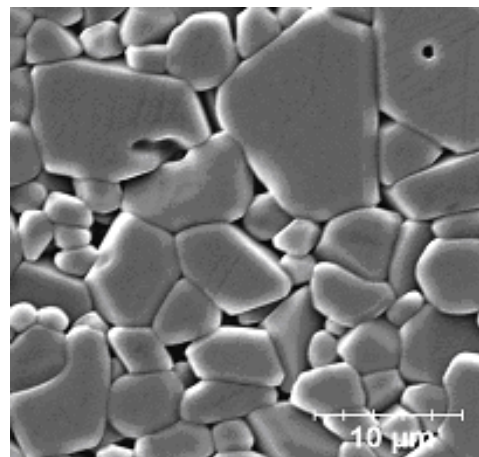
(a) Surface ; T=1500°C (x3000)



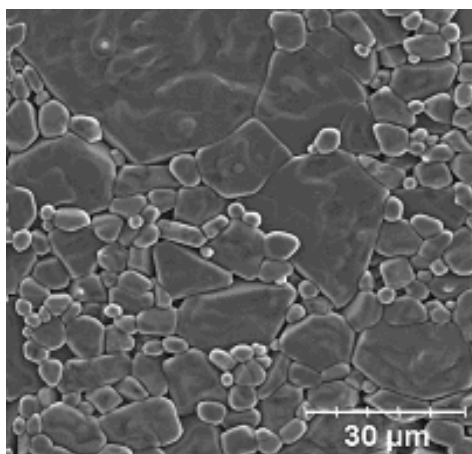
(b) Section polie ; T=1500°C (x3000)



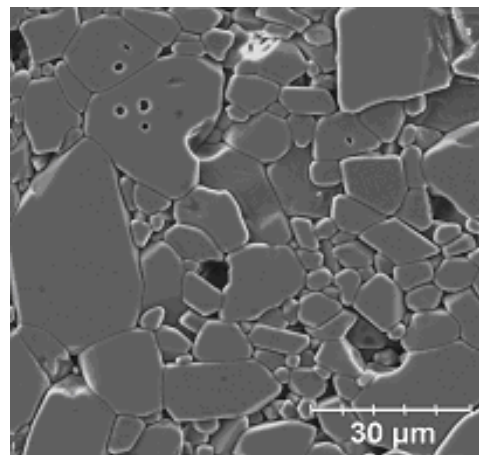
(c) Surface ; T=1600°C (x3000)



(d) Section polie ; T=1600°C (x3000)



(e) Surface ; T=1700°C (x1000)



(f) Section polie ; T=1700°C (x1000)

**Figure V-23** : Microstructure des surfaces supérieures et des sections polies de substrats d'alumine B20-0,2 avec ajouts de frittage, frittées pendant 3h à 1500°C (a) et (b) à 1600°C (c) et (d) et à 1700°C (e) et (f), contenant initialement 12% mass. de latex (B1014/B1000 = 50/50).

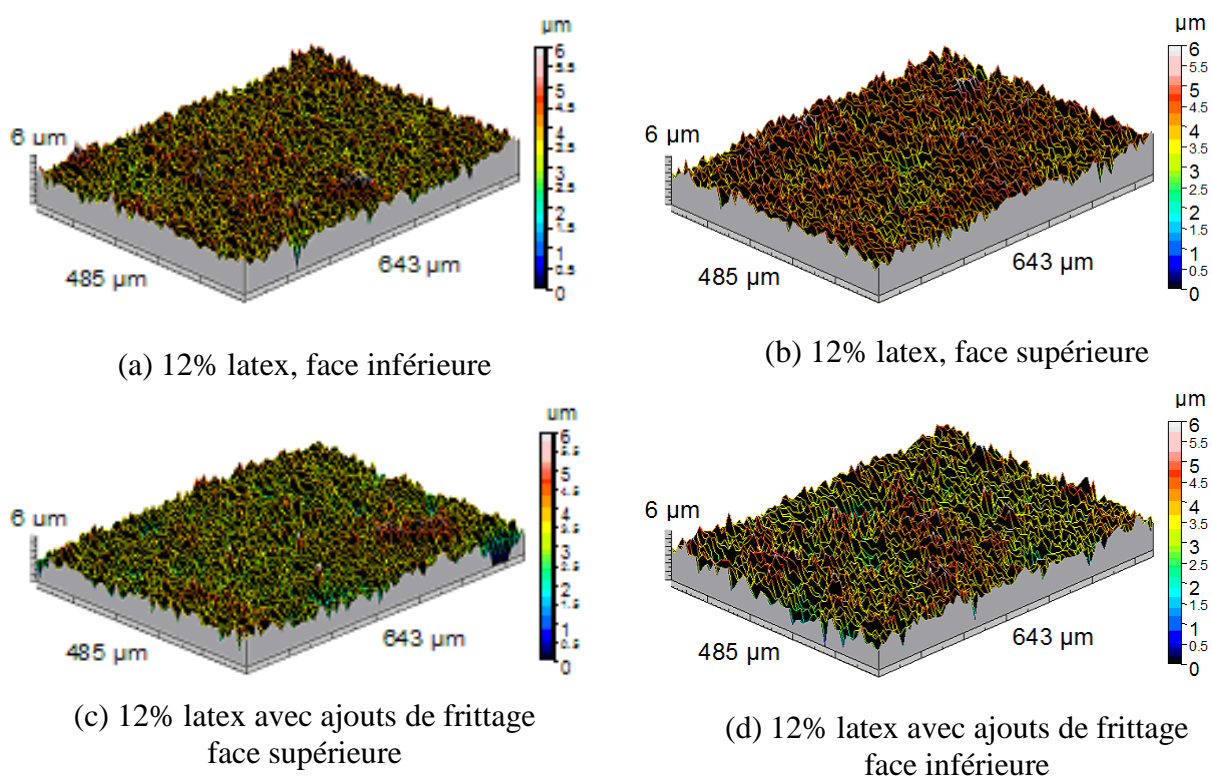
### III.4. Rugosité de surface

Les bandes crues présentent une certaine rugosité de surface qui peut être différente pour les faces inférieures et supérieures (**Tableau IV-1**). Il est intéressant de voir l'influence du frittage sur les évolutions de la rugosité des bandes et sur la différence entre faces supérieures et inférieures. Les coefficients de rugosité **Sa** des surfaces inférieures ont tendance à augmenter après frittage, alors qu'ils diminuent pour les surfaces supérieures (**Tableau V-2**).

	4% latex	8% latex	12% latex	12% latex + ajouts de frittage	18% latex
<b>Conditions de frittage</b>	1700°C 3 h	1700°C 3 h	1700°C 3 h	1600°C 3 h	1700°C 3 h
<b>Coeff rugosité Sa (µm) Surface inférieure</b>	0,40 (0,36)	0,52 (0,31)	0,39 (0,43)	0,55 (0,38)	0,49 (0,24)
<b>Coeff rugosité Sa (µm) Surface supérieure</b>	0,40 (0,77)	0,57 (0,74)	0,68 (0,70)	0,57 (0,77)	1,28 (1,27)

**Tableau V-2** : Coefficients de rugosité Sa des surfaces inférieures et supérieures des bandes frittées en fonction du pourcentage massique de latex (B1014/B1000=50/50), avec ou sans ajouts de frittage dans les suspensions. Les valeurs entre parenthèses représentent le coefficient de rugosité des bandes crues.

Sur les faces inférieures des bandes crues, nous avons vu que le latex, en formant un film lisse en surface, limitait la rugosité. Après déliantage, ce film de latex disparaît, ce qui provoque l'augmentation de la rugosité. C'est pourquoi les coefficients de rugosité sont plus importants sur les faces inférieures des bandes frittées que sur les crues. Sur les faces supérieures, la densification tend à réduire la rugosité. Ce sont en effet les substrats dont la densification est la plus importante (4%, 8% et 12% de latex + ajouts de frittage) qui réduisent le plus leur coefficient de rugosité. Ces substrats dont la densification est supérieure à 93% présentent ainsi la même rugosité sur les deux faces. Par contre les substrats dont la densification est plus faible (12% et 18% de latex) gardent la même rugosité qu'en cru. Les représentations tridimensionnelles de la topographie ne permettent pas de visualiser de différences de microstructure entre les substrats sans et avec ajouts de frittage (**Figure V-24**).



**Figure V-24** : Représentation tridimensionnelle de la topographie des surfaces de bandes frittées contenant 12% massique de latex ( $B1014/B1000 = 50/50$ ).

#### IV. CONCLUSIONS

Les bandes crues nécessitent à la fois une fraction volumique d'alumine élevée et des propriétés mécaniques adéquates. Ces deux critères semblent assez peu conciliables. Avec l'alumine B20-0,2, les fractions volumiques maximales sont obtenues pour des quantités de latex inférieures à 5% massique par rapport à la masse d'alumine, alors que la déformation à la rupture commence à être suffisante à partir de 12% de latex. En effet, tant que le latex n'enrobe pas de façon continue les particules d'alumine ( $\% \text{ latex} < 5\%$ ), la déformation à la rupture est très faible. Au contraire, lorsque la quantité de latex est suffisante pour former un film continu entre les particules d'alumine, les propriétés mécaniques se rapprochent de celles du latex, ce qui augmente la déformation à la rupture. En contre partie, la distance entre les particules d'alumine augmente, ce qui diminue la fraction volumique dans les bandes. Ainsi, il est nécessaire de trouver un compromis suivant le type d'utilisation. Si la densification est privilégiée, on optera pour une quantité de latex de 8% massique ( $B1014/B1000 = 50/50$ ) qui conduit à un substrat densifié à 94% pour un frittage à 1700°C pendant 3h, mais dont la

déformation à la rupture en cru ne sera que de 2,4%. Si les propriétés mécaniques des bandes crues sont privilégiées, on optera pour une quantité de 12% massique (B1014/B1000 = 50/50) qui conduit à une déformation à la rupture de 8,9%, mais dont la densification à 1700°C pendant 3h n'est que de 88,4%.

Une manière de s'affranchir de ce problème est d'utiliser des ajouts de frittage. Ces derniers permettent d'abaisser la température de frittage vers 1550°C, et de densifier de façon satisfaisante ( $\approx 95\%$ ) les bandes crues, même si celles-ci contiennent 12% massique de latex. Les microstructures obtenues sont homogènes avec une taille de grains de l'ordre de 2 à 5  $\mu\text{m}$ . Le coefficient de rugosité est de 0,55  $\mu\text{m}$  sur ces substrats avec ajouts de frittage.

## **V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] **X. Cui, S. Ouyang, Z. Yu, C. Wang, Y. Huang**, "A study on green tapes for LOM with water-based tape casting processing", *Mat. Letters*, 57, p1300-04 (2003).
- [2] **A. Kristofferson and E. Roncari and C. Galassi**, "Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, p2123-31 (1998).
- [3] **A. Kristofferson**, "Water-based tape casting of ceramics and fabrication of ceramic laminates", Doctoral thesis, Department of Ceramic Technology, Chalmers University, Göteborg, Sweden (1999).
- [4] **X. Tang, S. Ibbitson and A.T. Donato**, "Acrylic emulsion binder for tape casting", Rohm and Haas Company, Spring House, PA 19477, USA (1994).
- [5] **R.A. Gardner and R.W. Nufer**, "Properties of multilayer ceramic green sheets", *Solid State Technology*, May, p38-43 (1974).
- [6] **M. Descamps, G. Ringuet, D. Leger, B. Thierry**, "Tape-casting: Relationship between organic constituents and the physical and mechanical properties of tapes", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, p357-62 (1995).
- [7] **J.H. Feng, F.Dogan**, "Aqueous processing and mechanical properties of PLZT green tapes", *Mater. Sci. Eng*, A283, p56-64 (2000).
- [8] **C.W. Nies, G.L. Messing**, "Effect of glass transition temperature of polyethylene glycol- plasticized polyvinyl alcohol on granular compaction", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, p301-304 (1984).
- [9] **D.H Yoon, B.I Lee**, "Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications-Part I: Optimization using design of experiments", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, p739-53 (2004).
- [10] **D.H Yoon, B.I Lee**, "Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications-Part II: Comparison of the properties", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, p753-761 (2004).
- [11] **S. Baklouti**, "Pressage de poudres d'alumine atomisées : influence des liants organiques sur l'aptitude au pressage.", Thèse de doctorat, Université de Limoges (1996).
- [12] **F. Doreau, G. Tari, M. Guedes, T. Chartier, C. Pagnoux and J.M.F. Ferreira**, "Mechanical and lamination properties of alumina green tapes obtained by aqueous tape-casting", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, p2867-73 (1999).

- [13] **G.Y. Onada**, "Theoretical Strength of Dried Green Bodies with Organic Binders ", J. Am. Ceram. Soc., 59, n°5-6 (1976)
- [14] **S.I. Bae and S.Baik**, "Determination of Critical Concentration of SiO<sub>2</sub> and/or CaO for Abnormal Grain Growth in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc., 76[4], p1065-67 (1993).
- [15] **S.J. Cho, Y.C. Lee, S Lee, H.L. Lee, S.M. Sim and M. Yanagisawa**, "Chemical inhomogeneity in commercial alumina powders and its effect on abnormal grain growth during sintering", J. Eur. Ceram. Soc., 23, p2281-88 (2003).

## **CHAPITRE VI. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

La mise au point de formulations pour le coulage en bande aqueux d'alumine a constitué le fil directeur de ce travail de thèse. Jusqu'alors, l'eau constituait un obstacle pour réussir à former les matériaux par ce procédé. La tension de surface élevée de ce solvant augmente les forces capillaires lors du séchage de la bande, ce qui induit la formation de fissures. Si l'un des objectifs finals était d'identifier précisément les origines de ce problème et de trouver les solutions pour y pallier, ceci ne pouvait pas aboutir sans la préparation de suspensions aptes pour le coulage. L'autre volet de cette étude, soutenue par le groupe Péchiney, était de sélectionner les conditions de température et d'humidité du broyage de la référence d'alumine P662 pour obtenir une matière première adéquate pour le coulage en bande. Les six lots de poudres de cette étude se différencient par leurs taux d'impuretés en CaO et MgO et par leur distribution granulométrique. Ces travaux ont donc commencé par une étude approfondie de la structure des suspensions et de la dispersion des poudres issues des différentes conditions de broyage. Il a été tout d'abord mis en évidence le rôle des impuretés apportées soit par le procédé chimique Bayer, soit par le broyage sur les propriétés de surface des particules. C'est principalement les teneurs en calcium et en carbonate qui modifient la charge de surface et le potentiel zêta des particules, notamment quand un sel d'acide polyacrylique est utilisé comme dispersant. Le mécanisme des interactions  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / calcium / dispersant a été identifié. Lorsque la totalité du dispersant est adsorbée, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  en solution, forment un complexe avec le polyélectrolyte, écrantent la charge de ce dernier et donc diminuent le potentiel de répulsion entre particules. Mais ce phénomène d'écrantage permet l'adsorption d'autres molécules de dispersant et lorsque son adsorption n'est plus totale, le calcium présent en surface est désorbé et complexe avec le polyacrylate libre de l'électrolyte. La présence d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  implique une compétition entre le mécanisme décrit précédemment et la précipitation de  $\text{CaCO}_3$ . Finalement, une teneur en calcium importante de 400 ppm (teneur de l'alumine broyée à 180°C) n'a pas de conséquence sur la dispersion des particules ; elle implique seulement une concentration en dispersant plus élevée pour obtenir le même minimum de viscosité atteint avec des teneurs en calcium plus faible.

La dispersion des poudres, indispensable pour obtenir une microstructure de la bande dense et homogène, étant maîtrisée ; la suite logique a consisté à trouver des formulations pour le coulage en bande répondant à plusieurs critères. Les suspensions doivent être stables, posséder un caractère rhéofluidifiant et avoir, pour une viscosité d'environ 1 Pa.s, une faible teneur en eau pour limiter la durée de l'étape de séchage. La formulation trouvée, qui satisfait le mieux à ces critères, est constituée d'une poudre d'alumine P662 avec un taux d'humidité de 0,2% broyée 18h à 20°C, d'un dispersant Coatex CE651, d'un système de deux liants latex acryliques Rohm and Haas de  $T_g$  différentes (-26°C et +19°C) qui va conférer à la bande crue sa cohésion et sa flexibilité, et d'un antimoussant BYK035. La poudre d'alumine et le latex possèdent des tailles de particules très différentes, dont le mélange bimodal permet d'atteindre une teneur en solide optimale pour une concentration massique de latex entre 8 et 10% par rapport à l'alumine. Un autre point important a concerné l'addition de deux oxydes d'alcalinoterreux (MgO et CaO) et de silice comme agents de frittage. Leurs propriétés dans l'eau, radicalement différentes pour chacun de ces oxydes, ont obligé à modifier la formulation de la suspension en augmentant la teneur en dispersant. La libération progressive de cations  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  dans la solution accélère le vieillissement des suspensions et la teneur en solide permise, conduisant aux propriétés rhéologiques souhaitées, est moindre.

Ce travail de mise au point de la composition des suspensions d'alumine aptes pour le coulage en bande, a permis de réaliser une étude complète du séchage des bandes avec le suivi conjoint de la cinétique d'évaporation et du retrait ainsi que du module d'Young et des contraintes planes. A ces fins, des outils spécifiques ont été développés. L'influence de paramètres, tels que l'épaisseur de la bande crue, la température de séchage, la teneur en eau et en liant dans la suspension a pu être évaluée et l'origine des fissures déterminée. La fissuration se produit dans la bande crue lorsque les contraintes deviennent trop élevées par rapport à sa cohésion mécanique. Deux voies ont été retenues pour réduire la sensibilité à la fissuration. L'augmentation de la taille des pores en utilisant une granulométrie adaptée de la poudre et la réduction de la tension de surface du liquide suspensif, permettent de réduire les forces capillaires dans la bande crue. L'autre voie consiste à rendre simultanées, l'augmentation de contrainte et la consolidation de la bande. Ceci est possible pour une concentration en liant supérieure à 25% massique par rapport à la masse de poudre. Mais cette concentration très élevée en auxiliaires organiques, si elle permet effectivement d'empêcher la fissuration, ne conduit pas à un objet dense après frittage.

Après caractérisation des bandes crues et frittées, il apparaît un compromis à trouver entre densification et déformation à la rupture de l'objet cru, qui dépendent toutes les deux du

pourcentage de liant introduit. Suivant les conditions d'utilisation du substrat, on privilégiera l'une des propriétés. Pour obtenir une densité élevée, on minimise la concentration en liant à 8% alors qu'on l'augmente à 12% pour rendre l'objet cru plus flexible. L'addition d'agents de frittage permet de concilier les deux propriétés et de densifier des bandes avec une microstructure homogène à partir d'une teneur en auxiliaires organiques dans la suspension égale à 12%. Le challenge demandé par le groupe Péchiney a donc été relevé en s'appuyant sur l'étude des propriétés de surface des poudres et sur les mécanismes de séchage.

La réalisation de ce travail, bien qu'aboutissant à l'objectif de la réalisation par voie aqueuse de substrats frittés d'épaisseur 635 $\mu$ m et même supérieure, mériterait l'approfondissement de certains points qu'il serait intéressant de développer. Tout d'abord, le problème lié à la déstabilisation des suspensions par les ajouts de frittage a simplement été minimisé par addition supplémentaire de dispersant. Afin de cerner précisément les mécanismes qui régissent ce phénomène, l'étude de l'écrantage des charges de surface par les différentes espèces qui se solubilisent pourrait être menée, notamment lors du vieillissement. Il serait alors possible d'envisager d'autres solutions pour contrer cette déstabilisation, en adaptant la structure du dispersant et la nature des groupements fonctionnels à notre système d'oxydes. Au niveau du séchage, l'ajout d'un tensio-actif s'est révélé efficace pour réduire les contraintes, mais pas pour diminuer le risque de fissuration car il déstabilise les suspensions par sa présence. Il serait donc intéressant de trouver un tensio-actif plus compatible avec notre système qui permettrait, en réduisant la contrainte au séchage, d'augmenter l'épaisseur critique sans fissuration. Finalement, au niveau de l'empilement des particules, et donc de la densité en cru, nous avons vu que cette dernière peut être optimisée avec une granulométrie adaptée, mais elle pourrait encore être améliorée par l'utilisation de formes de particules plus sphériques. La méthode de broyage à billes en sec de l'alumine P662 pourrait être modifiée, notamment en utilisant le broyage par attrition, qui est plus apte à conduire à des particules équiaxes. Une modification de la nature du minéralisant lors du procédé de fabrication de l'alumine P662 pourrait également être envisagée afin d'obtenir des cristallites de formes plus arrondies.



## **Résumé**

Le coulage en bande est la principale méthode de fabrication de substrats d'alumine pour des applications électroniques. L'objectif est de développer une formulation de coulage en bande en phase aqueuse à partir de poudres d'alumine issues du procédé Bayer.

Les impuretés apportées par le procédé Bayer et par le broyage ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) peuvent se solubiliser, modifier la chimie de surface des particules et échanger des interactions spécifiques avec le sel d'acide polyacrylique utilisé comme dispersant. Les interactions  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /calcium/dispersant ont été étudiées.

A partir de formulations de suspensions de coulage en bande contenant des liants acryliques, les mécanismes à l'origine du développement de contraintes et de la fissuration des bandes crues lors du séchage ont pu être établis à l'aide d'outils spécifiques. Une granulométrie de poudre adaptée permet l'obtention de bandes crues sans fissuration menant à des substrats denses d'une épaisseur de  $635\mu\text{m}$  après frittage.

## **Abstract**

Tape casting is the most widely used technique for fabrication of ceramic substrates for electronic applications. The aim is to develop an aqueous formulation for tape casting with alumina from Bayer process.

The impurities brought by the Bayer process and by the grinding ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) can dissolve, modify the surface chemistry of the particles and have specific interactions with the salt of polyacrylic acid used as dispersant. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /calcium/dispersant interactions have been studied.

From tape casting formulation containing acrylic binders, the mechanisms of stress development and cracking during drying have been established thanks to specific experiments. A suitable powder granulometry makes it possible to elaborate green tapes without cracking and leading to  $635\mu\text{m}$  thick dense substrates after sintering.

## **Mots clefs**

Alumine – suspensions aqueuses – coulage en bande – propriétés électrocinétiques – contraintes de séchage – substrat – liants latex.