



**Université de Limoges**  
**ED 653 - Sciences et Ingénierie (SI)**  
**Institut de Recherche sur les Céramiques - UMR CNRS 7315**

Thèse pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université de Limoges**  
Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par  
**Rana AL TAHAN**

Le 20 décembre 2023

**Formulation de systèmes mixtes alumine/kaolin. Application à  
l'élaboration de matériaux multicouches par co-pressage**

Thèse dirigée par **Cécile PAGNOUX** et **Nicolas TESSIER-DOYEN**

JURY :

Président du jury

M. Jean-Marc HEINTZ, Professeur des universités, ICMCB, Bordeaux INP

Rapporteurs

Mme. Helen REVERON, Directrice de recherche, INSA Lyon

M. Emmanuel DE BILBAO, Professeur des universités, CEMHTI, Université d'Orléans

Examineurs

M. Gilles GASGNIER, Docteur, Imerys Tableware, Aix-sur-Vienne

Mme. Cécile PAGNOUX, Professeure des universités, IRCER, Université de Limoges

M. Nicolas TESSIER-DOYEN, Maître de conférences, IRCER, Université de Limoges





*« Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs n'a jamais tenté d'innover. »*

**Albert Einstein**



## Remerciements

---

Tout d'abord, Je tiens à remercier Mme. Helen REVERON, Directrice de recherche à l'INSA Lyon et M. Emmanuel DE BILBAO, Professeur des universités au laboratoire CEMTHI à Orléans d'avoir accepté d'être mes rapporteurs de thèse. Je remercie également M. Jean-Marc HEINTZ, Professeur des Universités à Bordeaux, et M. Gilles GASGNIER, Docteur à Imerys Tableware France, les examinateurs de ce travail.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à mes directeurs de thèse Mme. Cécile PAGNOUX et M. Nicolas TESSIER-DOYEN pour la confiance que vous m'avez portée, votre disponibilité et le temps que vous m'avez consacré tout au long de ces trois années. Je voudrais remercier à nouveau M. Gilles GASGNIER pour ses précieux conseils et Mme. Anne AIMABLE pour son aide pendant la rédaction de l'article.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui m'ont aidé à mener à bien mes expérimentations : Patrice DUPORT pour les observations microscopiques ; Mickael LACROIX pour la rhéologie et les attaques HF ; Sandra BLANCHET pour la caractérisation fluorescence X ; Marina SOUSTRE et Séverine BARCINA pour les caractérisations physico-chimiques des poudres ; Nicolas CALVÉ pour son aide en informatique. Je témoigne ma gratitude pour vos compétences techniques exceptionnelles, votre patience et vos conseils.

Je tiens à remercier également nos collaborateurs, Franck FAYON et Amandine RIDOUARD (CEMHTI, Orléans) pour la caractérisation des kaolins par RMN. Merci à Laurent PONSON et Mohamad ABDULMAJID (entreprise Tortoise) pour les caractérisations mécaniques en lien avec la ténacité.

Un grand merci à mes amis pour ces trois années inoubliables : Anis, Naima, Wafaa, Fatima-Zahraa, Anass, Hatim, Eva, Gabriel, Romain, Ismail, Yasmine, Jacob, Marah, Ibtissam, Cheymae, Souad, Lucie, Daniel, Mossaab, Wilfrid..., mes collègues de bureau : Fabien, Loïc et Lisa pour la bonne ambiance. Je remercie également Jassem d'avoir toujours été là pour moi, dans les bons comme dans les mauvais moments, de m'avoir motivée et encouragée.

Enfin, je remercie mes proches et ma famille, et plus particulièrement ma mère, qui ont été mes piliers de soutien tout au long de cette aventure académique et qui m'ont toujours encouragé à avancer et à aller plus loin pour réaliser mes rêves.

## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



## Table des matières

Introduction générale.....	19
Chapitre I. Etat de l'art.....	23
I.1. Les matériaux multicouches.....	23
I.1.1. Mécanismes de renforcement .....	23
I.1.1.1. Génération de contraintes résiduelles .....	23
I.1.1.2. Création d'interface ou d'interphase faible.....	26
I.1.2. Système multicouches alumine/mullite .....	28
I.2. La mullite .....	31
I.2.1. Cristallographie, stoechiométrie et propriétés .....	31
I.2.2. Formation de mullite à partir de la kaolinite .....	33
I.2.2.1. La kaolinite.....	33
I.2.2.2. Transformation de la kaolinite en fonction de la température .....	35
I.2.3. Formation de mullite à partir d'un système mixte alumine/kaolinite.....	38
I.2.4. Analyse du diagramme de phase binaire $Al_2O_3$ - $SiO_2$ .....	40
I.3. Généralités sur les oxydes en milieu aqueux .....	41
I.3.1. Origine de la charge de surface.....	41
I.3.2. Modèle de la double couche.....	42
I.3.3. Le potentiel zêta .....	43
I.4. Mesure du potentiel zêta par acoustophorèse.....	43
I.4.1. Principe et appareillage .....	43
I.4.2. Avantage de l'acoustophorèse .....	45
I.5. Conclusion.....	46
Chapitre II. Corrélation entre la cristallinité de la kaolinite et les propriétés de surface des grains dans les suspensions aqueuses : approche par acoustophorèse et RMN à l'état solide à haute résolution.....	49
II.1. Généralités sur la dispersion de la kaolinite en milieu aqueux.....	49
II.1.1. Propriétés de surface de la kaolinite par un modèle par patches .....	49
II.1.2. Interaction kaolinite/acide citrique.....	51
II.1.3. Interaction avec d'autres molécules.....	52
II.2. Caractérisation des kaolins .....	52
II.2.1. Minéralogie et composition chimique des kaolins .....	52
II.2.2. Effet d'un traitement thermique opéré entre 200 et 800 °C .....	55
II.2.2.1. Modifications structurales.....	55
II.2.2.2. Variation de la microstructure.....	57
II.3. Chimie de surface des kaolins .....	58
II.3.1. Procédures expérimentales .....	58
II.3.2. Kaolins bruts.....	58
II.3.3. Kaolins traités thermiquement .....	60
II.3.3.1. Résultats.....	60
II.3.3.2. Discussion.....	61
II.4. L'adsorption des dispersants.....	64
II.4.1. Dispersants utilisés.....	64
II.4.2. Adsorption sur le kaolin brut .....	64
II.4.3. Adsorption sur le kaolin traité thermiquement.....	67
II.5. Corrélation RMN haute résolution solide avec la chimie de surface de la kaolinite.....	69

II.5.1. La kaolinite .....	69
II.5.2. Kaolin brut .....	70
II.5.3. Kaolin traité thermiquement.....	72
II.6. Conclusion .....	74
Chapitre III. Système mixte alumine/kaolinite. Matériaux monolithiques .....	79
III.1. Caractérisation de l'alumine P172LSB .....	79
III.2. Préparation des compositions par granulation cryogénique et lyophilisation .....	80
III.2.1. Propriétés rhéologiques des suspensions concentrées de kaolin .....	80
III.2.2. La granulation cryogénique .....	83
III.2.3. Méthodologie.....	85
III.3. Etude des matériaux monolithiques au cours du traitement thermique.....	86
III.3.1. Influence de la nature du dispersant sur le comportement des kaolins .....	86
III.3.2. Influence du dispersant sur le comportement de l'alumine.....	87
III.3.3. Systèmes mixtes (alumine/kaolin) .....	91
III.3.3.1. Synthèse de la mullite à partir d'un mélange stœchiométrique alumine/kaolin .....	91
III.3.3.2. Compositions mixtes préparées .....	95
III.3.3.3. Influence de l'ajout du kaolin sur le frittage de l'alumine .....	96
III.3.3.4. Coefficient d'expansion thermique .....	99
III.4. Caractérisation des matériaux monolithiques.....	100
III.4.1. Taux de porosité.....	100
III.4.2. Evolution des phases .....	101
III.4.3. Observation de la microstructure et cartographies chimiques élémentaires.....	102
III.4.4. Evolution du module d'Young avec la teneur en kaolin .....	104
III.4.5. Résistance mécanique à la rupture .....	105
III.4.6. Evaluation de la ténacité.....	106
III.5. Conclusion .....	107
Chapitre IV. Elaboration et caractérisation de matériaux multicouches.....	111
IV.1. Evaluation des contraintes résiduelles .....	111
IV.2. Intégrité structurelle .....	112
IV.3. Procédé d'élaboration.....	113
IV.3.1. Mise en forme par co-pressage uniaxial.....	113
IV.3.2. Critères de choix des architectures multicouches réalisées.....	114
IV.3.2.1. Essais préliminaires.....	114
IV.3.2.2. Optimisation des configurations.....	116
IV.3.2.3. Estimation des contraintes résiduelles avec la composition choisie (80/20) .....	118
IV.3.3. Bilan sur les différents matériaux multicouches élaborés .....	119
IV.3.4. Caractérisation des interfaces entre couches.....	120
IV.3.4.1. Cartographie élémentaire par MEB-EDS .....	120
IV.3.4.2. Observation de l'interface .....	121
IV.3.4.3. Hypothèses sur la présence d'une zone de porosité proche de l'interface : .....	124
IV.3.5. Taux de porosité .....	126
IV.3.6. Résistance mécanique à la rupture .....	126
IV.3.7. Conclusion .....	127
Conclusion générale.....	130



Références bibliographiques .....	132
Annexes .....	144
Annexe 1. Modèle de Smoluchowski Zeta .....	146
Annexe 2. Méthodes de caractérisation .....	147
Annexe 2.1. Analyse chimique et physique .....	147
Annexe 2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	147
Annexe 2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	147
Annexe 2.4. Analyses thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) .....	147
Annexe 2.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	148
Annexe 2.6. Rhéologie .....	148
Annexe 2.7. Analyse dilatométrique .....	148
Annexe 2.8. Granulation cryogénique (granulateur et lyophilisateur) .....	149
Annexe 2.9. Taux de porosité.....	150
Annexe 2.10. Mesure du module d'Young par échographie ultrasonore.....	150
Annexe 2.11. Mesure de la résistance à la rupture par flexion biaxiale.....	152
Annexe 2.12. Evaluation de la ténacité par fractographie statistique .....	153
Annexe 3. Zoom sur la DRX à 600 et 800 °C.....	154
Annexe 4. Analyses thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) du kaolin avec l'ajout de dispersant.....	155
Annexe 5. Comparaison des courbes ATG de différentes formulations .....	156

## Table des illustrations

Figure 1 : Schématisation d'un matériau tri-couches avec des contraintes résiduelles (couches extérieures en compression) .....	24
Figure 2 : Exemple conceptuel d'un matériau tri-couches dont l'un des constituants des couches compressives est de même nature que le matériau de la couche interne [16] .....	25
Figure 3 : Exemple d'un multicouches d'alumine avec des couches intermédiaires poreuses : (a) alternance de couches denses et poreuses et (b) déviation de la fissure lors de la rupture [26] .....	27
Figure 4 : exemple d'un multicouches renforcé par une couche poreuse contenant 70% vol de whiskers de $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ entre deux couches de $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	28
Figure 5 : Clichés MEB de la microstructure après frittage (1400°C) d'un matériau composite dans le plan d'alignement (a) des fibres et en coupe (b) . La mullite a trois origines : 1. la décomposition de la kaolinite, 2. les (nano) fibres incorporées, 3. la diffusion interfaciale fibre/matrice. La cristallisation des aiguilles de mullite à partir des fibres constitue un obstacle à la propagation des fissures [36] .....	30
Figure 6 : Observation des aiguilles de mullite dans une matrice d'alumine après attaque HF de la phase vitreuse (a), de l'interface entre la couche fine supérieure en compression et la couche de cœur (b), de la déviation de la fissure due aux contraintes générées (c) [37] .....	31
Figure 7 : Structure de la mullite (a), projection de la maille élémentaire idéale de la mullite orthorhombique le long de la direction [001] montrant la transition T vers T* des cations (indiquée par une flèche) qui est associée à la formation d'une lacune en oxygène et au réarrangement de l'oxygène dans les positions O(3) (b) [42] .....	32
Figure 8 : Représentation de la structure de la kaolinite [52] .....	34
Figure 9 : Morphologie de la kaolinite [38] .....	34
Figure 10 : Transformation de la kaolinite au cours du traitement thermique [55] .....	35
Figure 11 : Représentation des premières molécules d'eau formées pendant la déshydroxylation [57] .....	36
Figure 12 : Schématisation de la transformation de la kaolinite en mullite .....	38
Figure 13 : Evolution de la teneur en a) mullite b) alumine et c) phase vitreuse résiduelle avec la température dans un mélange kaolinite-alumine à différentes proportions d'alumine [64] .....	39
Figure 14 : Schématisation de la formation de mullite à partir d'un mélange alumine-kaolinite .....	39
Figure 15 : Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ .....	40
Figure 16 : Microstructure de l'alumine frittée présentant un grossissement de grains exagéré en présence de silice [67] .....	41
Figure 17 : Représentation de l'interface oxyde-solution [76] .....	42
Figure 18 : Schématisation de la cellule de mesure ESA pour la technique de l'acoustophorèse .....	44

Figure 19 : Schématisation de la cellule de mesure d'atténuation pour la technique de l'acoustophorèse .....	44
Figure 20 : Hétérogénéité de la charge de surface de la kaolinite : modèle par patches .....	50
Figure 21 : Les charges des arêtes à différents pH [86].....	51
Figure 22 : Adsorption de l'acide citrique sur les arêtes de la kaolinite [91].....	51
Figure 23 : Adsorption des molécules contenant des groupes dihydroxybenzène sur la surface basale alumineuse de la kaolinite [92] .....	52
Figure 24 : Clichés MEB du kaolin K1 (a) et (b), du kaolin K2 (c) et (d) .....	53
Figure 25 : Diffractogrammes des échantillons de kaolin K1 et K2 (a), zoom sur (001) (b) ...	54
Figure 26 : ATD (a)/ATG (b) des poudres K1 et K2 obtenues à 5 °/min jusqu'à 1400 °C .....	55
Figure 27 : Diffractogrammes du kaolin K1 (a) et du kaolin K2 (b) traités thermiquement à différentes températures.....	56
Figure 28 : Clichés MEB du kaolin K2 en fonction de la température de traitement thermique ; à 20 °C (a) et (b), à 600 °C (c) et (d) et à 800 °C (e) et (f) .....	57
Figure 29 : Potentiel zêta (mV) des kaolins K1 et K2 en fonction du pH .....	60
Figure 30 : Potentiel zêta de K1 (a) et K2 (b) en fonction de la température de traitement et de pH .....	63
Figure 31 : Modification de la structure de la kaolinite au cours du traitement thermique.....	64
Figure 32 : Potentiel zêta (mV) de K1 (a) et K2 (b) en fonction des ajouts de dispersants et du pH .....	66
Figure 33 : Adsorption spécifique de molécules (Tiron/citrate) sur la kaolinite en milieu aqueux .....	67
Figure 34 : Potentiel zêta du Kaolin K1 traité thermiquement avec ajout de Tiron .....	68
Figure 35 : Potentiel zêta du Kaolin K1 traité thermiquement à 400°C avec ajout de dispersant.....	68
Figure 36 : Comparaison des spectres RMN MAS du K1 et du K2 bruts, bleu (expérimental), rouge (ajustement), noir (calcul DFT) .....	71
Figure 37 : Analyse quantitative par RMN du solide 1H de K1 et K2. H1 : hydroxyles internes, et H2, H3 et H4 : hydroxyles externes .....	73
Figure 38 : Analyse quantitative par RMN du solide 1H de K1 et K2 .....	74
Figure 39 : Cliché MEB des grains de l'alumine P172LSB.....	79
Figure 40 : Associations de particules de kaolinite en milieu aqueux [86].....	80
Figure 41 : Evolution de la viscosité des suspensions de K1 en fonction du taux de cisaillement et de l'ajout de Tiron (a) ou de citrate (b) .....	81
Figure 42 : Evolution de la viscosité des suspensions à base de K1 et de K2 en fonction de la teneur en dispersant à un taux de cisaillement fixe (100 s <sup>-1</sup> ).....	82
Figure 43 : Evolution de la viscosité des suspensions de K1 et de K1 (400 °C) en fonction de la teneur en Tiron à un taux de cisaillement fixe (100 s <sup>-1</sup> ).....	82

Figure 44 : Principe de la granulation cryogénique [127] .....	84
Figure 45 : Influence du mode d'évacuation du liquide sur la structure des granules après atomisation [128] .....	85
Figure 46 : Cliché MEB de granules de kaolin K1 + 0,5%Tiron (a), zoom sur un granule (b) .....	86
Figure 47 : Courbes dilatométriques des kaolins K1 et K2 avec et sans l'ajout de dispersant .....	87
Figure 48 : Evolution du retrait de l'alumine avec l'ajout de dispersant (a), courbe dérivée de l'alumine avec l'ajout de dispersant (b) .....	89
Figure 49 : ATG de l'alumine avec ajout de dispersant .....	91
Figure 50 : Microstructure de l'alumine avec ajout de Tiron (a) et de citrate (b) après frittage à 1575 °C (3h). Sans attaque thermique pour (a) et avec attaque thermique 20 °/min 1500 °C pendant 2 min pour (b) .....	91
Figure 51 : Diagramme de phase Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> . Mullite stœchiométrique dans la zone orange .....	92
Figure 52 : Diffractogrammes de la formulation 34/66 K2 +1%Tiron à 1400 °C et à 1600 °C .....	93
Figure 53 : Clichés MEB de la mullite issue de K1 (a) et de K2 (b), après traitement thermique à 1400 °C (13 °C/min pendant 1h) .....	93
Figure 54 : Clichés MEB de la mullite issue de K1 (a) et de K2 (b), après traitement thermique à 1600 °C (5 °/min pendant 1H) .....	94
Figure 55 : Clichés MEB de la mullite issue de K2 après traitement thermique à 1600 °C (a), avec prétraitement préalable du kaolin à 400 °C (b) .....	95
Figure 56 : Diagramme de phase Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> : les compositions mixtes préparées se situent dans la zone en bleu .....	96
Figure 57 : Granules des systèmes mixtes, 80/20 K2 +1%Tiron (a) et (b) .....	96
Figure 58 : Evolution du retrait de l'alumine avec l'ajout du kaolin K2 (a), courbe dérivée (b) .....	98
Figure 59 : Evolution du coefficient d'expansion thermique de l'alumine et de la mullite pures en fonction de la température [134] .....	99
Figure 60 : Diffractogrammes des matériaux monolithiques préparées avec différentes teneurs en kaolin .....	101
Figure 61 : Cartographie chimique élémentaire des échantillons monolithiques 80/20 frittés à 1575 °C (3h) observée à 2 grossissements différents (a) et (b) .....	103
Figure 62 : Clichés MEB d'un matériau monolithique 80/20. Zoom sur les aiguilles de mullite (b), zoom sur les grains équiaxes (c) .....	104
Figure 63 : Evolution du module d'Young en fonction de la teneur en kaolin ajoutée .....	105
Figure 64 : Evolution de la contrainte à la rupture des matériaux monolithiques en fonction de la teneur en kaolin ajoutée .....	105
Figure 65 : Estimation des contraintes résiduelles avec un rapport d'épaisseur fixe égal à 2 (a) et à 3 (b) et Δα variable .....	112

Figure 66 : Les 4 mécanismes de fissuration liés aux contraintes résiduelles internes dans une architecture multicouches [138] .....	113
Figure 67 : Etapes de mise en forme des matériaux multicouches par co-pressage uniaxial .....	114
Figure 68 : Exemple de défauts visibles dans les matériaux tri-couches en cru (délaminations) (a) et après frittage à 1575 °C (b) .....	115
Figure 69 : Exemple d'une architecture tri-couches délaminée avec fissure radiale sur la 3 <sup>ème</sup> couche après traitement thermique (1575 °C, 3h) .....	116
Figure 70 : Comparaison des courbes dilatométriques des matériaux composant les multicouches. La courbe de retrait (a) et la courbe de dérivée (b) .....	117
Figure 71 : Configurations multicouches de type sandwich envisagées.....	118
Figure 72 : Evolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur des couches pour un tri-couche avec 80/20 en couches externes (coefficient d'expansion thermique fixe). Calculs effectués en accord avec les données du Tableau 13.....	119
Figure 73 : Exemple d'une tranche d'un multicouches découpé (couches externes 80/20 et couche centrale d'alumine, rapport d'épaisseur 1) avant et après le frittage (1575 °C).....	120
Figure 74 : Cartographie chimique élémentaire par MEB-EDS des échantillons multicouches avec des couches extérieures de 80/20 (vue de tranche) frittés à 1575 °C (3H).....	121
Figure 75 : Clichés MEB de l'interface d'un multicouches de configuration A après frittage (1575 °C). Apparition d'une zone poreuse proche de l'interface des couches (a). Zoom sur les pores (b) .....	122
Figure 76 : Observation d'un multicouches de configuration A après frittage (1575 °C). L'interface (a), Zoom sur la couche externe mixte (80/20) loin de l'interface (b) et sur les aiguilles de mullite (c) .....	123
Figure 77 : Observation de l'interface d'un Multicouches de configuration B après frittage (1575 °C). Apparition d'une zone poreuse proche de l'interface des couches (a). Zoom sur l'interface (b) .....	123
Figure 78 : Comparaison des courbes dilatométriques entre 80/20+ 1% citrate et 100%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1% citrate. La courbe de retrait (a) et la dérivée (b) .....	125
Figure 79 : Cliché MEB de l'interface d'un multicouches après frittage (1575 °C), élaboré avec une couche mixte 80/20 +1% citrate. Apparition d'une zone poreuse à l'interface des couches.....	125
Figure 80 : Cliché MEB de l'interface d'un multicouches après frittage (1575 °C). 2 couches mixtes : 80/20+1%Tiron et 90/10 +1%Tiron. Apparition d'une interface sans une zone poreuse .....	125
Figure 81 : Cliché MEB de l'interface d'un multicouches après frittage (1575 °C) élaboré avec une couche mixte 90/10 +1%Tiron. Apparition d'une zone poreuse proche de l'interface des couches.....	126
Figure 82 : La contrainte à la rupture des matériaux multicouches comparée à celle des matériaux monolithiques en fonction de la teneur en kaolin dans la formulation .....	127
Figure 83 : Géométrie cône/plan d'un rhéomètre.....	148

Figure 84 : Granulateur cryogénique utilisé (LS-2 de PowderPro) .....	149
Figure 85 : Lyophilisateur utilisé (Christ Beta 2-8 LD plus) .....	149
Figure 86 : Schéma de principe de l'échographie ultrasonore en mode milieu infini en réflexion [144].....	151
Figure 87 : Montage de flexion biaxiale (configuration piston/anneau).....	152
Figure 88 : Exemple d'un échantillon préparé pour l'évaluation de la ténacité comportant un trou central de diamètre d'environ 1 mm après traitement thermique à 1575 °C.....	153
Figure 89 : Zoom sur les diagrammes DRX du kaolin K1 traité thermiquement à 600 °C et 800 °C .....	154
Figure 90 : ATD (a)/ATG (b) de la poudre K1 obtenue à 5°/min jusqu'à 1400 °C.....	155
Figure 91 : Comparaison des pertes en masse entre des formulations contenant des dispersants différents (Tiron/citrate) avec et sans la présence du kaolin .....	156

## Table des tableaux

---

Tableau 1 : Matériaux céramiques multicouches avec différents rapports d'épaisseur dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ (AT) + $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W},\text{Ti})\text{C}$ (AWT) [21].....	26
Tableau 2 : Principales propriétés de l'alumine $\alpha$ pure et dense .....	28
Tableau 3 : Propriétés de la mullite [42] .....	32
Tableau 4 : Composition chimique des kaolins utilisés .....	52
Tableau 5 : Evolution de la surface spécifique du kaolin K2 en fonction de la température ..	58
Tableau 6 : Structure chimique des atomes d'aluminium et de silicium.....	69
Tableau 7 : Composition chimique de l'alumine P172LSB en (ppm).....	79
Tableau 8 : Compositions mixtes préparées.....	95
Tableau 9 : Comparaison des valeurs de température et de retrait entre les matériaux monolithiques en fonction de la teneur en kaolin (courbes dilatométriques dérivées, $5^\circ/\text{min}_{1575} \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	98
Tableau 10 : Valeurs du coefficient d'expansion thermique des compositions des matériaux monolithiques .....	100
Tableau 11 : Masse volumique apparente des matériaux monolithiques après frittage et valeurs de compacité estimées avant et après le frittage.....	101
Tableau 12 : Bilan des valeurs trouvées par fractographie statistique de l'alumine pure et de la composition mixte 80/20 .....	106
Tableau 13 : Comparaison des caractéristiques des matériaux constituant les multicouches (chapitre 3).....	118
Tableau 14 : Comparaison de la masse volumique apparente des matériaux monolithiques et multicouches après frittage et valeurs de compacité estimées .....	126





# Introduction générale



## Introduction générale

---

Les matériaux céramiques composites de structure hybride feuilletée constituée de couches alternées de différentes compositions peuvent être stratégiquement conçus pour induire, après frittage, des contraintes résiduelles de compression à l'interface des couches. Le principe consiste à associer des couches de matériaux de propriétés thermoélastiques différentes pour créer des contraintes internes pendant le refroidissement depuis la température de frittage. Ces contraintes peuvent résulter d'un désaccord entre les coefficients d'expansion thermique et les propriétés d'élasticité, d'une différence de cinétique de frittage des différentes couches en contact, d'un changement de phase ou encore du choix de l'agencement de l'architecture en lien avec les épaisseurs des couches. L'optimisation de ces architectures céramiques permet d'améliorer significativement à la fois leur résistance mécanique à la rupture, leur ténacité ainsi que leur résistance à l'usure. La sélection judicieuse des matériaux constitutifs de ces structures est une étape fondamentale de manière à générer une contrainte de compression élevée tout en modérant la contrainte maximale de tension, la qualité des interfaces entre les couches étant également un paramètre d'une importance majeure.

Le principe de la création de contraintes résiduelles dans un matériau feuilleté peut être mis en œuvre dans le système  $Al_2O_3$ /mullite : la mullite est un oxyde qui peut être synthétisé à partir d'alumine et de silice et étant la seule phase stable du système  $Al_2O_3/SiO_2$ , elle présente, pour élaborer de nouveaux matériaux multicouches, les propriétés adéquates telles qu'une plus faible masse volumique ainsi qu'une conductivité et un coefficient d'expansion thermique inférieurs par rapport à l'alumine pure. Les céramiques à base d'alumine constituent une très large gamme de matériaux dédiés à des applications industrielles très variées en lien avec des exigences de performances assez diverses en fonction de leur utilisation (stabilité chimique, dureté, résistance aux chocs mécaniques à température ambiante et à haute température, résistance au fluage...).

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse dont l'objectif concerne le développement de matériaux alumineux feuilletés en contrôlant la cristallisation de la mullite à partir de matières premières naturelles telles que des kaolins. Il s'agit d'élaborer par co-pressage à température ambiante des matériaux multicouches dans lesquels alternent des couches d'alumine et des couches mixtes d'alumine/kaolin. L'introduction de silice dans la matrice d'alumine devrait permettre de moduler le coefficient d'expansion thermique de la couche concernée.

L'intérêt de cette thèse est d'intégrer la chaîne complète de la poudre au composant pressé. Une sélection rigoureuse des matières premières (alumine et kaolin) ainsi que l'utilisation de la voie colloïdale pour formuler des granules mixtes homogènes doivent permettre de mieux contrôler la réactivité du kaolin avec l'alumine donc la cristallisation de la mullite aux différentes interfaces.

Economiquement, il s'agit de diminuer le coût d'élaboration des matériaux alumineux en agissant sur plusieurs facteurs :

- Le coût des matières premières en utilisant des phyllosilicates naturels comme le kaolin plutôt que des poudres de synthèse,
- Le remplacement des additifs organiques de mise en forme (liants, plastifiants) par le kaolin,
- Des conditions standard (température, pression) de pressage et de co-pressage.

Le point clé est de contrôler la transformation du kaolin pendant le traitement thermique du matériau pour qu'il conduise à la cristallisation de la mullite pendant la montée en température et à des contraintes résiduelles pendant la descente en température. La teneur en kaolin, la dispersion de ses particules dans la matrice d'alumine, la fonctionnalisation de leur surface, leur orientation dans la couche pressée ainsi que la densité de surface de contact entre les grains de la matrice d'alumine et de kaolin dans le matériau cru influenceront la structure du matériau fritté.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres ; le premier se compose de la partie relative à l'état de l'art sur le sujet et la présentation de la problématique de la thèse. Le deuxième chapitre s'intéresse à la distribution des espèces en milieu aqueux (structure de la double couche ionique) à la surface des grains de kaolinite. Ce phénomène est complexe à décrire parce que les propriétés acido-basiques de surface de chaque couche sont très différentes ; mais aussi parce les charges des surfaces basales peuvent être de signe opposé à celles des surfaces des arêtes. Les interactions entre les grains dépendent alors du potentiel électrique développé par chaque surface et c'est la technique d'acoustophorèse qui a été utilisée pour comprendre les interactions de surface entre les différentes zones des feuillets de kaolinite en combinant l'adsorption de molécules spécifiques et les conditions de pH et de force ionique.

Le troisième chapitre présente la mise en forme des matériaux monolithiques par pressage uniaxial à partir de poudres préparées par granulation cryogénique qui est une alternative à l'atomisation-séchage. Pour les systèmes mixtes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / kaolins, la granulation cryogénique a été préférée pour les deux raisons suivantes : i) maintenir l'homogénéité de répartition entre les deux matières premières obtenue en suspension et ii) obtenir une meilleure déformabilité des granules lors de leur mise en forme et donc orienter les feuillets de kaolinite dans la même direction dans la couche. L'étape de frittage a ensuite été suivie par dilatométrie pour différentes compositions  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / kaolins. Cette étude a permis d'identifier précisément les intervalles de température d'apparition de la phase mullite et de déterminer les coefficients d'expansion thermique de l'alumine et des mélanges.

L'architecture et l'élaboration de matériaux multicouches constituent le cœur du quatrième chapitre ; la caractérisation des interfaces et des propriétés mécaniques telles que la ténacité et la résistance à la rupture permet de valider le concept de matériaux feuilletés. C'est principalement le gain de contrainte à la rupture obtenu grâce aux différentes stratégies d'architectures envisagées qui sera mis en évidence.

# **Chapitre I.**

## **Etat de l'art**



## Chapitre I. Etat de l'art

---

La problématique de l'élaboration de matériaux multicouches dans le système alumine - mullite s'inscrit dans une chaîne intégrant les matières premières jusqu'aux propriétés finales visées de la pièce mais aussi, en y associant les différentes étapes du procédé de mise en forme ainsi que le processus de cristallisation très spécifique de la mullite. Etant donné que l'étape de frittage à haute température doit générer des contraintes résiduelles dans le composant multicouches pendant le refroidissement, il est primordial de réunir et d'anticiper l'ensemble des paramètres qui influenceront l'intensité de ces contraintes. Ce chapitre relate l'état de l'art en lien avec cette problématique de matériaux céramiques multicouches et concerne également la cristallisation de la mullite dans le système alumine – kaolin ainsi que la technique d'acoustophorèse utilisée pour caractériser les feuillets de kaolinite en suspension.

### I.1. Les matériaux multicouches

#### I.1.1. Mécanismes de renforcement

##### I.1.1.1. Génération de contraintes résiduelles

###### Généralités

La génération de **contraintes internes et/ou superficielles** est un des mécanismes de renforcement le plus couramment rencontré dans les matériaux de structures hybrides feuilletées. Dans cette optique, la stratégie employée est basée sur une différence de contractions entre les couches adjacentes individuelles qui se produit au cours du refroidissement à partir de la température d'élaboration. En effet, l'origine de ce désaccord permettant d'induire des contraintes d'origine thermique dans un matériau multicouches provient soit i) d'une transformation de phases et/ou d'une réaction chimique subie par l'une des couches en alternance [1], [2], soit ii) d'une différence de coefficients d'expansion thermique (CET) entre les couches adjacentes, mécanisme le plus fréquemment utilisé [3].

Le principe est de combiner des couches de matériaux ayant des **coefficients de dilatation thermique différents**, de telle sorte que des contraintes résiduelles apparaissent pendant le refroidissement à partir de la température de frittage. Ces contraintes résiduelles résultent alors de l'écart entre les coefficients de dilatation thermique ( $\alpha$ ) et entre les propriétés d'élasticité des phases constituantes, de l'épaisseur et du nombre des couches adjacentes mais aussi de la cinétique de refroidissement au cours du frittage. En outre, il est possible d'adapter l'intensité des contraintes résiduelles en ajustant l'architecture [4]. Le désaccord peut aussi être produit par des transformations de phase des constituants de la couche et/ou des différences de retrait de frittage entre ces mêmes couches. Dans le cas le plus favorable, il s'avère que les contraintes peuvent augmenter significativement la **résistance à la rupture** ainsi que la **ténacité** des matériaux feuilletés [5]–[14] et qu'elles constituent aussi un moyen approprié d'obtenir des matériaux composites avec des propriétés tribologiques améliorées.

En fonction des coefficients d'expansion thermique relatifs entre les couches, les contraintes résiduelles peuvent conduire la couche externe à être en compression ou en tension. L'exemple illustré sur la Figure 1 montre que lors du refroidissement, en supposant que le matériau des couches extérieures (appelé matériau 1) ait un coefficient de dilatation thermique inférieur à celui de l'autre matériau (matériau 2), des contraintes de compression apparaîtront dans les couches constituées par le matériau 1, tandis que des contraintes de traction se développeront préférentiellement dans le matériau 2 (la couche interne 2 se contractant

davantage que la couche externe 1). En règle générale, l'épaisseur des couches en tension est significativement plus élevée que celle des couches en compression. En effet, si les contraintes de traction dépassent une valeur critique (le seuil de contrainte à la rupture fragile ou la limite de plasticité par exemple), elles provoquent l'apparition de défauts internes soit au cours de l'étape de fabrication, soit au cours des étapes post-élaboration telles que l'usinage éventuel ou l'utilisation de ces pièces en conditions de service. Par voie de conséquence, l'intégrité de ces matériaux est, dans ces conditions, affectée et leurs performances mécaniques sont dégradées [3], [15], [16].

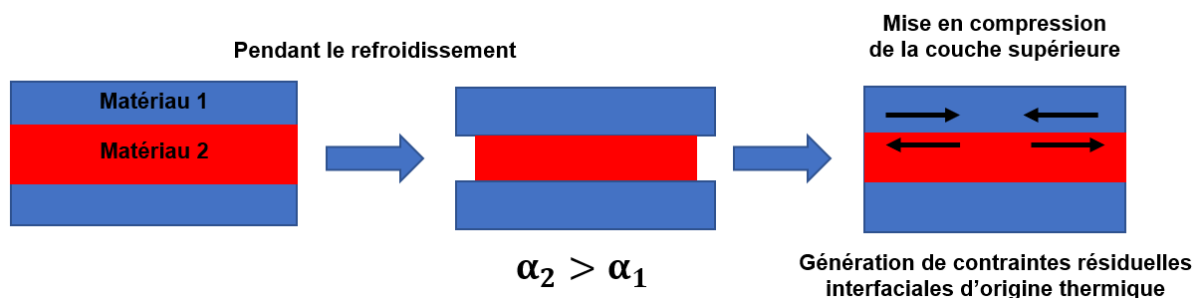


Figure 1 : Schématisation d'un matériau tri-couche avec des contraintes résiduelles (couches extérieures en compression)

### Cas des multicouches céramiques

L'une des méthodes les plus couramment employées pour générer ces contraintes dans les matériaux céramiques consiste à alterner des couches d'un matériau donné avec un autre matériau composite dont l'un des constituants présente une composition chimique proche de celle du premier. En adaptant la composition du composite, il est possible de faire varier le degré de désaccord dilatométrique dans l'objectif par exemple de limiter la présence de contraintes résiduelles **en évitant toute incompatibilité chimique**. Cette approche a été mise en œuvre dans de nombreux systèmes céramiques multicouches :  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  [16]–[20],  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W,Ti})\text{C}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$  [21],  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  [6] et  $\text{B}_4\text{C}/\text{B}_4\text{C-SiC}$  [12].

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  est un des systèmes les plus étudiés. Le choix de l'alumine et de la zircone stabilisée à l'yttrine comme matériaux constitutifs des céramiques multicouches s'explique généralement i) par l'excellente adhésion entre les couches en l'absence de diffusion excessive entre les composants, ii) par leurs excellentes propriétés thermomécaniques et iii) par leur relative facilité de mise en œuvre [11]. Entre 25 et 1500 °C, l'alumine a un coefficient de dilatation thermique moyen autour de  $8 - 9 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ , tandis que celui de la zircone est de l'ordre  $11 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ . Etant donné que la cinétique de densification de l'alumine et son retrait sont inférieurs à ceux de la zircone, il est indispensable de contrôler les contraintes résiduelles dans la structure pour éviter l'apparition de défauts pendant la mise en forme et/ou le frittage. Pour cela, Hillman et al. ont proposé un concept de composite tri-couche basé sur le contrôle de la contraction thermique dans les matériaux  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (Figure 2) [16].



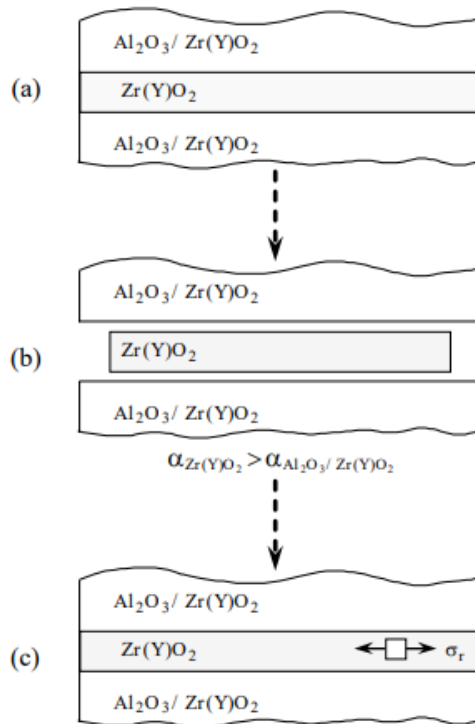



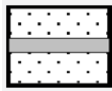
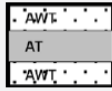
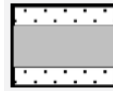
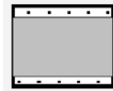
Figure 2 : Exemple conceptuel d'un matériau tri-couches dont l'un des constituants des couches compressives est de même nature que le matériau de la couche interne [16]

Une attention particulière a donc été accordée à la conception et à la fabrication de matériaux céramiques à **trois couches** [16], [18], [20], [22], [23] : ils sont conçus avec deux couches extérieures de compression et une couche intérieure soumise à de la traction. D'après Russo et al. [22], le rôle de la troisième couche dans un laminaire tri-couches est **d'établir l'équilibre physico-chimique et thermomécanique** entre les deux premières couches afin d'obtenir des échantillons horizontalement symétriques et cohésifs aux interfaces. Il a été mentionné aussi qu'une telle structure permet effectivement d'améliorer de manière significative les **propriétés mécaniques** telles que la résistance à la rupture, la ténacité et la résistance à l'endommagement par contact (chocs mécaniques). Dans un autre exemple tri-couches  $Al_2O_3/Al_2O_3-ZrO_2$  [23], [24], l'introduction de contraintes résiduelles de compression dont l'intensité est de l'ordre de 400 MPa sur les couches externes a permis d'obtenir une ténacité maximale de  $30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  dans un système où la ténacité à la rupture intrinsèque des céramiques des couches externe et interne n'était respectivement que de 5,2 et  $6,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Il est probable aussi que la résistance à l'usure de ces composites soit également améliorée par rapport à celle des matériaux monolithiques individuels [16], [22]–[24].

Jianxin et al. [21] ont travaillé sur des outils de coupe massifs constitués de céramiques multicouches  $Al_2O_3/(W,Ti)C$  (AWT)+ $Al_2O_3/TiC$  (AT) élaborés par pressage à chaud avec différents rapports d'épaisseur (Tableau 1). Ces deux matériaux ont des coefficients de dilatation thermique de  $7,25 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  pour AWT contre  $8,01 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  pour AT. Cette différence est suffisamment importante pour induire des contraintes résiduelles dans les structures stratifiées fabriquées à partir de ces deux matériaux. Ces contraintes résiduelles sont compressives dans la couche externe AWT et en traction dans la couche interne AT. La

ténacité et la dureté des matériaux céramiques multicouches sont considérablement améliorées par rapport à celles des matériaux libres de toute contrainte. En outre, le rapport entre les épaisseurs a une influence importante sur l'intensité des contraintes résiduelles, la ténacité à la rupture et la performance de coupe des outils. Il s'avère que la couche externe des matériaux multicouches avec un rapport d'épaisseur élevé (fine couche compressive) présente une ténacité et une dureté superficielle élevées en comparaison avec des ratios d'épaisseurs moins élevés. La ténacité à la rupture de la couche externe des matériaux multicouches est nettement améliorée et varie de  $4,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour le matériau sans contrainte AWT à  $10,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour le matériau multicouches avec un rapport d'épaisseur de 8 (couche compressive de  $500 \mu\text{m}$  et couche soumise à de la traction de  $4 \text{ mm}$ ), soit une augmentation maximale de  **$5,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$** . La dureté varie de  $19,9 \text{ GPa}$  à  $21,9 \text{ GPa}$ , soit une augmentation maximale de  **$2,0 \text{ GPa}$** .

Tableau 1 : Matériaux céramiques multicouches avec différents rapports d'épaisseur dans le système  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$  (AT) +  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{W},\text{Ti})\text{C}$  (AWT) [21]

Structure					
Rapport d'épaisseur $\left(\frac{e_{\text{couche interne}}}{e_{\text{couche externe}}}\right)$		0,5	1,0	2,0	8,0
Dureté (GPa)	$19,9 \pm 0,9$	$20,5 \pm 0,9$	$20,8 \pm 1,0$	$21,0 \pm 1,0$	$21,9 \pm 1,0$
Ténacité ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	$4,9 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,5$	$7,3 \pm 0,5$	$8,4 \pm 0,5$	<b><math>10,4 \pm 0,6</math></b>

Dans le système  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  [6], des céramiques multicouches ont été développées avec des contraintes résiduelles élevées de compression ( $\sim 450 \text{ MPa}$ ) dans les couches minces ( $100\text{-}150 \mu\text{m}$ ) de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de faibles contraintes résiduelles de traction dans les couches épaisses ( $600\text{-}700 \mu\text{m}$ ) de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ . La ténacité des céramiques  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pures a été mesurée à  $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , tandis que la ténacité des multicouches  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  était de l'ordre de  **$7\text{-}8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$**  en fonction de la composition et de l'épaisseur des couches.

L'insertion de fibres dans les couches conduit aussi à améliorer les performances de ces matériaux en permettant la déviation des fissures comme par exemple dans le système  $\text{Ti}(\text{SiC}/\text{Al}_3\text{Ti})$  ou les systèmes à usage balistique [25], [26]. Maurice et al. [27] ont démontré une amélioration de la résistance mécanique, de la ténacité et de la résistance aux chocs thermiques des matériaux multicouches à base de composites à matrice céramique renforcée par des particules de carbure de silicium et de carbure de titane par rapport aux composites céramiques conventionnels non laminés.

### I.1.1.2. Création d'interface ou d'interphase faible

Le renforcement des matériaux multicouches peut aussi s'effectuer en introduisant des interfaces ou interphases faibles entre les couches. **Dans ce cas, seule la ténacité se trouve**

**améliorée au détriment de la résistance à la rupture.** Une des solutions consiste à insérer une couche intermédiaire poreuse du même matériau (compatibilité chimique). Cette couche poreuse a tendance à dévier une fissure de telle sorte qu'elle ne se propage pas de façon rectiligne (bifurcation). L'absence de contraintes internes n'est pas une condition nécessaire au fonctionnement de ce mécanisme [28]–[30] .

J. Ma et al. [28] ont produit des céramiques feuilletées en introduisant une couche poreuse intermédiaire entre deux couches denses d'alumine par coulage en bande. Cette couche est obtenue grâce à l'ajout d'additifs organiques supplémentaires pyrolysables (comme le PMMA) dans la formulation de telle sorte qu'ils laissent des pores après traitement thermique. Si ces pores sont suffisamment grands (plus grands que la taille caractéristique des grains) ils resteront dans la microstructure après le frittage (Figure 3). La même approche a été abordée par K.S. Blanks et al. [29] qui ont alterné des couches de carbure de silicium monolithique et de carbure de silicium contenant un polymère porogène pour produire des couches intermédiaires poreuses. Il est démontré que ces couches intermédiaires peuvent être utilisées pour dévier les fissures et que le taux de porosité nécessaire pour provoquer la déviation des fissures est d'environ 40%. Toutefois, il est à noter que lorsque la porosité dans les couches intermédiaires poreuses augmente au-delà d'une fraction volumique critique (entre 55 et 65%), le système global est affaibli, ce qui entraîne une **diminution significative de la résistance à la rupture.**

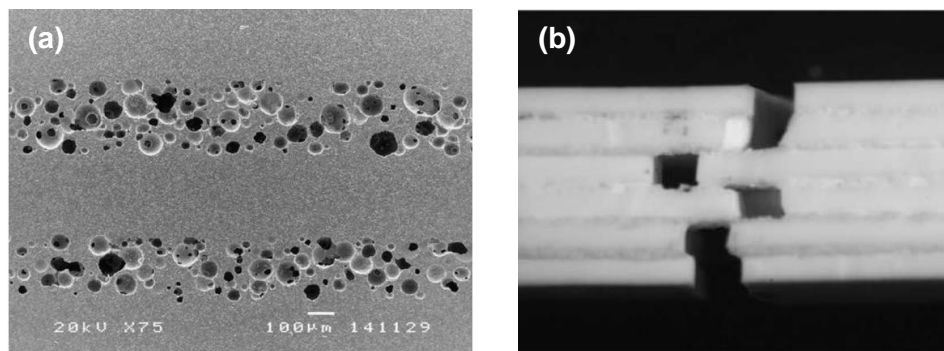


Figure 3 : Exemple d'un multicouches d'alumine avec des couches intermédiaires poreuses : (a) alternance de couches denses et poreuses et (b) déviation de la fissure lors de la rupture [26]

Une alternative intéressante pour obtenir une couche poreuse a été proposée par Shigegaki et al. [31] et Ohji et al. [32] par l'ajout de fibres (whiskers) dans la matrice du matériau pour empêcher la densification, obtenant ainsi un degré de porosité qui peut être contrôlé par la concentration des whiskers (Figure 4). Néanmoins, ce composite fibreux présente un comportement au retrait hautement anisotrope pendant le frittage avec la création de pores anisométriques.

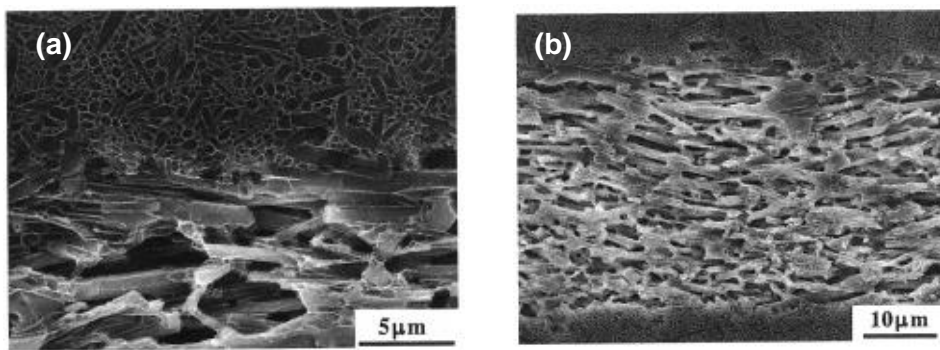


Figure 4 : exemple d'un multicouches renforcé par une couche poreuse contenant 70% vol de whiskers de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  entre deux couches de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$   
 a : interface entre une couche dense et une couche poreuse, b : microstructure de la couche poreuse constituée de trichites

### I.1.2. Système multicouches alumine/mullite

Les céramiques à base d'alumine constituent une très large gamme de matériaux pour des applications industrielles, particulièrement l'alumine alpha (dénommée aussi corindon) qui est la forme la plus stable de l'alumine. Elle est obtenue principalement par calcination d'hydroxyde d'aluminium ( $\text{AlOOH}$  ou  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ou à partir d'alumines de transition comme la boehmite, la gibbsite et la bayerite. La température de formation de l'alumine alpha à partir d'une phase de transition varie de 1100-1150 °C à 1200-1300 °C selon plusieurs facteurs comme : la nature du matériau de départ, les impuretés, la taille des particules et l'atmosphère de calcination [33]. Sa structure cristalline correspond à un empilement hexagonal compact d'ions oxydes dans lequel les cations  $\text{Al}^{3+}$  occupent les 2/3 des sites octaédriques. Dans cette représentation, la structure est caractérisée par les paramètres  $a = 4,759 \text{ \AA}$  et  $c = 12,991 \text{ \AA}$ . Ses principales propriétés sont décrites dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Principales propriétés de l'alumine  $\alpha$  pure et dense

Densité théorique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	3,98
Dureté (GPa)	21
Point de fusion (°C)	2050
Module d'Young (GPa)	390
Coefficient de Poisson	0,2
Ténacité $K_{1c}$ ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )	4-5
Coefficient de dilatation thermique ( $\text{C}^{-1}$ )	25 °C : $8 \times 10^{-6}$ 1500 °C : $10 \times 10^{-6}$
Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	34

Les propriétés physico-chimiques de l'alumine font qu'elle est employée dans des domaines variés tels que :

- i) l'optique : l'alumine alpha  $\gamma$  est largement utilisée du fait de sa transparence dans un domaine optique très étendu. Elle est utilisée comme matériau pour la production d'éléments tels que les fenêtres, les prismes, les fibres optiques, ainsi que pour les revêtements antireflets et protecteurs ;
- ii) les réfractaires : sa résistance thermique élevée lui permet d'être utilisée soit en tant qu'agrégats dans la composition de bétons réfractaires à haute teneur en alumine [34], soit sous forme de briques isolantes dans les fours haute température ;
- iii) le génie des procédés : sa dureté élevée à chaud, sa durabilité chimique et sa résistance à l'oxydation ont suscité un énorme intérêt pour le développement de films d'alumine cristalline en vue de leur application comme revêtement protecteur d'outils de coupe [35] (résistance à l'abrasion et à l'usure) et comme abrasif pour des applications de ponçage et de polissage ;
- iv) la médecine : son inertie chimique (biocompatibilité) et sa dureté élevée font de l'alumine un matériau adapté aux implants et prothèses (boîte crânienne et sternum par exemple).

Certaines applications exigent des performances mécaniques et thermomécaniques, c'est à dire aux chocs mécaniques et/thermiques à l'usure ou à la corrosion à des températures très élevées. Une des solutions pour améliorer les propriétés d'une céramique à base d'alumine est d'incorporer un renfort sous forme de fibres (whiskers), de plaquettes ou de créer in-situ une deuxième phase cristalline dans la matrice. Par exemple, les matériaux présentant deux phases cristallines peuvent conduire à une ténacité accrue à la rupture, ce qui améliore également leur résistance à l'usure [36].

La **mullite** est ainsi un candidat prometteur en tant que deuxième phase cristalline pour des applications à hautes performances mécaniques et thermiques bien qu'elle présente une ténacité individuelle relativement faible. La mullite est soit directement ajoutée sous forme de particules pré-synthétisés par frittage réaction ou par voie sol-gel, soit directement synthétisée in-situ à partir i) d'une source de silice qui peut être de la silice pure (sable) ou ii) d'un des nombreux phyllosilicates présents dans différentes matières premières d'origine naturelle (kaolinite, muscovite, halloysite, andalousite, kyanite, ...).

Plusieurs travaux ont été menés à ce sujet dans le système  $Al_2O_3$ /mullite principalement pour améliorer les propriétés mécaniques de céramiques alumineuses. D'après She et al. [37], un système tri-couches à base d'alumine et de mullite est intéressant pour plusieurs raisons :

- i) L'alumine et la mullite peuvent être conjointement densifiées dans des conditions similaires de frittage ;
- ii) La mullite a un coefficient de dilatation thermique inférieur à celui de l'alumine. Par conséquent, pour les architectures multicouches, des contraintes de compression résiduelles peuvent être générées dans les couches externes de mullite pendant le refroidissement à partir de la température de frittage.

Il s'avère que des contraintes résiduelles peuvent apparaître aussi entre les grains d'alumine et de mullite, ce qui peut dans certains cas, renforcer la résistance mécanique au niveau des joints de grains : le mode de rupture initialement à dominante intergranulaire se transforme progressivement en mode de rupture transgranulaire et permet ainsi d'éviter la rupture catastrophique de la matrice (effet de courbe R). Ce phénomène est d'autant plus marqué que la distribution en taille des cristaux de mullite est étroite et centrée sur de petites tailles [38].

Lors de sa formation, la mullite peut aussi croître préférentiellement le long des surfaces de phyllosilicates d'une façon fortement **anisotrope**, ce qui favorise une microstructure organisée avec des cristaux aciculaires de mullite qui sont incorporés dans une matrice silico-alumineuse. La présence de ces cristaux aciculaires dans la matrice densifiée est à l'origine de la modification du chemin emprunté par la fissure. D'après une étude effectuée par K. Boussois et al. [39] sur le frittage de matériaux multicouches de kaolin renforcés par des fibres biphasées alumine/mullite, la croissance de la mullite est bien fortement anisotrope, induisant la formation d'une microstructure micro composite organisée dans laquelle la majorité des grands cristaux de mullite sont principalement orientés dans le plan de la couche et perpendiculairement aux fibres (Figure 5).

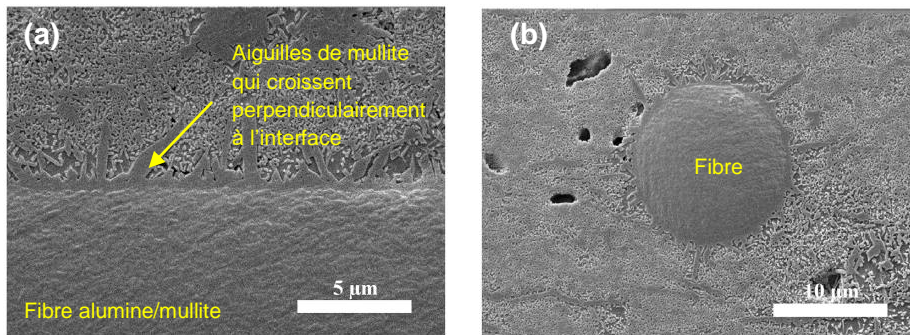


Figure 5 : Clichés MEB de la microstructure après frittage (1400°C) d'un matériau composite dans le plan d'alignement (a) des fibres et en coupe (b) . La mullite a trois origines : 1. la décomposition de la kaolinite, 2. les (nano) fibres incorporées, 3. la diffusion interfaciale fibre/matrice. La cristallisation des aiguilles de mullite à partir des fibres constitue un obstacle à la propagation des fissures [36]

Une autre étude menée par Aharonian et al. [40] concerne l'élaboration des matériaux multicouches par pressage uniaxial et par coulage en bande dans le système  $Al_2O_3$ /mullite (forte teneur en mullite > 35%) dédiés aux applications balistiques. L'approche a consisté à élaborer des matériaux multicouches avec une couche externe en compression pour améliorer la ténacité et la résistance à la rupture. Cette étude a conduit à une contrainte de rupture améliorée de 35% et une énergie de rupture augmentée de 60% par rapport aux matériaux monolithiques. Le chemin de propagation de la fissure est ainsi modifié et la rupture catastrophique du matériau est donc retardée ce qui provoque son renforcement. L'effet des contraintes de compression sur la déviation de la fissure dans le système multicouches a été confirmé (Figure 6) ce qui répond aux exigences des propriétés requises pour une céramique balistique.

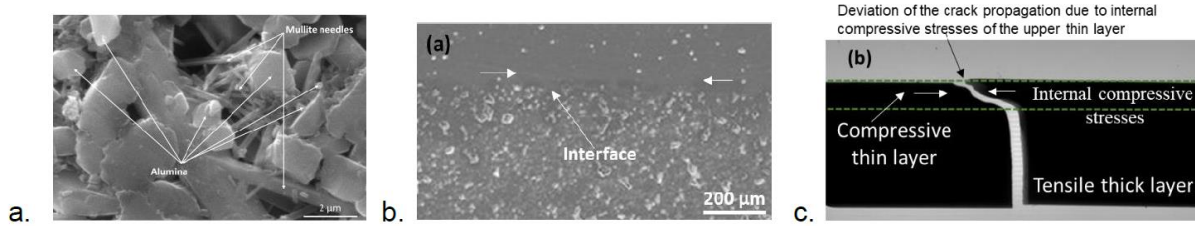


Figure 6 : Observation des aiguilles de mullite dans une matrice d'alumine après attaque HF de la phase vitreuse (a), de l'interface entre la couche fine supérieure en compression et la couche de cœur (b), de la déviation de la fissure due aux contraintes générées (c) [37]

De plus, l'addition de mullite avec l'alumine permet d'alléger le matériau (la mullite ayant une masse volumique de l'ordre de  $3,21 \text{ g/cm}^3$  contre  $3,98 \text{ g/cm}^3$  pour l'alumine parfaitement dense). Une diminution de la masse volumique de cette famille de matériaux a certes été obtenue mais la présence d'une phase vitreuse résiduelle reste préjudiciable pour les propriétés mécaniques. Il convient donc d'envisager des céramiques d'alumine-mullite avec une teneur plus réduite en phase vitreuse [36].

## I.2. La mullite

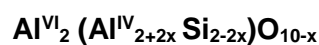
### I.2.1. Cristallochimie, stœchiométrie et propriétés

La mullite est un composé à base d'oxyde d'aluminium (III) et d'oxyde de silicium (IV) dont la composition est  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , thermodynamiquement stable à haute température. Elle cristallise dans une structure orthorhombique (Figure 7) et ses paramètres cristallographiques sont les suivants :

$$a = 7,545 \text{ \AA} \quad b = 7,689 \text{ \AA} \quad c = 2,884 \text{ \AA}$$

Le cristal de mullite est constitué de chaînes octaédriques  $\text{AlO}_6$ , alignées dans la direction  $c$  et reliées entre elles par des tétraèdres  $[\text{Si}, \text{Al}] \text{O}_4$  formant des chaînes doubles d'une alternance de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et  $\text{SiO}_4$ , également parallèles à l'axe  $c$ . Deux types de sites tétraédriques sont distingués : la première position notée (T) est dans un environnement régulier, l'autre tétraèdre qui entoure la seconde noté (T\*) est déformé dû à la présence d'un atome d'oxygène O (3) commun à trois tétraèdres [41] [42].

La substitution de certains ions de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ , l'élimination d'un ion oxygène (3) d'un tétraèdre  $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$  laissant une lacune d'oxygène (sur le modèle  $2\text{Si}_{\text{Si}} + \text{O}_\text{O} \rightarrow 2\text{Al}_{\text{Si}} + \text{V}_\text{O}''$ ), et le changement de position des cations dans les colonnes partiellement occupées comme le montre le déplacement de T vers T\* dans la Figure 7 (b), entraînent un écart à la stœchiométrie et une variation de la composition moyenne de la mullite de  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  à  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (communément appelées mullite 3:2 et mullite 2:1). Cependant, les unités  $\text{AlO}_6$  octaédriques ne sont pas modifiées par ces changements. La formulation générale est donc la suivante :



La valeur de  $x$  correspondant au nombre de lacunes d'oxygène par maille élémentaire, peut varier entre 0,17 et 0,59 (70,5 - 83,6 % en masse) et la mullite peut donc exister avec une large gamme de rapports Al:Si. Cependant, la plage la plus courante pour les mullites formées par frittage réactionnel à l'état solide est de  $x=0,25$  (**3:2**) qui est la forme la plus stable thermodynamiquement (que l'on nomme **mullite secondaire**) à  $x=0,4$  (**2:1**) qualifiée de **mullite primaire**.

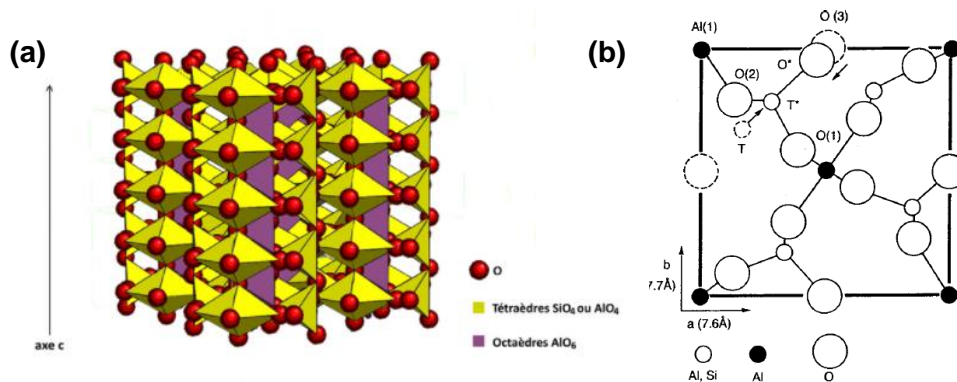


Figure 7 : Structure de la mullite (a), projection de la maille élémentaire idéale de la mullite orthorhombique le long de la direction [001] montrant la transition T vers T\* des cations (indiquée par une flèche) qui est associée à la formation d'une lacune en oxygène et au réarrangement de l'oxygène dans les positions O(3) (b) [42]

Ces dernières années, la mullite et les composites à matrice de mullite ont suscité un intérêt grandissant grâce à leur stabilité thermique et leurs propriétés uniques, telles qu'une faible dilatation thermique et une faible constante diélectrique qui octroient à la mullite un fort intérêt pour des applications électroniques, optiques et structurales à haute température. Elle a un point de fusion élevé, une grande résistance aux chocs thermiques et une remarquable résistance au fluage et à la rupture [43] [42]. Le Tableau 3 résume les propriétés caractéristiques des céramiques à base de mullite pure issues de la littérature.

Tableau 3 : Propriétés de la mullite [42]

Densité théorique (g.cm <sup>-3</sup> )	3,16-3,22
Dureté (GPa)	13-15
Point de fusion (°C)	1828
Module d'Young (GPa)	140-250
K <sub>1c</sub> (MPa√m)	1,5-2,5
Coefficient de dilatation thermique (C <sup>-1</sup> )	5,57 × 10 <sup>-6</sup>
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	5,7



Grâce à ses propriétés, la mullite est utilisée pour différentes applications dans divers secteurs industriels tels que l'aérospatiale, la métallurgie, l'industrie chimique essentiellement [44], [45], l'électronique, l'optique et l'industrie céramique pour des applications structurales à haute température [46]. De façon générale, il est possible d'élaborer une infinité de produits silico-alumineux à base de mullite pour des applications variées en utilisant des voies de synthèse très diverses.

### **I.2.2. Formation de mullite à partir de la kaolinite**

La mullite est un composé qui se trouve rarement à l'état naturel. De nombreuses voies sont utilisées pour synthétiser la mullite, comme le simple frittage réaction de poudres d'alumine et de silice, les procédés par voie sol-gel [47], par co-précipitation [48] et les procédés hydrothermaux [49]. Bien que ces procédés produisent de la mullite chimiquement pure, la technologie de traitement et le coût élevé des matières premières rendent la mullite onéreuse et ne sont donc pas appropriés à une production à grande échelle [43].

Les matières premières phyllosilicatées d'origine naturelle restent la source alternative la plus abordable pour synthétiser de la mullite. En effet, lorsque la kaolinite est traitée thermiquement, elle subit des transformations conduisant à la cristallisation de la mullite [50].

#### **I.2.2.1. La kaolinite**

La kaolinite est le constituant majoritaire des kaolins. C'est un minéral argileux qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TO (1 : 1) dioctaédrique, composé d'un empilement de feuillets constitués par une couche octaédrique de type gibbsite  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$  et d'une couche tétraédrique de  $\text{SiO}_4$  avec une distance inter-réticulaire de 7,13 Å. Sa formule générale est  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  et sa composition chimique idéale en masse est  $\text{Al}_2\text{O}_3$  39,53 %,  $\text{SiO}_2$  46,51 % et  $\text{H}_2\text{O}$  13,96 % [51].

D'après sa structure cristalline présentée sur la Figure 8 [52], chaque feuillet de kaolinite contient une couche tétraédrique composée de groupements  $\text{SiO}_4$  avec un atome de silicium situé au centre du tétraèdre, et les atomes d'oxygène forment les quatre sommets. Chaque tétraèdre partage trois sommets (les trois oxygènes basaux) avec les tétraèdres adjacents, constituant ainsi une maille hexagonale. Le quatrième sommet du tétraèdre pointe dans une direction normale à la couche. Cet oxygène (l'oxygène dit apical) fait partie de la couche octaédrique. La couche octaédrique est composée de groupements  $\text{Al}(\text{OH})_5\text{O}$  où l'aluminium est situé au centre. Les groupements  $\text{OH}^-$  et l'oxygène sont partagés entre les sommets des différents octaèdres qui composent la couche (Figure 8). Il est à noter que seuls 2 sites sur 3 de la couche octaédrique sont occupés par des atomes d'aluminium, et le troisième reste vacant afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet.

Chaque maille unitaire présente quatre groupements hydroxyle : un groupement hydroxyle interne se trouve entre la couche tétraédrique et la couche octaédrique appelé « inner hydroxyl », tandis que trois groupements hydroxyle se situent entre les feuillets adjacents et forment des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique suivante appelés « outer hydroxyl » ou « inner surface hydroxyl ». Il est généralement considéré que les groupements hydroxyle situés à la surface du feuillet sont faciles à éliminer tandis que les groupements hydroxyle internes le sont beaucoup moins [53] [54].

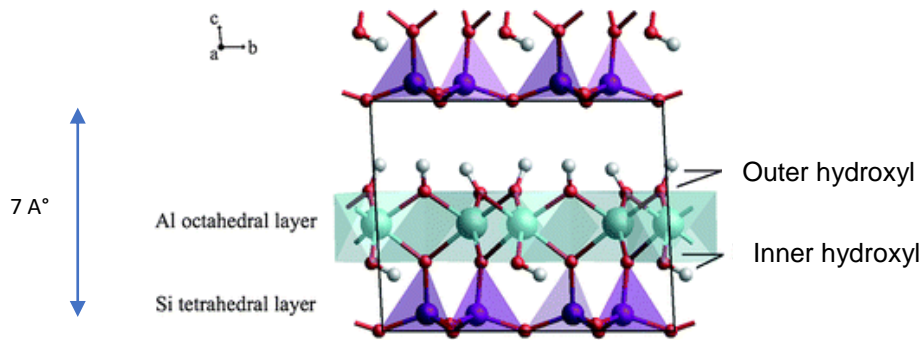


Figure 8 : Représentation de la structure de la kaolinite [52]

En l'absence de défauts, la maille cristalline élémentaire de kaolinite appartient au système triclinique et son groupe spatial est C1. Ses paramètres cristallographiques sont :

$$\begin{array}{lll}
 a = 5,155 \text{ \AA} & b = 8,945 \text{ \AA} & c = 7,405 \text{ \AA} \\
 \alpha = 91,70^\circ & \beta = 104,86^\circ & \gamma = 89,82^\circ
 \end{array}$$

Les cristaux de kaolinite se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales allongées dont la perfection dépend de la cristallinité de la kaolinite. Ses dimensions varient entre 0,3 et 4  $\mu\text{m}$  pour le diamètre et de 0,05 à 2  $\mu\text{m}$  pour l'épaisseur. Ils sont constitués d'un empilement de feuillets, délimités par les faces basales (001) et latérales (010) et (110). Ces faces latérales sont aussi appelées « arêtes » ou « edges » en anglais et elles sont composées d'une alternance d'atomes d'aluminium, d'oxygène et de silicium (Figure 9).

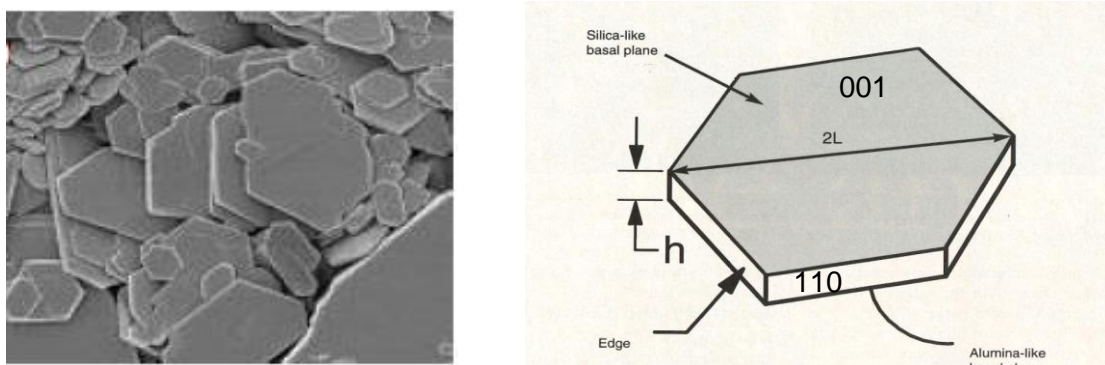


Figure 9 : Morphologie de la kaolinite [38]

### I.2.2.2. Transformation de la kaolinite en fonction de la température

Au cours du traitement thermique, la kaolinite subit une série de transformations physicochimiques et structurales avant de se transformer en phases stables à haute température. Les techniques les plus courantes pour analyser ces transformations sont l'ATD/ATG (l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermo-gravimétrique). La Figure 10 met en évidence 3 phénomènes successifs [55] :

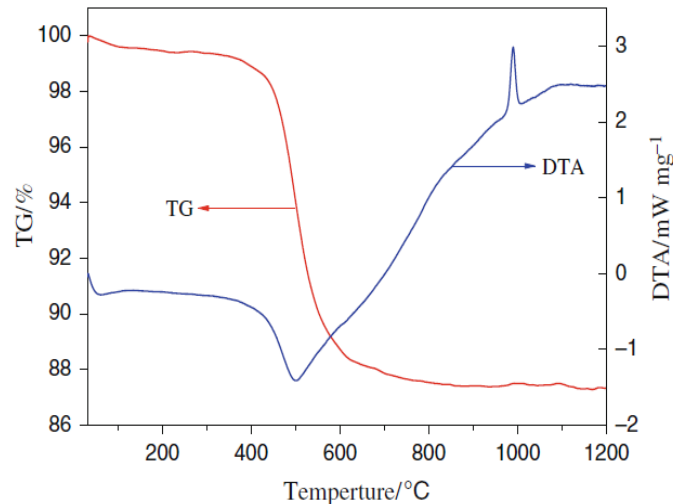


Figure 10 : Transformation de la kaolinite au cours du traitement thermique [55]

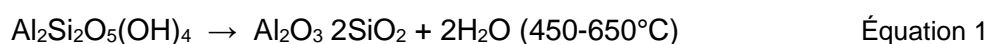
#### i) La déshydratation :

Elle peut se produire sur l'intervalle de températures de 30-300 °C. Il s'agit de la perte de l'eau physiquement adsorbée à la surface du kaolin ainsi que de l'eau résiduelle sous forme H<sub>2</sub>O plus fortement liée par des mécanismes diffusionnels ; cette étape ne modifie donc pas la structure de la kaolinite.

#### ii) La déshydroxylation :

Elle est caractérisée par le premier pic endothermique, qui généralement se produit entre les températures de 450 °C et de 650 °C. La température du maximum de pic dépend de la taille des particules : elle est plus faible lorsque la taille des particules diminue. Elle dépend également du taux de cristallinité : plus celui-ci est élevé, plus la température de déshydroxylation l'est aussi [56].

Cette transformation est accompagnée d'une perte de masse jusqu'à 14% correspondant à l'eau de constitution résultant de la combinaison entre les groupements OH libérés des feuillets de type gibbsite et de la formation d'une nouvelle phase désorganisée (appelée métakaolinite) selon l'équation :



La déshydroxylation de la kaolinite est basée sur l'interaction de deux groupements hydroxyle dans un processus en deux étapes pour former une molécule d'eau par transfert de protons laissant l'oxygène chimiquement lié, sous forme d'anion superoxyde, dans le réseau. De plus,

au cours de la déshydroxylation, les hydroxyles sont divisés en ions  $H^+$  et  $O^{2-}$  (équation 2). Les protons réagissent avec les groupements  $OH^-$  voisins et forment les molécules d'eau (équation 3). Les ions  $O^{2-}$  restent liés au réseau nouvellement créé (Figure 11) [57].

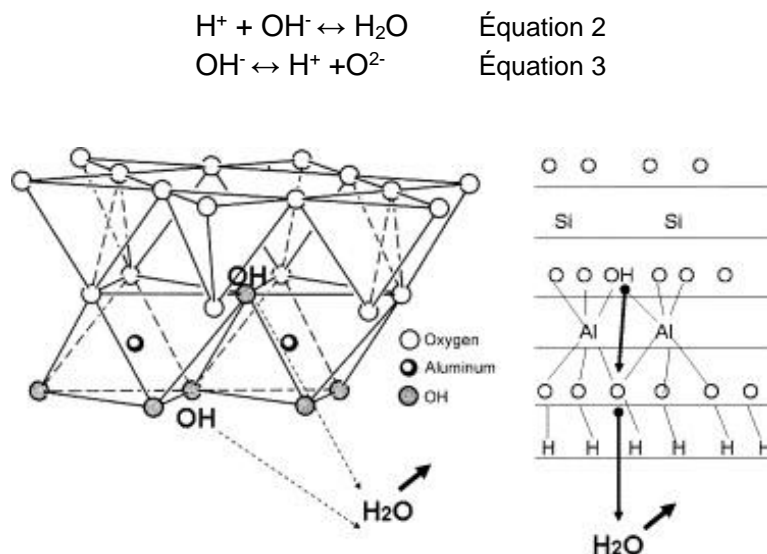


Figure 11 : Représentation des premières molécules d'eau formées pendant la déshydroxylation [57]

La perte de protons et d'ions hydroxyle entraîne des désordres structuraux et produit progressivement la nouvelle phase amorphe. Au fur et à mesure de la progression de la déshydroxylation, des groupements  $Al-O(OH)$  de coordinence 5 et 4 se forment jusqu'à la fin de déshydroxylation. Dans le cas d'une déshydroxylation complète, il n'y a pas de groupement  $OH$  résiduel dans la structure de la métakaolinite formée. La couche de type gibbsite ( $Al(O,OH)_6$ ) subit une modification importante, dans laquelle l'aluminium change de coordinence de 6 à 4. En revanche, la couche tétraédrique de silice n'est pas influencée par la déshydroxylation et reste stable durant cette transformation [58]. **Cette partie sera détaillée dans le chapitre 2.**

L'étape de déshydroxylation de la kaolinite dépend fortement de divers facteurs expérimentaux :

- i) L'ordre de la structure de la kaolinite de départ : d'après Bellotto et al. [59], une kaolinite cristallisée nécessite plus d'énergie d'activation pour le processus de déshydroxylation qu'une kaolinite partiellement désordonnée car sa structure retient plus longtemps les derniers hydroxyles ;
- ii) La vitesse de montée en température : d'après Ptacek et al. [60], les transformations thermiques de la kaolinite dépendent de la vitesse de chauffage. Malgré la présence de recouvrements séquentiels, la séquence habituelle qui suit classiquement l'ordre délamination, déshydroxylation puis formation de métakaolinite a lieu si la vitesse de chauffage est supérieure à  $1 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ . À une vitesse de chauffage très élevée ( $10$  ou  $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), l'étape de délamination prédomine sur la déshydroxylation. En outre, à vitesses de chauffage extrêmement faibles (typiquement inférieures à  $0,03 \text{ } ^\circ\text{C.min}^{-1}$ ), la délamination est fortement

favorisée en tant que dernier processus puisqu'elle intervient dans ce cas après la déshydroxylation et la formation de métakaolinite ;

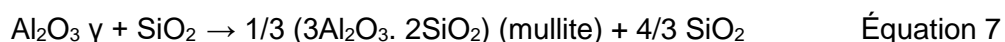
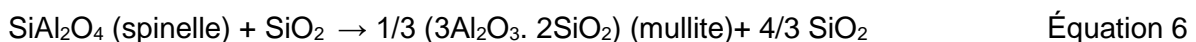
iii) D'autres facteurs comme les impuretés (présence de fer, de muscovite, etc.), les pré-traitements éventuels de l'échantillon (broyage, sonification, etc.), la distribution granulométrique des particules, leur forme, leur morphologie de surface et d'autres caractéristiques structurales.

### iii) La recristallisation et la formation de la mullite

La recristallisation de la kaolinite est caractérisée par un pic exothermique autour de 1000 °C attribué à l'organisation structurale. Elle correspond plus précisément à l'étape de germination-croissance de cristaux de mullite dans la phase amorphe. En premier lieu, une phase transitoire de structure spinelle (mullite sur-stœchiométrique riche en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) d'alumine γ accompagnée de silice amorphe se forme (eq. 4 et 5). Cette dernière transformation débute généralement vers 920 °C jusqu'à 1100 °C. Ces phases transitoires se recombinaient à plus haute température pour former la mullite [61].

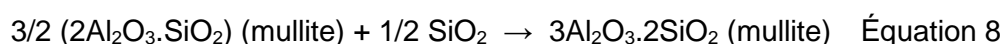


Aux alentours de 1100 °C, la phase transitoire formée en accord avec les équations 4 et 5 (alumine γ ou Al-Si spinelle) se transforme en **mullite dite primaire** suivant les réactions mentionnées à partir des Eq.6 et Eq.7. Cette mullite se présente souvent sous forme des cristaux allongés, en forme d'aiguilles ou de bâtonnets de très faible taille comprise entre 20 et 40 nm.



Aux alentours de 1200 °C, l'excès de silice à l'état amorphe peut parfois se transformer progressivement en cristobalite. Le degré de transformation de la silice amorphe en cristobalite dépend de la température de frittage, du temps de frittage, de la pureté de la kaolinite de départ et de la nature chimique des composés associés à une kaolinite donnée. La transformation complète de la silice amorphe en cristobalite est rarement observée, car la plupart des impuretés (par exemple les oxydes de fer et les oxydes alcalins) se combinent avec la silice pour former une phase vitreuse.

A une température supérieure à 1300-1400 °C, la mullite primaire subit une transformation vers la **mullite dite secondaire (3:2)** due à des mécanismes de dissolution précipitation à travers la phase vitreuse selon l'équation 8. Les cristaux de mullite secondaire sont plus grands et de forme aciculaire plus prononcée (>100 nm et jusqu'à plusieurs micromètres).



La Figure 12 représente un résumé des différentes séquences de transformation de la kaolinite en mullite :

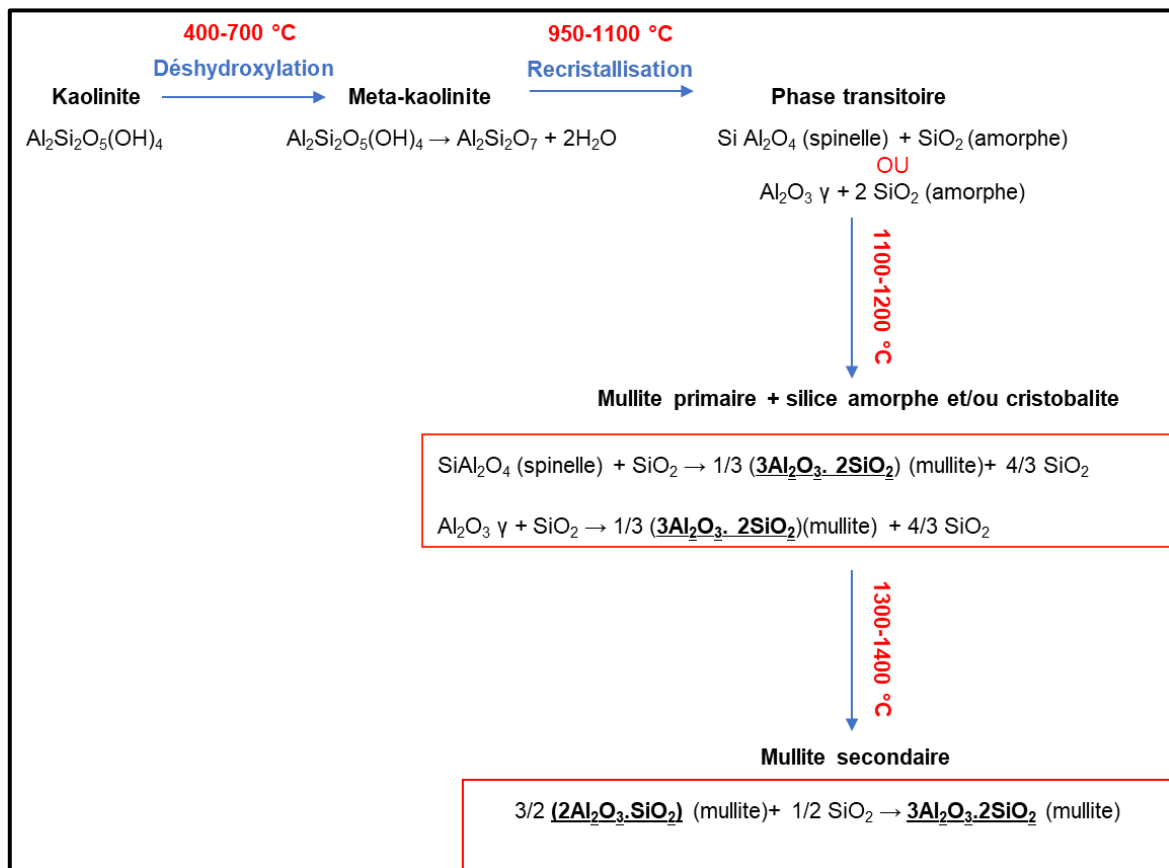


Figure 12 : Schématisation de la transformation de la kaolinite en mullite

### I.2.3. Formation de mullite à partir d'un système mixte alumine/kaolinite

L'idée de formuler un système mixte kaolinite/alumine est de faire réagir la **silice résiduelle** après le traitement thermique de la kaolinite. La présence de l'alumine devrait permettre de consommer la silice en excès pour former un supplément de mullite et réduire la quantité de phase vitreuse. Par exemple, pour un kaolin qui contient 48,6% $\text{m SiO}_2$  et 35,7% $\text{m Al}_2\text{O}_3$ , il faut 41,7% $\text{m Al}_2\text{O}_3$  en supplément pour faire réagir la silice complètement et synthétiser la mullite selon la réaction montrée dans l'équation 9 :



D'après la littérature, la formation de mullite à partir des mélanges kaolinite/alumine n'a pas été étudiée de manière très approfondie [62]–[64]. Chen et al. [49] et Sainz et al. [50] ont travaillé sur ces systèmes dans le but de synthétiser la mullite à partir d'un mélange alumine/kaolinite. Ils ont montré que lors du traitement thermique de ce mélange, les premières étapes de la réaction sont les mêmes que pour une kaolinite pure (déshydroxylation et recristallisation) ; l'alumine reste **inerte** vis-à-vis de la kaolinite jusqu'à environ 1200 °C (jusqu'à la formation de la mullite primaire issue de la kaolinite). La réaction entre l'alumine et

la silice pour former la mullite supplémentaire commence à partir de 1300 °C. La température de frittage du mélange (kaolinite+alumine) doit donc être supérieure. Il a été aussi remarqué que dans les plages de température de 1300 à 1500 °C, la quantité de mullite augmente rapidement de façon concomitante à la diminution significative de la quantité d'alumine et du flux visqueux [64], [65] (Figure 13). L'augmentation de la quantité de mullite dans cette plage de température est due à la **formation de mullite secondaire** par des mécanismes de dissolution des grains d'alumine et précipitation des grains de mullite. Au-delà de 1500 °C, les cristaux de mullite formés présentent souvent une distribution granulométrique bimodale qui correspond i) à la mullite issue de la kaolinite et ii) à la mullite supplémentaire issue de la réaction avec l'alumine. A la fin de la réaction, un flux vitreux résiduel riche en silice sera toujours présent aux joints de grains à cause de la présence d'impuretés dans les matériaux de départ. Pour résumer, le bilan des transformations est schématisé sur la Figure 14.

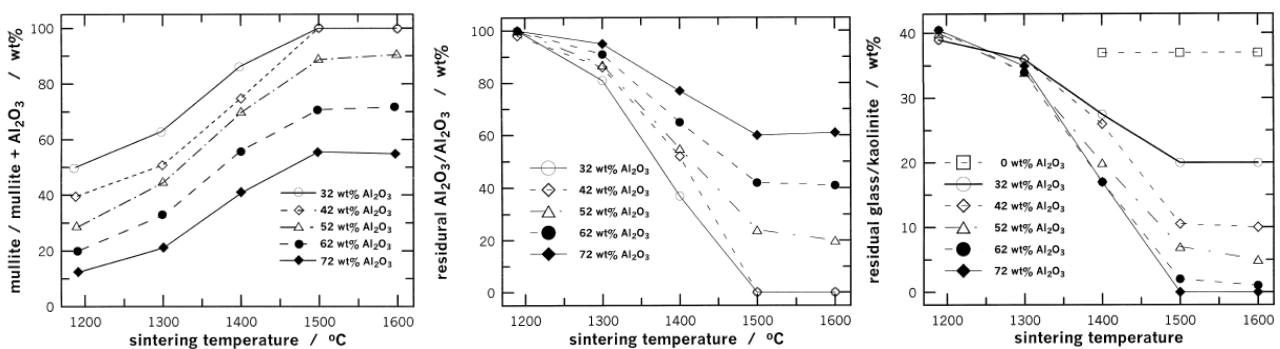


Figure 13 : Evolution de la teneur en a) mullite b) alumine et c) phase vitreuse résiduelle avec la température dans un mélange kaolinite-alumine à différentes proportions d'alumine [64]

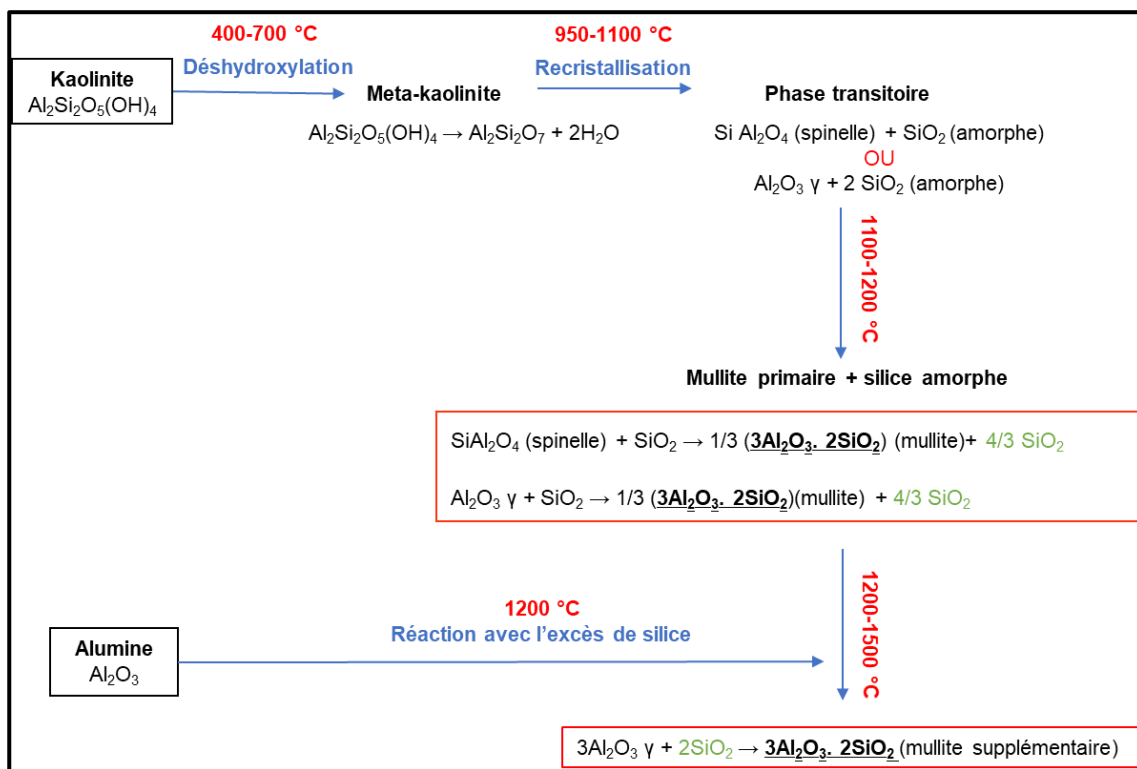


Figure 14 : Schématisation de la formation de mullite à partir d'un mélange alumine-kaolinite

Dans les articles mentionnés précédemment [62]–[64], la mullite issue de la kaolinite est appelée mullite primaire, tandis que la mullite issue de la réaction de la silice résiduelle de la décomposition de la kaolinite avec l’alumine est appelée mullite secondaire. Ces qualificatifs peuvent parfois engendrer des confusions puisqu’ils sont également employés pour qualifier respectivement la mullite 2:1 et la mullite 3:2.

#### I.2.4. Analyse du diagramme de phase binaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$

La silice est connue comme l’un des additifs les plus utilisés pour le frittage de l’alumine [66]. Le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  est un des systèmes binaires les plus importants pour la fabrication de céramiques industrielles traditionnelles et techniques. Le premier diagramme de phase de ce système a été proposé en 1924 par Brown and Greig. Il définit la mullite 3:2 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ ) soit du point de vue pondéral : 71,8% d’alumine et 28,2% de silice. La mullite est le seul composé stable dans le diagramme d’équilibre de phases alumine-silice à pression atmosphérique. Le ratio  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  de formulation de départ est un des facteurs les plus importants qui contrôle la composition de mullite formée par réaction à l’état solide.

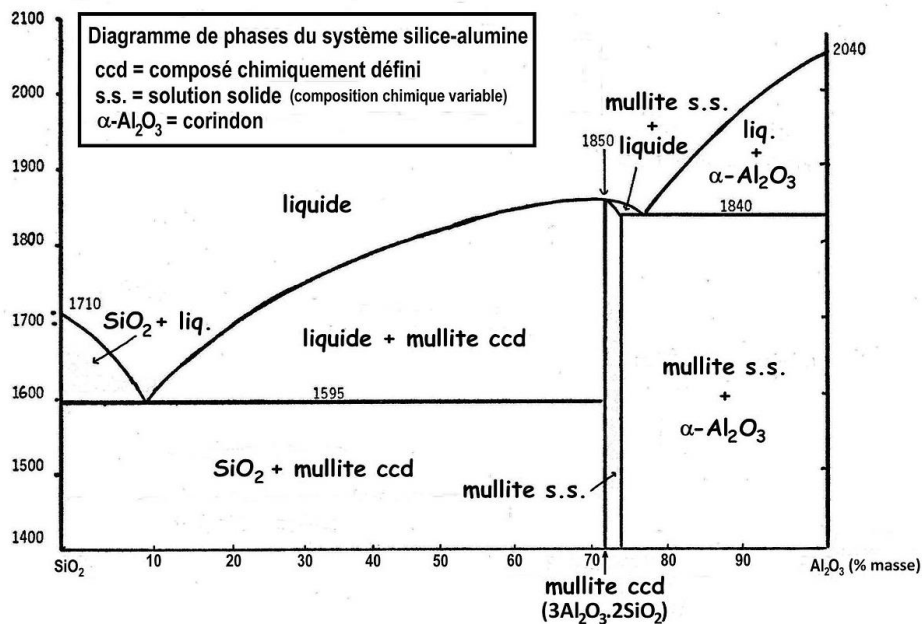


Figure 15 : Diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$

D’après ce diagramme et dans le cas d’une proportion de silice supérieure à ~30% (Figure 15), l’ajout de silice comme dopant permet de former une phase liquide à 1600 °C aux joints de grains. Par voie de conséquence, un frittage au-dessus de cette température donne naissance à une faible quantité de liquide qui modifiera la cinétique de frittage et les propriétés des pièces frittées [67], [68]. En revanche, pour des températures inférieures à 1600 °C, la silice n’intervient que comme dopant ou comme phase solide ségréguée aux interfaces, qui bloquerait la migration des joints de grains et gênerait ainsi la croissance des grains d’alumine [66], [69].



En général, l'ajout de la silice pour des concentrations excédant sa limite de solubilité au cours du frittage entraîne une croissance anormale des grains [70]–[72]. Cette croissance est attribuée à la formation de films liquides d'aluminosilicates, qui provoquent une migration très rapide des joints de grain. Le silicium excédentaire s'accumule alors progressivement aux joints de grains pendant la croissance des grains d'alumine, et ce jusqu'à la sursaturation des interfaces elles-mêmes [49], [50]. En revanche, il a été démontré qu'un ajout de MgO inhibe ce phénomène et diminue la quantité de la phase liquide formée [70]. La formation de la phase liquide, ainsi que la croissance anormale qui en résulte pourrait être défavorable à la densification de l'alumine ; lorsque la croissance des grains se produit, les pores sont emprisonnés dans les grains anormalement allongés (Figure 16) et il devient alors très difficile de les éliminer. Ceci ralentit considérablement processus de densification et conduit à une réduction significative de la masse volumique apparente. Cet effet augmente avec la teneur en silice [67], [69], [71].

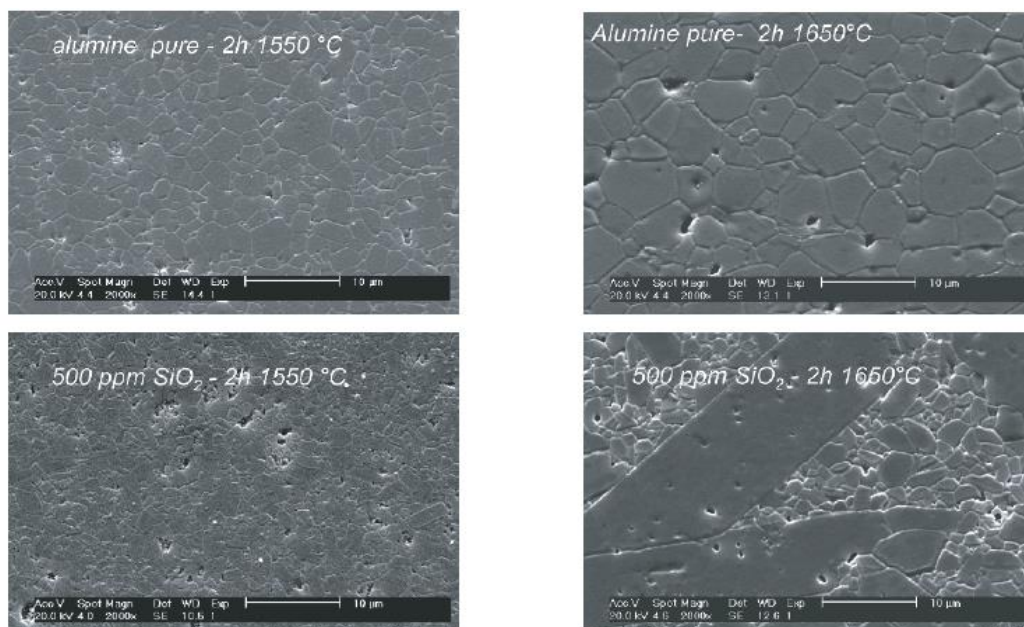


Figure 16 : Microstructure de l'alumine frittée présentant un grossissement de grains exagéré en présence de silice [67]

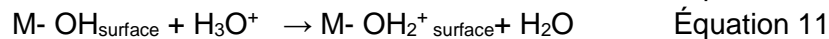
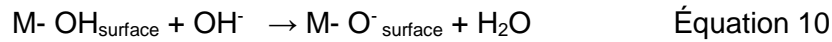
### I.3. Généralités sur les oxydes en milieu aqueux

#### I.3.1. Origine de la charge de surface

En milieu aqueux, les atomes présents à la surface d'un solide se retrouvent dans un état métastable car ils sont entourés de moins d'atomes que ceux situés à l'intérieur, présentant un déficit de coordinence. Ils ont donc la possibilité de compléter leur coordinence en solution aqueuse ou en atmosphère humide. Ce phénomène est connu sous le nom d'hydratation de surface [75].

Cette hydratation de surface conduit à former des groupements fonctionnels de type M-OH qui sont à l'origine de la charge de surface des particules. Ces hydroxyles peuvent se protoner ou se déprotoner selon les conditions de pH de la solution, conduisant à une charge de surface

$\sigma_0$  qui provient du bilan des charges positives et négatives à la surface et elle dépend de la concentration en protons. Chaque oxyde a une valeur de pH caractéristique à laquelle la charge totale développée sur la surface des particules est nulle, soit par l'absence de charges positives et négatives, soit par la présence d'un nombre égal de charges positives et négatives à la surface de l'oxyde. Cette valeur est appelée point de charge nulle (**PCN**). A pH < PCN, les sites hydroxyles de surface sont majoritairement des groupements M-OH<sub>surface</sub>, la charge est positive. A pH > PCN, la désorption des protons est favorisée et les sites de surface développent des groupements M-O<sup>-</sup><sub>surface</sub>, la charge est alors négative (Equation 10, 11).



### I.3.2. Modèle de la double couche

La charge électrique de surface des particules crée à son voisinage une perturbation qui attire vers la surface les ions de charge opposée (contre-ions) et repousse ceux de même charge (co-ions). A ces forces coulombiennes s'ajoutent les effets de l'agitation thermique qui tendent à distribuer les ions dans tout l'espace disponible et à détruire l'ordre établi par les forces électrostatiques. Il en résulte la formation de couches électriques contrôlant les phénomènes à l'interface entre la phase dispersée et le milieu environnant. Ces couches électriques peuvent être modélisées par deux couches modèles distinctes : **la couche compacte de Stern** et **la couche diffuse** :

i) **La couche compacte de Stern** se situe au voisinage direct de la surface de la particule, elle est composée des contre-ions adsorbés à la surface de la particule et de plusieurs couches de molécules d'eau physisorbées et immobilisées autour des particules par l'intermédiaire d'un réseau de liaisons hydrogènes. L'épaisseur de cette couche fortement structurée est de quelques angströms et dépend de la nature de l'oxyde ;

ii) **La couche diffuse « ou couche de Gouy-Chapman »** est composée de molécules d'eau libres et de co et contre-ions qui sont attirés par les interactions électrostatiques du colloïde tout en étant repoussés par ceux de la couche de Stern. Dans cette couche les ions sont mobiles. Le plan séparant les deux couches est appelé **plan de Helmholtz (ou plan de glissement)**. Cette couche sépare les parties mobiles et immobiles de la solution (Figure 17).

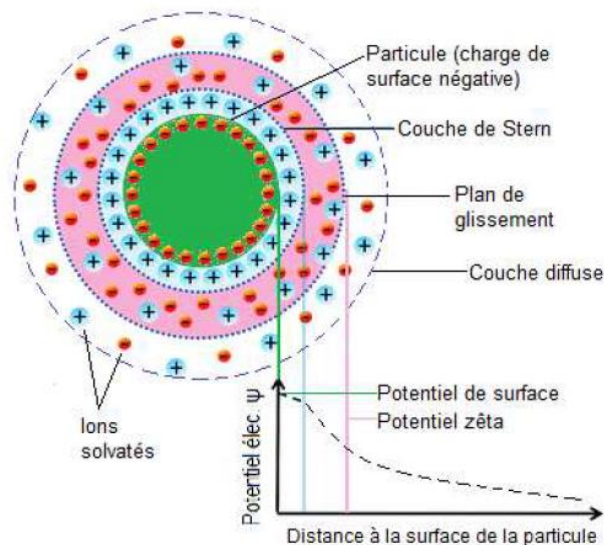


Figure 17 : Représentation de l'interface oxyde-solution [76]

### I.3.3. Le potentiel zêta

Lors du déplacement des particules, le seul potentiel électrique expérimentalement mesurable à partir de la mobilité électrophorétique est le potentiel au plan de glissement de la particule situé dans la couche diffuse. Ce potentiel électrique est appelé **potentiel zêta** ou le **potentiel électrocinétique** (Figure 17). Le potentiel électrique à la surface des particules n'est pas mesurable expérimentalement.

Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) est un indicateur de la dispersion des suspensions colloïdales en milieu dilué. Si ce potentiel est élevé en valeur absolue (positif ou négatif), les particules sont dispersées ; les répulsions sont suffisamment importantes pour éviter l'agglomération des particules au moins en milieu dilué. Le point isoélectrique (**PIE**) est défini comme la valeur de pH à laquelle les particules ont un potentiel zêta nul. Le PCN et le PIE sont égaux s'il n'y a pas d'espèces adsorbées spécifiquement à la surface des particules (dans la couche compacte de Stern).

## I.4. Mesure du potentiel zêta par acoustophorèse

### I.4.1. Principe et appareillage

Le laboratoire de l'IRCER dispose de deux équipements de mesure du potentiel zêta des particules en suspension dont un qui s'appuie sur la technique de l'acoustophorèse. Pour ce projet de recherche, il s'agira d'utiliser cette technique pour comprendre les interactions de surface entre les différentes zones des feuillets de kaolinite en combinant l'adsorption de molécules spécifiques et les conditions de pH et de force ionique.

L'appareil utilisé dans ce travail pour mesurer le potentiel zêta est un **AcoustoSizer IIs (Colloidal Dynamics, USA)**. La technologie de cet équipement permet de mesurer le potentiel zêta par acoustophorèse selon deux modes :

#### i) Mode ESA

Cette méthode électroacoustique se base sur l'application d'un champ électrique alternatif de haute fréquence ( $\approx 1$  MHz) à une dispersion colloïdale. Cela provoque l'oscillation des colloïdes électriquement chargés dans la suspension en raison de leur charge de surface et s'il existe une différence de densité suffisante entre le solide et le liquide, une onde sonore de même fréquence est générée. Cette onde sonore est appelée amplitude sonore électrocinétique et est notée **ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude)**.

Le mouvement des particules est calculé par l'analyse de l'onde sonore ESA qui est liée à la mobilité dynamique ( $\mu_d$ ). Son amplitude dépend de la densité de charges déplacées pour chaque espèce (particules), de la concentration en particules et de l'intensité du champ appliqué :

$$\mu_d = \frac{ESA}{\Phi \cdot \Delta\rho \cdot c}$$

Avec  $\Phi$  la fraction volumique des particules,  $\Delta\rho$  la différence de densité entre le solide et le liquide et  $c$  la vitesse du son dans la suspension. La taille des particules influe donc sur la phase de l'onde sonore ESA. En mesurant l'amplitude et la phase de l'onde sonore ESA, on peut donc déterminer à la fois le potentiel zêta et la taille des particules.

La Figure 18 présente la cellule de mesure ESA. Elle est composée d'un générateur de champ électrique alternatif de haute fréquence grâce à deux électrodes planes parallèles en contact avec la suspension, d'une pompe péristaltique entraînant la circulation de la suspension. Un transducteur, constitué d'un capteur piézoélectrique, reçoit le signal ultrasonore émis par les particules et délivre un signal électrique proportionnel à l'amplitude de l'onde sonore, ce qui permet de mesurer le signal ESA après traitement informatique. L'onde appliquée et l'onde émise sont différenciées grâce à une pièce en verre qui relie l'une des électrodes au transducteur acoustique. L'appareil utilisé est également composé de deux sondes, dont l'une contrôle les valeurs du pH de la suspension et l'autre la conductivité ionique.

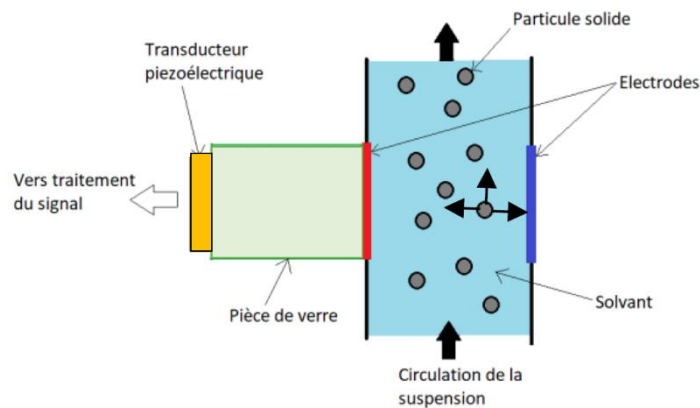


Figure 18 : Schématisation de la cellule de mesure ESA pour la technique de l'acoustophorèse

## ii) Mode atténuation

Pour les mesures d'atténuation, les ultrasons sont générés par un transducteur externe. La cellule de mesure d'atténuation est illustrée dans la Figure 19. C'est la même que celle utilisée pour les mesures de l'ESA, avec un bloc de verre supplémentaire, le transducteur externe sur le côté droit de la cellule.

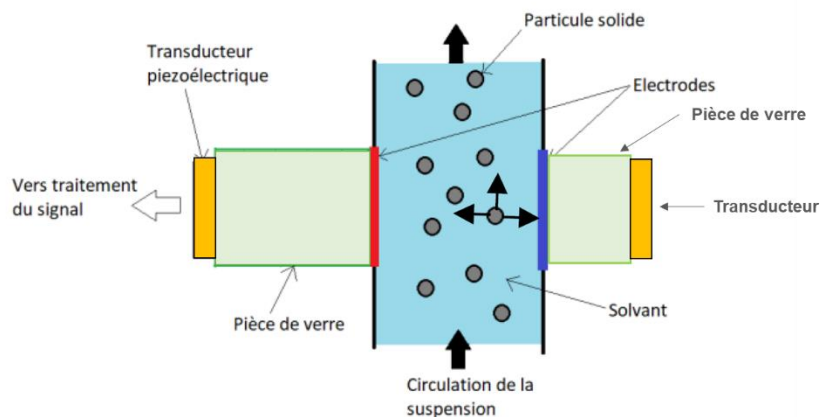


Figure 19 : Schématisation de la cellule de mesure d'atténuation pour la technique de l'acoustophorèse

L'avantage de la cellule à atténuation est qu'elle peut mesurer **des atténuations beaucoup plus importantes**, à la fois parce que la longueur du trajet est plus courte et parce qu'une tension beaucoup plus élevée est appliquée au transducteur pour générer le signal ultrasonore.

Ce mode est recommandé pour les suspensions argileuses (**kaolinite**, bentonite et montmorillonite). Les mesures d'atténuation permettent de déterminer la taille des particules dont le diamètre est inférieur à 100 nm et qui sont trop petites pour être mesurées par la technique ESA dans cette gamme de fréquences. Les mesures d'atténuation peuvent également être appliquées à des systèmes ayant un potentiel zêta très faible ; pour de tels colloïdes, le signal ESA est trop faible pour être mesuré avec précision.

Pour les deux modes, la mesure ESA/atténuation est réalisée selon **13 fréquences différentes** dans la gamme de 1 à 20 MHz, et permet de mesurer simultanément **la distribution des tailles de particules et le potentiel zêta**. Cela permet de calculer le potentiel zeta de manière plus précise.

Deux valeurs de potentiel zêta (en mV) sont données. La première est calculée en ajustant la théorie aux spectres de mobilité dynamique avec l'ESA ou l'atténuation. La seconde est un potentiel zêta de Smoluchowski qui peut conduire à une sous-estimation importante de la valeur réelle du potentiel zêta [77] (Annexe 1).

Cette théorie a été initialement développée pour des particules sphériques à faible conductance de surface mais peut être appliquée aux plaquettes si aucun agglomérat (château de cartes) n'est formé [78]–[80]. L'erreur comprise entre 1 et 5 mV, liée à la stabilité des suspensions, est à prendre en compte lors des mesures.

## I.4.2. Avantage de l'acoustophorèse

### i) Sans dilution

Les dispositifs traditionnels de mesure de la taille et du potentiel zêta de grains en suspension utilisent des techniques optiques telles que la diffusion de la lumière. Pour éviter la multiplicité des interactions entre les grains et le rayon lumineux, les échantillons doivent être transparents, ce qui signifie généralement qu'ils doivent être dilués à des concentrations d'environ 10 mg par litre. La dilution peut conduire à des modifications du potentiel zêta à cause des variations de la concentration ionique. L'acoustophorèse permet de mesurer le potentiel zêta avec des suspensions **concentrées** puisqu'elle implique la mesure d'une onde sonore générée par les particules. Généralement la concentration en solide dans les suspensions varie entre 1 et 20%vol.

### ii) Précision de mesure

En utilisant une large gamme **de hautes fréquences (1-20 MHz)** pour le spectre d'atténuation électroacoustique et ultrasonique, les propriétés électrocinétiques des colloïdes et les interactions telles que face-face, arête-arête et face-arête entre des grains sous forme de plaquettes sont mieux caractérisées. Il est également possible d'éliminer l'approximation de Smoluchowski qui donne une sous-estimation du potentiel zêta (Annexe 1).

## **I.5. Conclusion**

Dans ce chapitre, une synthèse bibliographique a consisté à décrire les deux principaux mécanismes de renforcement usuellement favorisés dans matériaux multicouches, à savoir : i) la génération de contraintes résiduelles à l'interface des couches ayant un écart d'expansion thermique pendant le refroidissement et ii) la création d'interface ou d'interphase faible entre les couches par l'ajout d'agents porogènes ou de fibres de type whiskers. La littérature montre que les matériaux tri-couches renforcés par des contraintes résiduelles internes présentent une amélioration significative de leurs propriétés mécaniques telles que la résistance à la rupture et la ténacité. Une attention particulière a été portée sur les systèmes multicouches alumine/mullite : les différentes étapes conduisant à la cristallisation de la mullite sous l'effet de la température ont été présentées, que ce soit à partir du kaolin seul ou à partir d'un système alumine/kaolin. Finalement, la technique d'acoustophorèse et ses nombreux avantages ont été présentés afin d'étudier de manière détaillée la dispersion des kaolins en milieu aqueux.

**Chapitre II.**

**Corrélation entre la cristallinité de la kaolinite et les propriétés de surface des grains dans les suspensions aqueuses : approche par acoustophorèse et RMN à l'état solide à haute résolution**





## **Chapitre II. Corrélation entre la cristallinité de la kaolinite et les propriétés de surface des grains dans les suspensions aqueuses : approche par acoustophorèse et RMN à l'état solide à haute résolution**

---

Un état élevé de dispersion des grains d'alumine et de kaolin nécessite l'utilisation de la voie colloïdale pour la granulation des poudres qui seront mises en forme ultérieurement par pressage uniaxial. Par conséquent, le choix du kaolin le mieux adapté doit s'opérer en fonction des propriétés de dispersion de la kaolinite. Deux kaolins différents sont utilisés dans cette étude : ils présentent des caractéristiques différentes en termes de cristallinité, de forme de grains, d'empilement de feuillets et de rapport face basale/latérale. L'objectif de ce chapitre est de caractériser les propriétés électrocinétiques des suspensions aqueuses de ces deux kaolins par acoustophorèse et de mettre en évidence la relation entre les propriétés électrocinétiques du kaolin, les caractéristiques physico-chimiques et le prétraitement thermique entre 200 et 800 °C. Deux molécules organiques spécifiques ont également été utilisées pour caractériser la réactivité des faces basales et latérales en fonction du pH.

Parallèlement, l'étude par RMN haute résolution solide  $^1\text{H}$  et  $^{27}\text{Al}$  des deux poudres de kaolin traitées thermiquement a permis de suivre l'évolution précise de la déshydroxylation des feuillets ainsi que l'apparition progressive de domaines amorphes en fonction de la température de prétraitement. Les concepts introduits pour interpréter les propriétés de surface des grains en suspension aqueuse ont ainsi pu être étoffés et justifiés.

### **II.1. Généralités sur la dispersion de la kaolinite en milieu aqueux**

#### **II.1.1. Propriétés de surface de la kaolinite par un modèle par patches**

Contrairement à d'autres systèmes colloïdaux où la réactivité de surface de l'oxyde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  etc...) dans l'eau est souvent simulée avec un seul type de groupements OH, dans des conditions de pH et de force ionique données, la cristalochimie des particules de kaolinite conduit à des zones de chimie de surface différente [81]. En milieu aqueux, la charge de surface d'une plaquette de kaolinite est hétérogène et elle peut être expliquée par un modèle de patch basé sur la dissociation des contributions des charges de surface attribuées aux surfaces basales et latérales des plaquettes (Figure 20).

La surface latérale des plaquettes appelée « arêtes » est générée à la suite de la rupture de liaisons et composée de sites alternés d'alumine et de silice (des groupements silanol ( $\text{Si-OH}$ ) et aluminol ( $\text{Al-OH}$ )). Les charges électriques développées à la surface des grains de kaolinite et leur dispersion sont affectées par plusieurs paramètres dont la densité des sites réactifs, le rapport entre la densité des sites sur les surfaces basales et latérales et la cristallinité des feuillets [82].

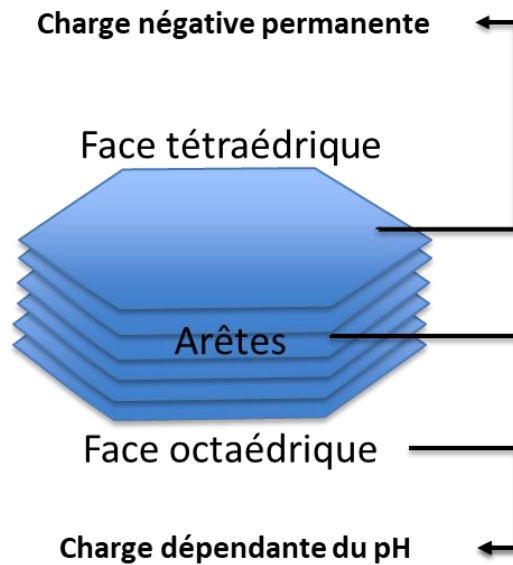


Figure 20 : Hétérogénéité de la charge de surface de la kaolinite : modèle par patches

En suspension aqueuse, les feuillets de kaolinite présentent deux types de charge :

- i) Une charge négative permanente (non dépendante du pH du milieu) sur la surface basale siliceuse. L'acidité des sites Si-OH conduit à une contribution de surface négative sur une large gamme de pH. Les substitutions isomorphes du  $\text{Si}^{4+}$  par des cations de valence inférieure comme l' $\text{Al}^{3+}$  ou le  $\text{Fe}^{3+}$  dans le feuillet tétraédrique contribuent en plus à cette charge négative permanente ;
- ii) Une charge variable qui peut être positive ou négative selon le pH de la solution et les réactions de protonation/déprotonation en phase aqueuse. Cette charge variable est principalement affectée par les groupes silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) sur les arêtes rompues, et les groupes aluminol (Al-OH) sur la surface octaédrique [51], [82]–[87].

La densité des sites réactifs de la surface des arêtes est supérieure à celle des faces basales ; en conséquence, la variation du potentiel zêta mesuré sur le plan de glissement de la double couche électrique en fonction du pH est principalement due à la variation des charges d'arêtes des plaquettes de kaolinite [55], [85], [88]. Les arêtes avec des liaisons rompues sont considérées comme des sites réactifs **majeurs** avec des ions potentiellement déterminants, tels que  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Par conséquent, le changement de pH affecte principalement la charge sur les sites des surfaces latérales plutôt que sur les sites des surfaces basales et donc la contribution globale de la charge de surface de la kaolinite (Figure 21). D'après la littérature, **pH 6,5** est un pH critique pour l'état de charge des plaquettes minérales argileuses dans diverses études et pourrait correspondre au PIE des arêtes [82], [87].

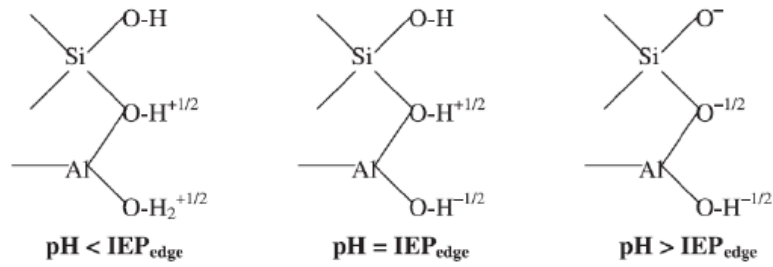


Figure 21 : Les charges des arêtes à différents pH [86]

### II.1.2. Interaction kaolinite/acide citrique

L'acide citrique ou le citrate est très utilisé avec la kaolinite. En effet, cette molécule présente une forte affinité avec les feuillets à l'interface solide/eau, soit pour disperser la kaolinite en modifiant sa charge de surface [84] [89], soit pour l'activer chimiquement et diminuer la température de formation de mullite [41], [90]. L'activation chimique de la kaolinite par l'acide citrique consiste à immerger la kaolinite dans une solution d'acide concentrée. L'acide modifie les propriétés de surface des feuillets en favorisant leur dissolution ce qui forme des défauts de surface. La surface spécifique augmente ainsi que la réactivité du kaolin et par conséquent la force motrice de la cristallisation de la mullite.

Cette molécule doit s'adsorber par échange de ligand **principalement** sur les sites des **arêtes** de la kaolinite (Figure 22), ce qui représente la contribution majeure de la charge de surface globale de la kaolinite due à la densité élevée des sites réactifs. En milieu acide, lorsque le pH est inférieur au PCN des arêtes, le citrate se neutralise et le nombre de sites positifs sur les arêtes de la kaolinite augmente ce qui favorise la quantité de citrate adsorbée en raison de l'attraction électrostatique entre les anions et les arêtes.

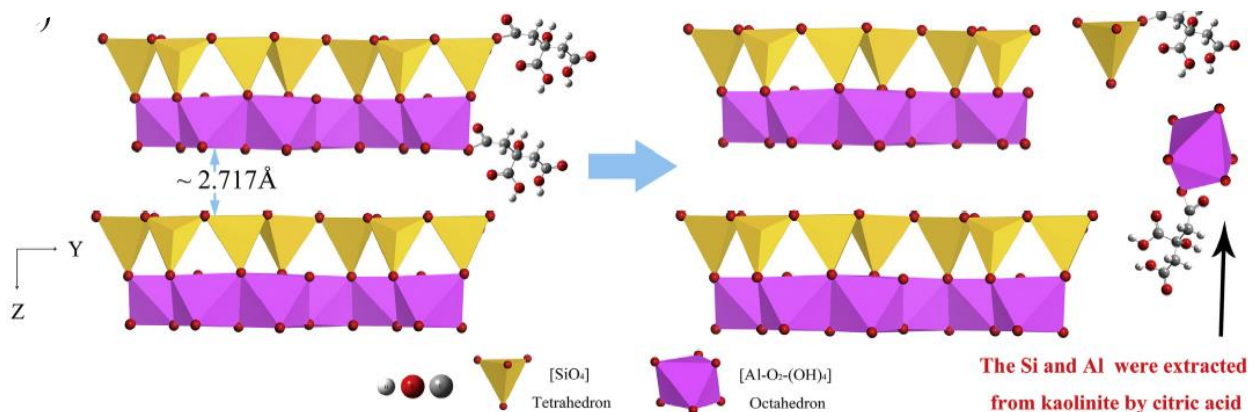


Figure 22 : Adsorption de l'acide citrique sur les arêtes de la kaolinite [91]

### II.1.3. Interaction avec d'autres molécules

D'après plusieurs études [92]–[94], les molécules contenant le groupe 1,2-dihydroxybenzène pourraient être utilisées comme modificateurs de charge de surface de la kaolinite en raison de leur complexation avec les ions  $Al^{3+}$ . En outre, la distance entre les deux atomes d'oxygène du groupe 1,2-dihydroxybenzène ( $\approx 2,8 \text{ \AA}$ ) est similaire à la distance entre deux groupes  $\mu$ -hydroxy adjacents situés au niveau de la couche octaédrique du kaolin. Par conséquent, les dérivés du catéchol (Tiron, dopamine, etc.) s'adsorbent sur la **surface basale alumineuse** de la kaolinite par échange de ligand en formant un complexe à sphère interne (Figure 23).

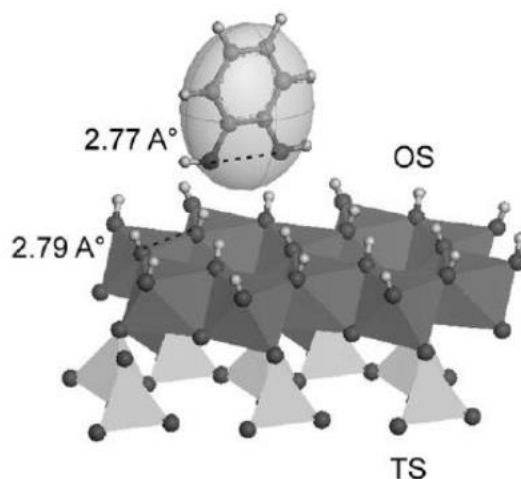


Figure 23 : Adsorption des molécules contenant des groupes dihydroxybenzène sur la surface basale alumineuse de la kaolinite [92]

## II.2. Caractérisation des kaolins

Les protocoles expérimentaux sont détaillés en Annexe 2.

### II.2.1. Minéralogie et composition chimique des kaolins

Deux kaolins fournis par la société Imerys France ont été utilisés dans cette étude : le kaolin K1 (platy) et K2 (blocky). Ils sont très riches en kaolinite : 96%<sub>m</sub> et 93%<sub>m</sub> pour K1 et K2 respectivement. Leurs principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 4.

Pour les deux kaolins, le rapport entre l'aluminium et le silicium (Al/Si) est d'environ 1, ce qui indique que les échantillons de kaolin utilisés sont de haute qualité. De petites quantités de  $Fe_2O_3$  et de  $TiO_2$  sont détectées dans les deux poudres, ce qui pourrait être dû à des substitutions d'Al et de Si dans les couches. Quelques ppm d'oxydes alcalins et alcalino-terreux sont également détectés.

Tableau 4 : Composition chimique des kaolins utilisés

Oxyde (% <sub>m</sub> )	K1	K2
$Al_2O_3$	40,36	40,02
$SiO_2$	43,34	43,44
$P_2O_5$	0,04	0,30
$SO_3$	0,04	0,06

<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,07	0,22
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,52	0,52
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,62	1,00
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,03	0,00
<b>CaO</b>	0,00	0,32
<b>SrO</b>	0,00	0,02
<b>Perte au feu à 1050 °C</b>	15,41	15,08
<b>BET surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	6	26

Les images MEB (Figure 24) montrent que les grains des deux poudres de kaolin présentent des formes et des tailles différentes. Ceux de K1 se présentent sous forme de plaquettes presque hexagonales avec des bords réguliers. Quant aux grains du kaolin K2, ce sont des empilements de plusieurs feuillets dont la forme est irrégulière et les bords arrondis. La longueur moyenne des plaquettes K1 se situe dans une gamme très large (**0,1-3 µm**) avec une épaisseur moyenne des plaquettes K1 mesurée dans la gamme 30-35 nm. Les grains K2 présentent une épaisseur similaire mais une gamme de longueur plus petite (**0,1-1 µm**). La surface spécifique de K2 est de 26 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, environ quatre fois plus élevée que celle de K1 (7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) ; ceci suggère que la structure cristallographique de la kaolinite de l'échantillon K2 devrait présenter quelques défauts [95].

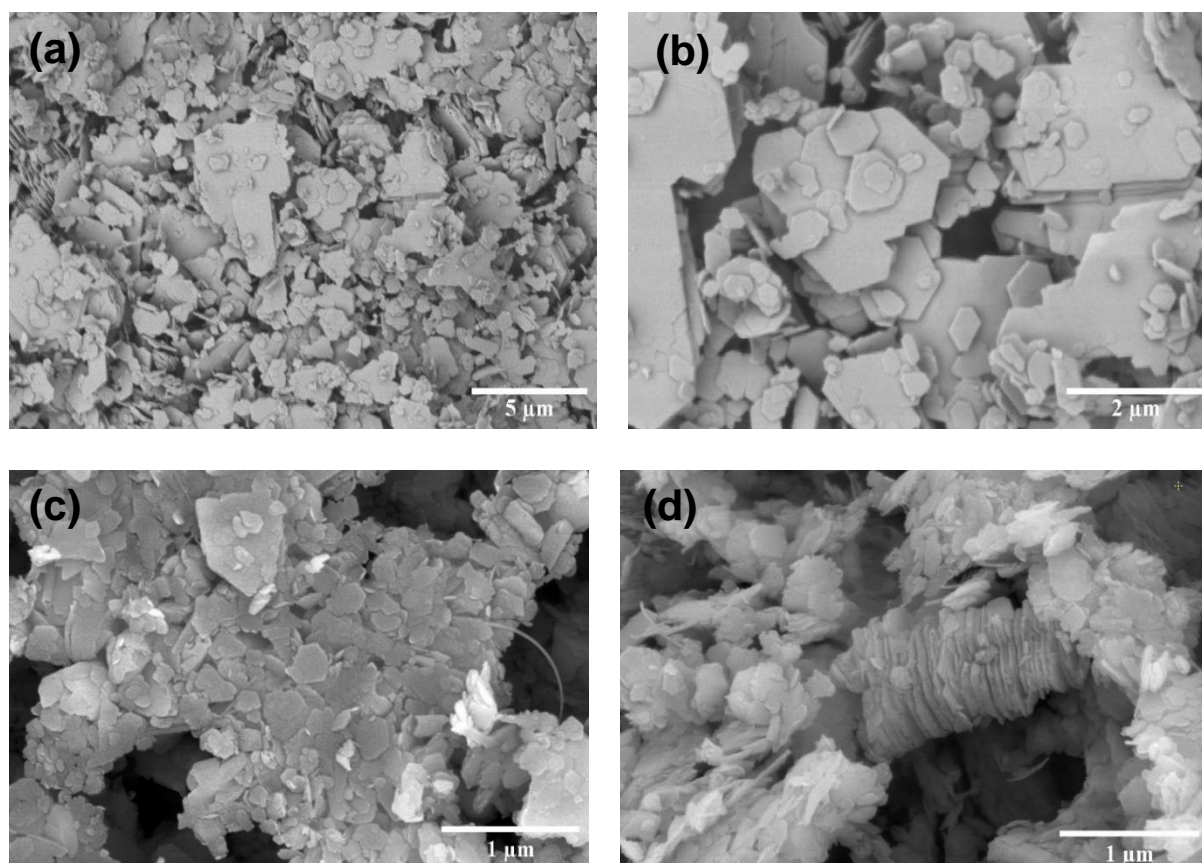


Figure 24 : Clichés MEB du kaolin K1 (a) et (b), du kaolin K2 (c) et (d)

La Figure 25 montre les diagrammes DRX des échantillons de kaolin K1 et K2 qui sont principalement composés de kaolinite. Aucune impureté n'est trouvée dans la poudre K1 et une très petite quantité de quartz est détectée dans la poudre K2.

La poudre K1 présente des pics de diffraction d'une intensité plus élevée que la poudre K2, et la forme des pics de diffraction (001 et 002), simulée avec le modèle gaussien, présente une forme symétrique. Les pics de diffraction du K2 présentent un élargissement, surtout aux petits angles de diffraction, et une forme asymétrique. Pour des angles plus élevés, les raies de diffraction de K2 sont moins intenses et plus larges. La forme asymétrique du pic de diffraction de la kaolinite (001) à  $2\theta = 12,5^\circ$  est synonyme de cristallinité moins parfaite que celle de K1 [96]. Cela montre clairement que la structure K2 présente des défauts structuraux. Ceci est en accord avec la forme des grains de kaolin qui est plus arrondie pour K2 (Figure 24) et sa valeur de surface spécifique plus élevée (Tableau 4).

La majorité des poudres de kaolinite sont extraites de gisements où leur formation et leur croissance ont eu lieu dans des conditions géologiques différentes. Par conséquent, de nombreux facteurs environnementaux affectent la cristallographie de la kaolinite, comme les désordres d'empilement des couches, le décalage entre les couches et les substitutions de cations dans la structure des couches [51], [97], [98].

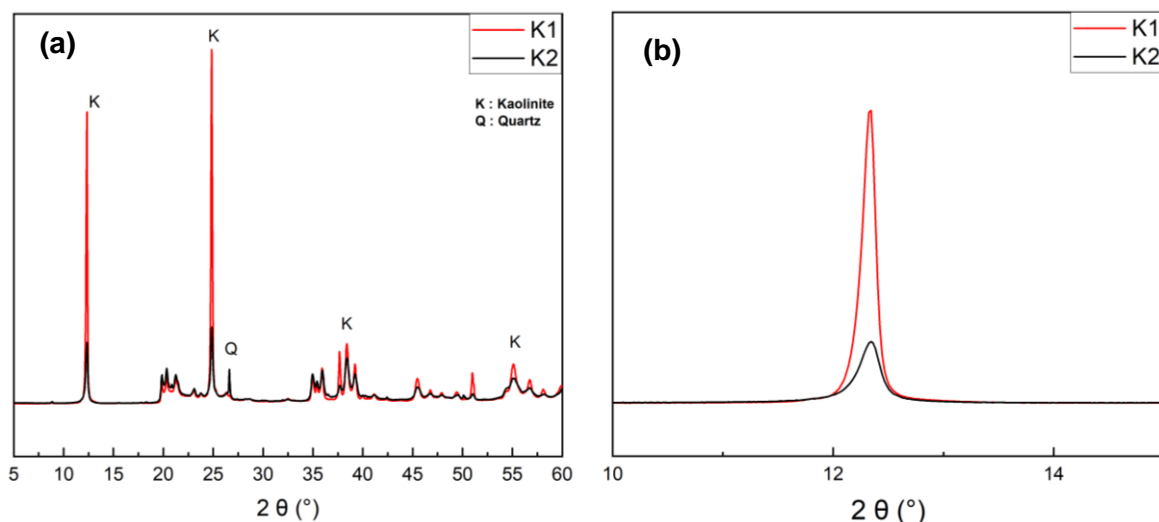


Figure 25 : Diffractogrammes des échantillons de kaolin K1 et K2 (a), zoom sur (001) (b)

La Figure 26 montre les courbes d'ATD/ATG de K1 et K2. Le profil est caractéristique de la kaolinite avec un premier effet endothermique associé à la principale perte de masse observée, et un second pic exothermique sans perte de masse. La courbe ATG de K1 montre une plage de perte de masse bien définie de **13,4%** commençant à 400 °C tandis que le pic endothermique apparaît à 405 °C et se termine à 700°C avec une valeur d'intensité maximale à 530 °C. La perte de masse observée pour l'échantillon K2 à basse température devrait être due à l'eau adsorbée et finalement, la perte de masse est de **14,7%**. La température du pic endothermique varie de 405 à 620 °C avec un maximum à 515 °C.

Ce pic endothermique est attribué à la **déshydroxylation** de la kaolinite conduisant à l'élimination de l'eau structurale. L'échantillon K1 conduit à un pic avec une gamme de température plus large (+80 °C) et une température plus élevée (+15 °C) pour l'intensité maximale par rapport à l'échantillon K2. Cette différence peut être expliquée par la variation de la cristallinité entre les deux kaolins, la présence de défauts pouvant favoriser la déshydroxylation de la kaolinite [99]. En effet, les liaisons entre les groupements hydroxyles sont plus difficiles à rompre dans un réseau bien cristallisé. Le pic exothermique à environ 1000 °C pour les deux kaolins est dû à la réorganisation structurale (formation de la phase spinelle Al-Si à partir de la kaolinite).

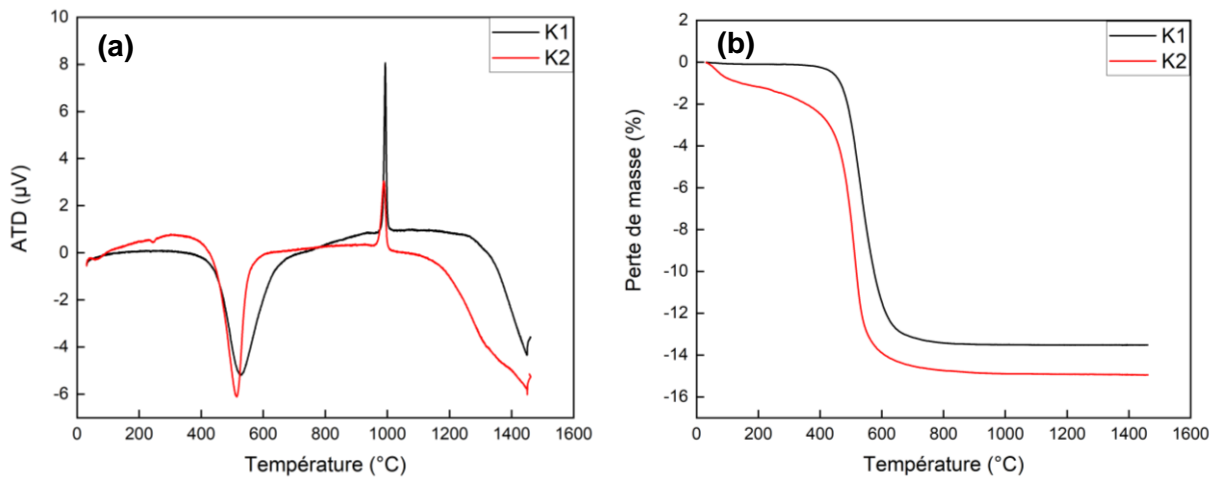


Figure 26 : ATD (a)/ATG (b) des poudres K1 et K2 obtenues à 5 °/min jusqu'à 1400 °C

## II.2.2. Effet d'un traitement thermique opéré entre 200 et 800 °C

Les poudres K1 et K2 ont été placés dans un four sous air et soumis à un traitement thermique avec une vitesse de chauffage de 3 °C.min<sup>-1</sup> pour atteindre la température maximale dans la gamme 200-800 °C, suivi d'un palier de 5 heures.

### II.2.2.1. Modifications structurales

Les diagrammes de DRX ont été réalisés sur les échantillons K1 et K2 après traitement thermique entre 200-800 °C et sont présentés sur la Figure 27. Pour les deux kaolins, les pics caractéristiques de la kaolinite sont observés jusqu'à 500 °C. Au-delà de 500 °C, l'intensité des pics de kaolinite diminue jusqu'à leur disparition vers 600 °C qui est due à la destruction de la structure cristalline induite par l'étape de déshydroxylation.

L'élimination de l'eau conduit à une déstabilisation de l'empilement et de la structure des couches, suivie par la délamination à l'intérieur de la couche entre les tétraèdres de silice et les octaèdres d'alumine : les liaisons entre les octaèdres et les tétraèdres et à l'intérieur des octaèdres sont rompues ce qui influence la structure de la couche octaédrique. Cela conduit finalement au changement de la coordination de l'aluminium de 6 à 4 [29], [30]. Cependant, la couche tétraédrique (SiO<sub>4</sub>) reste stable pendant cette transformation. Le kaolin devient amorphe pour des températures autour de 600 °C où tous les pics de diffraction de la kaolinite disparaissent (zoom sur 600 °C et 800 °C, Annexe 3). En augmentant encore la température jusqu'à 800 °C, les diagrammes de diffraction de la kaolinite calcinée ne montrent aucune

différence par rapport à ceux de 600 °C. Les pics de quartz dans le kaolin K2 sont toujours visibles pendant le traitement thermique à différentes températures.

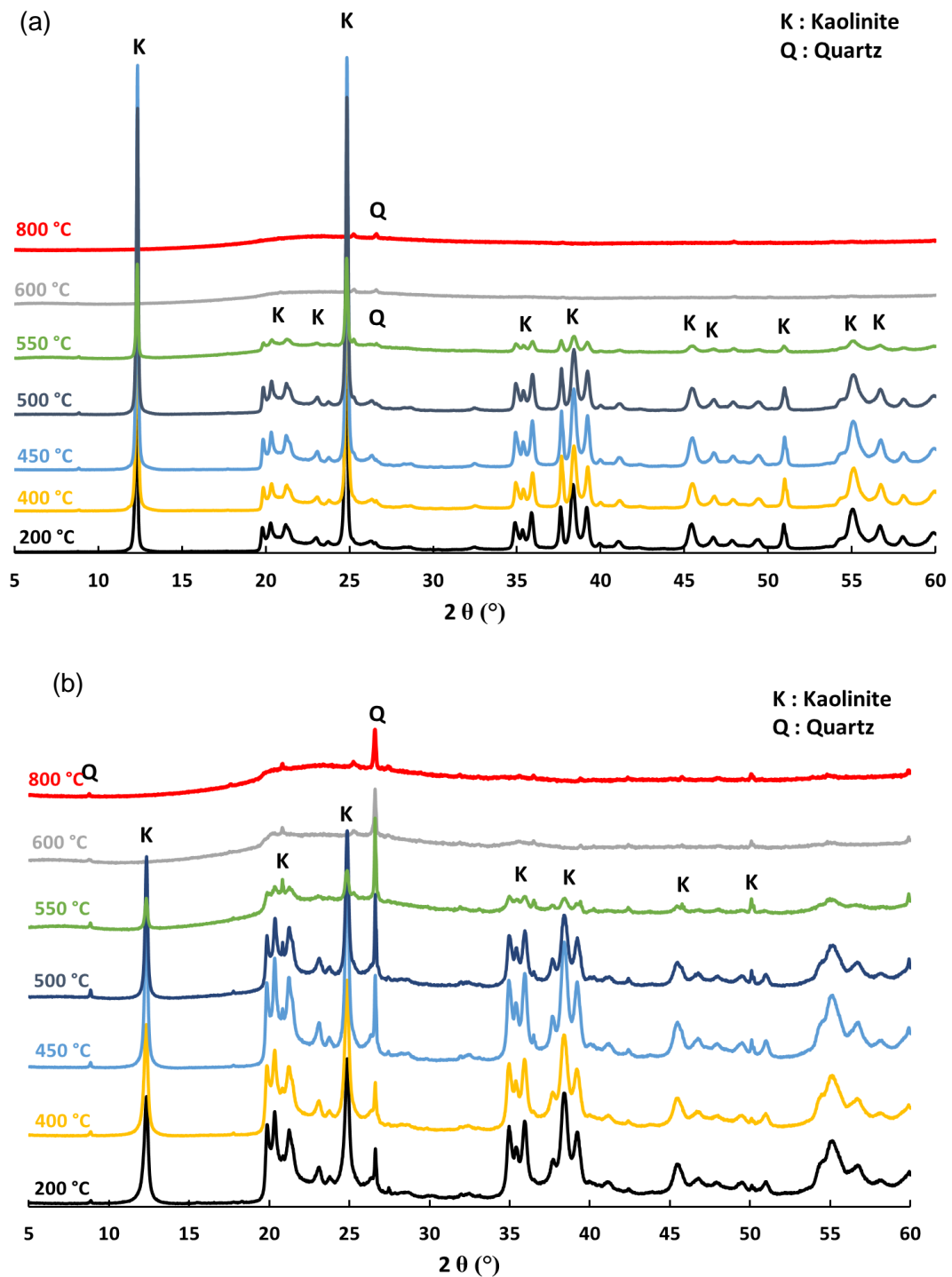


Figure 27 : Diffractogrammes du kaolin K1 (a) et du kaolin K2 (b) traités thermiquement à différentes températures



### II.2.2.2. Variation de la microstructure

Des observations MEB du kaolin K2 ont été effectuées en fonction de la température de traitement thermique à 20, 600 et 800 °C (Figure 28). Elles montrent que la kaolinite garde toujours sa morphologie basée sur des empilements de plaquettes après déshydroxylation. Néanmoins, un faible rétrécissement des plaquettes est observé. Les mêmes phénomènes ont été observés pour K1. La déshydroxylation conduit à la transformation des liaisons hydrogène entre les couches de kaolinite en forces de Van der Waals. La liaison plus faible entre les couches peut entraîner la fragmentation des particules, ce qui se traduit par une augmentation de la surface spécifique (Tableau 5) [100].

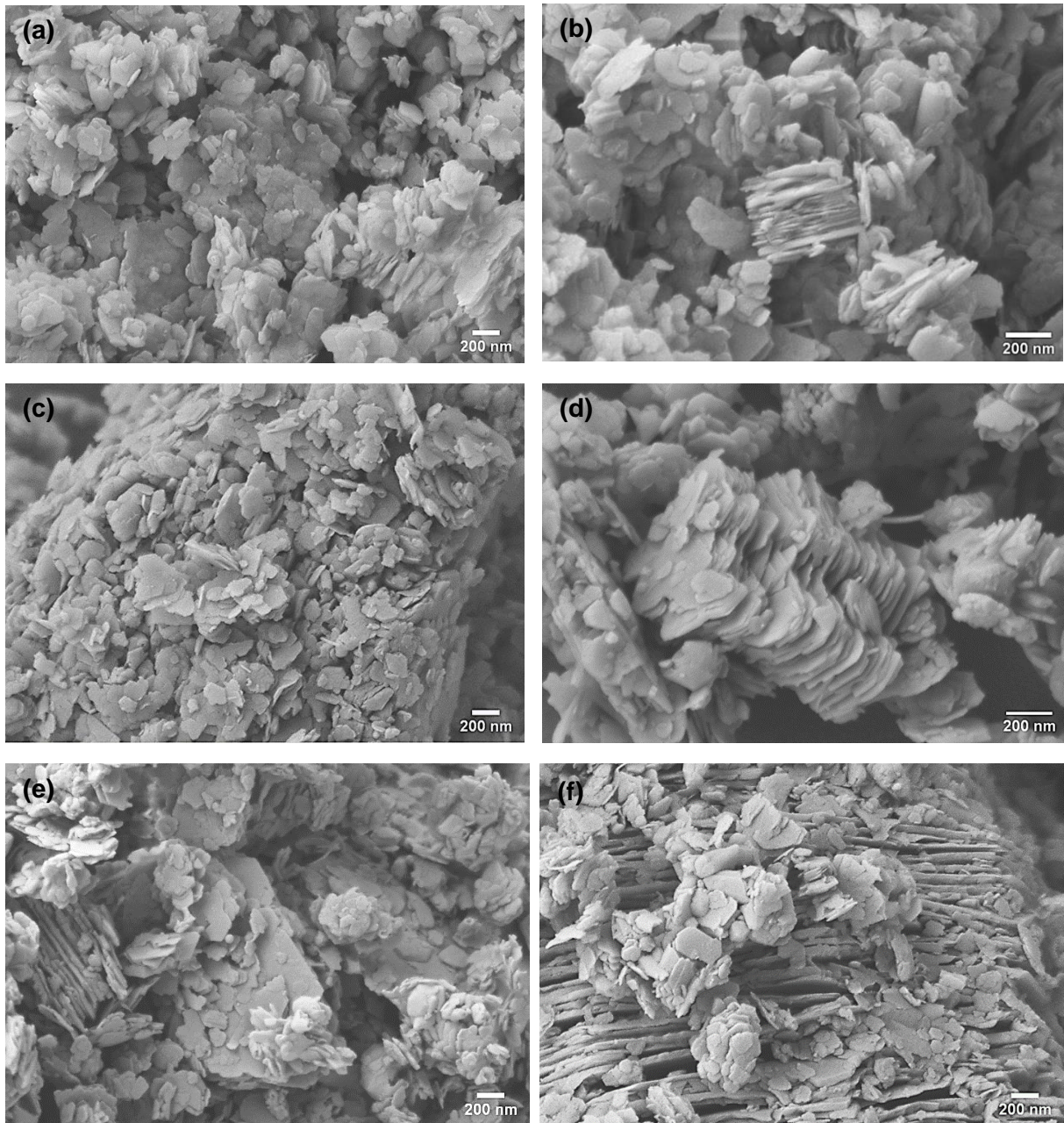


Figure 28 : Clichés MEB du kaolin K2 en fonction de la température de traitement thermique ; à 20 °C (a) et (b), à 600 °C (c) et (d) et à 800 °C (e) et (f)

Tableau 5 : Evolution de la surface spécifique du kaolin K2 en fonction de la température

Température du traitement	BET surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
K2 (T <sub>ambiante</sub> )	26,0
K2 (200 °C)	29,4
K2 (600 °C)	31,1

## II.3. Chimie de surface des kaolins

### II.3.1. Procédures expérimentales

Les mesures du potentiel zêta ont été effectuées en fonction du pH sur les kaolins dispersés à 2,0%vol dans de l'eau distillée en utilisant l'acoustoSizer IIs (Colloidal Dynamics, USA) en mode atténuation présenté en I.4.1, multifréquences (13 fréquences différentes). L'eau distillée et le dispersant (dans le cas de son ajout) sont d'abord mélangés, puis la poudre de kaolin est ajoutée et le mélange est agité manuellement. Ensuite, la suspension a été soumise à un traitement ultrasonore (Vibra-cell 75041, BioBlock Scientific) pendant 2 minutes pour détruire les agglomérats.

Les mesures du potentiel zêta en fonction du pH ont été effectuées avec le système automatisé de titrage du pH associé à l'acoustophoromètre (I.4). Les suspensions sont sous agitation magnétique tout le long de la mesure. Toutes les expériences ont été menées suivant le protocole suivant : tout d'abord, le pH a été fixé à 10 avec une solution d'hydroxyde de sodium 1,0 mol/L, puis les titrages ont été effectués en ajoutant une solution d'acide chlorhydrique 1,0 mol/L. Les conditions suivantes sont remplies :

- i) La distribution de la taille des particules est constante pendant toute l'expérience dans la gamme de pH étudiée, ce qui confirme qu'aucune agglomération ne s'est formée (pas de château de cartes) ;
- ii) La force ionique est constante pendant le titrage ( $0,5 \times 10^{-2}$  et  $0,7 \times 10^{-2}$  M pour K1 et K2 respectivement).

La conductivité ionique est constante pour chaque suspension de kaolin pendant les titrages. Cependant, il existe une légère différence entre les deux kaolins de départ. Il a été considéré que la force ionique est assez similaire entre les suspensions des deux kaolins et que les différences de potentiel zêta sont principalement dues à la chimie de surface. La concentration en électrolytes est suffisamment élevée pour considérer que la contribution des surfaces latérales à la charge de surface n'est pas masquée par la charge basale [87].

### II.3.2. Kaolins bruts

La Figure 29 montre la variation du potentiel zêta des deux kaolins en fonction du pH. Quel que soit le pH, les propriétés électrocinétiques de ces deux kaolins sont différentes. L'amplitude du potentiel la plus élevée (-75 et -55 mV, respectivement pour K1 et K2) est mesurée à pH basique (10) : elle diminue avec le pH pour atteindre une valeur de -5 mV à pH 3 pour K1, et -10 mV à pH 3,5 pour K2. Pour le kaolin K1, l'amplitude du potentiel reste élevée

jusqu'à pH 6,5 (-70 mV), puis diminue presque linéairement pour atteindre presque -5 mV à pH 3. Pour le kaolin K2, l'amplitude diminue progressivement de -55 à -40 mV (pH 6) et plus rapidement pour des pH plus faibles mais avec une pente plus faible que pour K1 : le potentiel est encore de -10 mV à pH 3,5.

Ces kaolins étant majoritairement composés de kaolinite, le potentiel mesuré dépend des variations de charges à la surface des plaquettes de kaolinite. A pH 10, les faces basales et latérales sont chargées négativement et le potentiel global des plaquettes est négatif avec une forte amplitude. Cette charge négative de surface est due à l'ionisation des groupes OH de surface et à la charge négative permanente (substitutions cationiques dans les couches tétraédriques de silice). La kaolinite du kaolin K1 contient moins de défauts dans la structure des plaquettes et dans l'empilement ce qui suggère que la densité de sites hydroxyles réactifs devrait être plus élevée ce qui conduit à des amplitudes et des variations de potentiel plus importantes que pour la kaolinite du kaolin K2.

Lorsque le pH diminue, des réactions de protonation se produisent autour des sites aluminols et silanols : les silanols des arêtes deviennent neutres et la contribution de la face siliceuse est supposée rester constante et faible. En conséquence, la contribution négative à la charge de surface donnée par les groupes silanols diminue. Les aluminols des arêtes et de la surface basale alumineuse deviennent dans un premier temps neutres puis chargés positivement, générant une contribution positive à la charge de surface des plaquettes. Pour ces kaolins, cela devrait se produire autour de **pH 6,5** où la pente du potentiel zêta change. Ce pH est critique pour l'état de charge des plaquettes minérales argileuses dans diverses études [82], [87] et pourrait correspondre au PIE des arêtes. À un pH très acide, cette contribution positive est presque égale à la contribution négative (amplitude du potentiel proche de 0 mV).

Une plus grande quantité de défaut d'empilement atomique dans les feuillets conduirait à une plus faible densité de groupes hydroxyles de surface. On suppose que le potentiel zêta d'une plaquette de kaolinite est la résultante des deux contributions de la charge de surface des faces et des arêtes. Pour un taux de défaut plus élevé, les contributions sont plus faibles en intensité et si l'on considère que la contribution des faces est constante et négative pour la face siliceuse et très peu variable pour la face alumineuse, la variation du potentiel dépend de celle **du potentiel des arêtes**. Pour le kaolin K2, la contribution des arêtes n'est pas beaucoup plus élevée que celle des faces car la kaolinite est moins cristallisée : il existe donc moins de sites réactifs et les variations d'amplitude sont plus faibles que pour K1. Plusieurs études précédentes utilisant l'acoustophorèse comme principale méthode de caractérisation ont été réalisées [84], [88], [101], [102] mais peu d'entre elles utilisent l'option **multifréquences** et l'analyse des spectres **ESA/atténuation**.

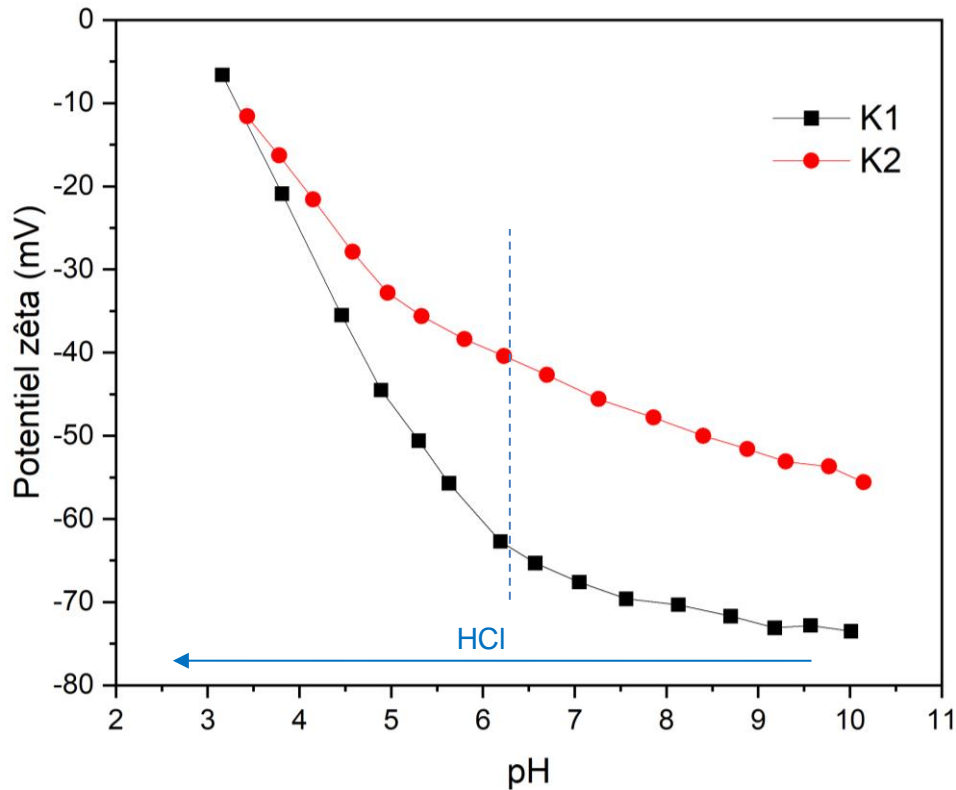


Figure 29 : Potentiel zêta (mV) des kaolins K1 et K2 en fonction du pH

### II.3.3. Kaolins traités thermiquement

#### II.3.3.1. Résultats

La Figure 30 présente les propriétés électrocinétiques des deux kaolins en fonction de la température de traitement.

#### 0 < T °C ≤ 200 °C

Dans cette gamme de température, les propriétés électrocinétiques des kaolins varient peu et sont similaires à celles de la poudre non traitée. La valeur du potentiel en milieu basique du kaolin K2 est inférieure de 5 mV lorsque la poudre est traitée à 200 °C.

#### 200 °C < T °C ≤ 400 °C

Après traitement thermique à 400 °C, les propriétés électrocinétiques des deux kaolins varient considérablement. Pour le kaolin K1, le potentiel en milieu basique est le même jusqu'à pH 8 ; pour pH < 8, il diminue avec une forte pente pour devenir positif à partir de pH 4,5 et atteindre la valeur de +12 mV à pH 3,5. Pour le kaolin K2, le potentiel mesuré est beaucoup plus faible quel que soit le pH : il varie entre -15 mV et +5 mV et devient positif à pH 4,5 aussi.

Le traitement à 400 °C doit augmenter la contribution positive à la charge de surface des plaquettes de kaolinite. Même si les kaolinites présentes dans K1 et K2 conservent leur état de cristallinité initial à cette température d'après l'analyse en DRX (Figure 27), les propriétés

de surface des plaquettes en milieu aqueux sont significativement modifiées. La contribution positive à la charge de surface est plus élevée. Pour K1, la variation de l'amplitude du potentiel zêta est très importante, ce qui prouve qu'il y a beaucoup de sites réactifs avec soit une augmentation des sites Al-OH, soit une diminution des sites Si-OH. Cependant, pour K2, l'amplitude du potentiel diminue fortement ; il y a moins de sites réactifs que pour K1, ce qui confirme que le taux de défauts d'empilement atomique est plus élevé pour le kaolin K2 et que le début de délamination de la couche octaédrique peut se produire à une température inférieure.

### **T °C ≥ 600 °C**

Pour K2, la contribution positive à la charge de surface de kaolinite diminue avec l'augmentation de la température de traitement et le potentiel reste négatif sur toute la gamme de pH pour un traitement thermique à 800 °C. Le même phénomène est observé pour K1 avec des valeurs de potentiel plus élevées et des variations différentes dues à sa plus grande cristallinité, bien que la kaolinite des deux kaolins soit amorphe à cette température (voir DRX, Figure 27).

### **II.3.3.2. Discussion**

L'évolution de la structure de la kaolinite en fonction de la température a été étudiée par RMN dans de nombreux travaux [53], [58], [103]. Sur la base d'une étude présentée par Han et al. [95] pour analyser les changements de structure cristalline pendant la déshydroxylation de la kaolinite, des mesures RMN ont été effectuées sur des échantillons de kaolinite dans lesquels les atomes d'hydrogène ont été échangés par le deutérium. A température ambiante, tous les groupes OH ont pu être échangés par des groupes OD. Ces auteurs montrent que dans la plage de température [100-300 °C], deux couches de kaolinite s'écartent l'une de l'autre, favorisant la transformation des groupes OH/OD de la surface interne en groupes OH/OD externes et la libération de l'eau d'intercalation. Ainsi, le nombre de sites Al-OH augmente pendant l'élimination de l'eau. Au fur et à mesure que la température augmente, les groupes OD disparaissent jusqu'à une disparition complète à 650 °C.

Dans cette étude, la kaolinite conserve toujours la même cristallinité pour les deux kaolins jusqu'à 400 °C (voir DRX, Figure 27), mais les propriétés électrocinétiques sont différentes en fonction de la température. Pour K2, des variations du potentiel zêta sont observées à partir de 200 °C en raison de la présence de défauts. Entre les deux kaolins, les phénomènes observés sont similaires mais à des températures différentes. A 400 °C, le potentiel devient positif à pH 4 : la contribution positive des sites Al-OH (face alumineuse ou arête) est plus importante, et par conséquent, les défauts dans l'empilement des feuillets devraient conduire à un rapport Al-OH/Si-OH plus élevé qu'à 200 °C et sans traitement thermique. A pH 10, tous les sites OH sont négatifs : la diminution du potentiel est donc due à l'augmentation des défauts. A pH 3,5, le potentiel devient moins négatif, puis positif à 400 °C, et les valeurs sont toujours plus faibles en valeur absolue avec K2. A des températures plus élevées, la contribution positive continue à diminuer dans les deux kaolins, indiquant une diminution de la contribution positive (sites Al-OH). Selon Hann et al. [95], le glissement des feuillets devrait conduire à une surface basale alumineuse exposée plus importante (Figure 31).

En comparaison avec la DRX et l'ATD/ATG, les changements dans les propriétés électrocinétiques des poudres se produisent à des températures inférieures à celles auxquelles la déshydroxylation peut être observée. Par conséquent, les mesures du potentiel zêta par la technique d'Acoustophorèse permettent de détecter les changements dans les propriétés de surface de la kaolinite dans l'eau liés à la modification de l'empilement atomique et à l'augmentation des défauts d'empilement à des températures inférieures à 400 °C. Elles permettent également d'estimer la variation de la contribution des sites Al-OH en examinant les propriétés en milieu acide ( $\text{pH} < 6,5$ ). Comme la protonation des sites Al-OH en  $\text{Al-OH}^{2+}$  se produit en milieu acide, il est nécessaire d'effectuer les mesures dans cette gamme de pH pour détecter les différences.

Cette étude est donc très originale, en comparant les propriétés électrocinétiques de deux poudres de kaolin en fonction du traitement thermique, nous avons confirmé l'augmentation des défauts d'empilement atomique lors du processus de déshydroxylation qui se produit à plus basse température pour K2. Elle montre également une augmentation de la contribution positive de la charge de surface par rapport à la contribution négative jusqu'à 400 °C pour K1 et K2 et une diminution de cette contribution pour des températures plus élevées. Cette augmentation de la contribution positive peut être due à la délocalisation des protons et à la prédéshydroxylation de la kaolinite [13], [98].

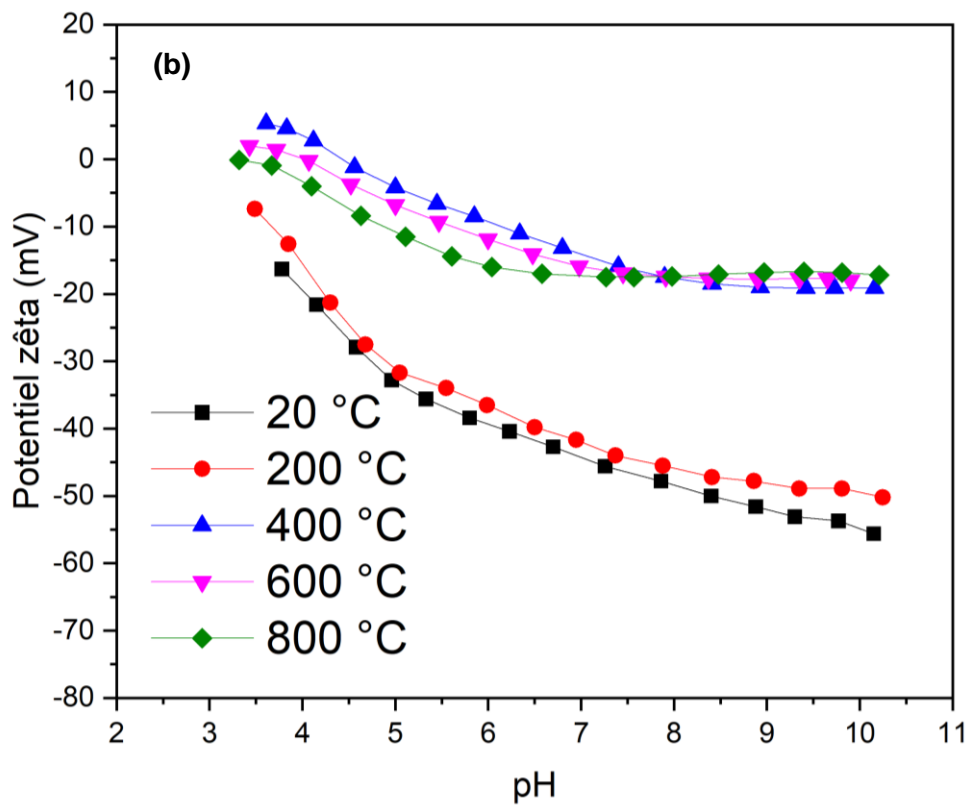
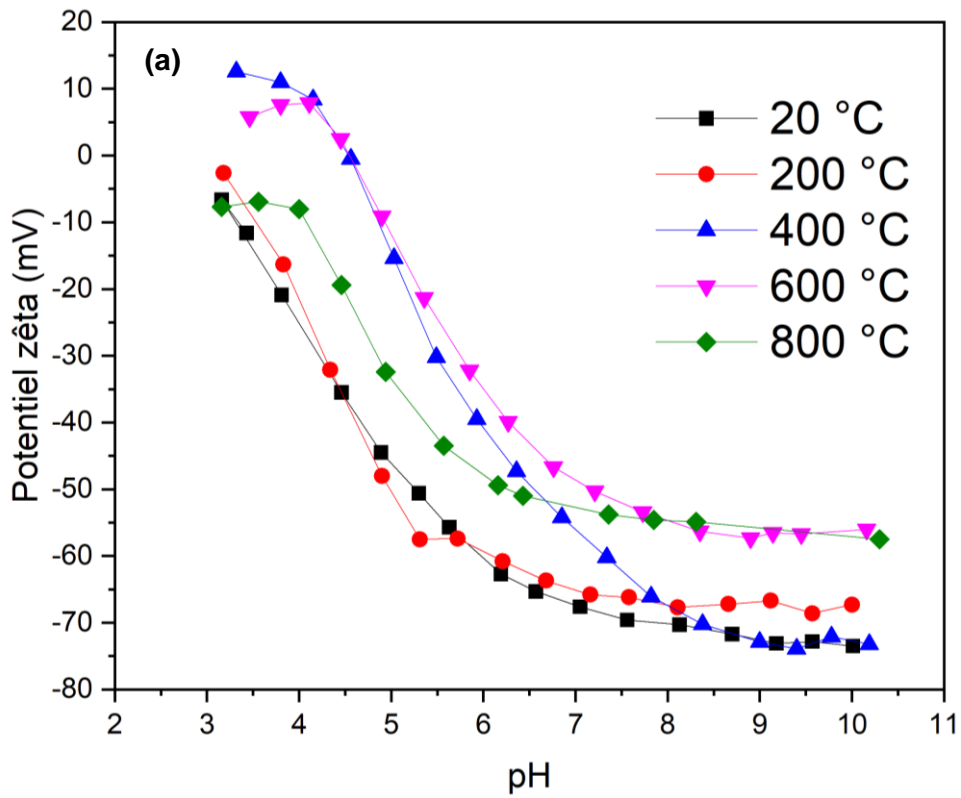


Figure 30 : Potentiel zêta de K1 (a) et K2 (b) en fonction de la température de traitement et de pH

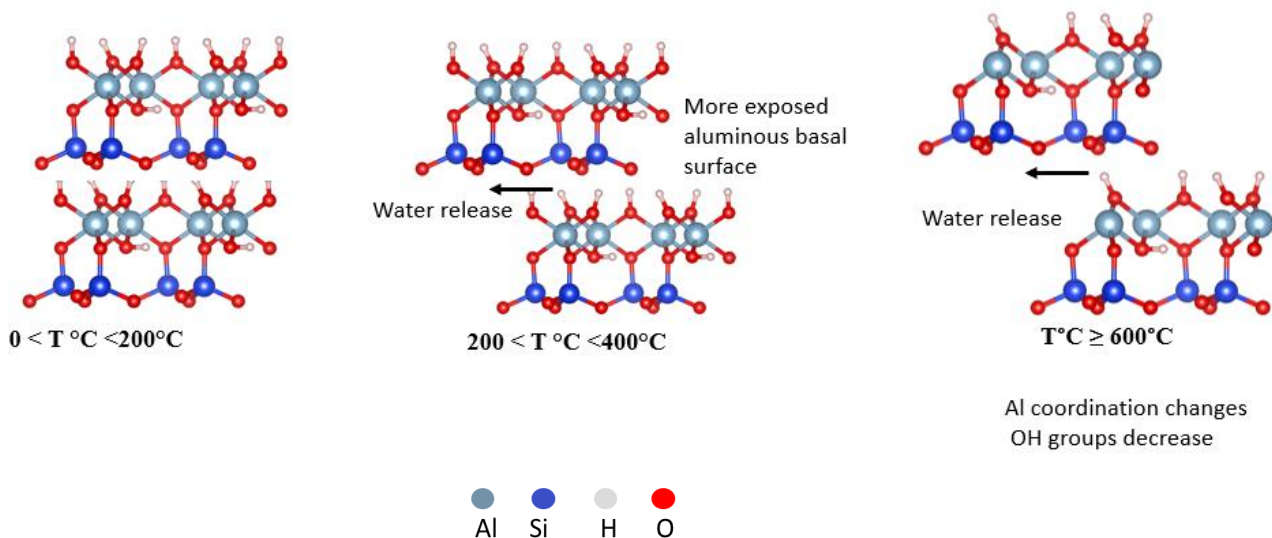


Figure 31 : Modification de la structure de la kaolinite au cours du traitement thermique

## II.4. L'adsorption des dispersants

### II.4.1. Dispersants utilisés

Les dispersants utilisés dans cette étude sont le Tiron et le citrate de sodium présentant deux structures chimiques et une adsorption sur la kaolinite différentes.

#### i. Le Tiron

L'acide 4,5-dihydroxy-1,3-benzènedisulfonique sel disodique monohydraté (Tiron,  $C_6H_4Na_2O_8S_2 \cdot H_2O$ ) utilisé dans cette étude est fourni par la société ACROS Organics. Le Tiron est un dérivé du catéchol avec deux groupes sulfonates. A notre connaissance, son utilisation avec la kaolinite n'a pas été mentionnée dans la littérature. Les deux groupements OH permettent d'adsorber la molécule à la surface des particules et les groupements  $SO_3Na$  apportent la charge négative améliorant la dispersion (répulsion entre les particules). L'objectif est de limiter la formation d'agglomérats.

#### ii. Le citrate

Le citrate trisodique anhydre 99% ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2 H_2O$ ) est fourni par la société ThermoFisher GmbH. Le citrate est un petit anion très chargé basé sur une chaîne carbonée aliphatique. Il est couramment utilisé avec la kaolinite grâce à sa grande affinité de surface à l'interface solide/eau [84].

### II.4.2. Adsorption sur le kaolin brut

La Figure 32 montre que l'ajout de Tiron ou de citrate ne modifie pas les propriétés électrocinétiques des deux kaolins en milieu basique. Les interactions électrostatiques entre les plaquettes et les anions ne sont pas favorables à leur adsorption en milieu basique et leur contribution à la charge de surface est négligeable. C'est à partir de pH 7 que les interactions



avec les molécules deviennent favorables. Par conséquent, leur adsorption augmente la contribution négative à la charge de surface. La contribution maximale est mesurée en milieu acide (pH 3).

De plus, l'ionisation des molécules influence la charge de surface de la kaolinite. Le Tiron est un anion quel que soit le pH et le citrate est neutralisé lorsque le pH diminue. Sans molécules, les sites Al-OH deviennent  $\text{AlOH}^{2+}$ , ce qui contribue positivement à la charge de surface. Lorsque des molécules sont ajoutées, Al-OH est remplacé par du Tiron ou du citrate ; cette adsorption sur les sites Al-OH qui normalement se protonent conduit à une diminution de la contribution positive de la charge de surface.

L'ajout de ces molécules modifie les propriétés électrocinétiques des deux kaolins, surtout en dessous de pH 6,5. La différence de potentiel avec le **citrate** est beaucoup plus élevée qu'avec le Tiron même si on ajoute plus de Tiron.

La Figure 33 montre l'adsorption de ces deux molécules sur la kaolinite selon deux hypothèses :

- i. La molécule de citrate devrait s'adsorber principalement sur **les arêtes** de la kaolinite [91] qui représentent la contribution majeure de la charge globale de surface comme mentionné précédemment en raison de la densité des sites réactifs plus importante.
- ii. Les molécules de Tiron devraient s'adsorber sur la **surface basale alumineuse** de la kaolinite grâce à la présence de deux groupes hydroxyle dérivés du catéchol [92]. La distance entre deux groupes OH du catéchol correspond à celle de deux oxygènes dans la couche octaédrique, ce qui favorise cette adsorption. Par conséquent, l'adsorption du Tiron sur la face basale alumineuse contribue légèrement à l'amplitude du potentiel zêta (moins de sites réactifs).

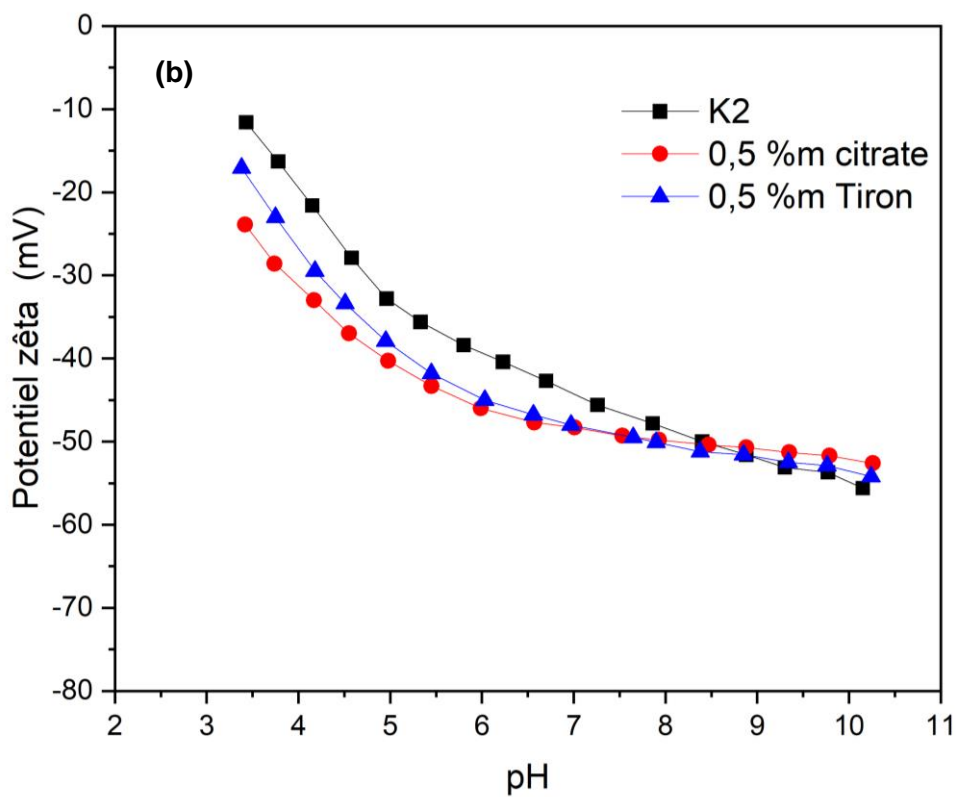
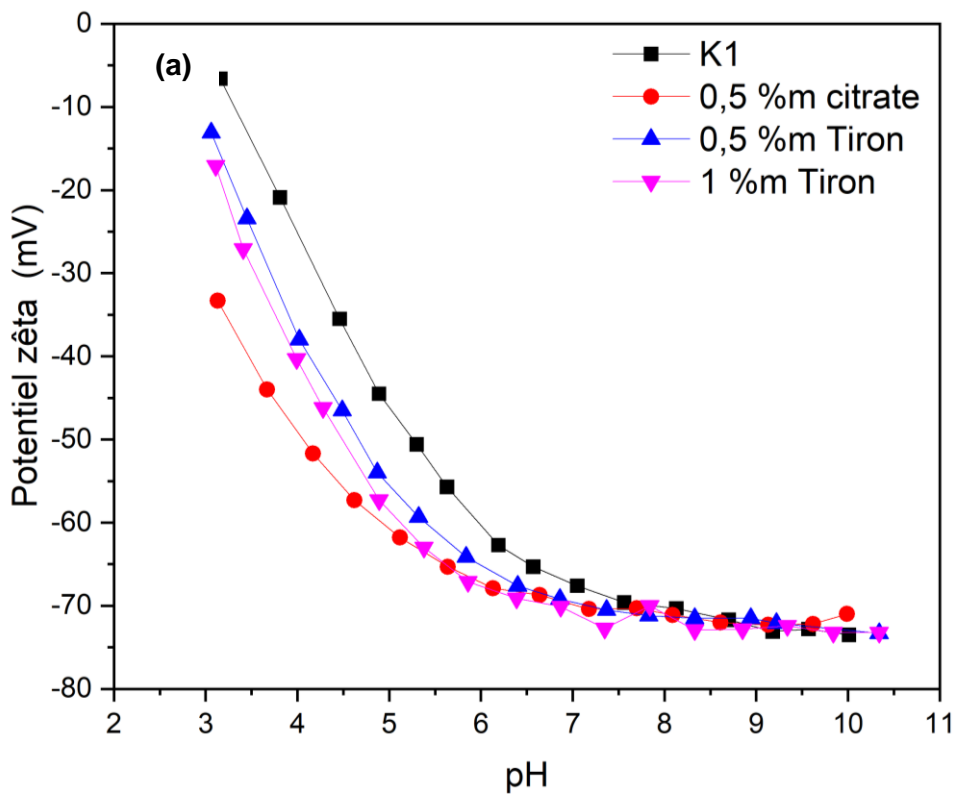


Figure 32 : Potentiel zêta (mV) de K1 (a) et K2 (b) en fonction des ajouts de dispersants et du pH

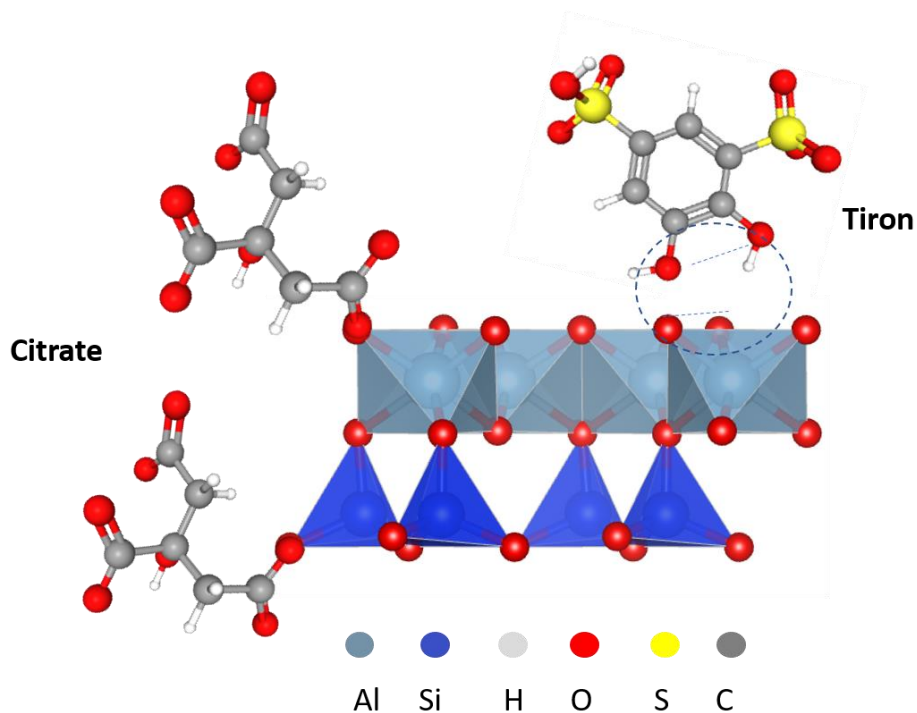


Figure 33 : Adsorption spécifique de molécules (Tiron/citrate) sur la kaolinite en milieu aqueux

#### II.4.3. Adsorption sur le kaolin traité thermiquement

L'effet du Tiron sur les propriétés électrocinétiques a également été étudié après traitement thermique de K1 à 400 °C (Figure 34), le Tiron s'adsorbe en milieu acide et neutre  $6 < \text{pH} < 8$  et augmente le potentiel de 20 mV. A 600 °C, le Tiron s'adsorbe sur toute la gamme de pH et a toujours le même effet que sur la poudre traitée à 400 °C indiquant une densité élevée de sites Al-OH sur la surface basale alumineuse selon l'hypothèse précédente (Figure 31), même si la kaolinite est amorphe à cette température. Si la molécule de Tiron s'adsorbe uniquement sur la face basale alumineuse, les traitements à 400 °C et 600 °C augmentent la surface des faces alumineuses en raison de l'élimination de l'eau lors du processus de déshydroxylation, ce qui confirme les résultats précédents et l'hypothèse de glissement des feuillets. Lorsque la poudre est traitée à 800 °C, les courbes sont assez similaires en milieu basique : le potentiel augmente légèrement en milieu acide de près de 10 mV. La molécule s'adsorbe très peu montrant que la surface de la kaolinite est principalement composée de sites Si-OH.

L'adsorption du citrate a été étudiée uniquement pour le kaolin K1 traité à 400 °C (Figure 35). L'addition du citrate augmente l'amplitude du potentiel de -20 mV à pH 6 et de -58 mV autour de pH 5. La courbe obtenue (en bleu) est similaire à celle obtenue avec K1 sans traitement thermique (K1+ 0,5 %m citrate) en rose. Il semble qu'il y ait beaucoup plus de sites d'adsorption disponibles avec le traitement thermique même sur les arêtes à cause des attractions électrostatiques bénéfiques de Al-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>.

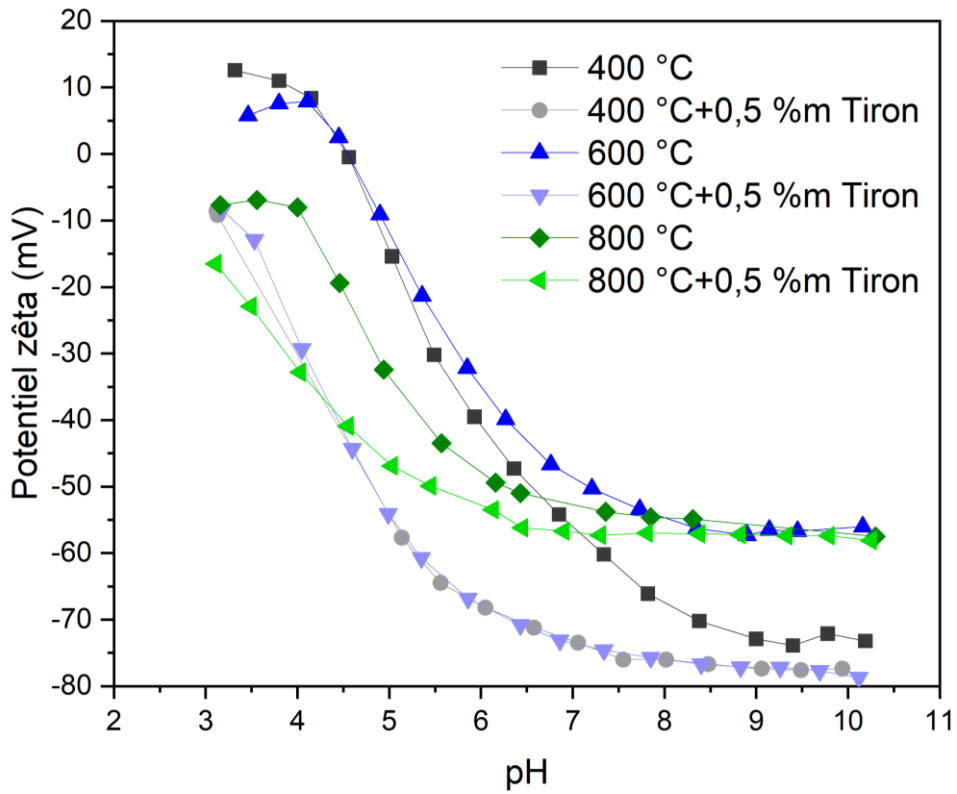


Figure 34 : Potentiel zêta du Kaolin K1 traité thermiquement avec ajout de Tiron

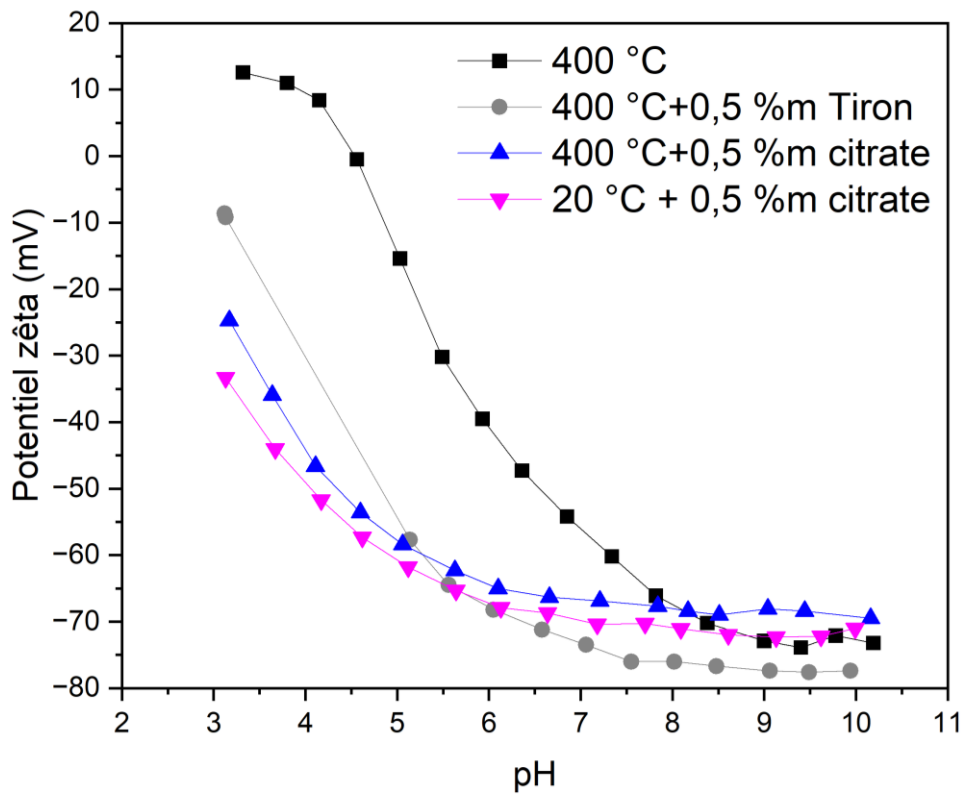


Figure 35 : Potentiel zêta du Kaolin K1 traité thermiquement à 400°C avec ajout de dispersant

## II.5. Corrélation RMN haute résolution solide avec la chimie de surface de la kaolinite




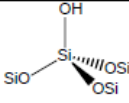
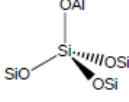
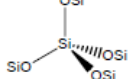
### II.5.1. La kaolinite

Au cours des dernières années, les techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide ont été de plus en plus utilisées dans l'étude des matériaux inorganiques afin de caractériser les structures cristallines ordonnées, mais aussi de mieux comprendre la structure des substances désordonnées, amorphes ou vitreuses [105]–[109].

Il existe plusieurs méthodologies de RMN pour analyser les environnements cristallographiques du silicium et de l'aluminium dans les minéraux dont l'expérience de rotation à angle magique (MAS) qui est largement utilisée pour comprendre l'évolution de la structure cristalline de la kaolinite pendant le traitement thermique. Elle permet de sélectionner un seul élément du matériau et de pouvoir effectuer des analyses quantitatives. Ainsi, elle permet de calculer la moyenne des interactions des noyaux quadripolaires à partir des interactions quadripolaires de premier ordre en supprimant l'élargissement du spectre et en éliminant l'anisotropie [106], [110].

Les différents environnements cristallographiques qui existent pour les atomes de Al et Si sont présentés dans le Tableau 6 [111]. Les unités  $\text{SiO}_4$  tétraédriques sont généralement identifiées selon leur connectivité mutuelle comme «  $Q_n$  », où  $n$  représente le nombre d'oxygène de pontage dans un tétraèdre  $\text{SiO}_4$ . En effet,  $Q_3$  est la coordination primaire de la silice montrant une forte résonance à environ -92 ppm dû à la structure en couches de la kaolinite brute. En revanche, le spectre  $^{27}\text{Al}$  MAS de la kaolinite contient trois régions typiques selon la coordination, à environ 0-20 ppm pour l'Aluminium en coordinence octaédrique, environ 20-40 ppm en coordinence pentaédrique et environ 40-70 ppm coordinence tétraédrique.

Tableau 6 : Structure chimique des atomes d'aluminium et de silicium

	Déplacement chimique	Largeur	Structure
Al(VI)	0 ppm	12 ppm	
Al(V)	27 ppm	25 ppm	
Al(IV)	53 ppm	25 ppm	
$Q_3$	organisé : -91 ppm désorganisé : -91 à -99 ppm	3,5 ppm 7 ppm	
$Q_4(\text{Al})$	-99 à -105 ppm	19 ppm	
$Q_4$	-110 ppm	15 ppm	

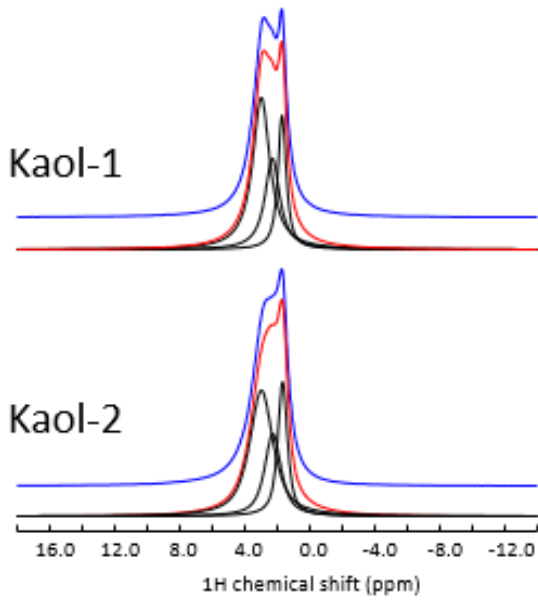
De nombreux travaux ont étudié la transformation thermique de la kaolinite par RMN [58], [112]–[115] mais peu d'entre eux ont étudié la déshydroxylation à basse et étroite gamme de température. Dans ce travail, la différence de comportement thermique, en particulier le début de la déshydroxylation a été étudiée entre le kaolin K1 et K2 par RMN  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et  $^1\text{H}$  MAS.

### II.5.2. Kaolin brut

La Figure 36 montre les spectres RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  des deux échantillons. Ils sont typiques de la structure de la kaolinite. Le spectre de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  de la kaolinite comprend deux pics  $^{29}\text{Si}$  à -91,1 et -91,7 ppm avec des intensités relatives dans le rapport 1:1, qui sont attribués à deux sites cristallographiques de silicium distincts (Si1 et Si2), en accord avec les calculs DFT (Density Functional Theory : une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides)). Le spectre de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de la kaolinite contient un pic attribué à l'aluminium en coordinence octaédrique avec deux résonances (rapport 1:1) avec des déplacements chimiques isotropes de 6,9 (Al1) et 8,3 ppm (Al2), en accord avec les calculs DFT. La RMN MAS  $^1\text{H}$  contient deux pics à 1,7 et 3 ppm attribués aux deux groupements hydroxyle de surface de la kaolinite (OH inner et outer), l'inner se trouve entre la couche tétraédrique et la couche octaédrique, tandis que trois groupes hydroxyle outer se situent entre les feuillets adjacents et forment des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique suivante. Cependant, les spectres  $^1\text{H}$  et  $^{29}\text{Si}$  de K2 présentent un élargissement des pics plus important que ceux de K1, probablement liés à un degré de cristallinité inférieur et à la présence de certaines impuretés paramagnétiques, ce qui concorde avec les résultats précédents (DRX et ATD/ATG).

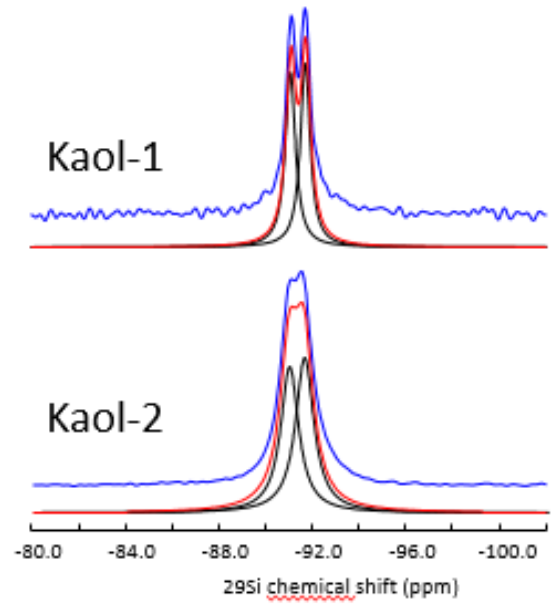
### Spectre RMN $^1\text{H}$

17.6 T, MAS 30 kHz



### Spectre RMN $^{29}\text{Si}$

9.4 T, MAS 14 kHz



### Spectre RMN $^{27}\text{Al}$

17.6 T, MAS 30 kHz

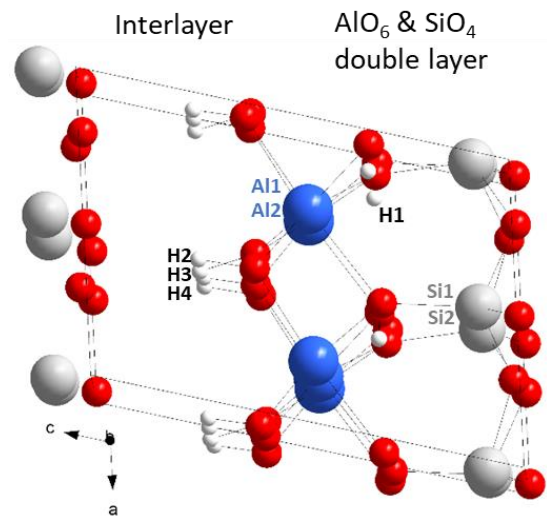
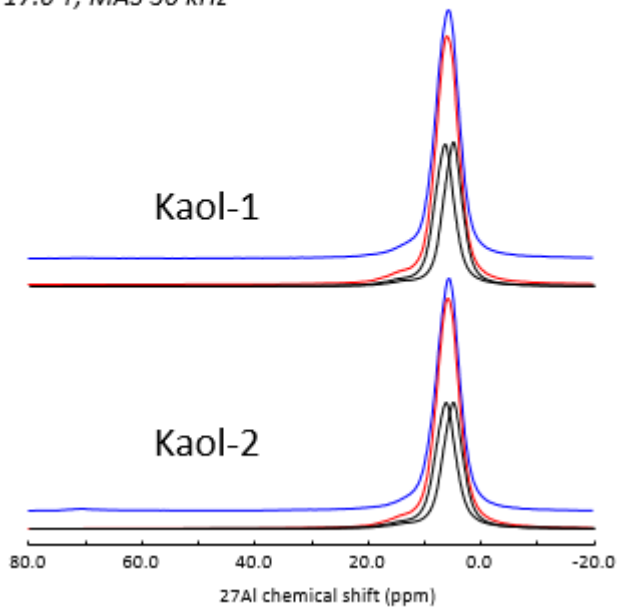


Figure 36 : Comparaison des spectres RMN MAS du K1 et du K2 bruts, bleu (expérimental), rouge (ajustement), noir (calcul DFT)

### II.5.3. Kaolin traité thermiquement

#### i) RMN $^1\text{H}$

Dans la Figure 37 sont présentés les  $^1\text{H}$  des deux kaolins à température ambiante et après traitement thermique entre 200 et 600 °C pour comparer leur déshydroxylation. Les spectres ne présentent aucune différence avec la kaolinite brute jusqu'à 450 °C (courbe rose). Au-delà, l'intensité des pics commence à diminuer avec la température, indiquant que la quantité de protons diminue, ce qui est une caractéristique de la déshydroxylation. La déshydroxylation se produit à une température inférieure pour K2 : l'intensité du pic chute à 475 °C (courbe verte) en raison de sa cristallinité inférieure par rapport à K1. La transformation en phase amorphe est presque complète après 1h à 550 °C pour les deux kaolins. A 600 °C, il reste un signal  $^1\text{H}$ , associé à la phase amorphe ( $\text{H}_2\text{O}$  et OH lié à H). La déshydroxylation se produit de manière similaire pour les groupements hydroxyle « internes » (H1) et « externes » (H2, H3, H4) dans les deux kaolins dans une gamme de température relativement étroite comme le montre la Figure 37 (**pas de départ préférentiel**).

#### ii) RMN $^{27}\text{Al}$

Les spectres  $^{27}\text{Al}$  des échantillons traités à différentes températures sont présentés dans la Figure 38. Ils indiquent des changements importants dans l'environnement de l'Al après le traitement thermique. Cela confirme que la coordination de l'aluminium a changé de manière significative ce qui est dû à la déshydroxylation de la kaolinite. L'intensité du pic à 3 ppm attribué à l'Al en coordinence 6 diminue avec l'augmentation de la température et deux pics supplémentaires apparaissent près de 27 et 53 ppm, correspondant à l'Al en coordinence 5 et à l'Al en coordinence 4, respectivement [116]–[118], ce qui est principalement dû à la déshydroxylation.

Cependant, une quantité significative d'aluminium en **coordinence 5** est détectée après chauffage à **400 °C** pour **K2** alors qu'elle apparaît à une température plus élevée pour K1 (au-dessus de 450 °C) démontrant un degré d'ordre structurel plus faible de K2 que de K1 et donc une déshydroxylation à plus basse température. Ceci est en accord avec les résultats de Rocha et al. [110], qui ont observé les différences dans la déshydroxylation et la transformation thermique des kaolinites avec différents degrés d'ordre structurel par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) entre 480 et 500 °C. Ils ont constaté que l'Al en coordinence 4 et 5 était déjà présent dans les échantillons de kaolinite à faible ordre structurel, tandis que des traces étaient détectées dans les échantillons de kaolinite à ordre élevé.



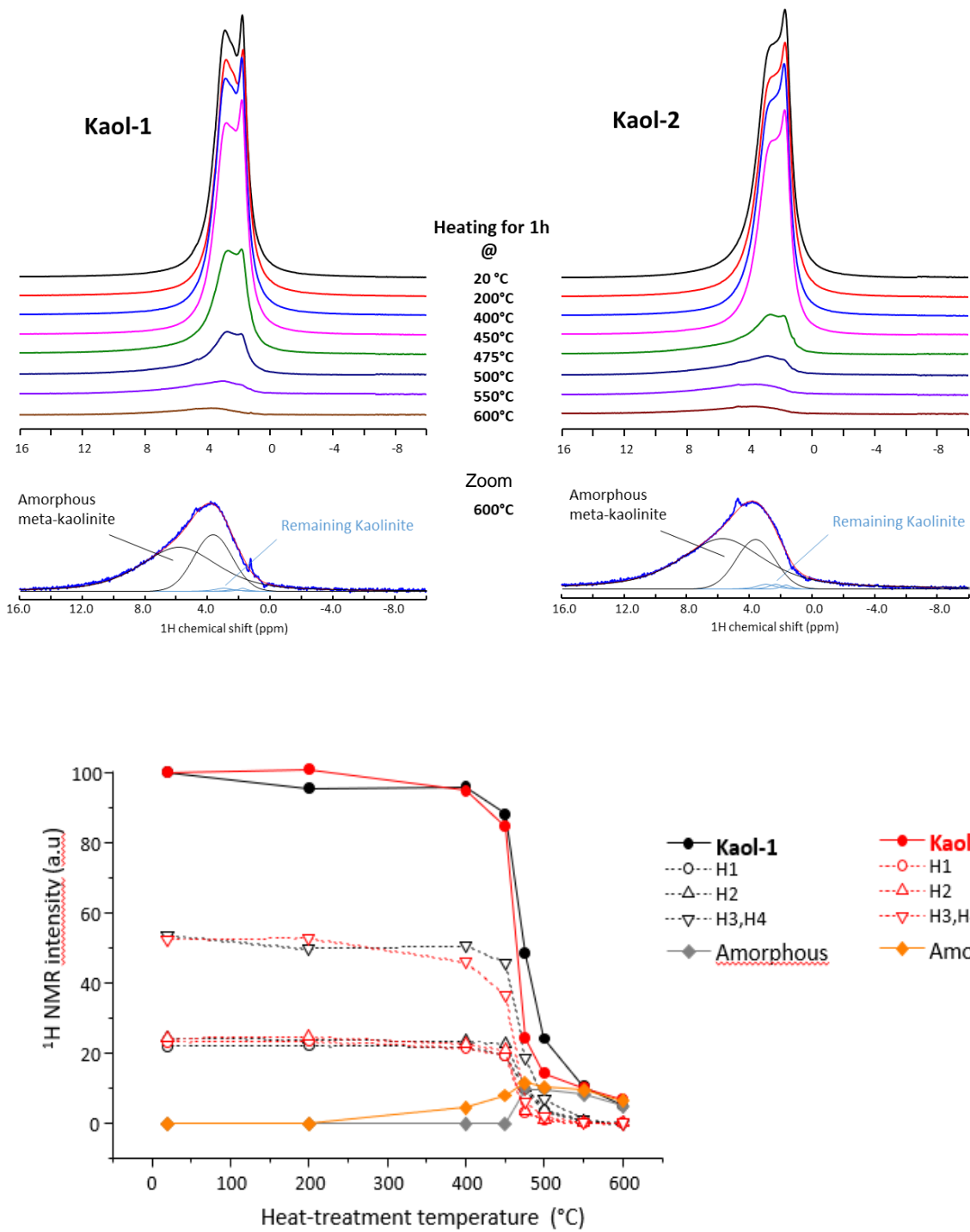


Figure 37 : Analyse quantitative par RMN du solide  $^1\text{H}$  de K1 et K2. H1 : hydroxyles internes, et H2, H3 et H4 : hydroxyles externes

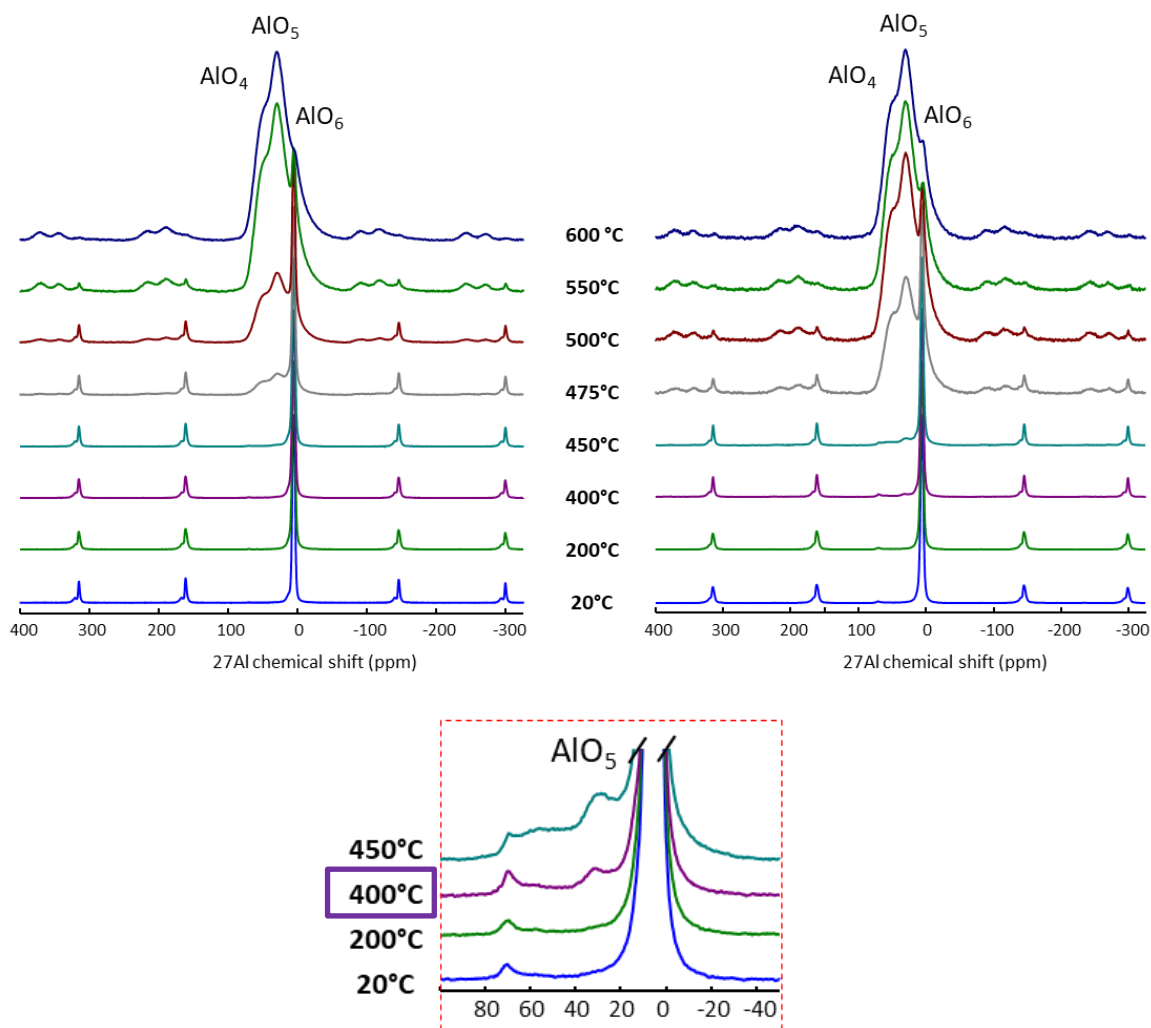


Figure 38 : Analyse quantitative par RMN du solide  $^{27}\text{Al}$  de K1 et K2

Ces résultats sont également cohérents avec l'étude précédente réalisée sur les deux mêmes kaolins présentés par acoustophorèse [119]. Les propriétés électrocinétiques sont différentes en fonction de la température. Des changements dans les propriétés électrocinétiques des suspensions aqueuses de kaolinite sont détectés en raison de la modification de l'empilement atomique et de l'augmentation des défauts d'empilement à des températures inférieures à 500 °C pendant la déshydroxylation. En outre, cette modification de structure cristalline n'a pas été observée à cette température par DRX. Il a également été démontré que le début de la déshydroxylation se produit à une température plus basse pour le K2 que pour le K1 due à sa cristallinité inférieure.

## II.6. Conclusion

Ce chapitre consacré à l'étude des propriétés électrocinétiques de suspensions aqueuses de kaolinite K1 et K2 permet de mettre en évidence que :

- i. L'acoustophorèse à fréquences variables qui conduit à la mesure des propriétés électrocinétiques des suspensions sans dilution, est une technique très sensible qui permet d'étudier le comportement des différentes populations de grains d'une poudre en fonction de leur taille et donc d'évaluer leur état de dispersion. Appliquée à des suspensions de kaolins riches en kaolinite, elle permet également de comparer la chimie de surface de deux poudres du même matériau mais avec des distributions granulométriques différentes. Plus précisément, cette étude a montré qu'une kaolinite dont la structure cristalline présente moins de défauts d'empilement et donc un état de cristallisation plus élevé conduit à des valeurs et des variations de potentiel zêta également plus élevées car la densité de sites hydroxyle sur les surfaces réactives est plus importante. La contribution à la charge de surface des faces basales et latérales des plaquettes de kaolinite peut également être distinguée avec cette technique en utilisant des molécules anioniques qui s'adsorbent spécifiquement comme le Tiron sur les faces basales alumineuses et le citrate sur les arêtes. Les variations de potentiel en fonction du pH avec ces molécules confirment également que la densité des groupements hydroxyle de surface est plus élevée sur les arêtes que sur les faces.
- ii. L'acoustophorèse permet aussi de détecter les modifications de cristalochimie des plaquettes de kaolinite pendant les étapes de délamination et de déshydroxylation à basse température avant la formation d'une structure plus désordonnée, voire amorphe. Les propriétés électrocinétiques des suspensions de kaolin préalablement traité successivement entre 200 et 800 °C montrent une augmentation de la contribution positive du potentiel zêta jusqu'à 400 °C pour la kaolinite la mieux cristallisée et une diminution de la densité des groupements hydroxyle de surface lors de la délamination des feuillets à partir de 400 °C pour la kaolinite la moins cristallisée. L'adsorption de molécules spécifiques telles que le Tiron sur les plaquettes de kaolinite prétraitées en température confirme une augmentation de la densité des sites aluminols par rapport aux silanols.
- iii. Précédemment, les propriétés de la kaolinite ont été principalement étudiées, sous forme de poudre, à des températures supérieures à 500 °C après l'étape de déshydroxylation à l'aide des techniques de caractérisation suivantes : DRX, ATD/ATG, FTIR, RMN [90], [99], [103], [120]. Ce travail, mené avec des suspensions aqueuses, montre que la caractérisation de la charge de surface en fonction du pH des plaquettes de kaolinite donne une description précise (chimique et structurale) des sites réactifs dans la gamme 200 - 800 °C.
- iv. La caractérisation par RMN MAS des poudres de kaolin traitées en fonction de la température complète et confirme celle par acoustophorèse. Les étapes de déshydroxylation du kaolin K2 se produisent à une température plus basse que pour le kaolin K1 ce qui est dû à la présence des défauts de structure susceptibles d'influencer leur réactivité dans le processus de cristallisation de la mullite.

La kaolinite (à travers les kaolins) étant une des matières premières sélectionnée pour l'élaboration de matériaux multicouches dans le cadre de cette thèse, cette étude a permis de contrôler la dispersion et la réactivité des feuillets, puis la cristallisation de la mullite en fonction de la formulation de départ (état de cristallinité, prétraitement, ajout de molécules organiques etc...).



# **Chapitre III.**

## **Systeme mixte alumine/kaolinite.**

### **Matériaux monolithiques**



### Chapitre III. Système mixte alumine/kaolinite. Matériaux monolithiques

Afin de répondre aux objectifs de l'étude et d'élaborer des matériaux multicouches avec des propriétés améliorées, il est indispensable de connaître précisément le comportement au frittage de chaque couche pour évaluer le niveau des contraintes résiduelles susceptibles d'apparaître à l'interface des couches. Le désaccord de coefficient d'expansion thermique doit être suffisamment élevé pour engendrer des contraintes résiduelles de compression significatives mais pas trop important afin de conserver l'intégrité des architectures multicouches. Le point clé de cette partie est de contrôler la transformation de la kaolinite pendant le traitement thermique pour qu'elle conduise à la cristallisation de la mullite pendant la montée en température et à des contraintes résiduelles pendant la descente.

Dans ce contexte, différentes compositions d'un système mixte à base d'alumine et de kaolinite ont été préparées par granulation cryogénique en faisant varier la teneur en kaolinite entre 10 et 25%vol. L'influence de chaque paramètre de la formulation sur la cinétique de frittage est étudiée, principalement par dilatométrie. Les coefficients d'expansion thermique de l'alumine et des mélanges de kaolin/alumine seront déterminés dans l'objectif de concevoir les configurations d'architectures multicouches les plus judicieuses.

#### III.1. Caractérisation de l'alumine P172LSB

L'alumine utilisée dans les formulations a pour référence la dénomination P172LSB fournie par l'entreprise Alteo (Gardanne, France). Cette poudre submicronique dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 7 contient une faible teneur en silice et une faible proportion de magnésie qui a pour objectif d'inhiber la croissance anormale des grains [70]. La morphologie de l'ensemble de grains de la poudre est équiaxe (Figure 39) et le diamètre moyen est de l'ordre de 0,4  $\mu\text{m}$ . La surface spécifique est de 8  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . La température de densification optimale préconisée par l'entreprise est 1575  $^{\circ}\text{C}$  (3h).

Tableau 7 : Composition chimique de l'alumine P172LSB en (ppm)

Poudre	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$
Alumine P172LSB	99,80%	500 ppm	200 ppm	325 ppm	180 ppm	450 ppm

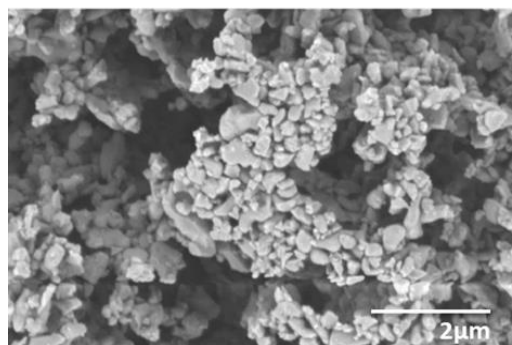


Figure 39 : Cliché MEB des grains de l'alumine P172LSB

### III.2. Préparation des compositions par granulation cryogénique et lyophilisation

Les matériaux étant mis en forme par pressage, une étape de granulation par voie colloïdale a dû être mise en œuvre pour augmenter la compressibilité des poudres ainsi que pour conserver l'homogénéité de la dispersion entre les matières premières.

#### III.2.1. Propriétés rhéologiques des suspensions concentrées de kaolin

L'étude des propriétés rhéologiques des suspensions permet d'optimiser la formulation en déterminant les meilleures conditions de dispersion. Pour cela, plusieurs expériences ont été menées avec des suspensions concentrées contenant 25%vol de kaolin pur à différentes teneurs en dispersant (Tiron ou citrate) (Annexe 2.6). Le pH a été fixé à 6,5, cette valeur correspondant au pH des mélanges alumine/kaolin et au PIE des arêtes de la kaolinite (chapitre 2), ce qui permet de garantir un état de dispersion et une fluidité les plus élevés possibles pour des suspensions très concentrées ; en effet, les plaquettes de kaolinite peuvent s'associer dans des configurations arête-arête (E-E), arête-face (E-F) et/ou face-face (F-F). Ces associations sont présentées sur la Figure 40 : d'après [121] [86], si les arêtes portent une charge positive ( $\text{pH} < \text{PIE}_{\text{arêtes}}$ ) ceci favorise une attraction électrostatique entre les arêtes et les faces basales en plus de l'attraction de van der Waals conduisant à des associations E-F. Cependant, les charges positives des arêtes diminuent progressivement avec l'augmentation du pH et deviennent neutres (vers pH 6,5) ou chargées négativement à un pH plus élevé ( $\text{pH} > \text{PIE}_{\text{arêtes}}$ ), ce qui augmente les répulsions entre ces parties de feuillets et permet d'avoir une suspension dispersée.

L'objectif des formulations de cette étude est de disperser les kaolins en milieu neutre en ajoutant des molécules (Tiron/citrate).

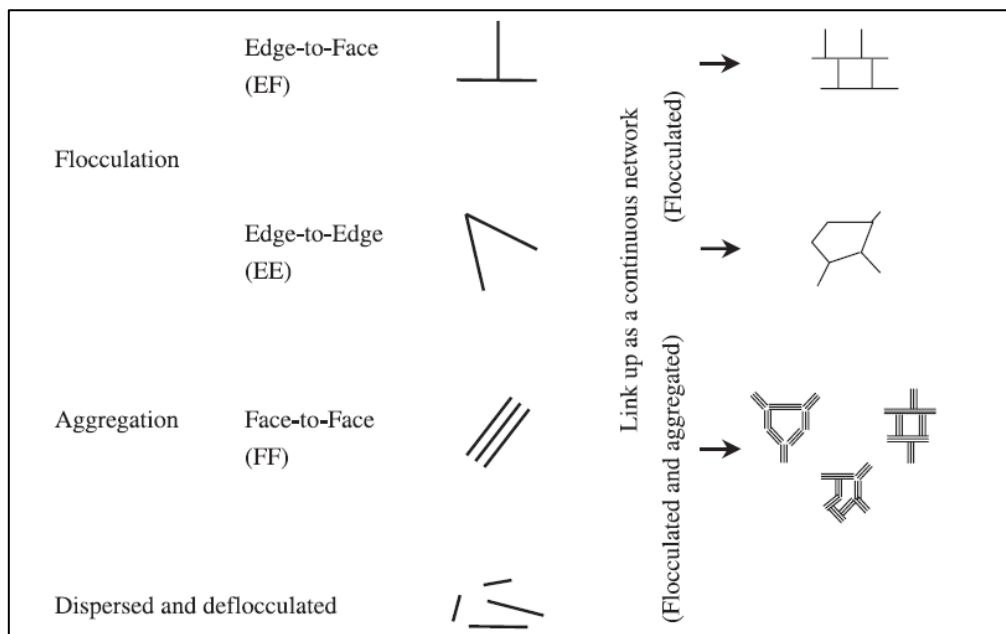


Figure 40 : Associations de particules de kaolinite en milieu aqueux [86]



La Figure 41 illustre les résultats des mesures du comportement rhéologique des suspensions préparées avec le kaolin K1 et les deux dispersants (Tiron ou citrate). Les rhéogrammes obtenus indiquent le caractère rhéofluidifiant des suspensions ; la viscosité diminue avec le gradient de cisaillement. Il est à noter que, dès l'addition **d'une faible quantité** de dispersant (0,1%*m*) la **viscosité diminue** brusquement pour les deux kaolins ce qui montre l'efficacité de ces deux molécules. A titre de comparaison, à la valeur de pH 6,5, les propriétés électrocinétiques des suspensions (chap 2, Figure 32) ont montré que l'amplitude du potentiel zêta est très peu influencée par l'ajout de Tiron ou de citrate même si ces molécules s'adsorbent à la surface des feuillets. La zone préférentielle d'adsorption des molécules est soit sur la surface basale pour le Tiron, soit sur les arêtes pour le citrate. Ceci augmente les répulsions entre ces parties de feuillets et favorise, en milieu concentré en solide, l'alignement des plaquettes et leur écoulement sous l'effet du cisaillement.

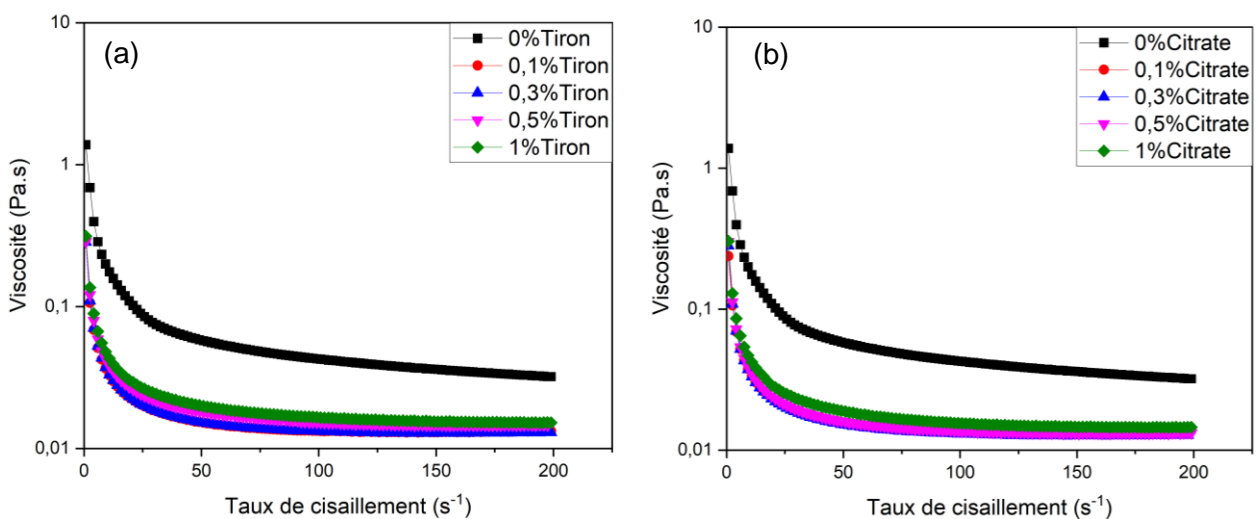


Figure 41 : Evolution de la viscosité des suspensions de K1 en fonction du taux de cisaillement et de l'ajout de Tiron (a) ou de citrate (b)

La Figure 42 représente la viscosité à un taux de cisaillement fixe (100 s<sup>-1</sup>) en fonction de la teneur en dispersant (Tiron ou citrate) pour les deux kaolins. Dès l'ajout de 0,1%*m* de dispersant, la viscosité du kaolin K2 varie de 0,13 Pa.s<sup>-1</sup> à 0,03 Pa.s<sup>-1</sup> avec le Tiron, et chute à 0,045 Pa.s<sup>-1</sup> avec le citrate. Un comportement similaire est observé pour le kaolin K1 : dès l'ajout de 0,1%*m* de dispersant, la viscosité diminue de 0,04 Pa.s<sup>-1</sup> à 0,01 Pa.s<sup>-1</sup> aussi bien avec le Tiron qu'avec le citrate et reste presque stable pour des ajouts plus élevés. Les molécules fluidifient les suspensions des deux kaolins de façon similaire, la viscosité diminuant fortement pour une faible quantité de dispersant ajoutée (elle ne varie plus jusqu'à 1% de dispersant) ; celle des suspensions du kaolin K2 est plus élevée. Les dimensions plus réduites des plaquettes ainsi que la surface spécifique plus élevée de la poudre K2 liées à la plus faible cristallinité des plaquettes de kaolinite pourraient expliquer ce phénomène. Cette forte diminution de la viscosité de suspensions de kaolinite a aussi été observée dans une étude similaire [84] : les auteurs ont montré que les arêtes de la kaolinite sont presque saturées dès l'addition de 0,2%*m* d'acide citrique.

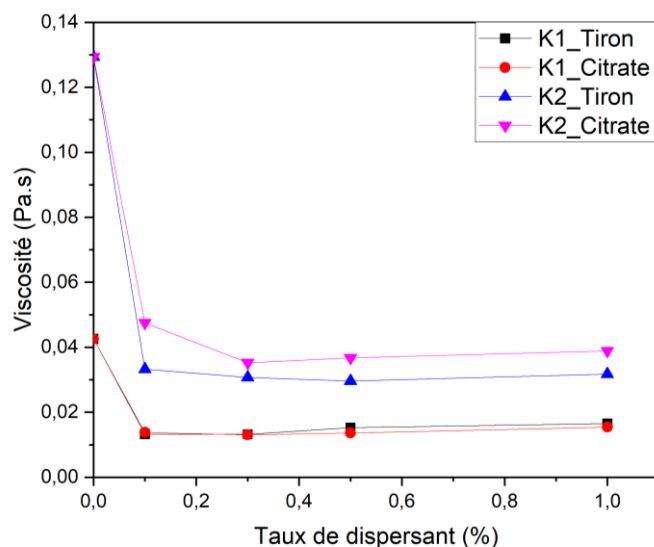


Figure 42 : Evolution de la viscosité des suspensions à base de K1 et de K2 en fonction de la teneur en dispersant à un taux de cisaillement fixe ( $100 \text{ s}^{-1}$ )

Ensuite, pour un taux de cisaillement constant ( $100 \text{ s}^{-1}$ ), les propriétés rhéologiques des suspensions de la poudre du kaolin K1 traitée préalablement à  $400 \text{ °C}$  ont été comparées à celles sans traitement thermique en fonction de l'ajout de Tiron (Figure 43). La viscosité initiale (sans ajout de dispersant) de la suspension préparée avec la poudre traitée thermiquement est plus faible, ce qui montre que l'addition de Tiron « efface » cette différence. Pour interpréter les propriétés électrocinétiques du kaolin K1, il a été supposé que l'élimination de l'eau et l'amorphisation des feuillets conduisaient au glissement des feuillets pour exposer davantage la surface basale alumineuse et donc conduire à plus de Tiron adsorbé. Ce phénomène pourrait minimiser les interactions entre les arêtes des feuillets.

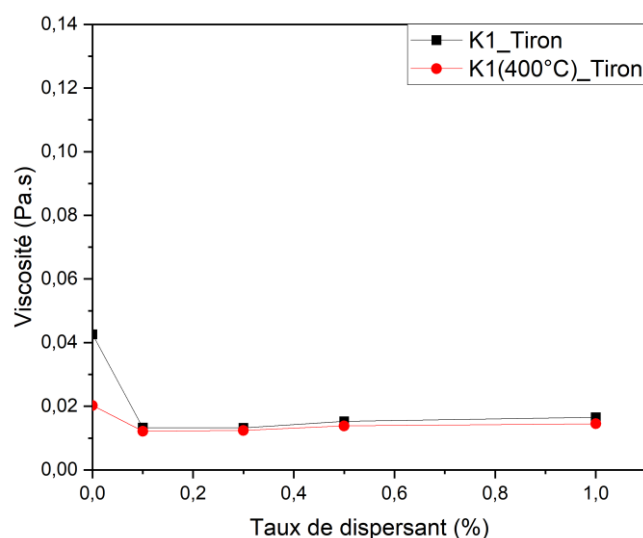


Figure 43 : Evolution de la viscosité des suspensions de K1 et de K1 ( $400 \text{ °C}$ ) en fonction de la teneur en Tiron à un taux de cisaillement fixe ( $100 \text{ s}^{-1}$ )

Il est aussi à noter que le Tiron et le citrate jouent le rôle de **co-dispersants** dans cette étude puisqu'ils permettent de disperser aussi bien l'alumine que le kaolin et de limiter la sédimentation des grains, d'où leur fort intérêt pour les systèmes mixtes (alumine/kaolin). L'influence de l'ajout de dispersant sur l'alumine et sur les systèmes mixtes n'a pas été étudiée en détail du point de vue rhéologique mais d'après la littérature, la quantité d'auxiliaire organique requise pour disperser un kaolin est environ 2 fois plus faible que pour l'alumine [122]. Notre choix s'est donc porté sur une proportion optimale de 0,5%<sub>m</sub> de dispersant (Tiron ou citrate) pour les kaolins et sur 1%<sub>m</sub> pour l'alumine et les systèmes mixtes pour disperser ces deux poudres combinées.

### III.2.2. La granulation cryogénique

La granulation d'une poudre consiste à former, à partir d'une poudre nanométrique ou micrométrique, des granules constitués de cette poudre. La taille des granules est environ 100 fois plus grande que celle des particules de la poudre [76]. Les poudres granulées présentent une meilleure coulabilité et compressibilité que celles de la poudre de départ [123]–[126], permettant d'avoir des compacts en cru plus homogènes et plus denses avec moins de défauts. En effet, les forces surfaciques de friction sont plus limitées. Ce procédé de mise en forme permet encore de diminuer le caractère volatile d'une poudre pour prévenir les risques d'inhalation ou d'explosion. Le procédé de granulation utilisé dans ce travail est la **granulation cryogénique**, développé dans les années 80 (aussi appelé freeze-drying ou spray-freeze-drying).

Le principe de la **granulation cryogénique** est présenté sur la Figure 44. Il consiste à atomiser une suspension fluide en fine gouttelettes à travers une buse de pulvérisation. Les gouttelettes de suspension sont pulvérisées dans de l'azote liquide (-196 °C) sous agitation pour assurer la dispersion convenable des granules formés puis elles sont instantanément congelées. Les granules congelés qui en résultent sont récupérés puis **lyophilisés** sous vide pour sublimer la glace qu'ils contiennent et obtenir une poudre granulée sèche. La vapeur d'eau se condense en glace sur un piège froid situé dans la chambre à vide du lyophilisateur [127].

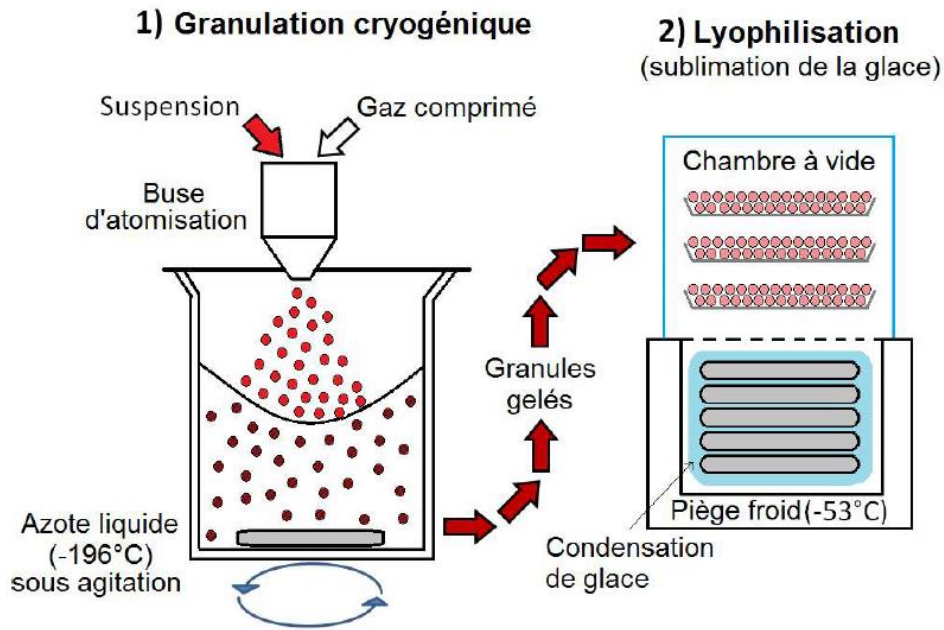


Figure 44 : Principe de la granulation cryogénique [127]

Ce procédé de granulation présente plusieurs avantages par rapport à d'autres procédés plus classiques comme l'atomisation-séchage. En effet, la **congélation** des gouttelettes est un processus très rapide qui permet d'éviter la migration par capillarité des petites particules et/ou du liant à la surface et ainsi de conserver une parfaite homogénéité de la microstructure des granules. La formation de la porosité intra-granule est plus ou moins importante en fonction de la concentration de la suspension. Elle est souvent assez fine (de l'ordre du micron) et uniformément répartie à l'intérieur des granules. En outre, la **sublimation** lors de l'étape de lyophilisation empêche toute formation de liquide, contrairement à l'atomisation-séchage où la transition liquide-vapeur est progressive et non-uniforme car elle commence par les bords de la gouttelette pour se terminer par son centre, ce qui conduit à la formation d'une enveloppe poreuse à la surface, à des cavités internes et/ou à la déformation géométrique du granule [127], [128]. La différence du mode d'évacuation du liquide entre les deux procédés est illustrée dans la Figure 45.

La granulation cryogénique permet donc d'obtenir des **granules très homogènes présentant une excellente sphéricité, sans cavité internes ou enveloppe extérieure**. Ces caractéristiques garantissent une meilleure coulabilité et aptitude à la compression. Normalement, la distribution en taille des granules est comprise entre 20 et 400  $\mu\text{m}$  [127], [128].

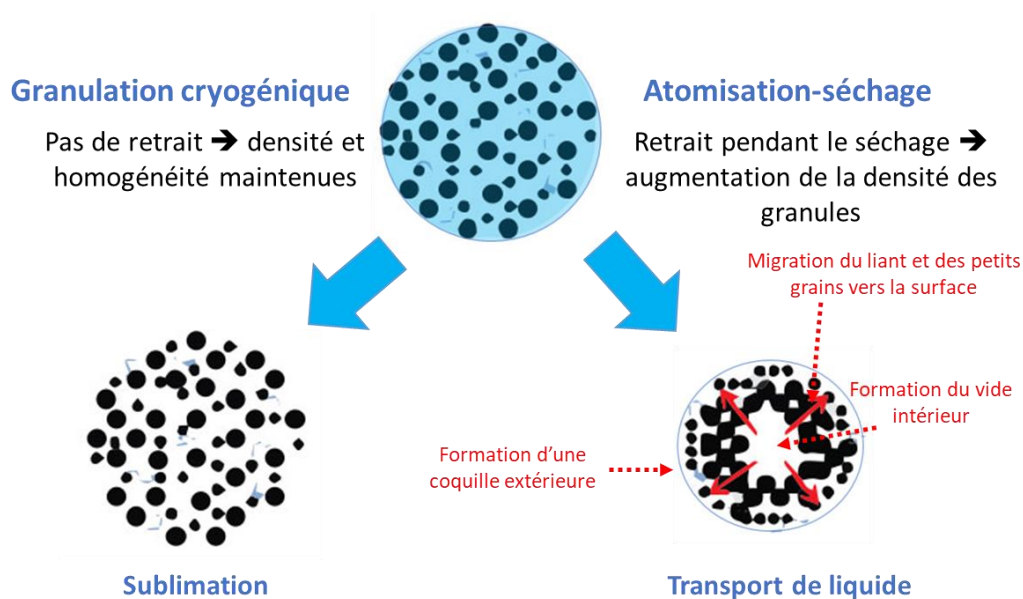


Figure 45 : Influence du mode d'évacuation du liquide sur la structure des granules après atomisation [128]

Pour les systèmes mixtes **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/kaolin**, la granulation cryogénique a été privilégiée pour garantir l'homogénéité de répartition entre les deux matières premières mélangées en suspension. Une étude récente, réalisée au laboratoire de l'IRCER [76], [127] sur la granulation d'un système mixte d'oxydes (TiO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a montré le potentiel de ce procédé de granulation pour obtenir une répartition homogène des poudres et de la porosité dans des granules sphériques de surface lisse, leur périphérie n'étant pas plus concentrée en poudre ou en additif que leur cœur.

### III.2.3. Méthodologie

La préparation des suspensions à granuler a été réalisée avec la méthode conventionnelle (directement en voie aqueuse, sans ordre spécifique d'introduction de ces poudres ni étape préalable de mélange en voie sèche) :

$$\begin{aligned}
 & (100-X) \% \text{vol alumine} + \\
 & (X) \% \text{vol kaolin} + \\
 & 1 \% \text{m dispersant (Tiron, citrate)}
 \end{aligned}$$

La concentration en solide de la suspension s'échelonne de 20 à 25%vol. Le pH des suspensions à base de kaolin pur a été fixé à 6,5 (cf. rhéologie). En revanche, le pH n'a pas été modifié pour les systèmes mixtes (pH naturel 6,5). Les particules en suspension sont ensuite désagglomérées par ultrasons pendant 3 minutes (sonde à ultrasons BioBlock Scientific Vibra-Cell 75041). Les suspensions préparées ont été granulées à l'aide d'un granulater cryogénique LS-2 de PowderPro (Annexe 2.8). La buse d'atomisation utilisée est de type double fluide avec un embout de 1 mm de diamètre interne. La lyophilisation des

granules a été réalisée avec un lyophilisateur Christ Beta 2-8 LD plus (Annexe 2.8) durant toute une nuit (entre 15 et 20h).

### III.3. Etude des matériaux monolithiques au cours du traitement thermique

Dans cette partie, plusieurs systèmes ont été étudiés afin de contrôler l'influence de chaque paramètre de la formulation sur la cinétique de densification de chaque composition, à savoir l'influence du dispersant sur le comportement en température de l'alumine et du kaolin, et l'influence de la teneur du kaolin sur le comportement de l'alumine. Les résultats ont été principalement présentés sous la forme de courbes dilatométriques : i) la variation dimensionnelle linéaire en fonction de la température et ii) la dérivée en fonction du temps de cette variation dimensionnelle représentant la vitesse de retrait en fonction de la température de densification. Ainsi, à partir de la détermination des valeurs du coefficient d'expansion thermique des matériaux monolithiques, il est possible de prévoir l'intensité des contraintes internes aux niveaux des interfaces des couches dans les matériaux multicouches.

#### III.3.1. Influence de la nature du dispersant sur le comportement des kaolins

Dans un premier temps, afin d'étudier l'influence de la nature du dispersant sur les poudres de kaolin pur, des formulations des kaolins K1 et K2 avec 0,5%*m* de Tiron ou de citrate ont été préparées par granulation cryogénique selon le protocole décrit précédemment (III.2.3). Comme la montre la Figure 46, les granules sont de forme sphérique. De plus, après avoir effectué un zoom à leur surface (b), on remarque que la morphologie des plaquettes n'a pas été altérée par le procédé de granulation cryogénique. Elles sont organisées de façon complètement aléatoire dans le volume du granule.

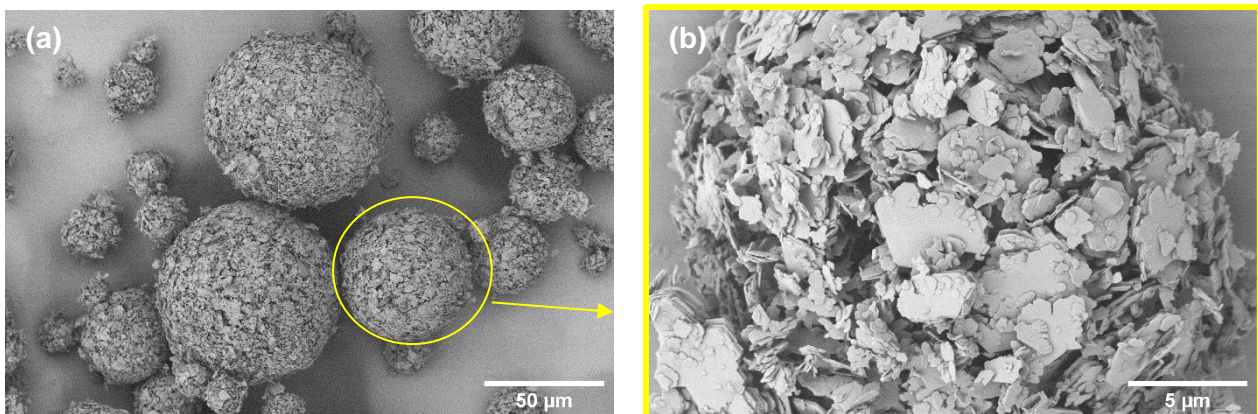


Figure 46 : Cliché MEB de granules de kaolin K1 + 0,5%Tiron (a), zoom sur un granule (b)

Les échantillons étudiés sont des compacts granulaires de poudre de 8 mm de diamètre et 3 à 4 mm d'épaisseur. Ils ont été préparés par pressage uniaxial (~180 MPa). Ces échantillons ont été caractérisés ensuite par dilatométrie (5 °C/min jusqu'à 1400 °C pendant 30 min sous air, Annexe 2.7) dont les courbes de retrait sont présentées sur la Figure 47.

Lors du traitement thermique et quelle que soit la formulation, les mêmes phénomènes sont observés, à savoir la déshydroxylation de la kaolinite entre 400 et 600 °C puis l'organisation structurale entre 960 et 1000 °C. Entre 1000 et 1200 °C, un plateau est observé pour les deux

kaolins : sur cette plage de température, la mullite commence à cristalliser. Ce plateau est plus court dans le cas du kaolin K2 en raison de sa cristallinité initiale inférieure favorisant la formation de mullite sur une plage de température plus étroite. Ensuite, la faible viscosité du flux visqueux favorise un retrait marqué qui permet de densifier le matériau suivi d'un plateau plus important pour K2 (entre 1300 et 1400 °C) : en effet, la croissance des aiguilles de mullite secondaire a tendance à modérer l'effet du flux visqueux. Ce plateau plus prononcé pour K2 est probablement dû à la teneur plus élevée en  $K_2O$ , ce qui conduit à une baisse de viscosité plus importante du flux visqueux pour une gamme de température donnée. De plus, d'après l'observation de ces courbes, il semblerait que les mécanismes de croissance de la mullite secondaire par dissolution précipitation à travers la phase vitreuse soient également favorisés en présence de  $K_2O$ . Le retrait global des échantillons étudiés est de l'ordre de 17,5%. La nature des molécules organiques choisies comme dispersant n'a pas d'effet significatif sur les deux kaolins par rapport aux phénomènes produits. Une très faible différence de retrait final est remarquée (moins de 1%) probablement liée aux incertitudes expérimentales.

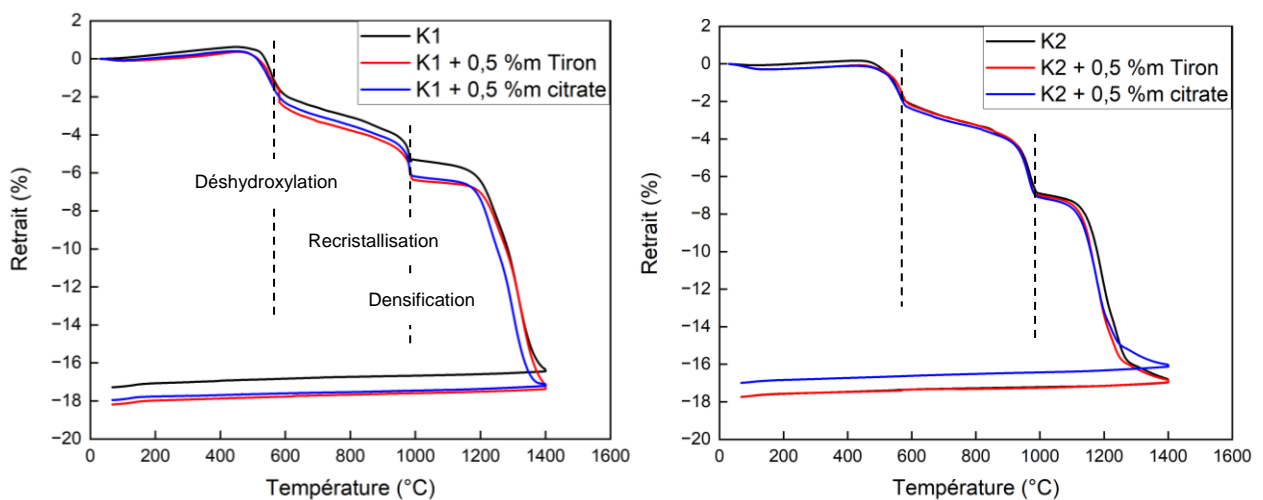


Figure 47 : Courbes dilatométriques des kaolins K1 et K2 avec et sans l'ajout de dispersant

### III.3.2. Influence du dispersant sur le comportement de l'alumine

Dans un deuxième temps, l'influence de la nature du dispersant sur le comportement thermique de l'alumine a été étudiée, la teneur en dispersant étant fixée à 1%*m*. 3 compositions différentes ont été préparées en suivant le protocole précédent (III.2.3) : **i)  $Al_2O_3$  ( $HNO_3$ ), ii)  $Al_2O_3+1\%$  Tiron et iii)  $Al_2O_3+1\%$  citrate**. La préparation d'une poudre avec  $HNO_3$  permet de disperser l'alumine en milieu acide par protonation, ce qui constitue un moyen de comparaison entre la poudre d'alumine dispersée par ionisation des groupements hydroxyle de surface avec variation de pH et l'alumine dispersée par adsorption des molécules (Tiron et/ou citrate) sans variation de pH.

Les trois poudres d'alumine préparées ont été analysées par dilatométrie. Comme pour les kaolins, les échantillons caractérisés sont sous forme de pastilles de 8 mm de diamètre et de 3 à 4 mm d'épaisseur. Ils ont été préparés par pressage uniaxial (~180 MPa). Les 3 expériences de dilatométrie ont suivi un même profil thermique : il débute à 200 °C puis les échantillons subissent une montée de 5 °C/min jusqu'à 1700 °C, avec un palier de 30 minutes, puis une descente de 10 °C/min sous air. Les courbes dilatométriques du retrait linéaire en

fonction de la température et leurs dérivées sont représentées sur la Figure 48. Les dérivées des courbes dilatométriques par rapport au temps en fonction de la température de densification permettent de suivre la vitesse de densification en fonction de la température (taux de densification).

Uniquement visible sur la courbe dérivée, un premier pic caractéristique d'un très léger gonflement du compact de poudre est observé au début du traitement thermique : ce pic correspondant vraisemblablement au départ des matières organiques qui a lieu entre 300 et 360 °C pour le citrate et entre 350 et 400 °C pour le Tiron. La pyrolyse du citrate se produit à des températures plus faibles que celles du Tiron parce que les liaisons C-C d'un cycle benzénique sont plus difficiles à rompre thermiquement que celles d'une chaîne aliphatique.

Les deux échantillons  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{HNO}_3$ ) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +1% citrate commencent à se densifier à une température d'environ 1150 °C, plus basse que celle de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +1% Tiron. On observe donc que l'addition de Tiron comme dispersant retarde la densification de l'alumine de près **de 80 °C**. Ce phénomène a été confirmé aussi au travers des courbes dérivées. Le retrait final est presque le même avec ou sans dispersant (18%). Il est aussi à noter qu'une accélération brutale du retrait pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +1% Tiron entre 1200 et 1400 °C est observée, le matériau reprenant ensuite la même cinétique que les deux autres courbes. En effet, bien que l'ajout de Tiron à l'alumine conduise à une densification en deux étapes, le retrait et la densité en fin de traitement thermique restent identiques à ceux de l'alumine pure.



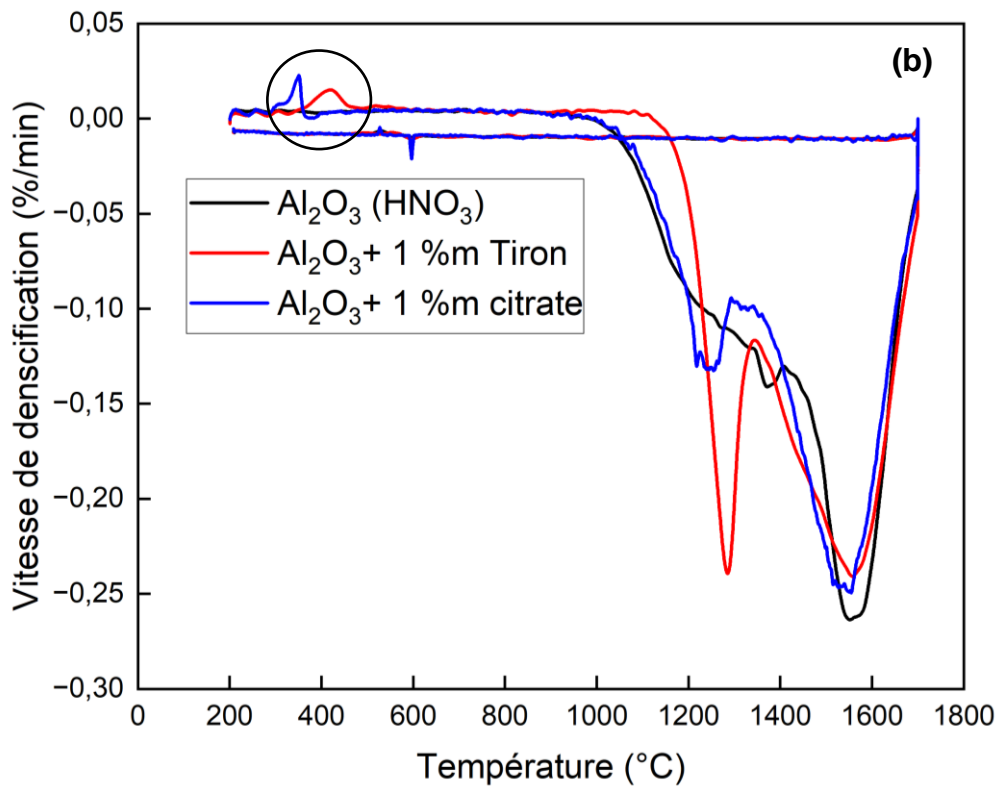
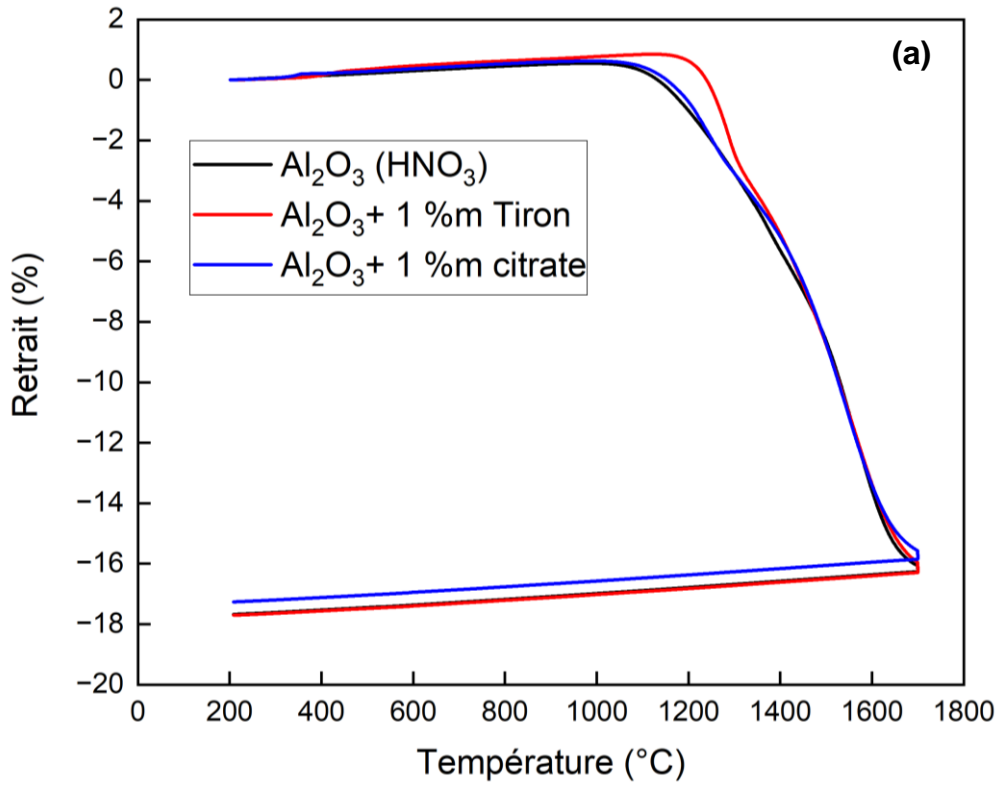


Figure 48 : Evolution du retrait de l'alumine avec l'ajout de dispersant (a), courbe dérivée de l'alumine avec l'ajout de dispersant (b)

Afin de mieux comprendre le comportement de l'alumine avec le Tiron, d'autres caractérisations ont été effectuées comme l'ATG de l'alumine avec les deux dispersants (Figure 49). Il s'est avéré que le départ de Tiron se fait en plusieurs étapes ; une première perte de la phase organique entre 20 et 480 °C, et une deuxième perte entre 1000 et 1200 °C attribuée aux **groupements sulfonates** ce qui pourrait expliquer le début retardé de la densification de l'alumine avec le Tiron.

En effet, d'un point de vue thermodynamique, la force motrice à l'origine du frittage correspond à la diminution de l'énergie libre de Gibbs du système. La notion d'énergie libre a été développée pour la première fois par Willard Gibbs en 1876 : il considère le frittage comme une diminution de l'énergie interfaciale, ce phénomène pouvant être décrit par l'équation suivante :

$$\Delta G = \gamma_{ss}\Delta A_{ss} + \gamma_{sg}\Delta A_{sg}$$

Où  $\gamma_{sg}$  et  $\gamma_{ss}$  représentent les énergies des interfaces solide-gaz (porosité) et solide-solide (joint de grain).  $\Delta A_{sg}$  et  $\Delta A_{ss}$  représentent les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide. Pendant le frittage, les interfaces solide-gaz sont remplacées par les interfaces solide-solide, si bien que l'aire de l'interface solide-solide  $A_{ss}$  augmente au détriment de l'aire de l'interface solide-gaz  $A_{sg}$  par la formation et la croissance de trous ou de joints de grains. La valeur de  $\Delta A_{ss}$  devient positive alors que celle de  $\Delta A_{sg}$  devient négative. Cependant, vu que  $\gamma_{ss}\Delta A_{ss} < \gamma_{sg}\Delta A_{sg}$ ,  $\Delta G$  est bien négatif à la fin du frittage, comme pour toute transformation spontanée [129], [130].

Pendant le traitement thermique de l'alumine avec le Tiron, les groupements sulfonates devraient être éliminés vers 1000 °C selon l'ATD/ATG, cette température est aussi la température de début de densification de l'alumine pure ( $Al_2O_3 + HNO_3$  et  $Al_2O_3 + 1\%$  citrate) d'après les courbes dilatométriques dérivées. Lors de l'élimination de ces groupements, le départ des sulfonates crée des **interfaces solide-gaz supplémentaires (+porosité)** ce qui augmente la quantité des interfaces solide-gaz à remplacer par les interfaces solide-solide. Par conséquent, la minimisation de l'énergie de surface est perturbée pendant le frittage et augmente à son tour la température de début de densification de la poudre  $Al_2O_3 + 1\%$  Tiron.

Il est à noter que le départ de sulfonates du Tiron n'a pas été détecté dans le cas des kaolins purs, aucune différence n'a été remarquée par dilatométrie (Figure 47) ni par ATD/ATG (Annexe 4). Ce comportement pourrait être attribué à i) la quantité faible de dispersant utilisée (0,5 %m) et/ou ii) l'adsorption spécifique du Tiron sur les faces basales alumineuses qui modifie la pyrolyse du Tiron.

La comparaison entre les deux dispersants montre qu'un début de densification à plus basse température ne conduit pas forcément à une meilleure densification finale. Les microstructures de l'alumine avec les deux dispersants après frittage sont présentées sur la Figure 50. D'après ces observations, la taille des grains est similaire et la croissance des grains de l'alumine est quasi normale et homogène. Il reste de la porosité résiduelle inter-granulaire et intra-granulaire dans les deux échantillons. Il semblerait cependant que les grains d'alumine dispersés avec le Tiron présentent une meilleure homogénéité morphologique.

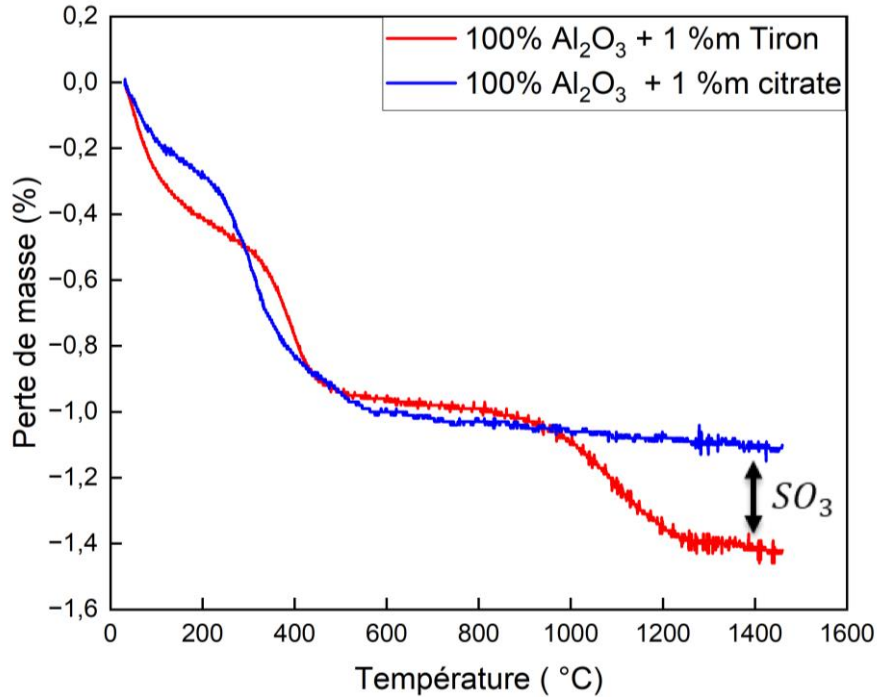


Figure 49 : ATG de l'alumine avec ajout de dispersant

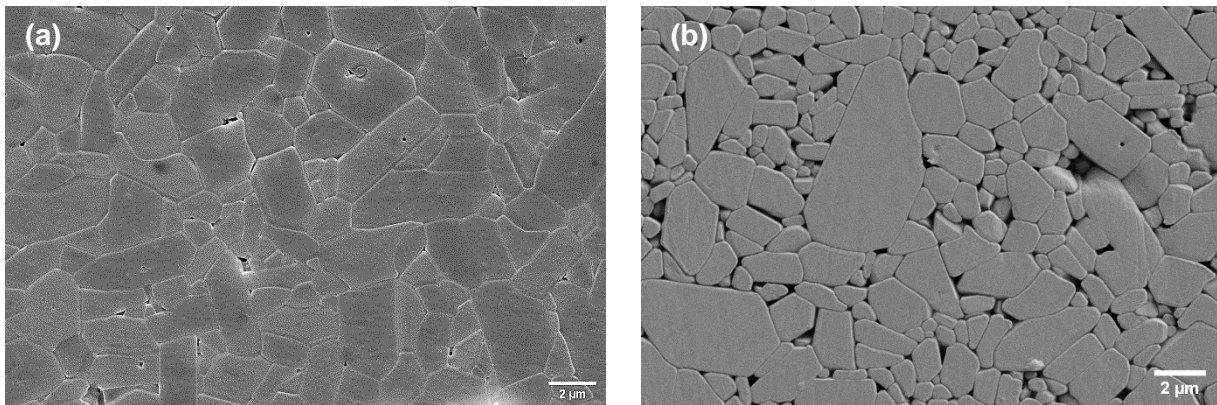


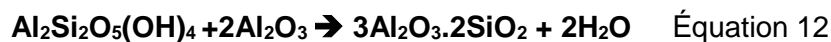
Figure 50 : Microstructure de l'alumine avec ajout de Tiron (a) et de citrate (b) après frittage à 1575 °C (3h). Sans attaque thermique pour (a) et avec attaque thermique 20 °/min 1500 °C pendant 2 min pour (b)

### III.3.3. Systèmes mixtes (alumine/kaolin)

#### III.3.3.1. Synthèse de la mullite à partir d'un mélange stœchiométrique alumine/kaolin

Dans le but de pouvoir comparer la taille et la morphologie des aiguilles de mullite issues des deux kaolins étudiés et de suivre leur évolution en température, des formulations stœchiométriques ont été préparées par granulation cryogénique (en utilisant le même protocole décrit dans III.2.3). Comme mentionné précédemment dans le chapitre 1 (I.2.3), la quantité de silice dans la kaolinite étant plus importante que dans la mullite, l'idée est de faire réagir de l'alumine ajoutée volontairement de manière excédentaire dans le système avec la silice en excès issue de la décomposition de la kaolinite pour former un supplément de mullite

et ainsi éliminer totalement la phase vitreuse (équation 12). Sur la base des données disponibles à partir du diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Figure 51), ces formulations contiennent 66%vol du kaolin, 34%vol d'alumine et 1% de dispersant. Elles se situent dans la zone orange du diagramme de phase. Les caractéristiques des kaolins utilisés sont décrites dans le chapitre 2 (II.2.1).



Ces formulations ont été préparées en utilisant les deux kaolins bruts avec un seul dispersant : i) 34/66 K1 + 1%Tiron et ii) 34/66 K2 + 1%Tiron.

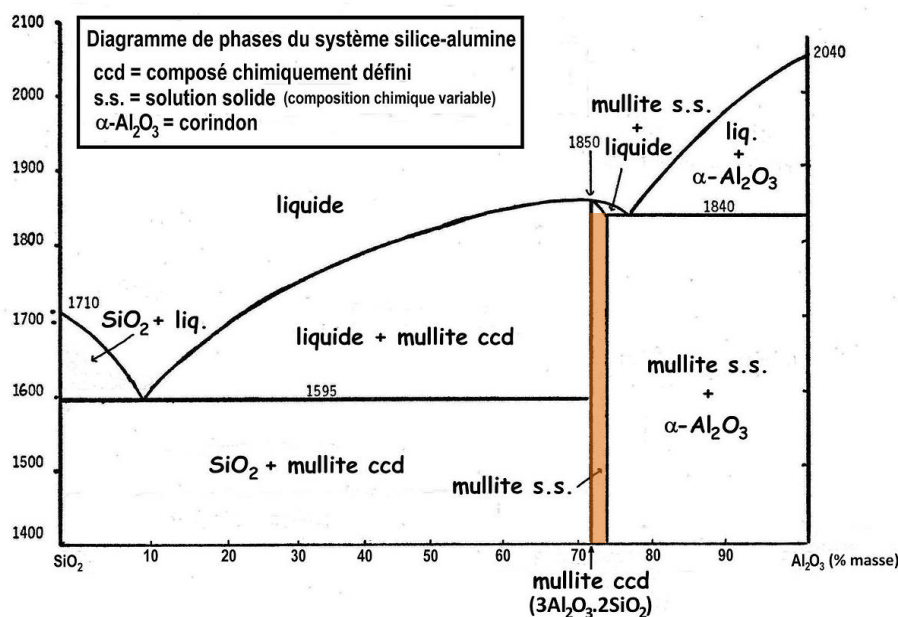


Figure 51 : Diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ . Mullite stœchiométrique dans la zone orange

Des échantillons de 13 mm de diamètre et entre 3 et 4 mm d'épaisseur ont été préparés par pressage uniaxial (180 MPa) et caractérisés après frittage ; plusieurs cycles thermiques ont été utilisés :

- i) cycle A : 5 °C/min cycle classique à 1400 °C (1h)
- ii) cycle B : 13 °C/min cycle rapide 1400 °C (1h)
- iii) cycle C : 5 °C/min à 1600 °C (1h)

La Figure 52 représente les diffractogrammes de formulation 34/66 K2 +1%Tiron à 1400 et 1600 °C. Cette figure montre qu'une phase majeure **d'alumine résiduelle** reste présente dans les échantillons issus des deux premiers cycles thermiques à 1400 °C. Ceci indique que la réaction de l'alumine n'est pas totale à cette température (1400 °C). Cependant, l'observation d'aiguilles de mullite est possible pour le cycle rapide B. En effet ; selon Castelein et al. [131] une vitesse rapide du traitement thermique permet d'avoir des cristaux de mullite de taille plus importante. Les aiguilles de mullite issues du kaolin K2 sont plus fines et mieux définies que celles issue de K1 comme le montre la Figure 53. Leur taille varie entre 0,5 et 2 µm.

Après le traitement thermique à 1600 °C : par DRX, les pics de mullite sont plus intenses et les pics d'alumine ont presque disparu, ce qui confirme que toute l'alumine a réagi pour former la mullite. A cette température, l'observation des aiguilles de mullite est possible sans attaque chimique par HF, ce qui confirme aussi la réaction presque complète de la phase vitreuse. Il semblerait que la mullite issue de K2 soit de morphologie plus aciculaire que pour K1 (K1 présente plus de zones pour lesquelles les cristaux de mullite sont moins développés) quel que soit le cycle thermique utilisé.

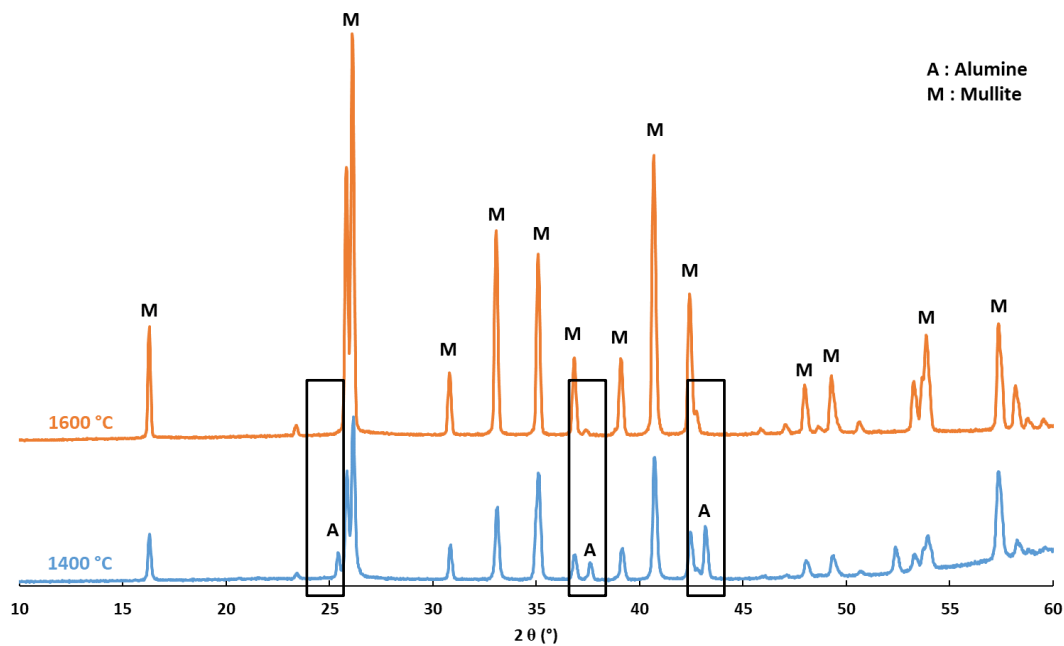


Figure 52 : Diffractogrammes de la formulation 34/66 K2 +1%Tiron à 1400 °C et à 1600 °C

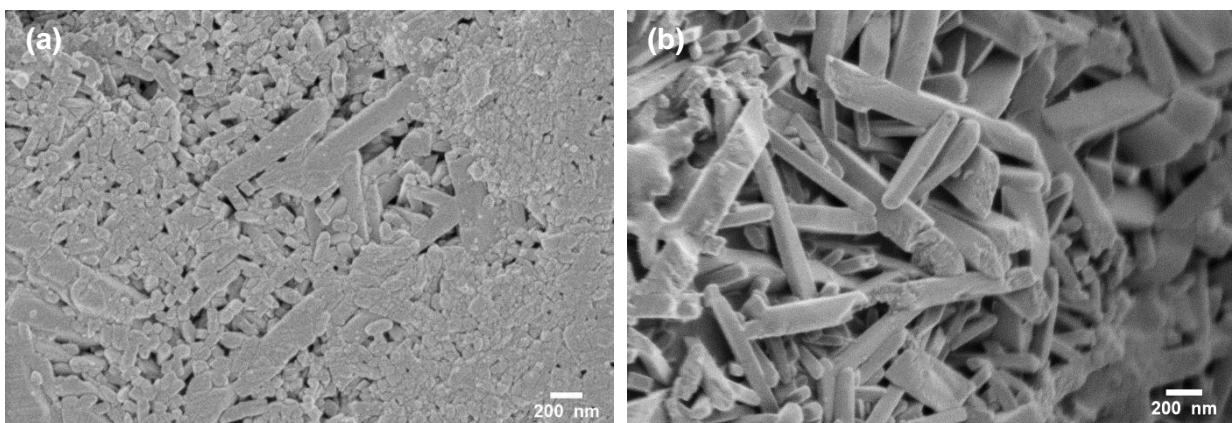


Figure 53 : Clichés MEB de la mullite issue de K1 (a) et de K2 (b), après traitement thermique à 1400 °C (13 °C/min pendant 1h)

Etant donné que l'analyse par DRX des échantillons traités à 1600 °C (Figure 52) montre que la seule phase existante est la mullite, les grains de cette phase observés sur des images MEB présentées sur la Figure 54 ne sont pas tous sous forme d'aiguilles (a) [63]. Ces cristaux de mullite sont plutôt localisés dans les porosités. En effet, d'après [64], les valeurs de masse volumique de la kaolinite, de l'alumine et de la mullite étant assez différentes, de grandes porosités peuvent apparaître lors de la formation de la mullite à partir des systèmes mixtes, principalement entre 1300 et 1500 °C. La phase vitreuse peut donc diffuser à la surface des pores pour les couvrir. L'alumine réagit plutôt avec la phase vitreuse pour former de la mullite dont la croissance engendre des aiguilles **très allongées** et enchevêtrées (1-10 µm).

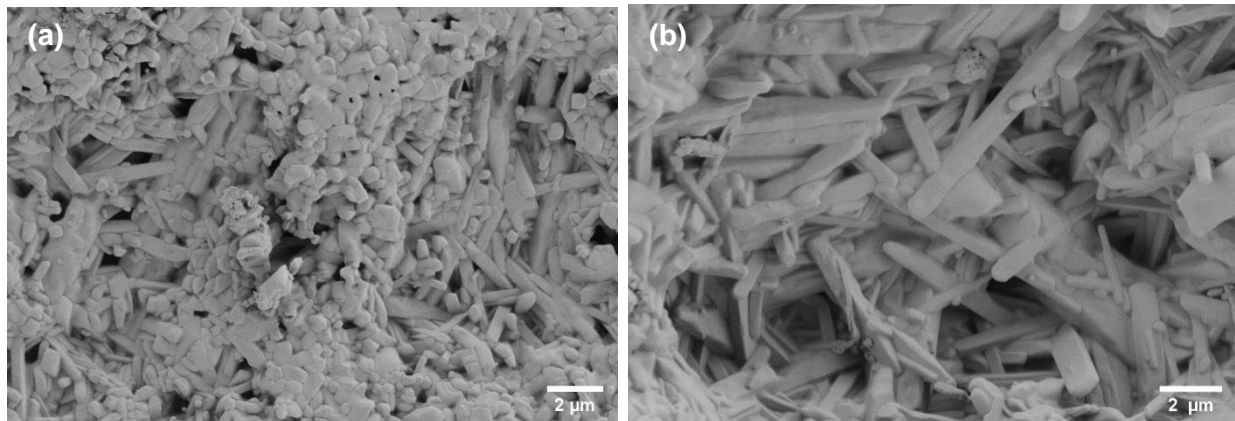


Figure 54 : Clichés MEB de la mullite issue de K1 (a) et de K2 (b), après traitement thermique à 1600 °C (5 °/min pendant 1H)

Pour la suite de l'étude, seul le kaolin K2 a été conservé pour les deux raisons suivantes :

i) la taille des plaquettes de kaolinite de départ est inférieure et plus proche de celle des particules de la poudre d'alumine par rapport au kaolin K1. D'après [132], afin d'obtenir des mélanges homogènes, la taille des particules de kaolinite ajoutées doit être proche ou légèrement inférieure à celles des grains d'alumine. Par conséquent, le fait d'avoir un kaolin moins bien cristallisé avec une taille de grains plus petite est plus adapté pour notre application ;

ii) la croissance de la mullite secondaire par dissolution précipitation à travers la phase vitreuse semble favorisée du fait que la quantité de flux visqueux est plus importante grâce à la présence de  $K_2O$ .

#### Kaolin prétraité thermiquement :

Ensuite, une formulation avec le kaolin K2 traité préalablement à 400 °C a aussi été préparée et comparée à celle sans traitement préalable du kaolin avec le même dispersant pour vérifier si le prétraitement thermique peut favoriser les mécanismes de formation de la mullite. La mullite issue de ces deux formulations n'a pas montré de différence remarquable ni par DRX ni au MEB.

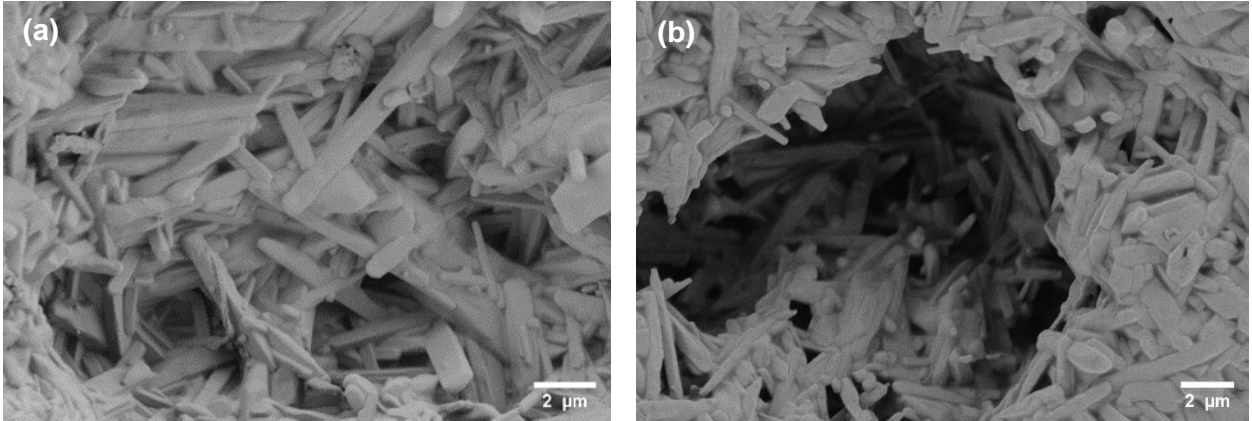


Figure 55 : Clichés MEB de la mullite issue de K2 après traitement thermique à 1600 °C (a), avec prétraitement préalable du kaolin à 400 °C (b)

### III.3.3.2. Compositions mixtes préparées

La préparation de ces compositions a été réalisée en suivant le protocole décrit dans III.2.3. La teneur en kaolin ajouté varie entre 0 et 25%vol (Tableau 8). Le domaine de ces compositions mixtes est représenté par la zone bleue dans le diagramme de phase  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  (Figure 56) en supposant que le kaolin K2 contient 44 %m de silice. Dans ce cas, toute la silice de la kaolinite K2 est supposée réagir pour former de la mullite grâce à la présence de d'un environnement riche en alumine, de sorte que le taux de conversion kaolinite-mullite soit maximal. Une étude préliminaire a été effectuée sur des compositions contenant des proportions plus faibles en kaolin (1-10%vol) mais les quantités n'étaient pas significatives pour mettre en évidence des effets remarquables.

La Figure 57 montre des clichés MEB des granules sphériques préparés par granulation cryogénique à partir de ces compositions mixtes. Les plaquettes de kaolin K2 sont de taille proche de celles de l'alumine utilisée (de l'ordre de 0,4 μm) donc elles sont difficiles à distinguer (b). Cependant, quelques plaquettes sont bien visibles ; la dispersion et la répartition des plaquettes de kaolinite dans la matrice d'alumine semblent homogènes ce qui confirme l'efficacité de la technique de granulation.

Tableau 8 : Compositions mixtes préparées

Alumine (%vol)	K2 (%vol)
90	10
85	15
80	20
75	25

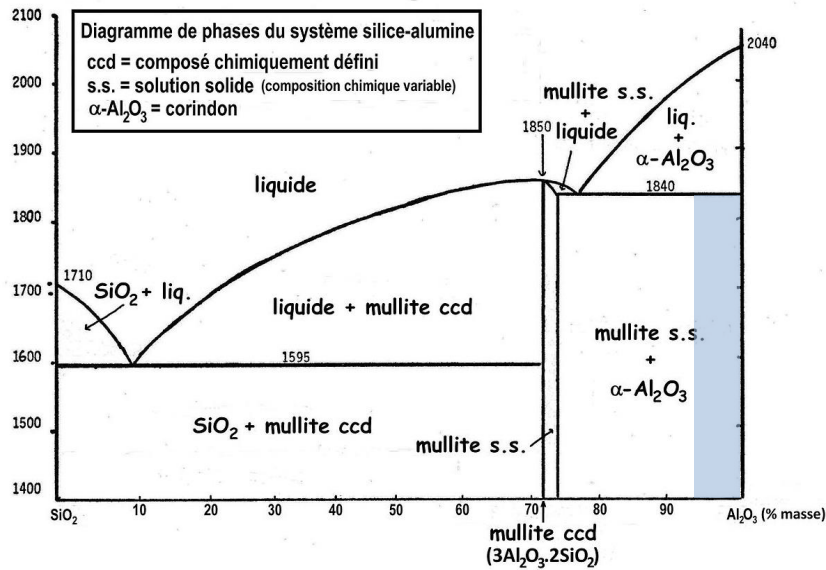


Figure 56 : Diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  : les compositions mixtes préparées se situent dans la zone en bleu

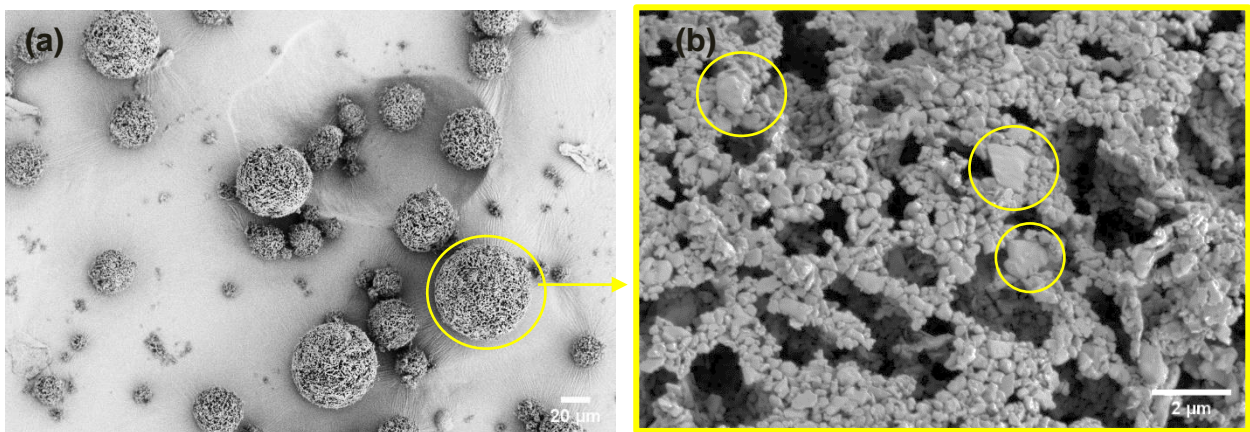


Figure 57 : Granules des systèmes mixtes, 80/20 K2 +1%Tiron (a) et (b)

### III.3.3.3. Influence de l'ajout du kaolin sur le frittage de l'alumine

Les compositions mixtes alumine/kaolin ont été étudiées par dilatométrie à 1575 °C (5 °/min) avec un palier de 30 min sous air (Annexe 2.7) ; cette température correspond à la température optimale de frittage de l'alumine utilisée. A cette température, la silice résiduelle devrait réagir pour former de la mullite supplémentaire. Ces courbes dilatométriques ont été comparées à celle de l'alumine pure et sont représentées sur la Figure 58.

Les courbes dérivées des compositions mixtes montrent un premier pic entre 400 et 600 °C attribué à la déshydroxylation de la kaolinite et un deuxième petit pic vers 970 °C attribué à la réorganisation structurale de la kaolinite. Le pic est plus intense pour des teneurs en kaolin élevées.



La comparaison des courbes de retrait montre que l'addition de kaolin diminue légèrement le retrait final de l'alumine (17% pour l'alumine pure contre 15,8% pour la composition contenant le plus de kaolin 75/25). Cependant, le début de densification des compositions mixtes se produit à des températures inférieures par rapport à l'alumine pure (il existe environ 75 °C d'écart). En effet, la présence d'une quantité minoritaire de flux visqueux résultant de la décomposition des quelques particules de kaolin affecte probablement le mécanisme de frittage principal de l'alumine ; le frittage s'effectue majoritairement en phase solide mais intègre probablement aussi des mécanismes de frittage en flux visqueux à une échelle plus locale.

En général, le frittage en flux visqueux concerne les matériaux amorphes : il concerne de nombreux matériaux céramiques constitués de matières premières naturelles à base de phyllosilicates (kaolins, argiles, muscovites,...). Lors du traitement thermique, si la quantité de phase amorphe formée est importante et de viscosité relativement faible (entre  $10^4$  et  $10^9$  dPa.s) sans présence de phase liquide, la densification se fait par déplacement de toute la matière (écoulement visqueux) [133]. Dans ce système, le kaolin K2 utilisé ne contient qu'une faible teneur en  $K_2O$  (0,22 % massique). Etant donné que le dioxyde de potassium est source principale du flux visqueux, on peut supposer alors que la quantité de flux visqueux formée est faible et que le mécanisme qui gouverne principalement le frittage du système global n'est pas celui en flux visqueux mais en phase solide.

Cet écart de température de début de densification entre la courbe de l'alumine pure et celles avec du kaolin provient également de l'influence masquée du Tiron sur l'alumine. En effet, comme mentionné précédemment, le départ de sulfonates du Tiron n'a pas été détecté dans le cas des kaolins purs (Annexe 4). Dans le cas des systèmes mixtes, le changement de mécanisme de densification par la présence du kaolin dans la formulation et donc du flux visqueux dans ces compositions mixtes pendant le traitement thermique semble masquer l'effet du départ des sulfonates du Tiron observé dans le cas de l'alumine pure : leur départ ne semble pas affecter significativement les interfaces et les mécanismes de minimisation d'énergie de surface pendant le frittage. Il se peut que ce départ se passe de manière progressive en présence du kaolin (Annexe 5). Ceci est confirmé également par la disparition du pic de dérivée entre 1200 et 1400 °C (Figure 58), vers 1350 °C, le frittage semblant se poursuivre normalement comme pour l'alumine pure.

La température et la cinétique de frittage ne changent pas avec l'augmentation de la teneur en kaolin. Le Tableau 9 rassemble la température correspondante au début de frittage ainsi que le retrait linéaire après refroidissement des matériaux monolithiques préparés.

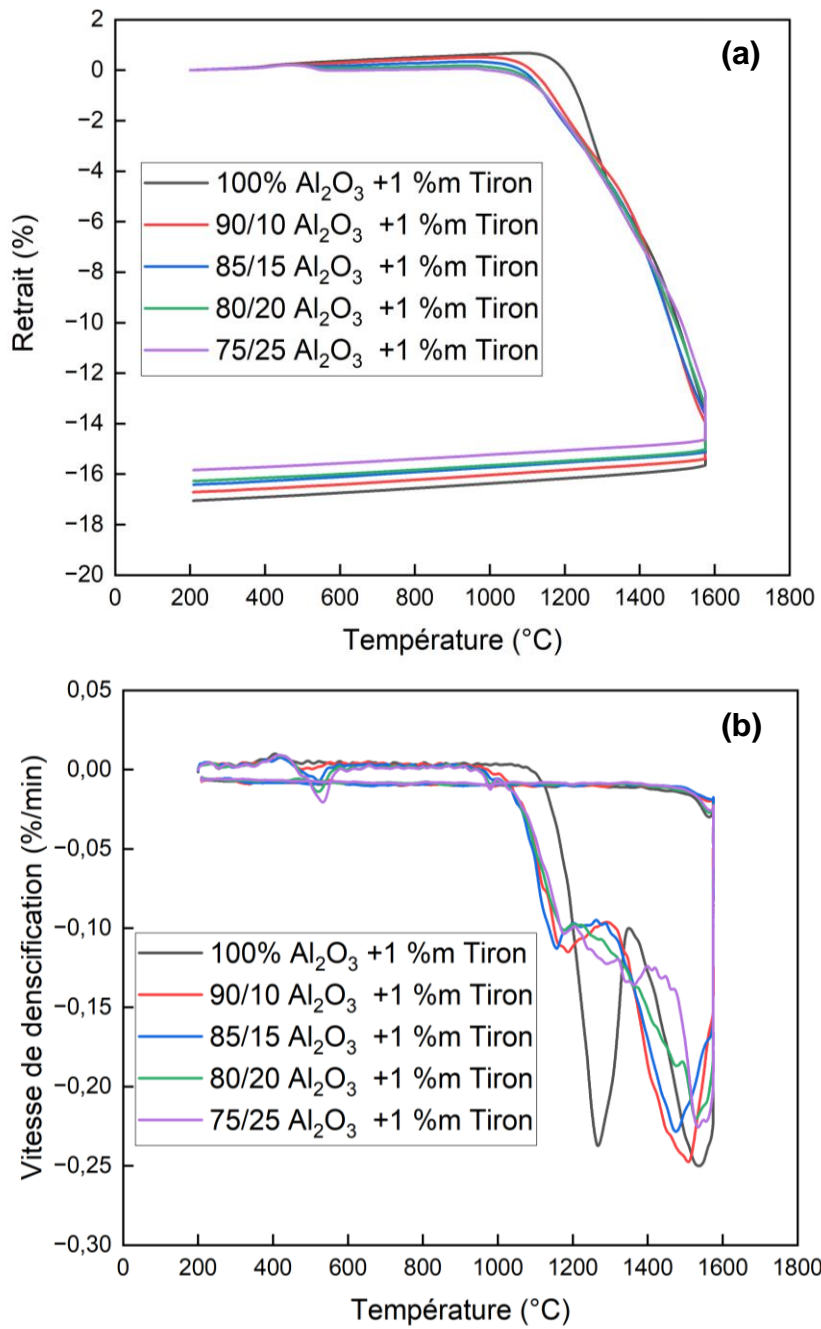


Figure 58 : Evolution du retrait de l'alumine avec l'ajout du kaolin K2 (a), courbe dérivée (b)

Tableau 9 : Comparaison des valeurs de température et de retrait entre les matériaux monolithiques en fonction de la teneur en kaolin (courbes dilatométriques dérivées, 5°/min\_1575 °C)

Composition	100%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90/10	85/15	80/20	75/25
<b>TDS : température de début du frittage (±10°C)</b>	1100	1025	1025	1025	1025
<b>R.L. : retrait linéaire après refroidissement (±0,1%)</b>	17,04	16,71	16,41	16,27	15,83

### III.3.3.4. Coefficient d'expansion thermique

L'étude de l'expansion thermique des couches est primordiale afin d'élaborer des matériaux multicouches cohésifs. L'écart de dilatation thermique ( $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{kaolin}}$ ) définira l'écart de déformation qui est à l'origine de l'état de contrainte résiduelle. En fonction de leur intensité, ces contraintes peuvent être bénéfiques (amélioration des propriétés mécaniques) ou néfastes (délamination et/ou rupture catastrophique). De ce fait, le désaccord de coefficient d'expansion thermique doit être maîtrisé : il doit être suffisamment élevé pour engendrer des niveaux de contraintes résiduelles significatifs pendant le refroidissement mais pas trop importants afin de conserver l'intégrité des architectures multicouches.

D'après la littérature [134], le coefficient d'expansion thermique de la mullite est constante quelle que soit la température ( $5,57 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ). Néanmoins, celui de l'alumine varie selon la plage de température étudiée. A des températures élevées, il évolue de  $7,5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  autour de la température ambiante à une valeur voisine de  $10 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  au-dessus de  $1500 \text{ °C}$  (Figure 59). La gamme de température considérée est donc un paramètre important.

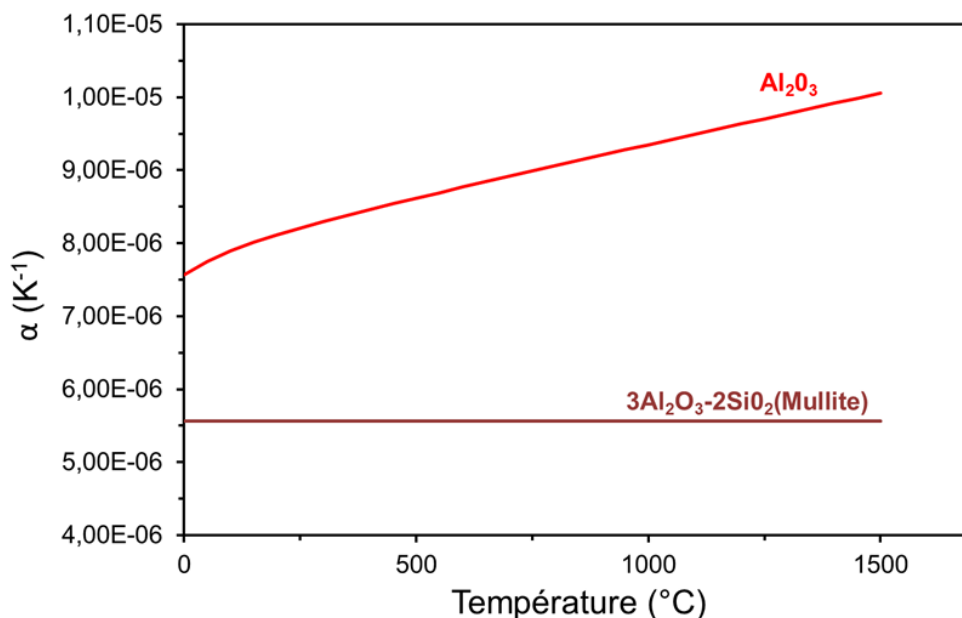


Figure 59 : Evolution du coefficient d'expansion thermique de l'alumine et de la mullite pures en fonction de la température [134]

D'après une étude antérieure réalisée à l'IRCER sur des matériaux similaires [40], pendant la phase de refroidissement après le cofrittage des matériaux multicouches, la température pour laquelle le matériau passe d'un comportement mécanique viscoélastique à élastique est de l'ordre de  $1150 \text{ °C}$ . Cette température a été évaluée par mesure du module d'Young par méthode ultrasonore en température (technique dite « barre longue »). En dessous de cette température, la viscosité de la phase vitreuse est assez élevée pour pouvoir commencer à générer des contraintes résiduelles par différentiel de dilatation thermique entre couches. Les valeurs du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) des matériaux monolithiques ont été déterminés à partir des courbes dilatométriques : ils correspondent à la pente moyenne de la courbe de retrait linéaire pendant le refroidissement sur la plage  $1150\text{-}200 \text{ °C}$ .

Les valeurs de ce coefficient d'expansion thermique sont présentées dans le Tableau 10. Les compositions contenant des teneurs inférieures à 15%vol de kaolin ne montrent pas d'écart

significatif par rapport à l'alumine pure. A partir de 20%vol de kaolin, la valeur de coefficient d'expansion thermique diminue et l'écart devient de l'ordre de  $0,83 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Pour des teneurs faibles (inférieures à 20%vol), c'est la contribution de la phase alumine qui domine dans l'expansion thermique globale du composé mixte étant donné que la continuité de la matière est assurée par les grains d'alumine. A partir de 20%vol, on peut supposer que la quantité de mullite formée est suffisante pour que les grains forment un réseau connecté et considérer que leur contribution au coefficient thermique global des composés mixtes commence à devenir significative.

Tableau 10 : Valeurs du coefficient d'expansion thermique des compositions des matériaux monolithiques

Echantillon	$\alpha$ ( $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) 1150-200 $^\circ\text{C}$ ( $\pm 0,05$ )	Ecart par rapport à 100% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )
100 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 1%Tiron	8,84	0,00
90/10 + 1%Tiron	8,83	0,01
85/15 + 1%Tiron	8,82	0,02
80/20 + 1%Tiron	<b>8,01</b>	<b>0,83</b>
75/25 + 1%Tiron	<b>7,85</b>	<b>0,99</b>

### III.4. Caractérisation des matériaux monolithiques

#### III.4.1. Taux de porosité

Après mise en forme par pressage uniaxial, la compacité des matériaux monolithiques a été mesurée géométriquement avant et après frittage à 1575  $^\circ\text{C}$  (5  $^\circ/\text{min}$ ) pendant 3h (Annexe 2.9). Les valeurs de compacité des matériaux monolithiques mixtes en cru sont généralement comprises entre 55% et 62% (Tableau 11). Il a été constaté que cette compacité augmente progressivement avec la teneur en kaolin ajoutée. De plus, le kaolin pur présente une compacité en cru très élevée d'environ 85%. La morphologie plaquettaire du kaolin a donc pour effet de favoriser l'organisation des particules au cours du pressage et de minimiser ainsi la proportion de vides dans les compacts de poudre en cru.

L'évolution de la masse volumique apparente en fonction de la teneur en kaolin des matériaux monolithiques a été examinée après mesure sur plusieurs pastilles (Tableau 11). L'ajout de kaolin diminue légèrement la masse volumique de l'alumine. Ceci est en accord avec les analyses dilatométriques dont le retrait diminue légèrement avec la proportion de kaolin ajoutée. Les valeurs de compacité sont très similaires quelle que soit la teneur en kaolin sauf pour la composition avec 25% de kaolin. Cette composition induit une baisse significative de la compacité en raison d'une moindre densification.

Tableau 11 : Masse volumique apparente des matériaux monolithiques après frittage et valeurs de compacité estimées avant et après le frittage

% kaolin	Compacité en cru (%) (±0,60)	$\rho$ après frittage 1575 °C (g/cm <sup>3</sup> ) (±0,10)	Compacité après frittage 1575 °C (%) (±1)
0	56,4	3,79	96
10	59,4	3,69	95
15	61,4	3,68	95
20	60,9	3,50	94
25	61,6	3,37	90

### III.4.2. Evolution des phases

Les diffractogrammes des matériaux monolithiques mixtes contenant différentes teneurs du kaolin K2 (1575 °C) sont présentés sur la Figure 60. Deux phases principales coexistent, à savoir l'alumine et la mullite. L'intensité des pics d'alumine diminue avec l'augmentation de la teneur du kaolin dans la formulation. Il n'a pas été détecté par cette méthode de phase à base de silice (cristallisée ou amorphe) ce qui confirme la réaction complète entre l'alumine et la silice résiduelle issue de la décomposition de la kaolinite pour former une mullite supplémentaire.

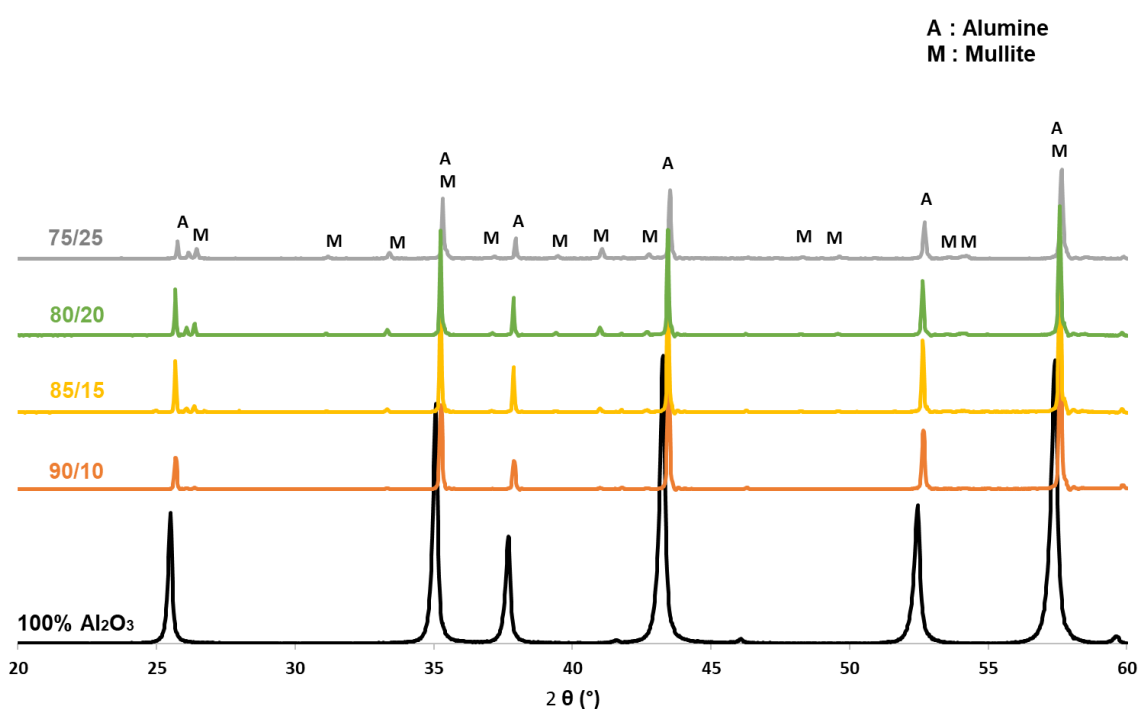


Figure 60 : Diffractogrammes des matériaux monolithiques préparées avec différentes teneurs en kaolin

### III.4.3. Observation de la microstructure et cartographies chimiques élémentaires

Les échantillons monolithiques mixtes 80/20 frittés à 1575 °C (3h) ont été observés au MEB-EDS et les clichés sont présentés sur la Figure 61. Les éléments analysés sont l'aluminium ; l'oxygène et le silicium. La cartographie (a) confirme la répartition homogène du silicium dans la matrice d'alumine avec néanmoins la présence de quelques zones plus riches en silicium. Etant donné que par analyse DRX, il a été démontré qu'il n'y a pas de silice résiduelle, l'élément silicium détecté provient donc vraisemblablement de la mullite. La cartographie (b) est un zoom sur une de ces zones riches en silicium : des assemblages de grains de mullite sous forme d'aiguilles **localisés dans les porosités** suite à la réaction du flux visqueux avec l'alumine sont observés. L'excédent de silice après la transformation kaolinite-mullite présentant une faible viscosité va contribuer à la dissolution-précipitation de l'alumine environnante pour former la mullite secondaire constituée de cristaux aciculaires de dimension plus importante.

Les microstructures des échantillons monolithiques mixtes 80/20 sont présentées sur la Figure 62. Ces images montrent que l'ajout de kaolin n'a pas d'effet sur la taille des grains de l'alumine, les aiguilles de mullite apparaissant principalement dans les porosités et leur longueur variant entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  avec une épaisseur inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Les microstructures obtenues des échantillons monolithiques mixtes contenant jusqu'à 15% vol de kaolin après frittage n'ont pas montré de mullite sous forme d'aiguilles malgré la présence de la mullite confirmée par DRX. Il se peut que la mullite formée soit de taille très faible (inférieure à 200 nm) et/ou que la forme des grains soit équiaxe et ainsi très similaire à celle de l'alumine, et donc difficile à détecter même au MEB.

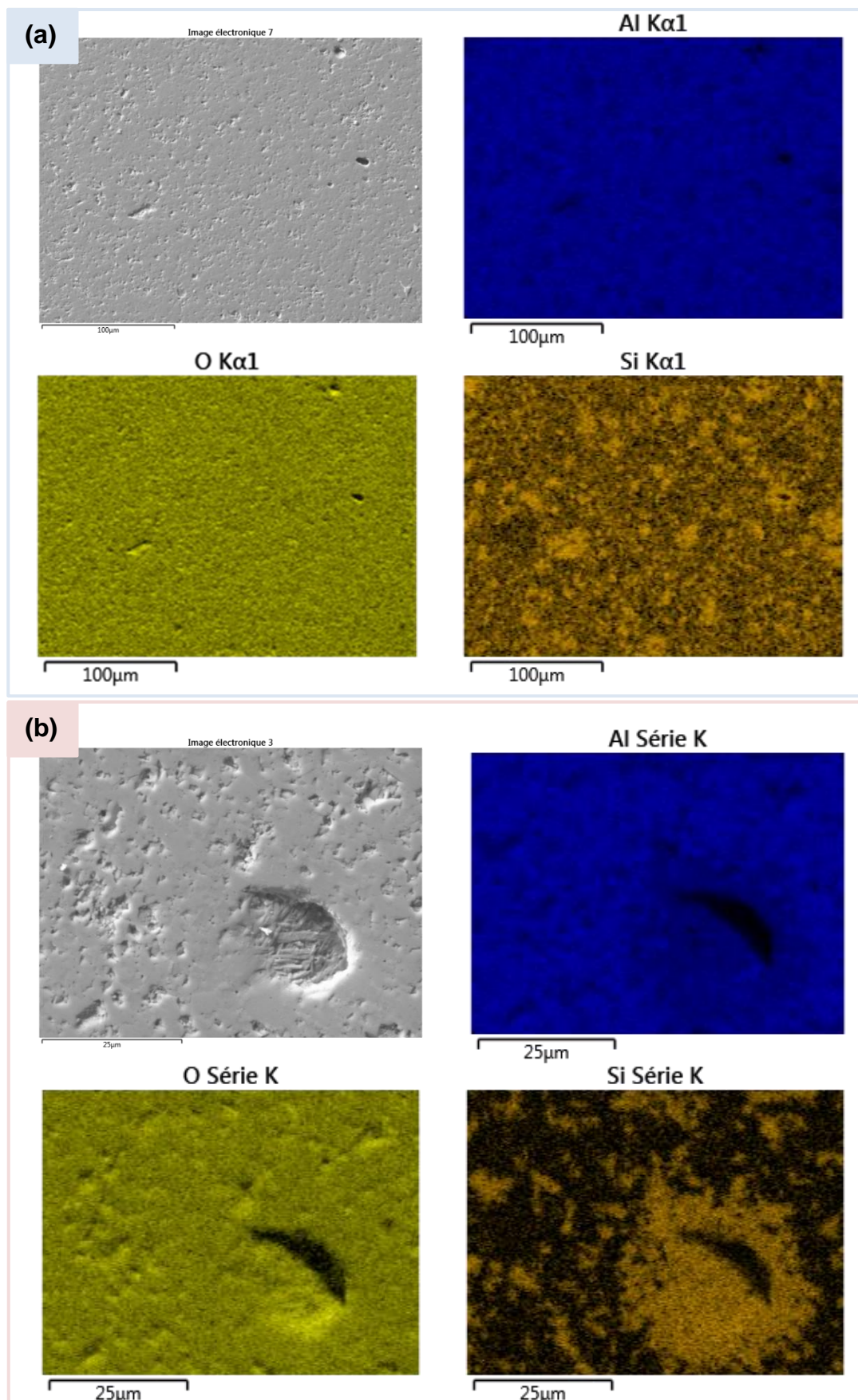


Figure 61 : Cartographie chimique élémentaire des échantillons monolithiques 80/20 frittés à 1575 °C (3h) observée à 2 grossissements différents (a) et (b)

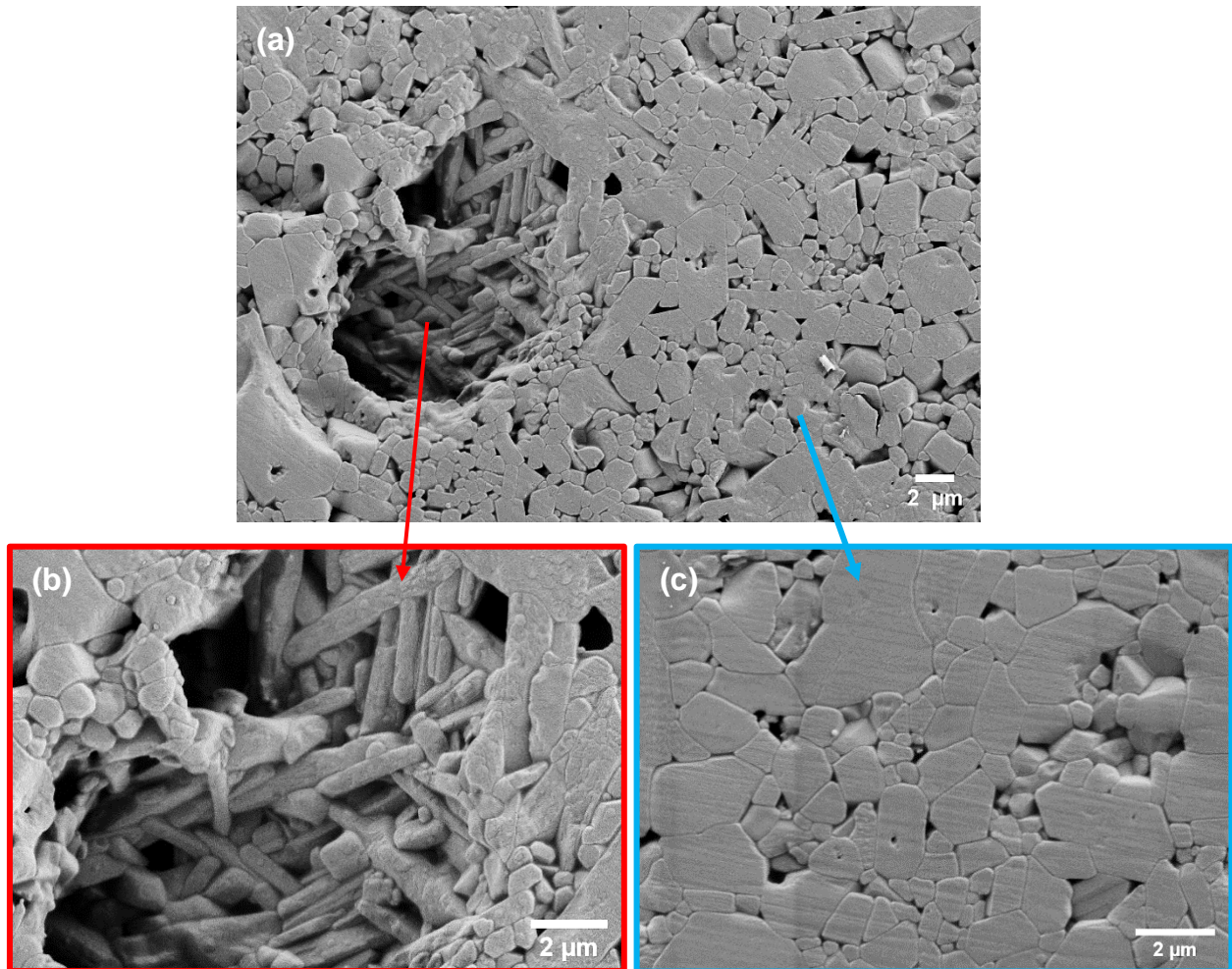


Figure 62 : Clichés MEB d'un matériau monolithique 80/20. Zoom sur les aiguilles de mullite (b), zoom sur les grains équiaxes (c)

#### III.4.4. Evolution du module d'Young avec la teneur en kaolin

Les mesures du module d'Young des matériaux monolithiques ont été réalisées par une technique d'échographie ultrasonore à contact en mode milieu infini (Annexe 2.10). La Figure 63 présente le module d'Young mesuré après frittage,  $E_0$  correspond au module de la pastille dense à 100%. Cette valeur extrapolée a été estimée à partir d'une loi de décroissance du module d'Young expérimental  $E_r$  avec le taux de porosité  $\phi$  (modèle de Pabst [135]) :

$$E_r = E_0 \cdot \exp\left(\frac{-2\phi}{1-\phi}\right)$$

Les valeurs du module d'Young diminuent au fur à mesure que la proportion de kaolin ajoutée augmente. Cette tendance est en cohérence avec les propriétés intrinsèques de l'alumine dense (402 GPa) et de la mullite pure et dense (225 GPa) [136]. Les valeurs dont la contribution du taux de porosité a été enlevée suivent la même tendance que les valeurs expérimentales, ce qui montre que le taux de porosité est assez constant (entre 5 et 10% environ) quelle que soit la proportion de kaolin introduite jusqu'à 25%vol.



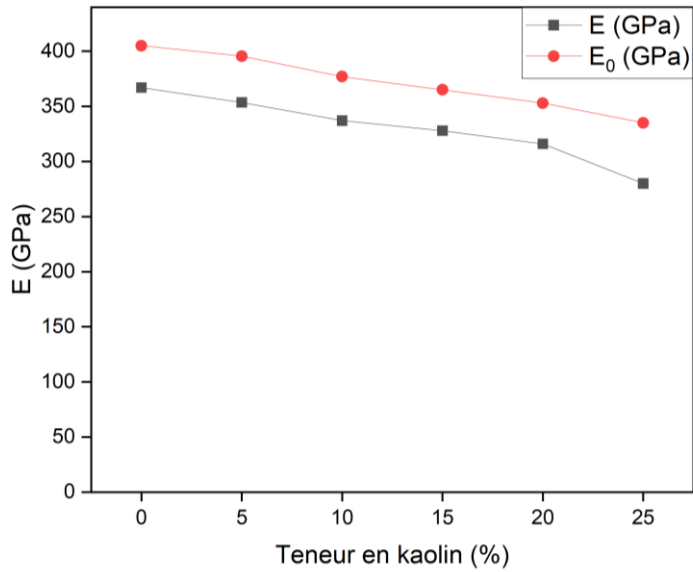


Figure 63 : Evolution du module d'Young en fonction de la teneur en kaolin ajoutée

### III.4.5. Résistance mécanique à la rupture

La résistance à la rupture des matériaux monolithiques a été déterminée par flexion biaxiale (Annexe 2.11). La Figure 64 présente l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la teneur en kaolin ajoutée. D'après cette figure, l'ajout du kaolin a pour conséquence de diminuer la contrainte à la rupture. Plus la proportion de kaolin est élevée, plus la contrainte à la rupture est faible (210 MPa pour l'alumine pure contre 173 MPa pour la composition 75/25). Cette décroissance peut être expliquée par le taux de porosité dans les systèmes mixtes qui augmente légèrement avec la teneur en kaolin ajoutée mais aussi par les propriétés de la mullite qui présente une contrainte à la rupture individuelle plus faible que celle de l'alumine pure.

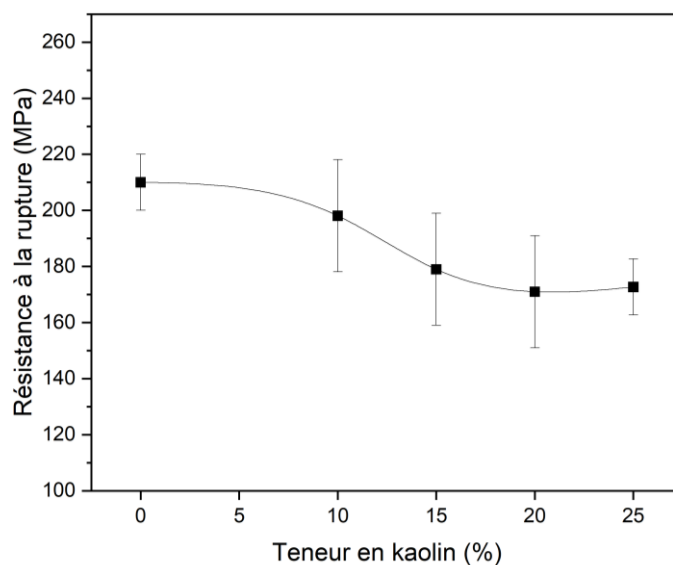


Figure 64 : Evolution de la contrainte à la rupture des matériaux monolithiques en fonction de la teneur en kaolin ajoutée

### III.4.6. Evaluation de la ténacité

La ténacité d'un matériau céramique correspond à son aptitude à résister à la propagation de fissure. De nombreuses méthodes expérimentales permettent d'évaluer la ténacité de céramiques. Parmi les méthodes les plus conventionnelles, nous pouvons citer les techniques d'indentation et les méthodes de fracture normalisées telles que les essais SENB (Single-Edge Notched Beam) ou SEPB (Single-Edge Precracked Beam). Dans le cadre de ce travail, la ténacité des matériaux monolithiques d'alumine pure et celle d'une composition mixte (80/20) a été déterminée par **fractographie statique** : cette technique s'appuie sur l'analyse des faciès de rupture des matériaux.

Le principe et le protocole de préparation des échantillons sont décrits en Annexe 2.12. Après un essai de compression diamétrale, un traitement statistique de la rugosité du faciès produit par la fissuration et l'utilisation de modèles analytiques de zone cohésive (**algorithmes développés spécifiquement et brevetés par l'entreprise Tortoise**), de nombreux paramètres peuvent être évalués. Parmi ces paramètres, il est possible de mesurer localement deux longueurs : l'ouverture critique de la fissure ( $\delta_c$ ) et la taille de la zone endommagée ( $L_c$ ). Puis par le traitement statistique, il est possible de déterminer les deux paramètres suivants : i) la résistance  $K_c$  à fissuration appelée ténacité et ii) la contrainte  $\sigma_c$  à l'amorçage correspondant à la contrainte à la rupture en compression diamétrale [137].

Les valeurs déterminées sont présentées dans le Tableau 12. L'échantillon contenant du kaolin (80/20) présente une valeur  $L_c$  plus élevée : cela signifie que l'ajout de 20%vol de kaolin a légèrement renforcé l'alumine du côté de sa capacité à s'endommager avant la rupture (amorçage de la fissure critique un peu plus avant rupture).

D'autre part, les valeurs de  $\sigma_c$  et  $K_c$  **sont** plus faibles que pour l'alumine pure, ce qui est cohérent avec les valeurs de contrainte à la rupture évaluées par flexion biaxiale. Ceci est probablement dû à un effet de microstructure (présence d'un nombre plus important de défauts critiques) et au taux de porosité plus élevé dans la composition mixte. La ténacité est légèrement plus faible ( $4,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$  pour l'alumine pure contre  $3,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$  pour 80/20) mais ces valeurs peuvent être considérées comme assez comparables (le pourcentage d'écart n'est que de 5%). Cette conclusion est confortée par les valeurs d'énergie de rupture qui sont assez similaires.

Tableau 12 : Bilan des valeurs trouvées par fractographie statistique de l'alumine pure et de la composition mixte 80/20

	100%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80/20
Taille de la zone endommagée : $L_c$ ( $\mu\text{m}$ )	490	560
Ouverture critique de fissure : $\delta_c$ ( $\mu\text{m}$ )	0,33	0,36
Ténacité : $K_c$ ( $\text{MPa.m}^{1/2}$ )	4,0	3,8
Contrainte cohésive : $\sigma_c$ (MPa)	114	102
Energie de Rupture : $G_c$ ( $\text{J/m}^2$ )	45	44

### III.5. Conclusion

L'objectif de cette partie a consisté à préparer des systèmes mixtes (alumine/kaolin) en faisant varier la teneur en kaolin entre 0 et 25%vol. Ces systèmes mixtes ont été élaborés par granulation cryogénique, ce procédé garantissant une répartition homogène entre les plaquettes de kaolinite et les grains d'alumine. Ensuite, le comportement de ces compositions pendant le traitement thermique a été étudié par dilatométrie et ATD/ATG afin de contrôler l'influence de chaque paramètre de la formulation sur la cinétique de densification.

Il a été remarqué que le Tiron augmente la température du début de la densification de l'alumine pure d'environ 80 °C à cause de la présence des groupements sulfonates ; ces groupements perturbent les mécanismes de minimisation d'énergie de surface pendant le frittage de l'alumine sans effet défavorable sur la densification (retrait final alumine+1%Tiron= alumine+1%citrate). Le départ de ces groupements sulfonates n'a pas été détecté du tout dans le cas du kaolin pur. Pour les systèmes mixtes, la présence du kaolin dans les formulations de départ et du flux visqueux pendant le traitement thermique entraîne un changement de mécanisme de frittage du système (localement en flux visqueux). Les microstructures ont montré une densification meilleure et plus homogène avec le Tiron malgré la différence au début de densification. C'est donc cette molécule organique qui a été conservée pour les futures formulations au détriment du citrate.

De la mullite stœchiométrique a été préparée à partir des mélanges alumine/kaolin pour comparer la morphologie de la mullite issue de K1 avec celle issue de K2. Seul le kaolin K2 a été conservé pour la suite de cette étude du fait i) de la taille des plaquettes plus proche de celle des particules de la poudre d'alumine pure employée et ii) de la croissance favorisée de mullite secondaire par rapport à K1.

A partir des résultats dilatométriques, le début de densification, le retrait, la vitesse de retrait et les valeurs du coefficient de dilatation thermique ont été déterminées. Ces données sont primordiales pour la sélection des compositions constituant les couches ; l'écart de coefficient de dilatation thermique est un des paramètres les plus influant sur l'intensité des contraintes résiduelles à l'interface des couches. Les couches doivent être choisies de façon à produire une contrainte élevée en compression et assez faible en tension, la qualité de la continuité des interfaces étant également un paramètre majeur. La caractérisation des matériaux monolithiques a montré que l'ajout de kaolin diminue légèrement la compacité de l'alumine pure, son module d'Young, sa résistance à la rupture et sa ténacité. Plus la teneur en kaolin ajoutée est élevée, plus la diminution est importante. Dans ces compositions, la cristallisation de la mullite a été mise en évidence par DRX et MEB avec une croissance favorisée sous la forme d'aiguilles dans les pores. Parmi les compositions mixtes étudiées, d'après les valeurs de coefficient d'expansion thermique ; la composition contenant 20%vol de kaolin semble la mieux adaptée pour l'élaboration des matériaux multicouches. Une étude sur des compositions mixtes avec des kaolins traités préalablement thermiquement a été également effectuée mais aucune différence n'a été constatée par rapport au cas du kaolin ajouté non traité.



# **Chapitre IV.**

## **Elaboration et caractérisation de matériaux multicouches**



## Chapitre IV. Elaboration et caractérisation de matériaux multicouches

L'objectif de ce chapitre est de concevoir puis d'élaborer des matériaux multicouches présentant des contraintes résiduelles internes générées lors du refroidissement après le frittage. C'est l'écart de coefficients de dilatation thermique entre les couches, l'épaisseur de ces couches ainsi que les propriétés d'élasticité des matériaux monolithiques qui ont permis d'évaluer l'intensité de ces contraintes sur la base d'une formule analytique de prédiction très largement employée dans la littérature scientifique. Il a été choisi d'élaborer des architectures tri-couches symétriques par co-pressage uniaxial en s'appuyant sur une couche centrale d'alumine pure soumise à de la traction entre deux couches compressives mixtes externes (contenant du kaolin avant frittage). Les compositions de matériaux choisies ont été précédemment étudiées en détail dans le chapitre 3. Une telle architecture devrait permettre d'avoir un matériau avec une résistance à la rupture plus élevée. Une attention particulière a été portée sur l'interface entre ces couches et la présence de porosité éventuelle.

### IV.1. Evaluation des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles générées dans un matériau multicouches peuvent être estimées à partir de formules analytiques. En supposant que l'adhésion et la qualité de l'interface entre les couches sont parfaites, dans chaque couche, la déformation totale après frittage correspond à la somme d'une contribution élastique et d'une contribution d'origine thermique. Au sein d'un matériau multicouches, la contrainte maximale de compression  $\sigma_{R1}$  et la contrainte maximale de traction  $\sigma_{R2}$  s'exerçant à l'interface peuvent être estimées à l'aide des formules suivantes [6] :

$$\sigma_{R1} = \frac{E'_1 E'_2 f'_2 (\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T}{E'_1 f_1 + E'_2 f_2}$$
$$\sigma_{R2} = \frac{E'_1 E'_2 f'_1 (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T}{E'_1 f_1 + E'_2 f_2}$$
$$f_1 = \frac{(N+1)l_1}{2h} \quad \& \quad f_2 = \frac{(N+1)l_2}{2h}$$

$l_1$  et  $l_2$  sont les épaisseurs des couches du premier et du second matériau,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont les valeurs du coefficient d'expansion thermique du premier et du second matériau,  $\Delta T$  est la différence entre la température ambiante et la température à partir de laquelle les contraintes thermiques commencent à apparaître,  $f_1$  et  $f_2$  sont les fractions volumiques de chaque composant. Elles dépendent du nombre des couches ( $N$ ) et de l'épaisseur totale de l'échantillon  $h$ . Enfin,  $E'$  est le module d'Young réduit de chaque constituant dépendant du coefficient de Poisson  $\nu$  par l'équation suivante :

$$E' = \frac{E}{(1 - \nu)}$$

D'après les formules précédentes, il est donc possible d'adapter le degré des contraintes résiduelles en ajustant l'architecture : le nombre de couches, leurs épaisseurs et la composition chimique intrinsèque de chaque couche étroitement liée au coefficient d'expansion thermique et au module d'Young. Un niveau élevé de contraintes résiduelles de compression peut être obtenu en privilégiant des couches de faible épaisseur permettant ainsi d'obtenir des performances mécaniques optimales. En revanche, une trop faible épaisseur de

ces couches pourrait entraîner l'apparition de fissures qui peuvent ensuite se propager et conduire à la délamination partielle ou la rupture totale de l'architecture.

La Figure 65 montre un exemple de l'influence de l'écart d'expansion thermique entre les couches sur les valeurs des contraintes résiduelles générées dans un multicouche i) dont le rapport d'épaisseurs est égal à 2 (Figure 65, a) et ii) dont le rapport d'épaisseurs est égal à 3 (b). On remarque que plus les couches externes sont fines et plus les contraintes de compression sont élevées et celles de traction sont faibles. Le calcul est réalisé avec  $\Delta T$  égale à 1130 °C (la différence entre la température où les contraintes résiduelles commence à apparaître en refroidissement (1150 °C) et la température ambiante (20 °C)), le nombre de couches  $N$  égal à 3 pour une épaisseur totale de l'échantillon  $h$  égale à 3 mm ; toutes les autres valeurs employées dans le calcul dépendent des caractéristiques des compositions sélectionnées ( $E, \alpha, \nu$ ). Les zones d'intérêt sont surlignées en gris sur la Figure 65.

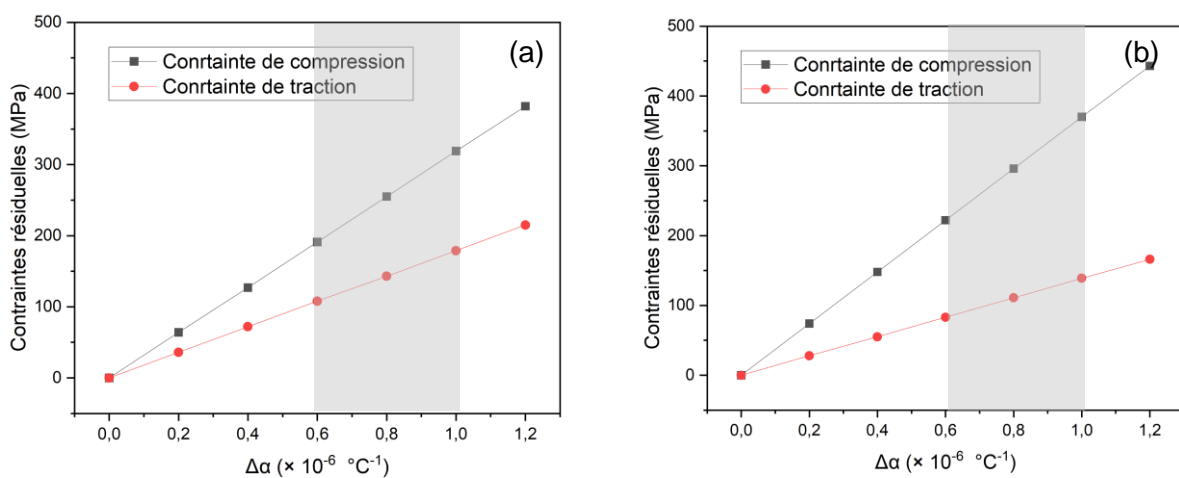


Figure 65 : Estimation des contraintes résiduelles avec un rapport d'épaisseur fixe égal à 2 (a) et à 3 (b) et  $\Delta\alpha$  variable

## IV.2. Intégrité structurelle

Les contraintes résiduelles engendrées au sein des matériaux multicouches lors du frittage de deux matériaux ensemble sont susceptibles de provoquer ultérieurement des délaminations ou des fissures. D'après Pascual et al. [138], quatre mécanismes de fissuration sont susceptibles d'affecter l'intégrité d'un matériau multicouches (Figure 66) : i) une fissuration en tunnel (tunnel crack) et ii) une fissuration de bord (edge crack) généralement à cause d'une contrainte de traction trop élevée, iii) le cas d'une bifurcation d'une fissure de bord (mentionnée ci-dessus), et enfin iv) le cas d'une délamination des couches qui peut être attribuée à une combinaison des mécanismes évoqués précédemment.



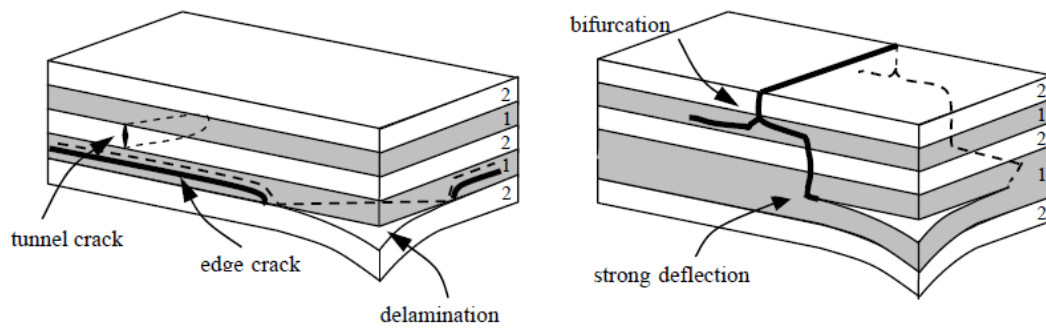


Figure 66 : Les 4 mécanismes de fissuration liés aux contraintes résiduelles internes dans une architecture multicouche [138]

Ces défauts sont souvent observés dans les matériaux multicouche au début du frittage. Pascal et al. [139] ont répertorié quelques facteurs à prendre en compte pour estimer la capacité des matériaux monolithiques à être cofrittés pour produire des multicouche cohésifs en évitant les défauts mentionnés précédemment :

- i) La température de début de densification ainsi que la vitesse de densification entre les couches pendant le chauffage et le retrait final entre les deux couches. En effet, si l'un des matériaux commence à se rétracter tandis que l'autre est encore en phase de dilatation thermique, cela entraîne des fissures à l'interface ou des délaminations ;
- ii) L'écart de coefficient d'expansion thermique pendant le refroidissement ;
- iii) Des réactions chimiques potentielles le long de l'interface entre les deux couches (interdiffusion, formation d'une nouvelle phase, etc.).

La génération volontaire de contraintes de compression pour améliorer les caractéristiques mécaniques dans les multicouche peut se révéler difficile à réaliser, étant donné que la synergie de phénomènes apparaissant au cours du traitement thermique ou en cours d'utilisation est parfois difficilement imprévisible. La performance et les propriétés finales de ces matériaux multicouche dépendent en grande partie de **la cohésion à l'interface** entre les deux matériaux. En outre, l'adhésion en cru est un aspect crucial. Dans certains cas, l'élaboration de matériaux multicouche par pressage uniaxial peut entraîner un gradient de densité dans le matériau pressé et donc faire apparaître des défauts inopinés lors du traitement thermique [139].

### IV.3. Procédé d'élaboration

#### IV.3.1. Mise en forme par co-pressage uniaxial

Les techniques les plus classiques permettant de réaliser des matériaux multicouche sont majoritairement le coulage en bande [140] [141] ou le coulage en moule poreux [3], l'élaboration de revêtements par pulvérisation [142] ou encore la méthode de dépôt électrophorétique [143]. Le pressage uniaxial est souvent associé au coulage en bande dans l'objectif de thermo-compresser les bandes en cru et d'obtenir ainsi un matériau multicouche en 3 dimensions. En revanche, il existe très peu de documentation dans la littérature qui décrit son utilisation à part entière pour la mise en forme de matériaux multicouche [20] [37] à partir de poudres co-compactées. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce procédé de mise en forme

soit employé pour la compaction de pièces dans le cadre d'applications industrielles de niche. Il s'agit pourtant d'une technique rapide, efficace, facile à mettre en œuvre et bon marché ne nécessitant pas de matériel très onéreux. En revanche, par rapport à d'autres procédés, le co-pressage peut présenter l'inconvénient de favoriser un gradient de densité [139] et une précision plus faible des épaisseurs des couches compactées. De plus, l'épaisseur minimale et le nombre de couches qu'il est possible d'obtenir avec cette technique sont limités (respectivement ~500  $\mu\text{m}$  et 5 couches) en comparaison à d'autres techniques telles que le coulage en bande.

Il a donc été choisi de mettre en forme des matériaux tri-couches par co-pressage uniaxial. Le schéma de la Figure 67 décrit les étapes du procédé : la quantité de poudre constituant la première couche extérieure est d'abord versée dans la matrice de pressage. Elle est légèrement pré-compactée manuellement (à une pression de l'ordre de 0,1 MPa) à l'aide du piston supérieur de la matrice afin de garantir l'uniformité de l'épaisseur et la planéité de la surface externe. La quantité de poudre de la couche intermédiaire (centrale) est alors déposée avec à nouveau un aplanissement de sa surface à une pression de l'ordre de 0,1 MPa. Enfin, la poudre de la couche externe est versée et une pression de compaction de 180 MPa est appliquée afin de comprimer ensemble les 3 couches de poudre en vue d'assurer la cohésion de leurs interfaces. Les matrices utilisées ont un diamètre de 13 ou 10 mm. L'épaisseur des couches est ajustée en modulant la masse de poudre de chaque couche.

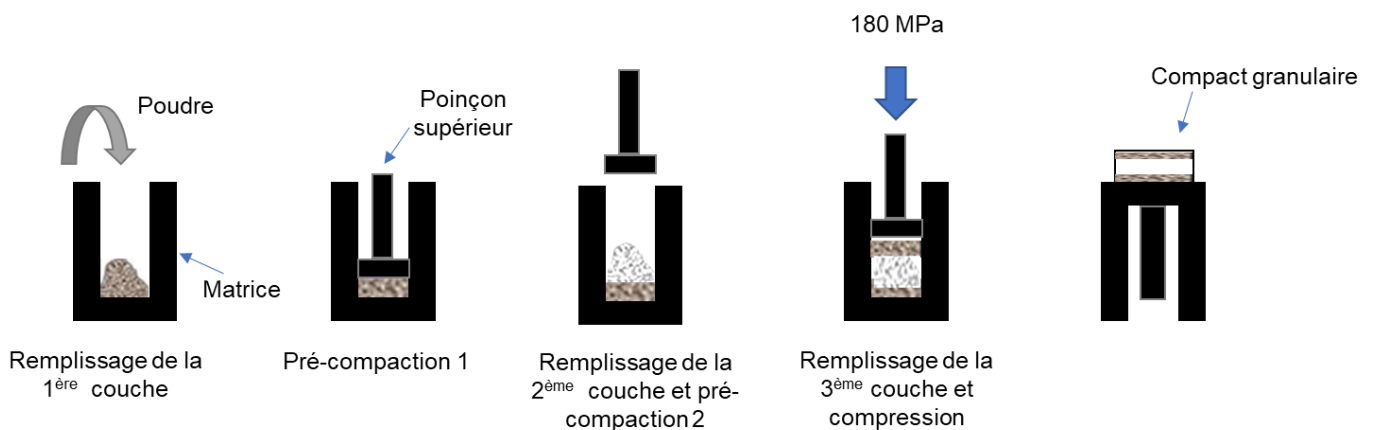


Figure 67 : Etapes de mise en forme des matériaux multicouches par co-pressage uniaxial

## IV.3.2. Critères de choix des architectures multicouches réalisées

### IV.3.2.1. Essais préliminaires

Dans l'objectif de démontrer qu'il est possible d'induire des contraintes internes dans les matériaux mixtes à base d'alumine développés dans cette thèse, des essais préliminaires d'architectures ont été réalisés en prenant en compte les compositions stœchiométriques de mullite décrites dans le chapitre 3 (III.3.3.1). Un exemple d'architecture est illustré sur la Figure 68 : cette photographie représente un matériau tri-couches constitué d'une couche d'alumine pure entre deux fines couches compressives de mullite stœchiométrique (34/66 K2) avant et après frittage à 1575 °C (3h).

Ces architectures tri-couches ont présenté une mauvaise adhésion interfaciale en cru (Figure 68 (a)) probablement à cause : i) d'une différence de composition chimique entre les couches (compositions stœchiométrique contenant une quantité très élevée de kaolin 66%vol, ii) d'une différence de morphologie des particules de poudre entre les 2 couches (équi-axe dans le cas de l'alumine et plaquettaire dans le cas du kaolin, et iii) d'une variation de densité en cru entre ces deux couches (~55% de compacité pour l'alumine contre ~75% pour la composition stœchiométrique). Il a été donc nécessaire de renforcer l'adhésion entre les couches pendant la mise en forme en pulvérisant une très faible quantité d'eau distillée entre chaque couche agissant comme un plastifiant. Notons ici que par rapport à des céramiques plus conventionnelles mises en forme par pressage uniaxial, la quantité de phase organique présente dans ces compositions, dont le rôle est de conférer de la plasticité en cru, est significativement plus faible : en effet, même si la présence du kaolin ajouté a un effet bénéfique en raison de sa plasticité intrinsèque favorisé par sa structure en feuillet et par la présence de groupements hydroxyle, la quantité totale de dispersant de type Tiron reste inférieure à 2% massique. La Figure 68 (b) représente deux structures tri-couches après frittage. D'après les résultats du chapitre 3, les valeurs du coefficient d'expansion thermique de l'alumine pure et de la mullite stœchiométrique sur la gamme de température [1150-20 °C] sont respectivement de  $8,84 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  et  $5,35 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (valeurs déterminées à partir des courbes dilatométriques) : le désaccord dilatométrique trop important entre les deux couches ( $3,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) entraîne une délaminations et la rupture totale des architectures frittées. Dans ce cas, les contraintes résiduelles de compression à l'interface des couches ont été estimées à ~ 850 MPa.

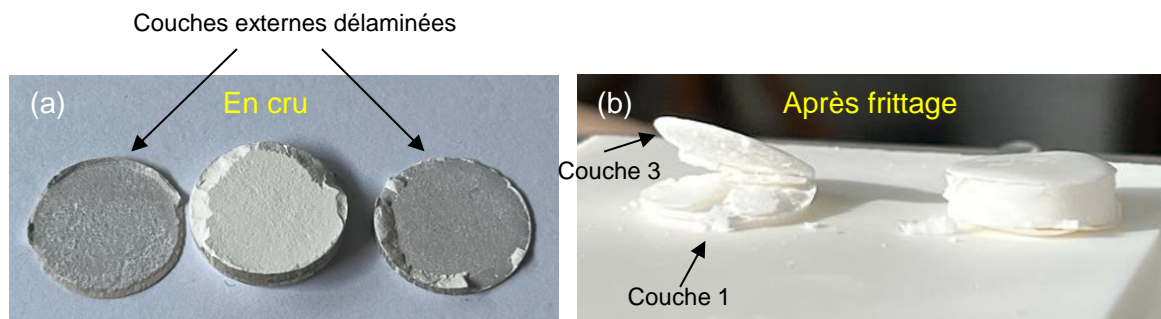


Figure 68 : Exemple de défauts visibles dans les matériaux tri-couches en cru (délaminations) (a) et après frittage à 1575 °C (b)

Un autre exemple de matériau présentant des défauts est illustré sur la Figure 69. Cette figure montre une pastille tri-couches (épaisseur de couches identique) avec des couches compressives extérieures de composition 75/25. Après traitement thermique à 1575 °C pendant 3h, l'architecture perd son intégrité en raison d'une délaminations entre les couches accompagnée d'une fissure radiale. Le désaccord de coefficients d'expansion thermique est dans cette configuration de l'ordre de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  et les contraintes résiduelles estimées à partir des formules précédentes atteignent pourtant seulement 350 MPa en compression et 137 MPa en traction.

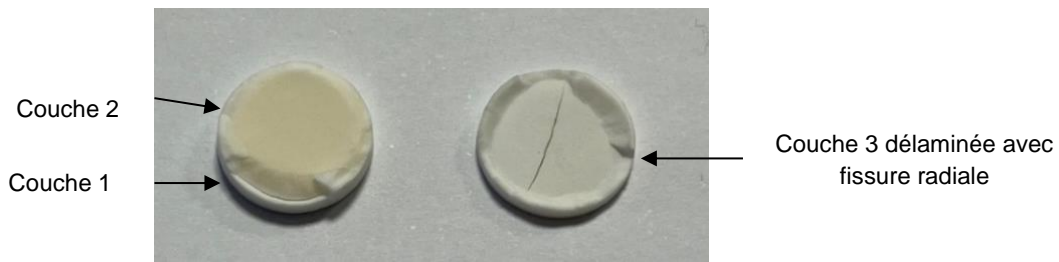


Figure 69 : Exemple d'une architecture tri-couches délaminée avec fissure radiale sur la 3<sup>ème</sup> couche après traitement thermique (1575 °C, 3h)

#### IV.3.2.2. Optimisation des configurations

L'intensité des contraintes résiduelles doit être relativement élevée pour améliorer les propriétés mécaniques du matériau. Néanmoins, comme montré précédemment, ceci peut entraîner l'apparition de fissures initiales dans les couches, qui peuvent ensuite se propager entraînant la délamination et/ou rupture du matériau. Sur la base de ces essais préliminaires et d'un point de vue purement phénoménologique, il a été constaté que pour le système étudié, le désaccord dilatométrique optimal entre les couches adjacentes doit être d'environ  $1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . En effet, un désaccord beaucoup plus important pourrait conduire à des phénomènes de relaxation indésirables tels que la délamination ou la fissuration [138]. Or d'après les valeurs du coefficient d'expansion thermique des matériaux monolithiques déterminées dans le chapitre 3, la composition **80/20** semble être la plus adaptée pour l'élaboration des matériaux tri-couches ; le désaccord dilatométrique entre cette composition et l'alumine pure est de  $0,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Cet écart doit permettre d'assurer une intégrité de l'architecture tout en favorisant l'apparition de contraintes résiduelles. Les caractéristiques des compositions des couches sont présentées dans le Tableau 13. Les courbes dilatométriques sont présentées sur la Figure 70.

D'après les courbes dilatométriques, le retrait total après un traitement thermique à 1575 °C mesuré pour les deux compositions potentiellement choisies comme couches pour une architecture tri-couches est presque similaire (l'écart est inférieur à 1%). En revanche, la température de début de retrait est différente ( $\sim 75 \text{ } ^\circ\text{C}$  d'écart) et la vitesse de densification l'est également entre 1100 et 1400 °C ; cette différence a été expliquée dans le chapitre 3 et elle se retrouve pour l'ensemble des compositions mixtes préparées en présence du dispersant à base de Tiron.

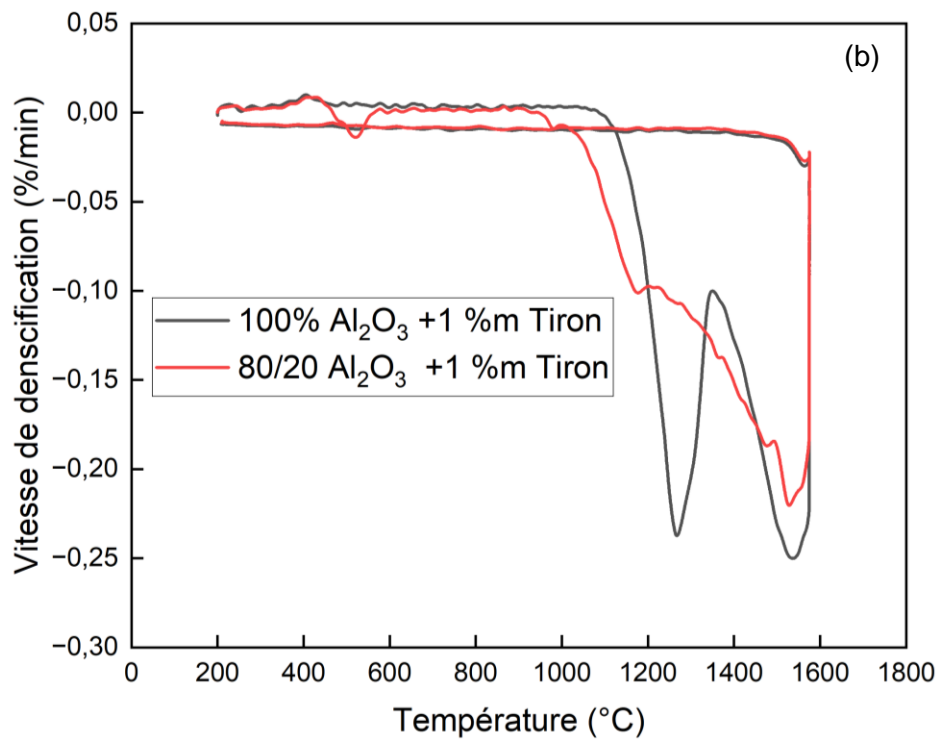
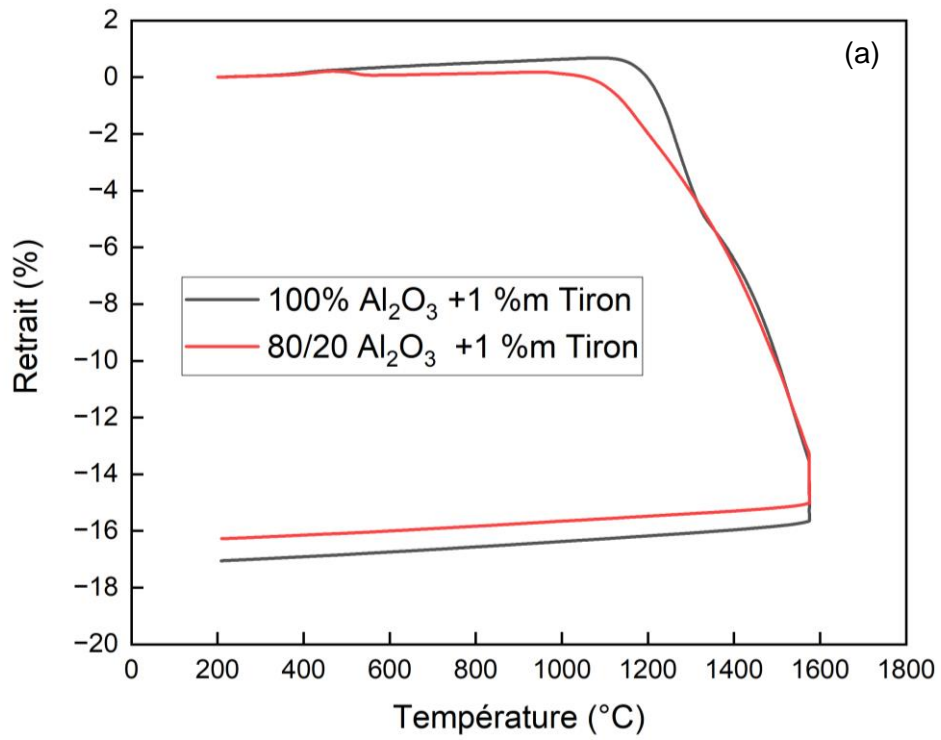


Figure 70 : Comparaison des courbes dilatométriques des matériaux composant les multicouches. La courbe de retrait (a) et la courbe de dérivée (b)

Tableau 13 : Comparaison des caractéristiques des matériaux constituant les multicouches (chapitre 3)

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%Tiron	80/20 + 1%Tiron
Masse volumique apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	3,79	3,50
Coefficient de dilatation (×10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ) [1150°C-20 °C]	8,84	8,01
Retrait après frittage à 1575 °C	17,04	16,27
Température de début de densification (°C)	1100	1025
Module d'Young (GPa)	367	355
Contrainte à la rupture (MPa)	210	171

D'un point de vue général, deux configurations peuvent être envisagées (Figure 71) : la configuration adoptée pour cette étude est la **configuration A : une couche d'alumine pure soumise à de la traction entre deux couches compressives du système mixte (80/20)**. Cette configuration doit permettre d'obtenir un matériau de ténacité et résistance à la rupture améliorées par rapport aux matériaux monolithiques.

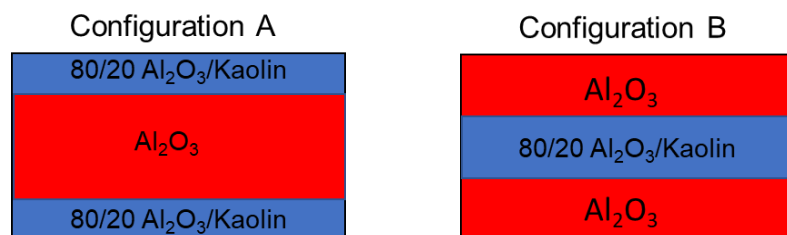


Figure 71 : Configurations multicouches de type sandwich envisagées

#### IV.3.2.3. Estimation des contraintes résiduelles avec la composition choisie (80/20)

Pour bien identifier le domaine de travail, une estimation préliminaire des contraintes résiduelles à l'interface des futures multicouches a été effectuée à l'aide des formules précédentes (IV.1). La Figure 72 représente l'évolution de l'intensité des contraintes (en compression et en traction) en fonction du rapport d'épaisseur entre couches avec la composition 80/20. Le rapport d'épaisseur prend en considération la couche centrale d'alumine sur la couche externe de composition mixte. D'après cette figure, en utilisant ces deux compositions, il est possible d'adapter l'épaisseur des couches selon les contraintes souhaitées. Plus la couche externe est fine, plus l'intensité des contraintes de compression est élevée et celle de traction est faible. Dans cette étude, l'épaisseur de la couche externe est limitée par le procédé de co-pressage. Il n'est donc pas possible d'élaborer des matériaux multicouches avec des couches compressives très fines, le rapport d'épaisseur visé étant de 2 ou 3 (zone surlignée en gris sur la figure).

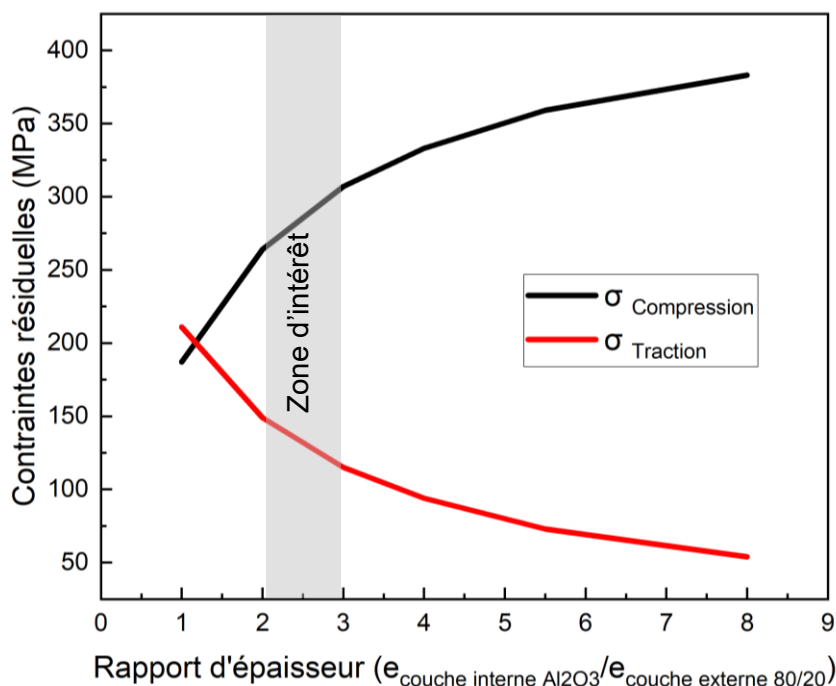


Figure 72 : Evolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur des couches pour un tri-couche avec 80/20 en couches externes (coefficient d'expansion thermique fixe). Calculs effectués en accord avec les données du Tableau 13

#### IV.3.3. Bilan sur les différents matériaux multicouches élaborés

D'après la Figure 72, des rapports d'épaisseur égaux à 2 et à 3 sont envisagés pour l'élaboration des multicouches avec les compositions sélectionnées (alumine pure et 80/20 avec le Tiron comme dispersant). Les matériaux multicouches ont subi le même profil thermique que les matériaux monolithiques : 5 °/min jusqu'à 1575 °C pendant 3h suivi par une descente de 10 °/min. L'épaisseur des couches est ajustée en modulant la masse de poudre de chaque couche : afin d'avoir un rapport d'épaisseur des couches proche de 2, les premiers essais d'élaboration des matériaux sont réalisés de telle sorte que la masse d'alumine introduite dans la matrice de pressage soit deux fois plus importante que la masse de la composition mixte de la première couche ( $m_{\text{Alumine}} = 2 m_{\text{80/20}}$ ). On rappelle que la masse volumique de l'alumine pure est 3,95 g.cm<sup>-3</sup> et de celle de la composition mixte 80/20 est 3,68 g.cm<sup>-3</sup>.

Presque tous les échantillons multicouches réalisés avec la composition 80/20 ont présenté une adhésion interfaciale forte avant et après le frittage (Figure 73). De plus, l'assemblage ne présente aucun défaut apparent. Cette adhésion est probablement due à la meilleure comptabilité chimique entre les poudres des deux couches, à l'interpénétration des grains des deux couches lors du co-pressage et à la compatibilité physique des couches pendant le frittage (retrait). Un effet de parois est constaté ce qui est dû au procédé de mise en forme par pressage uniaxial (friction importante des particules de poudres sur les parois du moule). Les couches peuvent être différenciées par leurs différences de couleurs.

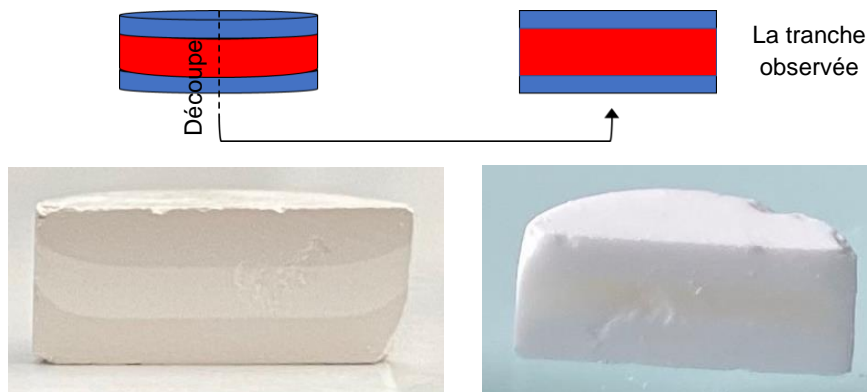


Figure 73 : Exemple d'une tranche d'un multicouches découpé (couches externes 80/20 et couche centrale d'alumine, rapport d'épaisseur 1) avant et après le frittage (1575 °C)

#### IV.3.4. Caractérisation des interfaces entre couches

##### IV.3.4.1. Cartographie élémentaire par MEB-EDS

La tranche d'un échantillon multicouches élaboré avec la composition 80/20 en couches externes et un rapport d'épaisseur entre 2 et 3 a été observée par MEB-EDS (Figure 74). L'image MEB numérisée en mode électrons secondaires à un très faible grandissement met en évidence une forte adhésion interfaciale : aucune limite nette à l'interface des couches ne peut être observée. La cartographie chimique élémentaire réalisée avec l'élément silicium a permis de parfaitement distinguer les couches externes. Si l'épaisseur de la couche intermédiaire d'alumine fait environ 1,7 mm, celle des deux couches externes n'est pas identique (0,6 contre 0,4 mm) pour la même masse de poudre employée : le fait d'utiliser une presse simple effet (comportant 1 seul piston de compaction) entraîne une hétérogénéité de densité en cru : la couche externe en contact avec le piston a tendance à présenter une compacité plus élevée que celle du dessous en raison des phénomènes de friction entre les parois du moule et les particules de poudre qui sont plus importants au fur et à mesure qu'on s'éloigne du piston. Ce problème pourrait être résolu en utilisant une presse à double effet ou une matrice flottante.

La cartographie chimique élémentaire réalisée semble montrer la présence de silicium dans la couche d'alumine : en réalité, il n'est pas possible que le silicium puisse interdiffuser sur une distance aussi importante. Ce résultat met en évidence le seuil de détection de la sonde employée qui est extrêmement sensible. D'autre part, l'interface est très difficile à repérer sur ces clichés ce qui empêche de conclure sur une interdiffusion éventuelle du silicium à son voisinage et sur la distance concernée par rapport à l'interface.



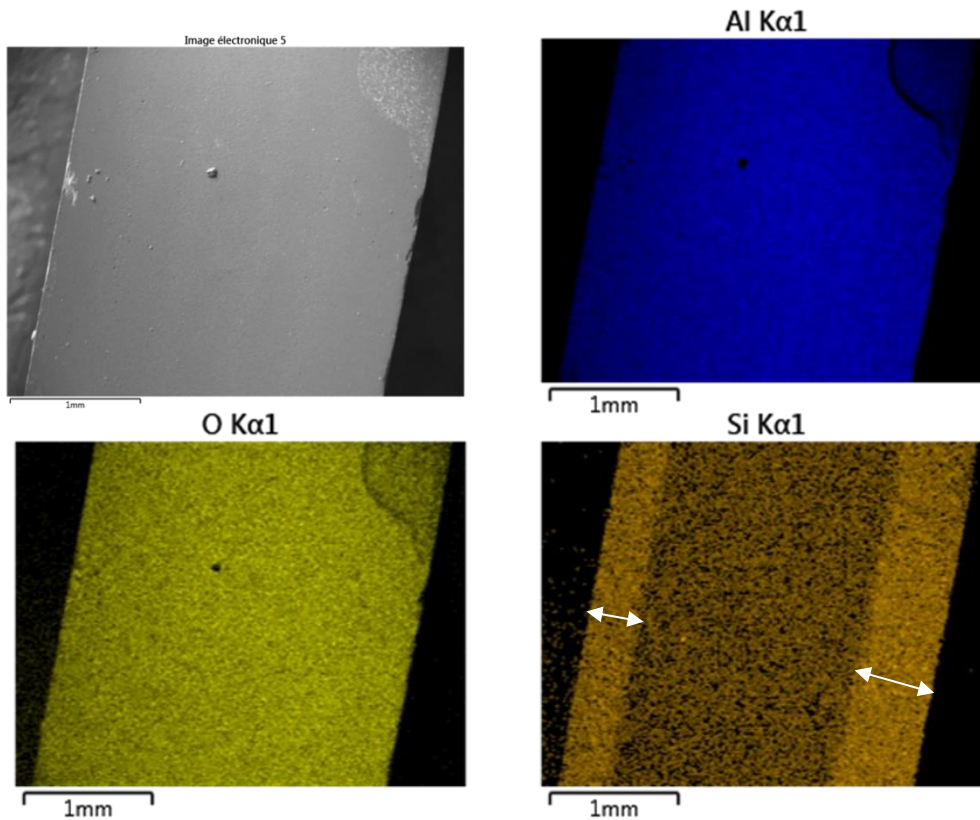


Figure 74 : Cartographie chimique élémentaire par MEB-EDS des échantillons multicouches avec des couches extérieures de 80/20 (vue de tranche) frittés à 1575 °C (3H)

#### IV.3.4.2. Observation de l'interface

La Figure 75 effectuée avec un grandissement plus important montre une zone comportant de la porosité qui apparaît proche de l'interface des couches. Cette zone est d'une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$ . La taille des pores varie entre 3 et 30  $\mu\text{m}$ .

La Figure 76 montre un zoom sur les grains de la couche d'alumine pure et sur ceux de la couche mixte 80/20 loin de l'interface. Ces grains sont de forme et de taille similaires à ceux des matériaux monolithiques observés dans le chapitre 3. Les aiguilles de mullite sont aussi localisées dans les pores de la couche mixte comme pour les matériaux monolithique (Figure 62).

Pour savoir si ce phénomène de zone poreuse proche de l'interface se reproduit dans d'autres types d'architectures, un multicouches de la configuration B a été élaboré avec les mêmes compositions des couches ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 80/20). Après observation de l'interface (Figure 77), ce phénomène se reproduit à nouveau dans le cas de cette deuxième configuration. Malgré la présence de cette zone poreuse dans l'alumine près de l'interface, l'adhésion entre les deux couches paraît forte pour les deux configurations.

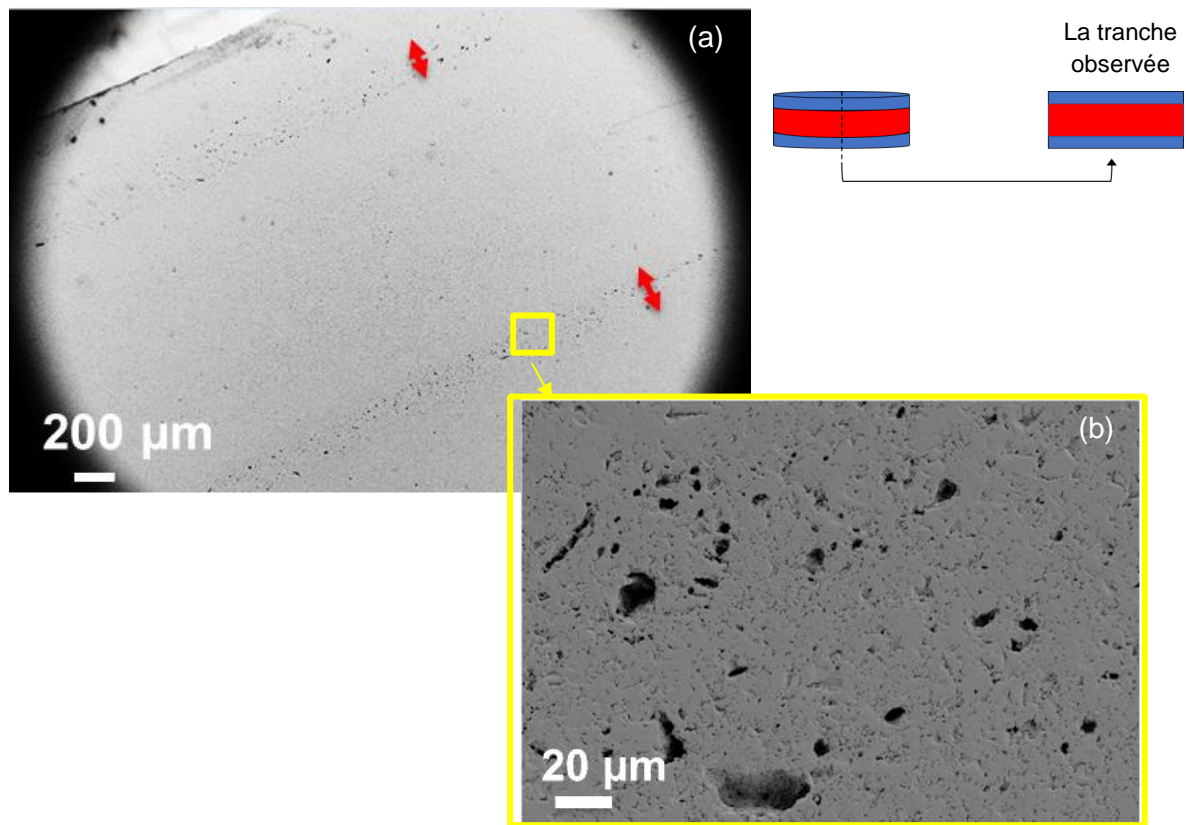


Figure 75 : Clichés MEB de l'interface d'un multicouche de configuration A après frittage (1575 °C). Apparition d'une zone poreuse proche de l'interface des couches (a). Zoom sur les pores (b)

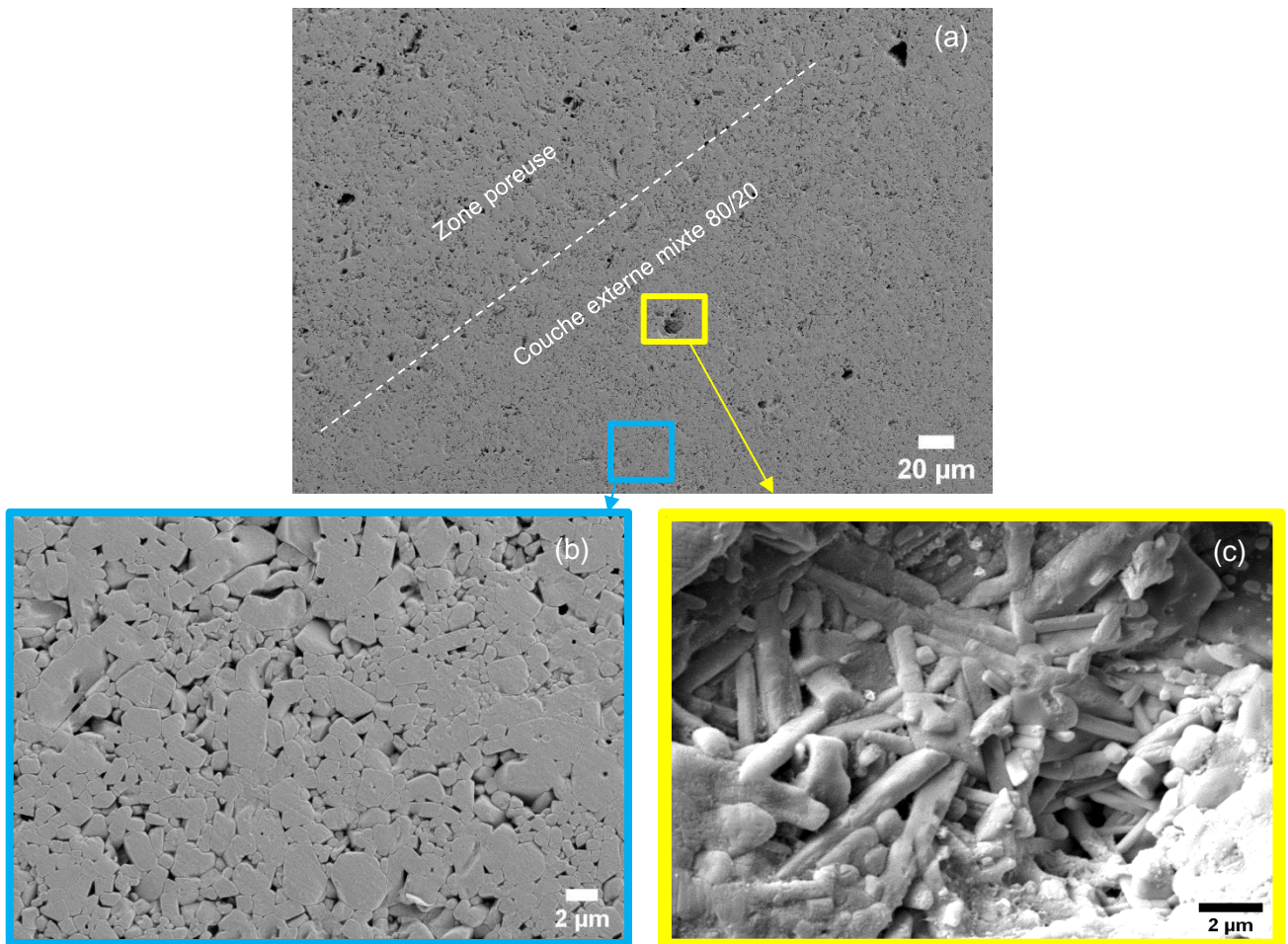


Figure 76 : Observation d'un multicouche de configuration A après frittage (1575 °C). L'interface (a), Zoom sur la couche externe mixte (80/20) loin de l'interface (b) et sur les aiguilles de mullite (c)

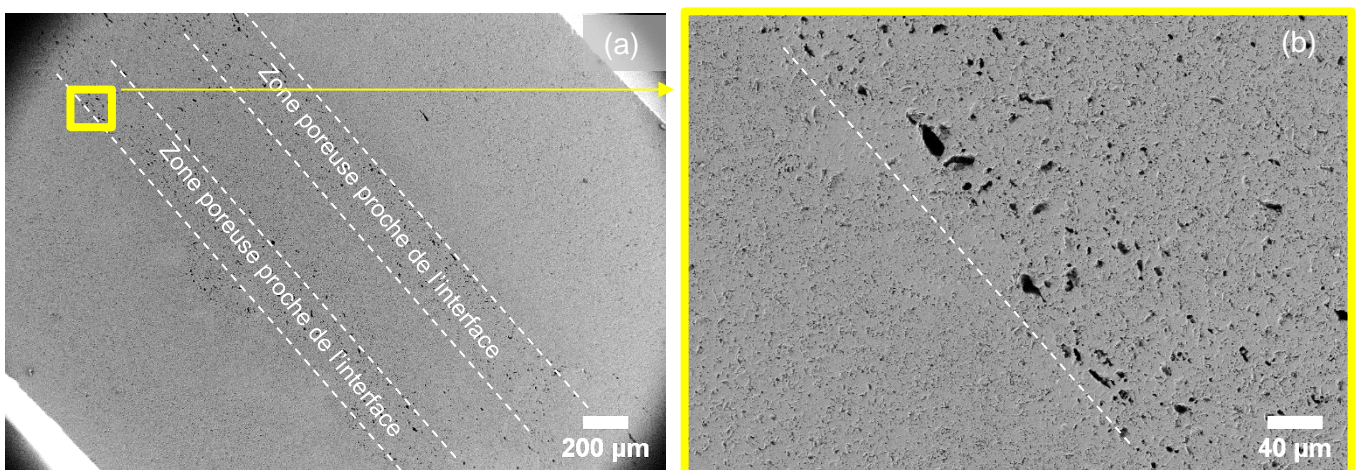


Figure 77 : Observation de l'interface d'un Multicouche de configuration B après frittage (1575 °C). Apparition d'une zone poreuse proche de l'interface des couches (a). Zoom sur l'interface (b)

#### IV.3.4.3. Hypothèses sur la présence d'une zone de porosité proche de l'interface :

Plusieurs hypothèses à différentes étapes de l'élaboration (et probablement combinées) ont été proposées pour expliquer cette zone poreuse :

- i) Au niveau du procédé de **mise en forme** par co-pressage des granules : la présence de granules de morphologie irrégulière et/ou creux à l'interface associée à la formation de défauts de surface lors des pré-compactions successives entre les couches avant la compaction finale peut conduire à ce phénomène. Pour vérifier cette hypothèse, des essais de co-pressage ont été réalisés sur des couches de la même composition (un tri-couche d'alumine +1%Tiron entre autres). Le résultat de ces essais a montré une structure très homogène sans l'apparition de zone poreuse à l'interface. Cette hypothèse a été donc éliminée.
- ii) La différence de cinétique de densification entre l'alumine +1% Tiron et la couche 80/20 +1%Tiron (Figure 70) : la **température de début de densification** et/ou la **vitesse de densification** sont certainement responsables de la présence de pores à l'interface (III.3.3.3). Pour vérifier ceci, un tri-couches a été élaboré avec alumine + 1 %citrate pour la couche centrale et 80/20+ 1 %citrate pour les couches externes (températures de début de densification très proches pour les deux poudres et vitesses de densification similaires (Figure 78)). L'échantillon tri-couches élaboré avec du citrate présente également une zone poreuse à l'interface mais les pores sont de taille plus faible que les pores à l'interface des multicouches élaborés avec du Tiron (<10 µm) (Figure 79).
- iii) La différence de nature chimique entre les couches pourrait également contribuer à ce phénomène ; pour vérifier cela, un échantillon multicouches a été élaboré avec des couches de même nature chimique (les trois couches contiennent du kaolin) avec deux couches compressives 80/20+1%Tiron et une couche centrale de 90/10+1%Tiron. Une telle architecture présente un écart dilatométrique de  $0,82 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Pour rappel, le rapport d'épaisseur se situe entre 2 et 3. Après frittage à 1575 °C pendant 3h, une interface très homogène a été remarquée (Figure 80) sans pores à l'interface. Ce résultat est la conséquence d'une combinaison d'un début de densification à la même température pour les 2 couches, d'une vitesse de densification et d'un retrait final très semblables.
- iv) **Un désaccord dilatométrique important** entre les couches adjacentes : les systèmes mixtes contenant moins de 20%vol de kaolin ont presque le même coefficient d'expansion thermique que l'alumine pure (III.3.3.4). En conséquence, la génération de contraintes résiduelles à l'interface n'est pas favorisée. Néanmoins, un multicouches a été élaboré avec une composition mixte 90/10 +1%Tiron et une couche centrale  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +1%Tiron : la zone poreuse est bien présente également dans cet échantillon. Cependant, elle semble moins développée et plus homogène que dans les échantillons précédents (avec teneur en kaolin plus élevée).

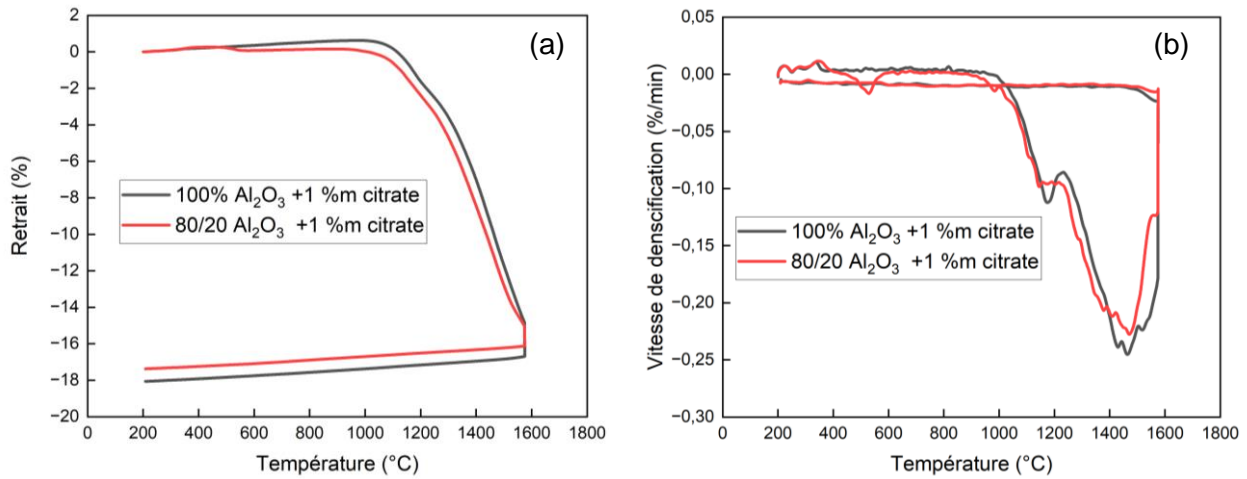


Figure 78 : Comparaison des courbes dilatométriques entre 80/20+ 1% citrate et 100%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +1% citrate. La courbe de retrait (a) et la dérivée (b)

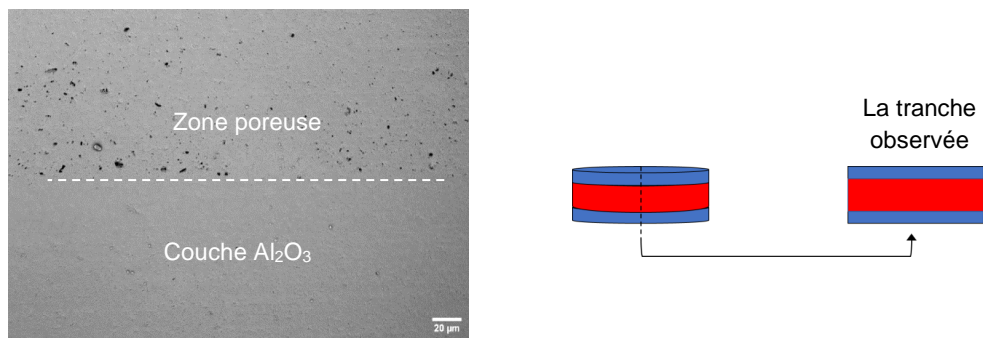


Figure 79 : Cliché MEB de l'interface d'un multicouche après frittage (1575 °C), élaboré avec une couche mixte 80/20 +1%citrate. Apparition d'une zone poreuse à l'interface des couches

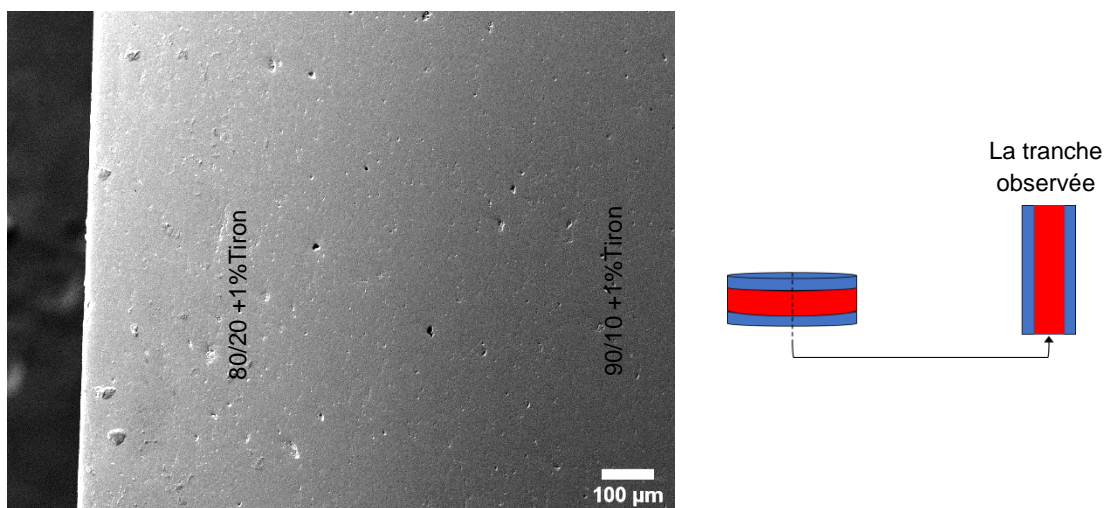


Figure 80 : Cliché MEB de l'interface d'un multicouche après frittage (1575 °C). 2 couches mixtes : 80/20+1%Tiron et 90/10 +1%Tiron. Apparition d'une interface sans une zone poreuse

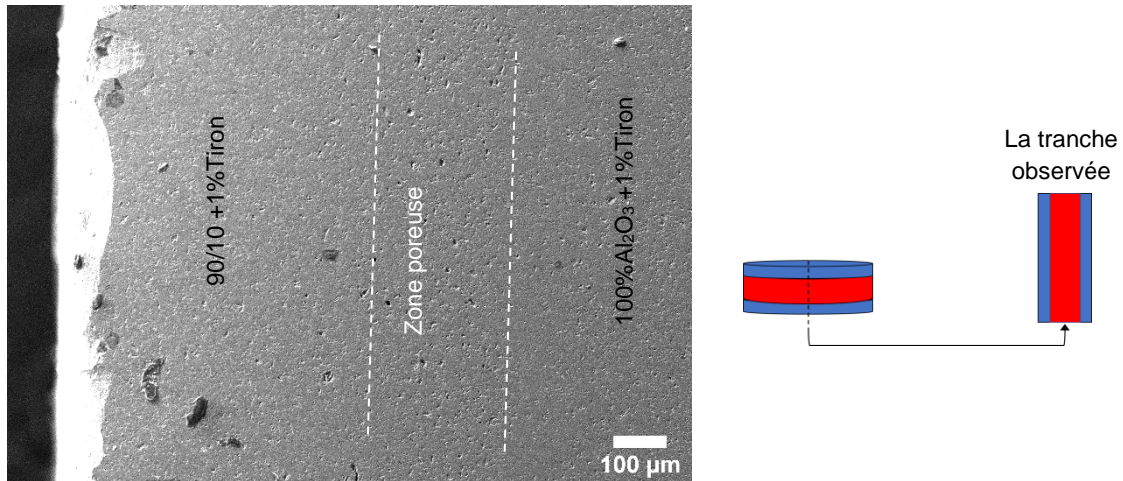


Figure 81 : Cliché MEB de l'interface d'un multicouche après frittage (1575 °C) élaboré avec une couche mixte 90/10 +1%Tiron. Apparition d'une zone poreuse proche de l'interface des couches

#### IV.3.5. Taux de porosité

Le Tableau 14 montre les valeurs de compacité et de masse volumique apparente des matériaux multicouches élaborés avec la composition 80/20 pour un rapport d'épaisseur égale à 3. Elles ont été estimées par mesure géométrique après frittage à 1575 °C pendant 3h (Annexe 2.9). La compacité des matériaux tri-couches est plus faible que celle des matériaux monolithiques pris individuellement. Comme discuté dans la partie précédente, la présence de la zone poreuse proche de l'interface est la cause de cette diminution de masse volumique apparente.

Tableau 14 : Comparaison de la masse volumique apparente des matériaux monolithiques et multicouches après frittage et valeurs de compacité estimées

Echantillon	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) ( $\pm 0.10$ )	Compacité (%) ( $\pm 1$ )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,79	96,0
80/20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Kaolin	3,50	95,0
Multicouches	3,72	93,5

#### IV.3.6. Résistance mécanique à la rupture

La résistance à la rupture des matériaux multicouches a été déterminée par flexion biaxiale de la même manière que pour les matériaux monolithiques (Annexe 2.11). La charge a été appliquée aléatoirement par rapport au sens de pressage. Les valeurs de la Figure 82 mettent en évidence une amélioration significative de la résistance à la rupture des architectures multicouches par rapport aux matériaux monolithiques alumine/kaolin et alumine pure.

Pour les échantillons tri-couches testés, les contraintes résiduelles de compression au niveau des interfaces ont été estimées à 280 MPa en compression et à 135 MPa en traction. En réalité, l'intensité de ces contraintes résiduelles est très certainement inférieure à ces valeurs en raison de la qualité de l'interface entre les couches qui n'est pas probablement pas parfaite. Néanmoins, pour une proportion de kaolin introduite voisine, le gain de contraintes à la rupture est significatif (+ 60 à 80 MPa) ce qui est équivalent à une augmentation de presque **30%**. Il ne résulte pas uniquement du passage d'un monolithe à une architecture tri-couches mais également de la présence de contraintes résiduelles de compression à l'interface (qui restent difficiles à déterminer précisément d'un point de vue expérimental).

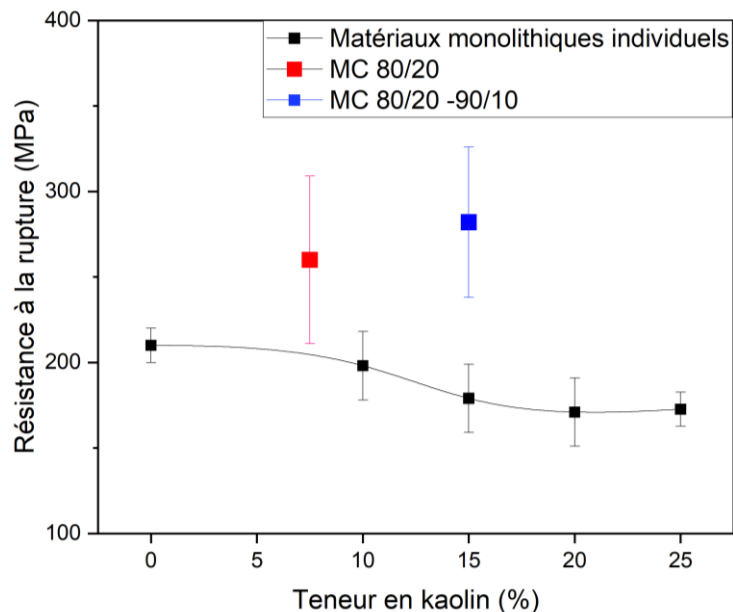


Figure 82 : La contrainte à la rupture des matériaux multicouches comparée à celle des matériaux monolithiques en fonction de la teneur en kaolin dans la formulation

#### IV.3.7. Conclusion

Dans ce chapitre consacré à l'étude l'architectures multicouches, des céramiques tri-couches composées d'une couche centrale d'alumine pure entre deux couches mixtes (composites d'alumine-mullite) ont été réalisées par co-pressage uniaxial. La composition qui a été sélectionnée pour les couches externes mixtes est 80/20. Le rapport d'épaisseur envisagé se situe entre 2 et 3. L'élaboration de ces matériaux tri-couches par co-pressage a présenté quelques difficultés telles que l'inhomogénéité d'épaisseur entre les deux couches compressives mixtes pour la même quantité de poudre, ainsi qu'un effet de bords conduisant à non planéité des couches sur la périphérie des échantillons.

Les matériaux multicouches élaborés présentent une bonne adhésion interfaciale malgré la présence d'une zone poreuse proche de l'interface des couches. La présence de cette zone a été mise en évidence pour tous les échantillons élaborés avec 80/20 +1%Tiron. Elle est probablement due à une combinaison de plusieurs facteurs tels que la différence de température de début de densification, de vitesse de densification, et/ou du désaccord dilatométrique entre les couches adjacentes. La compacité finale de ces matériaux tri-couches

frittés est plus faible que celle des matériaux monolithiques constituant les couches (93,5% de compacité contre 96% et 95% pour l'alumine pure et la composition 80/20 respectivement).

Les contraintes résiduelles de compression ont été estimées grâce aux formules analytiques de la littérature. Pour les tri-couches élaborés, ces contraintes sont de l'ordre de 280 MPa. Des essais de rupture par flexion biaxiale ont permis de mettre en évidence que certaines configurations multicouches élaborées présentent une contrainte à la rupture améliorée de **30%** par rapport aux matériaux monolithiques. La ténacité des matériaux multicouches n'a pas pu être évaluée par fractographie statistique parce qu'elle suppose que le matériau testé soit homogène et isotrope et que la sollicitation engendrée par l'essai de compression diamétrale puisse s'effectuer dans la direction perpendiculaire aux interfaces entre couches.



# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

Ces travaux de thèse ont été consacrés à l'élaboration des matériaux alumineux multicouches par co-pressage en contrôlant la cristallisation de mullite à partir de matières premières naturelles tels que les kaolins. L'alternance des couches de matériaux ayant des coefficients de dilatation thermique différents conduit à la génération des contraintes résiduelles de compression pendant le refroidissement à partir de la température de frittage. Dans ce but, nous nous sommes intéressés aux matériaux à trois couches avec des couches en compression de système mixte (alumine/kaolin) et une couche centrale d'alumine pure. De nombreuses études ont montré qu'une telle configuration doit augmenter significativement la résistance à la rupture ainsi que la ténacité des matériaux multicouches par rapport aux matériaux monolithique.

Dans un premier temps, afin de contrôler la dispersion des kaolins en milieu aqueux, les propriétés électrocinétiques des deux kaolins étudiés ont été caractérisées par acoustophorèse. Cette technique a permis de détecter la différence de cristallinité entre les deux kaolins (dénommés K1 et K2), les modifications de la cristalochimie des plaquettes de kaolinite pendant les étapes de délamination et de déshydroxylation à basse température avant la formation d'une structure plus désordonnée voire amorphe (pour  $T < 600$  °C), et de distinguer l'adsorption spécifique des molécules comme le Tiron et le citrate sur la face basale alumineuse et sur les arêtes de kaolinites respectivement. Il a été confirmé que les étapes de déshydroxylation du kaolin K2 moins cristallisé se produit à des températures plus faibles que K1 et sur une plage de température plus étroite. La RMN MAS a aussi confirmé une déshydroxylation plus rapide pour le kaolin K2.

Dans un deuxième temps, des poudres d'alumine pure et des compositions mixtes d'alumine/kaolin ont été préparées par granulation cryogénique, la teneur en kaolin utilisée s'échelonnant de 10 à 25%vol. A partir de ces poudres, des matériaux monolithiques ont été élaborés par pressage uniaxial, puis caractérisés essentiellement par analyse thermique (dilatométrie et ATD/ATG) afin de connaître leur comportement dilatométrique pendant le traitement thermique (influence des dispersant et du kaolin sur la densification de l'alumine) et afin de déterminer et comparer leur coefficient d'expansion thermique.

Concernant les dispersants utilisés, il a été démontré que le Tiron change la cinétique de densification de l'alumine en raison de la présence des groupements sulfonates ; leur départ perturbe le début de densification de l'alumine (écart de 80 °C) sans effet défavorable sur la densification. Le choix s'est porté sur le kaolin K2 pour la suite de l'étude, ce choix reposant sur i) la taille de plaquettes plus compatible avec celle des grains de l'alumine utilisée et ii) la cristallisation de mullite favorisée à partir de ce kaolin. Le Tiron a été sélectionné comme dispersant parce qu'il conduit à une microstructure finale plus homogène des matériaux frittés. Les caractéristiques physiques, microstructurales, et mécaniques des matériaux monolithiques préparés ont été ensuite évaluées. Le retrait dilatométrique, la compacité, le module d'Young et la résistance à la rupture sont plus faibles en présence de kaolin. Cette diminution est plus significative pour des teneurs en kaolin plus élevées. La cristallisation de la mullite a été mise en évidence dans les compositions mixtes par DRX et MEB. Les cristaux de mullite sont soit sous forme de germes dans la matrice d'alumine ou/et sous forme d'aiguilles localisées dans les pores dues à la réaction du flux visqueux issu de la décomposition de la kaolinite avec la matrice d'alumine.

Par la suite, il a été choisi d'élaborer par co-pressage des matériaux tri-couches dont la couche centrale est constituée d'alumine pure entre deux couches de composition mixte. Le choix des compositions permettant de construire les architectures tri-couches a été guidé essentiellement par les valeurs du coefficient d'expansion thermique de chacune d'entre elles. C'est donc la composition 80/20 qui a été sélectionnée pour les configurations multicouches. Quelques problèmes ont été rencontrés lors de la mise en forme de ces matériaux tels que l'effet de bord, une inhomogénéité d'épaisseur entre les deux couches compressives mixtes pour la même quantité de poudre introduite ainsi que la difficulté de faire des couches avec des épaisseurs très fines (typiquement inférieures à 500  $\mu\text{m}$ ). Pour cela, des rapports d'épaisseur situés entre 2 et 3 ont été visés. Les matériaux tri-couches élaborés présentent une adhésion interfaciale forte après frittage malgré la présence d'une zone poreuse proche de l'interface des couches. Plusieurs hypothèses ont été considérées concernant ce phénomène. Cette zone poreuse pourrait provenir d'une combinaison d'une différence de température de début de densification, de vitesse de densification, et/ou du désaccord dilatométrique entre les couches adjacentes. La présence de cette zone poreuse a pour conséquence de diminuer légèrement la compacité des architectures tri-couches par rapport aux matériaux monolithiques constituant les couches. Pour les tri-couches élaborés, les contraintes résiduelles de compression ont été estimées à partir de formules analytiques à environ 280 MPa. Par essai de flexion biaxiale, la présence de ces contraintes a été mise en évidence, par une résistance à la rupture améliorée de 30 % par rapport aux matériaux monolithiques, y compris l'alumine pure, à condition que l'interface entre les couches soit de bonne qualité.

Ces travaux de recherche pourraient être complétés par une caractérisation plus précise et plus systématique de la ténacité des matériaux multicouches élaborés (non seulement à l'échelle macroscopique mais aussi plus locale au niveau des interfaces) pour mettre en évidence l'effet des contraintes résiduelles sur la déviation potentielle du chemin de propagation des fissures. La méthode de mise en forme des matériaux multicouches par co-pressage pourrait être améliorée en utilisant par exemple une presse à double effet pour éviter les effets de bords et l'inhomogénéité d'épaisseur des couches. Enfin, la caractérisation de la chimie de surface de la kaolinite en suspension ouvre plusieurs perspectives pour la formulation d'autres matériaux appliqués :

- à l'élaboration de préformes de phyllosilicates pour exploiter les propriétés d'adsorption différentes des faces et des arêtes avec des précurseurs céramiques
- à la dispersion d'émulsions de Pickering par des phyllosilicates
- à la génération de template de porosité pour des systèmes mixtes émulsion/suspension à base de phyllosilicates et d'alumine pour élaborer des matériaux poreux par microextrusion.

## Références bibliographiques

---

- [1] R. Bermejo, Y. Torres, A. J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, M. Anglada, et L. Llanes, « Residual stresses, strength and toughness of laminates with different layer thickness ratios », *Acta Mater.*, vol. 54, n° 18, p. 4745-4757, oct. 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2006.06.008.
- [2] R. Krishnamurthy et B. W. Sheldon, « Stresses due to oxygen potential gradients in non-stoichiometric oxides », *Acta Mater.*, vol. 52, n° 7, p. 1807-1822, avr. 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2003.12.020.
- [3] R. Bermejo, C. Baudín, R. Moreno, L. Llanes, et A. J. Sánchez-Herencia, « Processing optimisation and fracture behaviour of layered ceramic composites with highly compressive layers », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, n° 9, p. 1930-1938, juill. 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2006.10.010.
- [4] X. C. Zhang, B. S. Xu, H. D. Wang, et Y. X. Wu, « An analytical model for predicting thermal residual stresses in multilayer coating systems », *Thin Solid Films*, vol. 488, n° 1, p. 274-282, sept. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.04.027.
- [5] J. Kübler, G. Blugan, M. Lugovy, V. Slyunyayev, N. Orlovskaya, et R. Dobedoe, « Development of Failure Tolerant Multi-Layer Silicon Nitride Ceramics: Review from Macro to Micro Layered Structures », *Key Eng. Mater. - KEY ENG MAT*, vol. 333, mars 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.333.117.
- [6] N. Orlovskaya, J. Kuebler, V. Subotin, et M. Lugovy, « High Toughness Ceramic Laminates by Design of Residual Stresses », *MRS Proc.*, vol. 702, janv. 2011, doi: 10.1557/PROC-702-U8.7.1.
- [7] J. Kübler, G. Blugan, H. Jelitto, G. A. Schneider, et R. Dobedoe, « Structural Micro-Layered Ceramics with Surfaces under Tension and Compression with Increasing Apparent Fracture Toughness », *Key Eng. Mater.*, vol. 336-338, p. 2564-2568, 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.336-338.2564.
- [8] L. Cheng, M. Sun, et F. Ye, « Structure design, fabrication, properties of laminated ceramics: A review », *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.*, vol. 1, p. 126-141, 2018, doi: 10.1016/j.ijlmm.2018.08.002.
- [9] V. M. Sglavo et M. Bertoldi, « Design and production of ceramic laminates with high mechanical resistance and reliability », *Acta Mater.*, vol. 54, n° 18, p. 4929-4937, oct. 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2006.06.019.
- [10] S. Guicciardi, M. Nagliati, C. Melandri, G. Pezzotti, et D. Sciti, « Effects of residual stresses on the fracture properties of non-oxide laminated composites », *J. Eur. Ceram. Soc. - J EUR CERAM SOC*, vol. 27, p. 351-356, déc. 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.173.
- [11] G. de Portu, L. Micele, et G. Pezzotti, « Laminated ceramic structures from oxide systems », *Compos. Part B Eng.*, vol. 37, n° 6, p. 556-567, janv. 2006, doi: 10.1016/j.compositesb.2006.02.018.
- [12] N. Orlovskaya *et al.*, « Robust design and manufacturing of ceramic laminates with controlled thermal residual stresses for enhanced toughness », *J. Mater. Sci.*, vol. 40, n° 20, p. 5483-5490, oct. 2005, doi: 10.1007/s10853-005-1923-x.
- [13] V. Sglavo, M. Paternoster, et M. Bertoldi, « Tailored Residual Stresses in High Reliability Alumina-Mullite Ceramic Laminates », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, p. 2826-2832, oct. 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00479.x.

- [14] L. Malíková, R. Bermejo, Z. Chlup, et R. Danzer, « Strategies for Fracture Toughness, Strength and Reliability Optimisation of Ceramic-Ceramic Laminates », *Int. J. Mater. Res.*, vol. 102, p. 613-626, juin 2011, doi: 10.3139/146.110523.
- [15] A. J. Sánchez-Herencia, C. Pascual, J. He, et F. F. Lange, « ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Layered Composites for Crack Bifurcation », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 6, p. 1512-1518, 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01949.x.
- [16] C. Hillman, Z. Suo, et F. F. Lange, « Cracking of Laminates Subjected to Biaxial Tensile Stresses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, n° 8, p. 2127, 1996.
- [17] G. de Portu, L. Micele, D. Prandstraller, G. Palombarini, et G. Pezzotti, « Abrasive wear in ceramic laminated composites », *Wear*, vol. 260, n° 9, p. 1104-1111, mai 2006, doi: 10.1016/j.wear.2005.07.009.
- [18] O. Sbaizero et E. Lucchini, « Influence of residual stresses on the mechanical properties of a layered ceramic composite », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, n° 8, p. 813-818, janv. 1996, doi: 10.1016/0955-2219(96)00005-2.
- [19] F. Toschi, C. Melandri, P. Pinasco, E. Roncari, S. Guicciardi, et G. de Portu, « Influence of Residual Stresses on the Wear Behavior of Alumina/Alumina–Zirconia Laminated Composites », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, n° 9, p. 1547-1553, 2003, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03512.x.
- [20] H. Wang et X. Hu, « Surface Properties of Ceramic Laminates Fabricated by Die Pressing », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, n° 2, p. 553-556, 1996, doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08167.x.
- [21] D. Jianxin, D. Zhenxing, Y. Dongling, Z. Hui, A. Xing, et Z. Jun, « Fabrication and performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(W,Ti)C+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC multilayered ceramic cutting tools », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, n° 4, p. 1039-1047, févr. 2010, doi: 10.1016/j.msea.2009.09.020.
- [22] C. J. Russo, M. P. Harmer, H. M. Chan, et G. A. Miller, « Design of a Laminated Ceramic Composite for Improved Strength and Toughness », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, p. 3396-3400, 1992.
- [23] A. J. Blattner, R. Lakshminarayanan, et D. K. Shetty, « Toughening of layered ceramic composites with residual surface compression: effects of layer thickness », *Eng. Fract. Mech.*, vol. 68, n° 1, p. 1-7, janv. 2001, doi: 10.1016/S0013-7944(00)00096-5.
- [24] R. Lakshminarayanan, D. K. Shetty, et R. A. Cutler, « Toughening of Layered Ceramic Composites with Residual Surface Compression », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, n° 1, p. 79-87, 1996, doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb07883.x.
- [25] X. Zhang, S. Zhu, H. Ding, Y. Bai, et P. Di, « Fabrication and properties of hot-pressing sintered WC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites reinforced by graphene platelets », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 82, p. 81-90, août 2019, doi: 10.1016/j.jirmhm.2019.03.025.
- [26] Y. Han, C. Lin, X. Han, Y. Chang, C. Guo, et F. Jiang, « Fabrication, interfacial characterization and mechanical properties of continuous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic fiber reinforced Ti/Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminated (CCFR-MIL) composite », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 688, p. 338-345, mars 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.02.024.
- [27] M. F. Amateau, B. Stutzman, J. C. Conway, et J. Halloran, « Performance of laminated ceramic composite cutting tools », *Ceram. Int.*, vol. 21, n° 5, p. 317-323, janv. 1995, doi: 10.1016/0272-8842(95)96203-2.
- [28] J. Ma, H. Wang, L. Weng, et G. E. B. Tan, « Effect of porous interlayers on crack deflection in ceramic laminates », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 5, p. 825-831, mai 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00338-8.

- [29] K. S. Blanks, A. Kristoffersson, E. Carlström, et W. J. Clegg, « Crack Deflection in Ceramic Laminates Using Porous Interlayers », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, n° 13, p. 1945-1951, nov. 1998, doi: 10.1016/S0955-2219(98)00134-4.
- [30] A. J. Sánchez-Herencia, L. James, et F. F. Lange, « Bifurcation in alumina plates produced by a phase transformation in central, alumina/zirconia thin layers », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 9, p. 1297-1300, août 2000, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00002-9.
- [31] Y. Shigegaki, M. E. Brito, K. Hirao, et M. Toriyama, « Processing of a Novel Multilayered Silicon Nitride », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, p. 2197-2200, 1996.
- [32] T. Ohji, Y. Shigegaki, T. Miyajima, et S. Kanzaki, « Fracture Resistance Behavior of Multilayered Silicon Nitride », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 4, p. 991-994, 1997, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02931.x.
- [33] W. H. Gitzen, « ALUMINA AS A CERAMIC MATERIAL. », 1970, janv. 1970. Consulté le: 17 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/4138630-alumina-ceramic-material>
- [34] J. M. Auvray, « Elaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine spinelle », *Univ. Limoges*, 2003.
- [35] A. Aryasomayajula, N. X. Randall, M. H. Gordon, et D. Bhat, « Tribological and mechanical properties of physical vapor deposited alpha alumina thin film coating », *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 2, p. 819-823, nov. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2008.06.019.
- [36] E. Medvedovski, « Alumina–mullite ceramics for structural applications », *Ceram. Int.*, vol. 32, p. 369-375.
- [37] J. She, S. Scheppokat, R. Janssen, et N. Claussen, « Reaction-Bonded Three-Layer Alumina-Based Composites with Improved Damage Resistance », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 5, p. 1374-1376, 1998, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02495.x.
- [38] O. Burgos-Montes, R. Moreno, et C. Baudín, « Effect of mullite additions on the fracture mode of alumina », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, n° 4, p. 857-863, mars 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.10.013.
- [39] K. Boussois, N. Tessier-Doyen, et P. Blanchart, « High-toughness silicate ceramic », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, n° 1, p. 119-126, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.024.
- [40] C. Aharonian, N. Tessier-Doyen, P.-M. Geffroy, et C. Pagnoux, « Elaboration and mechanical properties of monolithic and multilayer mullite-alumina based composites devoted to ballistic applications », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 3, p. 3826-3832, févr. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.242.
- [41] C. Zhang, S.-X. Lu, Z.-J. Zhang, et M. Zhong, « The effect of phosphorus on the formation of mullite whiskers from citric acid activated kaolin », *Ceram. Int.*, vol. 44, p. 18796-18802, 2018.
- [42] J. Anggono, « Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis », *J. Tek. Mesin*, vol. 7, janv. 2005.
- [43] V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, et M. Balasubramanian, « Mullitisation behaviour of south Indian clays », *Ceram. Int.*, vol. 28, n° 5, p. 557-564, janv. 2002, doi: 10.1016/S0272-8842(02)00010-X.
- [44] F. Vargas *et al.*, « Solid-state synthesis of mullite from spent catalysts for manufacturing refractory brick coatings », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 4, p. 3556-3562, mars 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.11.044.

- [45] K. Cui, Y. Zhang, T. Fu, et J. Wang, « Coatings | Free Full-Text | Toughening Mechanism of Mullite Matrix Composites: A Review », *Coating*, vol. 10, n° 7, p. 672, 2020.
- [46] I. A. Aksay, D. M. Dabbs, et M. Sarikaya, « Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, n° 10, p. 2343-2358, 1991.
- [47] L. Chen, Z. Wang, Z. Xue, G. Zhou, et S. Wang, « Preparation of mullite ceramics with equiaxial grains from powders synthesized by the sol-gel method », *Ceram. Int.*, vol. 48, n° 4, p. 4754-4762, févr. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.11.011.
- [48] K. Hamano, T. Sato, et Z. Nakagawa, « Properties of mullite powder prepared by coprecipitation and microstructure of fired bodies », *Int. J. High Technol. Ceram.*, vol. 3, n° 2, p. 176, janv. 1987, doi: 10.1016/0267-3762(87)90054-3.
- [49] Y. Li, J. Lu, Y. Zeng, et Z. Liu, « Preparation and characterization of mullite powders from coal fly ash by the mullitization and hydrothermal processes », vol. 213, p. 518-524, 2018.
- [50] V. J. da Silva *et al.*, « Porous mullite blocks with compositions containing kaolin and alumina waste », *Ceram. Int.*, vol. 42, n° 14, p. 15471-15478, nov. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.199.
- [51] P. Hu et H. Yang, « Insight into the physicochemical aspects of kaolins with different morphologies », *Appl. Clay Sci.*, vol. 74, p. 58-65, avr. 2013, doi: 10.1016/j.clay.2012.10.003.
- [52] S. Sperinck, P. Raiteri, N. Marks, et K. Wright, « Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 7, p. 2118-2125, févr. 2011, doi: 10.1039/C0JM01748E.
- [53] J. Cheng *et al.*, « Dehydroxylation and Structural Distortion of Kaolinite as a High-Temperature Sorbent in the Furnace », *Minerals*, vol. 9, p. 587, sept. 2019, doi: 10.3390/min9100587.
- [54] J. Kristóf, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, E. Horváth, et É. Makó, « Detection of four different OH-groups in ground kaolinite with controlled-rate thermal analysis », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 69, n° 1, p. 77-83, juill. 2002, doi: 10.1023/A:1019981505712.
- [55] H. Wang, C. Li, Z. Peng, et S. Zhang, « Characterization and thermal behavior of kaolin », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 105, juill. 2011, doi: 10.1007/s10973-011-1385-0.
- [56] R. Grim et R. Grim, *Clay Mineralogy (McGraw-Hill Series in Geology) [Consulting Editor - Robert R. Shrock*. New York: McGraw Hill Book Company, Inc., 1953.
- [57] K. Heide et M. Földvari, « High temperature mass spectrometric gas-release studies of kaolinite  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  decomposition », *Thermochim. Acta*, vol. 446, n° 1, p. 106-112, juill. 2006, doi: 10.1016/j.tca.2006.05.011.
- [58] X. Lin, K. Ideta, J. Miyawaki, Y. Wang, I. Mochida, et S.-H. Yoon, « MAS, STMAS and DQMAS NMR Studies of the Thermal Transformation of Kaolinite », *Appl. Magn. Reson.*, vol. 44, n° 9, p. 1081-1094, sept. 2013, doi: 10.1007/s00723-013-0466-6.
- [59] M. Bellotto, A. Gualtieri, G. Artioli, et S. M. Clark, « Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: Kaolinite dehydroxylation », *Phys. Chem. Miner.*, vol. 22, n° 4, p. 207-217, juin 1995, doi: 10.1007/BF00202253.
- [60] P. Ptáček, F. Frajkorová, F. Šoukal, et T. Opravil, « Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite », *Powder Technol.*, vol. 264, p. 439-445, sept. 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2014.05.047.
- [61] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, et I. A. Aksay, « Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, n° 11, p. 837-842, 1987, doi: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb05637.x.

- [62] K.-C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J. S. Moya, et S. De Aza, « Mullite formation in kaolinite- $\alpha$ -alumina », *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, n° 2, p. 489-495, févr. 1994, doi: 10.1016/0956-7151(94)90503-7.
- [63] M. A. Sainz, F. J. Serrano, J. M. Amigo, J. Bastida, et A. Caballero, « XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite–alumina mixtures », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 4, p. 403-412, avr. 2000, doi: 10.1016/S0955-2219(99)00183-1.
- [64] C. Y. Chen, G. S. Lan, et W. H. Tuan, « Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 14, p. 2519-2525, déc. 2000, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00125-4.
- [65] P. Pialy, N. Tessier-Doyen, D. Njopwuo, et J.-P. Bonnet, « Effects of densification and mullitization on the evolution of the elastic properties of a clay-based material during firing », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 9, p. 1579-1586, 2009.
- [66] K.-Y. Lee, J.-H. Lee, et H.-W. Kim, « The influence of sintering additives on the lifetime of the heater for sensor application with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate », vol. 37, p. 90-97, 1998.
- [67] N. Louet, H. Reveron, et G. Fantozzi, « Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrapure  $\alpha$ -alumina containing low amounts of SiO<sub>2</sub> », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 1, p. 205, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.04.015.
- [68] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, « Frittage: aspects physico-chimiques Partie 1: frittage en phase solide », *Tech. Ing. Sci. Fondam.*, vol. AFP4, n° AF6620, p. AF6620.1, 2005.
- [69] A. Kebbede, J. Parai, et A. H. Carim, « Anisotropic Grain Growth in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Additions », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 11, p. 2845-2851, 2000, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01642.x.
- [70] C. A. Handwerker, P. A. Morris, et 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.*, vol. 72, n° 1, p. 130-136, 1989, doi: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb05965.x.
- [71] I.-J. Bae et S. Baik, « Abnormal Grain Growth of Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 5, p. 1149-1156, mai 1997, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02957.x.
- [72] N. Louet, « Influence du dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra pure », Université de Lyon, 2003. Consulté le: 2 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/083988769>
- [73] S. I. Bae et S. Baik, « Sintering and grain growth of ultrapure alumina », *J. Mater. Sci.*, vol. 28, n° 15, p. 4197-4204, août 1993, doi: 10.1007/BF00351254.
- [74] S. I. Bae et S. Baik, « Determination of Critical Concentrations of Silica and/or Calcia for Abnormal Grain Growth in Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, n° 4, p. 1065-1067, 1993, doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb05338.x.
- [75] J.-P. Jolivet, M. Henry, et J. Livage, *De la solution à l'oxyde : Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxyde*. EDP Sciences, 1994.
- [76] F. La Lumia, « Granulation de suspensions concentrées UO<sub>2</sub>/PuO<sub>2</sub> : application à l'élaboration de compacts granulaires denses par pressage et à leur caractérisation structurale post frittage », Thèse, Limoges, 2019.
- [77] W. R. Bowen et X. Cao, « Electrokinetic effects in membrane pores and the determination of zeta-potential », *J. Membr. Sci.*, vol. 140, n° 2, p. 267-273, mars 1998, doi: 10.1016/S0376-7388(97)00278-0.
- [78] M. Loewenberg et R. W. Óbrien, « The dynamic mobility of nonspherical particles », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 150, n° 1, p. 158-168, avr. 1992, doi: 10.1016/0021-9797(92)90276-R.



- [79] R. W. O'Brien, D. W. Cannon, et W. N. Rowlands, « Electroacoustic Determination of Particle Size and Zeta Potential », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 173, n° 2, p. 406-418, août 1995, doi: 10.1006/jcis.1995.1341.
- [80] R. J. Hunter, « Recent developments in the electroacoustic characterisation of colloidal suspensions and emulsions », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 141, n° 1, p. 37-66, oct. 1998, doi: 10.1016/S0927-7757(98)00202-7.
- [81] P. Alaba, Y. M. Sani, et W. Daud, « Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis », *RSC Adv.*, vol. 5, p. 101127-101147, nov. 2015, doi: 10.1039/C5RA18884A.
- [82] E. Tombácz et M. Szekeres, « Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes », *Appl. Clay Sci.*, vol. 27, n° 1, p. 75-94, oct. 2004, doi: 10.1016/j.clay.2004.01.001.
- [83] M. Alkan, Ö. Demirbaş, et M. Doğan, « Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 83, n° 1, p. 51-59, sept. 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.03.011.
- [84] E.-J. Teh, Y. K. Leong, Y. Liu, A. B. Fourie, et M. Fahey, « Differences in the rheology and surface chemistry of kaolin clay slurries: The source of the variations », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, n° 17, p. 3817-3825, sept. 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.05.015.
- [85] V. Gupta, M. A. Hampton, J. R. Stokes, A. V. Nguyen, et J. D. Miller, « Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 359, n° 1, p. 95-103, juill. 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.03.043.
- [86] Y.-H. Wang et W. Siu, « Structure characteristics and mechanical properties of kaolinite soils. I. Surface charges and structural characterizations », *Can. Geotech. J.*, vol. 43, p. 587-600, janv. 2011, doi: 10.1139/t06-026.
- [87] E. Tombácz et M. Szekeres, « Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite », 2006, doi: 10.1016/J.CLAY.2006.05.009.
- [88] X. Zhu, Z. Zhu, X. Lei, et C. Yan, « Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite », *Appl. Clay Sci.*, vol. 124-125, p. 127-136, mai 2016, doi: 10.1016/j.clay.2016.01.033.
- [89] Y.-K. Leong *et al.*, « Controlling attractive interparticle forces via small anionic and cationic additives in kaolin clay slurries », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, n° 5, p. 658-666, mai 2012, doi: 10.1016/j.cherd.2011.09.002.
- [90] C. Zhang, Z. Zhang, Y. Tan, et M. Zhong, « The effect of citric acid on the kaolin activation and mullite formation », *Ceram. Int.*, vol. 43, n° 1, Part B, p. 1466-1471, janv. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.10.115.
- [91] S.-M. Lin *et al.*, « The synergistic mechanisms of citric acid and oxalic acid on the rapid dissolution of kaolinite », *Appl. Clay Sci.*, vol. 196, p. 105756, oct. 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105756.
- [92] B. Diar-Bakerly, D. Hirsemann, H. Kalo, R. Schobert, et J. Breu, « Modification of kaolinite by Grafting of siderophilic ligands to the external octahedral surface », *Appl. Clay Sci.*, vol. 90, p. 67-72, mars 2014, doi: 10.1016/j.clay.2013.12.020.
- [93] D. Hirsemann *et al.*, « Large-Scale, Low-Cost Fabrication of Janus-Type Emulsifiers by Selective Decoration of Natural Kaolinite Platelets », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 6, n° 51, p. 1348-1352, févr. 2012, doi: 10.1002/anie.201106710.

- [94] « Surface Complexation at the TiO(2) (anatase)/Aqueous Solution Interface: Chemisorption of Catechol - PubMed ». Consulté le: 28 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/10479423/>
- [95] Y. Han, Z. Yan, L. Jin, J. Liao, et G. Feng, « In situ study on interactions between hydroxyl groups in kaolinite and re-adsorption water », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 29, p. 16949-16958, avr. 2020, doi: 10.1039/D0RA01905D.
- [96] C. Tchoubar, A. Plançon, J. Ben Brahim, C. Clinard, et C. Sow, « Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées », *Bull. Minéralogie*, vol. 105, n° 5, p. 477-491, 1982, doi: 10.3406/bulmi.1982.7569.
- [97] B. Bauluz, « HALLOYSITE AND KAOLINITE: TWO CLAY MINERALS WITH GEOLOGICAL AND TECHNOLOGICAL IMPORTANCE », *Rev. Real Acad. Cienc. Zaragoza*, vol. 70, p. 1-33, janv. 2015.
- [98] Y. Hu et X. Liu, « Chemical composition and surface property of kaolins », *Miner. Eng.*, vol. 16, n° 11, Supplement 1, p. 1279-1284, nov. 2003, doi: 10.1016/j.mineng.2003.07.006.
- [99] I. Daou, G. L. Lecomte-Nana, N. Tessier-Doyen, C. Peyratout, M. Gonon, et R. Guinebretiere, « Probing the Dehydroxylation of Kaolinite and Halloysite by In Situ High Temperature X-ray Diffraction », *Minerals*, vol. 10, n° 5, p. 480, mai 2020, doi: 10.3390/min10050480.
- [100] « Wetting behavior of metakaolinite on the basal surfaces – Molecular dynamics study ».
- [101] S. B. Johnson, A. S. Russell, et P. J. Scales, « Volume fraction effects in shear rheology and electroacoustic studies of concentrated alumina and kaolin suspensions », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 141, n° 1, p. 119-130, oct. 1998, doi: 10.1016/S0927-7757(98)00208-8.
- [102] P.-I. Au et Y.-K. Leong, « Rheological and zeta potential behaviour of kaolin and bentonite composite slurries », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 436, p. 530-541, sept. 2013, doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.06.039.
- [103] K. Yan, Y. Guo, L. Fang, L. Cui, F. Cheng, et T. Li, « Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate », *Appl. Clay Sci.*, vol. 147, p. 90-96, oct. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.07.010.
- [104] P. Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandštetř, F. Šoukal, et T. Opravil, « The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis », *Powder Technol.*, vol. 204, n° 2, p. 222-227, déc. 2010, doi: 10.1016/j.powtec.2010.08.004.
- [105] Z. Gan, « Measuring Amide Nitrogen Quadrupolar Coupling by High-Resolution <sup>14</sup>N/<sup>13</sup>C NMR Correlation under Magic-Angle Spinning », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 18, p. 6040-6041, mai 2006, doi: 10.1021/ja0578597.
- [106] K. Kanehashi et K. Saito, « First Application of <sup>27</sup>Al Multiple Quantum Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance at 16.4 T to Inorganic Matter in Natural Coals », *Energy Fuels*, vol. 18, n° 6, p. 1732-1737, nov. 2004, doi: 10.1021/ef040029e.
- [107] A. Beran et E. Libowitzky, *Spectroscopic Methods in Mineralogy*. The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004.
- [108] D. Padro, B. C. Schmidt, et R. Dupree, « Water solubility mechanism in hydrous aluminosilicate glasses: information from <sup>27</sup>Al MAS and MQMAS NMR », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 67, p. 1543-1551, avr. 2003, doi: 10.1016/S0016-7037(02)01303-0.

- [109] K. Koji et S. Koji, « Structural Study on Amorphous AlPO<sub>4</sub> by 17O MQMAS and Mutual (31P↔17O) CP/MAS NMR », *Chem. Lett.*, vol. 31, n° 7, p. 668-669, 2002, doi: 10.1246/cl.2002.668.
- [110] J. Rocha et J. Klinowski, « Solid State NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolin », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 29, p. 553-554, mai 1990, doi: 10.1002/anie.199005531.
- [111] C. BICH, « CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'ACTIVATION THERMIQUE DU KAOLIN : ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET ACTIVITÉ POUZZOLANIQUE », Thèse, INSA Lyon, 2005.
- [112] I. W. M. Brown, K. J. D. MacKENZIE, M. E. Bowden, et R. H. Meinhold, « Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by 29Si and 27Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: 11, High-Temperature Transformations of Metakaolinite », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68, n° 6, p. 298-301, 1985, doi: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15229.x.
- [113] M. Bulens, A. Leonard, et B. Delmon, « Spectroscopic Investigations of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 61, n° 1-2, p. 81-84, 1978, doi: 10.1111/j.1151-2916.1978.tb09236.x.
- [114] A. Á. B. Maia, R. S. Angélica, R. de Freitas Neves, H. Pöllmann, C. Straub, et K. Saalwächter, « Use of 29Si and 27Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes », *Appl. Clay Sci.*, vol. 87, p. 189-196, janv. 2014, doi: 10.1016/j.clay.2013.10.028.
- [115] H. P. He, J. G. Guo, J. X. Zhu, et C. Hu, « 29Si and 27Al MAS NMR study of the thermal transformations of kaolinite from North China », *Clay Miner.*, vol. 38, n° 4, p. 551-559, déc. 2003, doi: 10.1180/0009855033840114.
- [116] J. Rocha et J. Klinowski, « 29Si and 27Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite », *Phys. Chem. Miner.*, vol. 17, p. 179-186, mars 1990, doi: 10.1007/BF00199671.
- [117] D. Massiot, P. Dion, J. F. Alcover, et F. Bergaya, « 27Al and 29Si MAS NMR Study of Kaolinite Thermal Decomposition by Controlled Rate Thermal Analysis », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 11, p. 2940-2944, 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb09067.x.
- [118] P. Massiani, F. Fajula, F. Figueras, et J. Sanz, « 29Si and 27Al MAS n.m.r. study of the distribution of Si and Al atoms in various forms of synthetic zeolite omega », *Zeolites*, vol. 8, n° 4, p. 332-337, juill. 1988, doi: 10.1016/S0144-2449(88)80132-5.
- [119] R. Al-Tahan *et al.*, « Characterization of kaolinite aqueous suspensions by acoustophoresis: Influence of crystallinity and of the ratio between basal and lateral surface of grains », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 649, p. 129473, sept. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.129473.
- [120] H. He, J. Guo, J. Zhu, P. Yuan, et C. Hu, « 29Si and 27Al MAS NMR spectra of mullites from different kaolinites », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, n° 5, p. 1061-1064, avr. 2004, doi: 10.1016/S1386-1425(03)00337-8.
- [121] M. Nasser et A. JAMES, « The effect of electrolyte concentration and ph on the flocculation and rheological behaviour of kaolinite suspensions », *J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 4, déc. 2009.
- [122] W. M. Carty, K. R. Rossington, P. Kupinski, et B. Sundlof, « Rheology of aqueous suspensions of clay and porcelain bodies », *Proc. Qualicer*, 2000.
- [123] W. Liu et Z. Xie, « Spray freeze granulation of submicron alumina and its sintering behavior via spark plasma sintering », *Sci. Sinter.*, vol. 47, p. 279-288, janv. 2015, doi: 10.2298/SOS1503279L.

- [124] « Spray freeze drying of YSZ nanopowder - [PDF Document] », vdocuments.mx. Consulté le: 30 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://vdocuments.mx/spray-freeze-drying-of-ysz-nanopowder.html>
- [125] T. Moritz et A. Nagy, « Preparation of Super Soft Granules from Nanosized Ceramic Powders by Spray Freezing », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 4, n° 5, p. 439-448, oct. 2002, doi: 10.1023/A:1021650415563.
- [126] A. Sidorowicz *et al.*, « Preparation and characterization of thulium doped yttrium oxide (Tm:Y2O3) powders », *J. Alloys Compd.*, vol. 709, p. 293-298, juin 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.03.165.
- [127] F. La Lumia, L. Ramond, C. Pagnoux, et G. Bernard-Granger, « Fabrication of homogenous pellets by freeze granulation of optimized TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions | Elsevier Enhanced Reader », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, n° 6, p. 2168-2178, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.036.
- [128] J. Orlenius, O. Lyckfeldt, K. A. Kasvayee, et P. Johander, « Water based processing of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material for Li-ion batteries utilizing freeze granulation », *J. Power Sources*, vol. 213, p. 119-127, 2012.
- [129] A. Ndayishimiye, « Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique », These de doctorat, Bordeaux, 2017. Consulté le: 9 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2017BORD0889>
- [130] K. van Benthem et R. Castro, *Sintering : Mechanisms of Convention Nanodensification and Field Assisted Processes*. 2012. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.betterworldbooks.com/product/detail/sintering-mechanisms-of-convention-nanodensification-and-field-assisted-processes-3642310087>
- [131] O. Castelein, « Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide », These de doctorat, Limoges, 2000. Consulté le: 11 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2000LIMO0036>
- [132] F. F. Lange et M. M. Hirlinger, « Grain Growth in Two-Phase Ceramics: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Inclusions in ZrO », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, n° 11, p. 827-830, 1987, doi: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb05635.x.
- [133] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, « Frittage: aspects physico-chimiques Partie 2: frittage en phase liquide », *Tech. Ing. Sci. Fondam.*, vol. AFP4, n° AF6621, p. AF6621.1-AF6621.14, 2005.
- [134] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2014.
- [135] W. Pabst, E. Gregorová, et G. Tichá, « Elasticity of porous ceramics—A critical study of modulus–porosity relations », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, n° 7, p. 1085-1097, janv. 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.041.
- [136] S. DANIEL, « Elaboration et caractérisation de céramiques texturées de mullite à partir de phyllosilicates », Université de Limoges, 2010.
- [137] N. Auvray, N. Negi, S. Trancart, et L. Ponson, « L'analyse statistique des faciès de rupture : la science de la donnée au service de l'analyse de défaillance », *Traitements & Matériaux*, n° 459, 2019.
- [138] J. Pascual-Herrero, « Influence of residual stresses on strength and toughness of an alumina/alumina-zirconia laminate », Doctoral Thesis, 2007.
- [139] C. Pascal, A. Thomazic, A. Antoni, et J.-M. Chaix, « Pressureless co-sintering behaviour of a steel/cemented carbide component: Model bimaterial », *Int. J. Mater. Res.*, vol. 103, p. 296-308, mars 2012, doi: 10.3139/146.110647.

- [140] « The fabrication and mechanical properties of bionic laminated ZrB<sub>2</sub>-SiC/BN ceramic prepared by tape casting and hot pressing », *Scr. Mater.*, vol. 65, n° 9, p. 791-794, 2011, doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.07.031.
- [141] J. Zhang, R. Huang, H. Gu, D. Jiang, et Q. Lin, « High toughness in laminated SiC ceramics from aqueous tape casting », vol. 52, n° 5, p. 381-385, 2005.
- [142] M. Wong *et al.*, « Large-scale self-assembled zirconium phosphate smectic layers via a simple spray-coating process », *Nat. Commun.*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, avr. 2014, doi: 10.1038/ncomms4589.
- [143] B. Ferrari, A. J. Sánchez-Herencia, et R. Moreno, « Electrophoretic Forming of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP Layered Ceramics from Aqueous Suspensions », *Mater. Res. Bull.*, vol. 33, n° 3, p. 487-499, mars 1998, doi: 10.1016/S0025-5408(97)00244-4.
- [144] N. Tessier-Doyen, « Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles », Université de Limoges, 2003.
- [145] T. R. Wilshaw, « Measurement of Tensile Strength of Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 51, n° 2, p. 111-112, 1968, doi: 10.1111/j.1151-2916.1968.tb11849.x.





## Annexes

---

Annexe 1. Modèle de Smoluchowski Zeta .....	146
Annexe 2. Méthodes de caractérisation .....	147
Annexe 2.1. Analyse chimique et physique .....	147
Annexe 2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	147
Annexe 2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	147
Annexe 2.4. Analyses thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) .....	147
Annexe 2.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	148
Annexe 2.6. Rhéologie .....	148
Annexe 2.7. Analyse dilatométrique .....	148
Annexe 2.8. Granulation cryogénique (granulateur et lyophilisateur) .....	149
Annexe 2.9. Taux de porosité.....	150
Annexe 2.10. Mesure du module d'Young par échographie ultrasonore.....	150
Annexe 2.11. Mesure de la résistance à la rupture par flexion biaxiale.....	152
Annexe 2.12. Evaluation de la ténacité par fractographie statistique .....	153
Annexe 3. Zoom sur la DRX à 600 et 800 °C .....	154
Annexe 4. Analyses thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) du kaolin avec l'ajout de dispersant.....	155
Annexe 5. Comparaison des courbes ATG de différentes formulations .....	156





### Annexe 1. Modèle de Smoluchowski Zeta

Le modèle de Smoluchowski permet d'estimer le potentiel zeta à partir de la mobilité des espèces en solution à basse fréquence formant des doubles couches minces en faisant l'hypothèse que l'épaisseur de la couche diffuse est faible par rapport à celle du rayon de la particule [77]. Il convient de noter que le potentiel zêta de Smoluchowski tient compte des effets de concentration des particules mais pas des effets d'inertie des particules. C'est pourquoi la valeur estimée du potentiel zêta de Smoluchowski est souvent inférieure à la véritable valeur du potentiel zêta. Il est calculé selon la formule suivante :

$$\zeta = ESA \frac{\eta}{\varepsilon \Phi \cdot \Delta\rho \cdot c}$$

$\varepsilon$  et  $\eta$  correspondent respectivement à la constante diélectrique et à la viscosité du milieu,  $\Phi$  correspond à la fraction volumique des particules,  $\Delta\rho$  la différence de densité entre le solide et le liquide et  $c$  la vitesse du son dans la suspension.

## **Annexe 2. Méthodes de caractérisation**

### **Annexe 2.1. Analyse chimique et physique**

La composition chimique des matières premières a été déterminée par la méthode de fluorescence X (XRF) à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X séquentiel, PANalytical, modèle Zetium. La surface spécifique a été déterminée par la méthode BET Micromeritics 3Flex en utilisant de l'azote gazeux pour l'adsorption. Les mesures ont été effectuées après deux étapes de dégazage, la première à 90 °C pendant 30 min, suivie d'une seconde à 250 °C pendant 4h.

### **Annexe 2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La morphologie et la taille de particules de poudre et des granules ainsi que celles des grains d'alumine et de mullite des échantillons élaborés après frittage, mais aussi l'état de l'interface des matériaux multicouches ont été observés par microscopie électronique à balayage (LEO 1530 (ZEISS, Oberkochen, Allemagne)) filament de tungstène et résolution de 0,1 nm. Les échantillons sont observés sous la forme de poudres ou de massifs. Néanmoins, l'analyse chimique élémentaire a été réalisée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX, Oxford) uniquement sur des matériaux massifs.

i) Cas d'une poudre :

Les poudres ont été placées sur un support adéquat via un adhésif de carbone afin d'optimiser le contact électrique. Ensuite, une couche d'environ 15 nm d'Au-Pd a été déposée sur l'échantillon pour assurer une conduction électronique à la surface (métallisation). La quasi-totalité des images a été réalisée avec un faisceau d'électrons secondaires (SE).

ii) Cas d'un massif :

Les échantillons observés ont été frittés, découpés dans le cas des matériaux multicouches (afin d'observer l'interface) avec une scie à fil, polis puis ils ont subi une attaque thermique pour révéler les joints de grains à 1500 °C pendant 2 min, avec une montée rapide de 20 °C/min et une descente rapide de 30 °C/min. Certains échantillons ont subi une attaque chimique à l'acide fluorhydrique (HF dilué à 10%vol pendant 2 min) afin d'éliminer la phase amorphe riche en silice.

### **Annexe 2.3. Diffraction des rayons X (DRX)**

Les analyses par diffraction des rayons X sont réalisées à **température ambiante** à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance Davinci, opérant en géométrie Bragg-Brentano. Il fonctionne avec un rayonnement de la raie  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda_{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$ ), sur une plage  $2\theta$  de 5 ° à 60 °, un pas de 0,02 ° et un temps d'acquisition de 1,2 s/pas et une largeur des fentes de 15 mm. L'identification des phases a été réalisée à l'aide du logiciel DIFFRAC-EVA par comparaison avec la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### **Annexe 2.4. Analyses thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)**

Les analyses thermiques différentielle (DT) et thermogravimétrie (TG) ont été effectuées à l'aide d'un matériel Setaram Labsys Evo sur les poudres de kaolin et d'alumine. Le cycle thermique comporte une montée de 5 °/min jusqu'à 1400 °C sous air sans palier. L'échantillon est au préalable mis à l'étuve à 100 °C pendant 24 h avant l'analyse.

## Annexe 2.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN sont acquis sur des spectromètres Bruker à différents champs, 17,6 T (750 MHz) pour  $^{27}\text{Al}$  et  $^1\text{H}$  pour obtenir des spectres à haute résolution et 9,4 T (400 MHz) pour  $^{29}\text{Si}$  avec une fréquence de spin. Les mesures ont été effectuées au laboratoire de RMN du CEMTHI à Orléans, en France. La décomposition des spectres RMN MAS a été réalisée à l'aide du programme de simulation PEAKFIT.

## Annexe 2.6. Rhéologie

Le comportement rhéologique des suspensions a été étudié à l'aide d'un rhéomètre AR 1500 de Texas Instrument offrant une géométrie cône-plan de 40 mm de diamètre et angle de  $2^\circ$  en mode écoulement à température ambiante avec une montée linéaire du taux de cisaillement jusqu'à  $200 \text{ s}^{-1}$ .

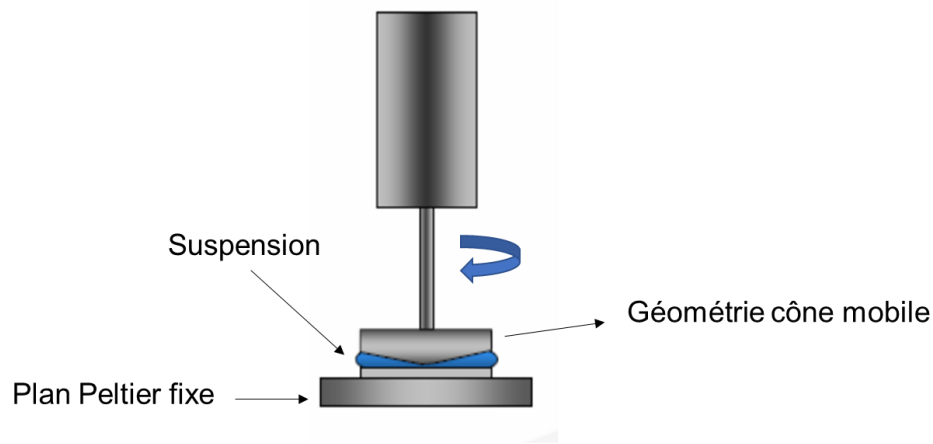


Figure 83 : Géométrie cône-plan d'un rhéomètre

## Annexe 2.7. Analyse dilatométrique

Les analyses dilatométriques ont été réalisées sur des compacts granulaires de poudre de 8 mm de diamètre et 3 à 4 mm d'épaisseur préparés par pressage uniaxial (180 MPa). L'appareil utilisé est un TMA Setsys Evolution de la société SETARAM avec une charge de 5 g. Les programmes utilisés sont différents en fonction de l'échantillon analysé :

- i) Pour les kaolins purs : il débute à température ambiante puis l'échantillon subit une montée en température jusqu'à  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sous air, suivie d'un palier de 30 min à la température maximale et d'un refroidissement contrôlé à  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- ii) Pour l'alumine pure : il débute à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  puis l'échantillon subit une montée en température jusqu'à  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ , avec un palier de 30 minutes, puis une descente de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sous air.
- iii) Pour les systèmes mixtes (alumine/kaolin) : il débute à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  puis l'échantillon subit une montée en température jusqu'à  $1575 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sous air, suivie d'un palier de 30 min à la température maximale et d'un refroidissement contrôlé à  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## Annexe 2.8. Granulation cryogénique (granulateur et lyophilisateur)

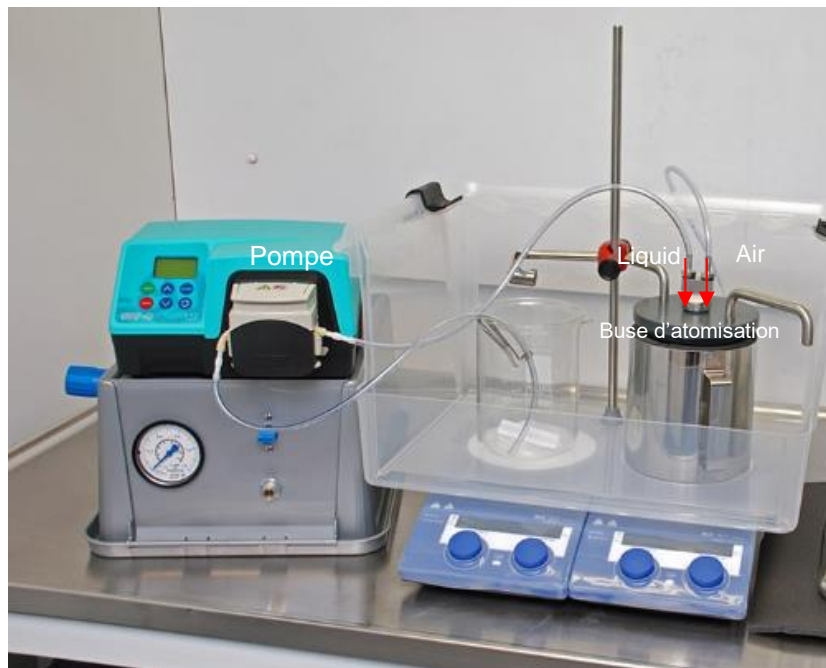


Figure 84 : Granulateur cryogénique utilisé (LS-2 de PowderPro)



Figure 85 : Lyophilisateur utilisé (Christ Beta 2-8 LD plus)

## Annexe 2.9. Taux de porosité

La compacité des matériaux monolithiques et multicouches est évaluée géométriquement à partir des valeurs de masse et des dimensions typiques des échantillons. Les formules de calcul de la compacité des matériaux monolithiques mixtes et des matériaux multicouches sont les suivantes :

$$\rho_{app} = \frac{m}{\pi r^2 e}$$

$$Compacité_{monocouche} = \frac{\rho_{app}}{\rho_{(couche\ mixte)}}$$

$$Compacité_{multicouches} = \frac{\rho_{app}}{\left(\frac{m_{(couche\ mixte)}}{m_{tot}} * \rho_{(couche\ mixte)}\right) + \left(\frac{m_{Al_2O_3}}{m_{tot}} * \rho_{Al_2O_3}\right)}$$

Avec  $\rho_{(couche\ mixte)}$  qui est calculé à l'aide de la loi de mélange :

$$En\ cru : \rho_{(\%Al_2O_3/\%K_2)} = (\%vol_{Al_2O_3} * \rho_{Al_2O_3}) + (\%vol_{K_2} * \rho_{K_2})$$

$$Après\ frittage : \rho_{(\%Al_2O_3/\%K_2)} = (\%vol_{Al_2O_3} * \rho_{Al_2O_3}) + (\%vol_{K_2} * \rho_{mullite})$$

$\rho_{Al_2O_3} = 3,95\ g/m^3$  ,  $\rho_{K_2} = 2,6\ g/m^3$  et  $\rho_{mullite} = 3,21\ g/m^3$  en supposant qu'après le frittage toute la kaolinite réagit pour former la phase de mullite (réaction alumine-mullite presque 100%).

## Annexe 2.10. Mesure du module d'Young par échographie ultrasonore

Les ondes ultrasonores sont des ondes acoustiques ou élastiques qui se propagent dans un domaine de fréquences qui s'étend de 20 KHz à quelques centaines de MHz (inaudibles pour l'être humain). Ces ondes ont de nombreuses applications dans beaucoup de domaines (mécanique, médecine, chimie, etc.). Les ultrasons permettent notamment l'évaluation non destructive des propriétés d'élasticité des matériaux. **Le module d'Young** traduit la rigidité du matériau.

### Principe de mesures :

La technique utilisée est celle en mode milieu infini à contact opérant avec un seul transducteur en réflexion de signal [144] : le transducteur ultrasonore (5 MHz) est ainsi à la fois utilisé comme émetteur et récepteur d'onde. L'onde ultrasonore générée se propage dans l'échantillon. Deux types de transducteurs sont employés : un premier type permettant de faire propager des ondes longitudinales et un deuxième type permettant de faire propager des ondes transversales. Les ondes longitudinales se propagent parallèlement à la contrainte appliquée. En revanche, les ondes transversales ou les ondes de cisaillement se propagent perpendiculairement à la direction de la sollicitation.

Un récepteur traite le signal qu'il a reçu en retour du transducteur. Le temps de propagation de l'onde dans l'épaisseur de l'échantillon testé est déterminé à partir des échogrammes visualisés sur un oscilloscope. Ainsi, en connaissant l'épaisseur  $e$  de l'échantillon, la vitesse de propagation  $V$  de l'onde ultrasonore peut être estimée :

$$V = \frac{2e}{\tau}$$

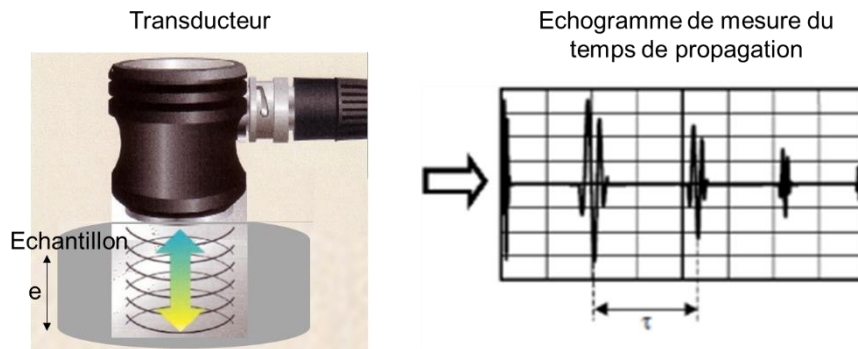


Figure 86 : Schéma de principe de l'échographie ultrasonore en mode milieu infini en réflexion [144]

A partir de la masse volumique apparente de l'échantillon testée, les valeurs de ces deux vitesses de propagation permettent alors d'obtenir les valeurs du module d'Young  $E$  (1) du module de cisaillement  $G$  (2) exprimés en GPa et du coefficient de Poisson  $\nu$  (3) dans le cas d'un milieu isotrope.

$$E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \quad (1)$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (2)$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (3)$$

Avec  $V_L$  et  $V_T$  les vitesses de propagation longitudinale et transversales et  $\rho$  la masse volumique.

### Démarche expérimentale :

Les mesures ont été effectuées par cette technique ultrasonores à contact en mode milieu infini en réflexion à 5 MHz sur les pastilles élaborées par pressage de diamètre entre 8 et 10 mm et épaisseur entre 2 et 4 mm, frittées à 1575 °C (3h) et polies. Afin d'effectuer les mesures sur un échantillonnage de matériaux représentatif, ces essais mécaniques ont été systématiquement réalisés sur 3 échantillons de chaque matériau.

## Annexe 2.11. Mesure de la résistance à la rupture par flexion biaxiale

La résistance à la rupture des échantillons préparés a été déterminée par flexion biaxiale en configuration piston/anneau (Figure 87). Le piston applique une charge perpendiculairement à la face supérieure de l'échantillon reposant sur l'anneau. La charge appliquée est supposée uniformément répartie à la surface de l'échantillon. La valeur de la contrainte à la rupture est estimée selon l'équation de Wilshaw [145] :

$$\sigma_{max} = \frac{3P(1+\nu)}{4\pi e^2} \left( 1 + 2 * \ln\left(\frac{A}{B}\right) + \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) * \left(1 - \frac{B^2}{2A^2}\right) \frac{A^2}{C^2} \right)$$

Avec :

$P$  : est la charge maximale appliquée avant la rupture de l'échantillon (N) ;

$\nu$  : le coefficient de Poisson ;

$e$  : l'épaisseur de l'échantillon (mm) ;

$A$  : le diamètre de l'anneau (mm) ;

$B$  : le diamètre du piston supérieur (mm) ;

$C$  : le diamètre de l'échantillon (mm).

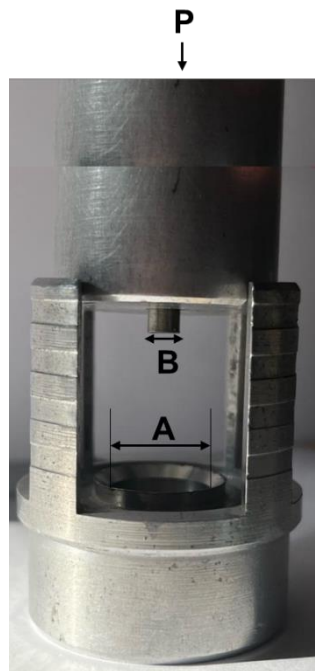


Figure 87 : Montage de flexion biaxiale (configuration piston/anneau)

Les mesures ont été effectuées sur des pastilles préparées par pressage uniaxial et frittées à 1575 °C (3h), de diamètre de 25 mm et d'épaisseur comprise entre 2,5 et 4 mm. Ces pastilles ont été polies afin d'assurer leur bonne planéité et une épaisseur régulière. Afin de garantir la reproductibilité des mesures, 5 pastilles sont testées par composition. La machine utilisée pour effectuer les mesures est « Lloyd EZ 20 » pilotée par le logiciel NEXYGEN en mode compression à la rupture.



## Annexe 2.12. Evaluation de la ténacité par fractographie statistique

**Préparation** : les échantillons ont été préparés en effectuant un trou central en cru avec un forêt de dimension de 1,25 mm. La Figure 88 montre un exemple d'un échantillon préparé pour l'évaluation de la ténacité après frittage à 1575 °C pendant 3h. Les mesures ont été effectuées à l'entreprise Tortoise à Paris, en France.

**Principe** : l'échantillon subit un essai de compression diamétrale, les fissures vont se propager dans le trou central réalisé et il sera possible de déterminer la contrainte cohésive  $\sigma_c$  (contrainte intrinsèque maximale au matériau pour initier la fissure au point d'amorçage). Par fractographie statistique, la taille de la zone endommagée  $L_c$  est extraite à partir de profils 3D topographiques en analysant les faciès de rupture. Puis en utilisant les modèles analytiques de zone cohésive (algorithmes développés spécifiquement par Tortoise) les propriétés mécaniques de rupture sont déterminées.



Figure 88 : Exemple d'un échantillon préparé pour l'évaluation de la ténacité comportant un trou central de diamètre d'environ 1 mm après traitement thermique à 1575 °C

### Annexe 3. Zoom sur la DRX à 600 et 800 °C

La Figure 89 montre un zoom sur les diagrammes DRX de K1 traité en température à 600 °C et 800 °C. K1 devient amorphe à partir de 600 °C suite à la déshydroxylation, alors que le pic de diffraction du quartz est toujours visible.

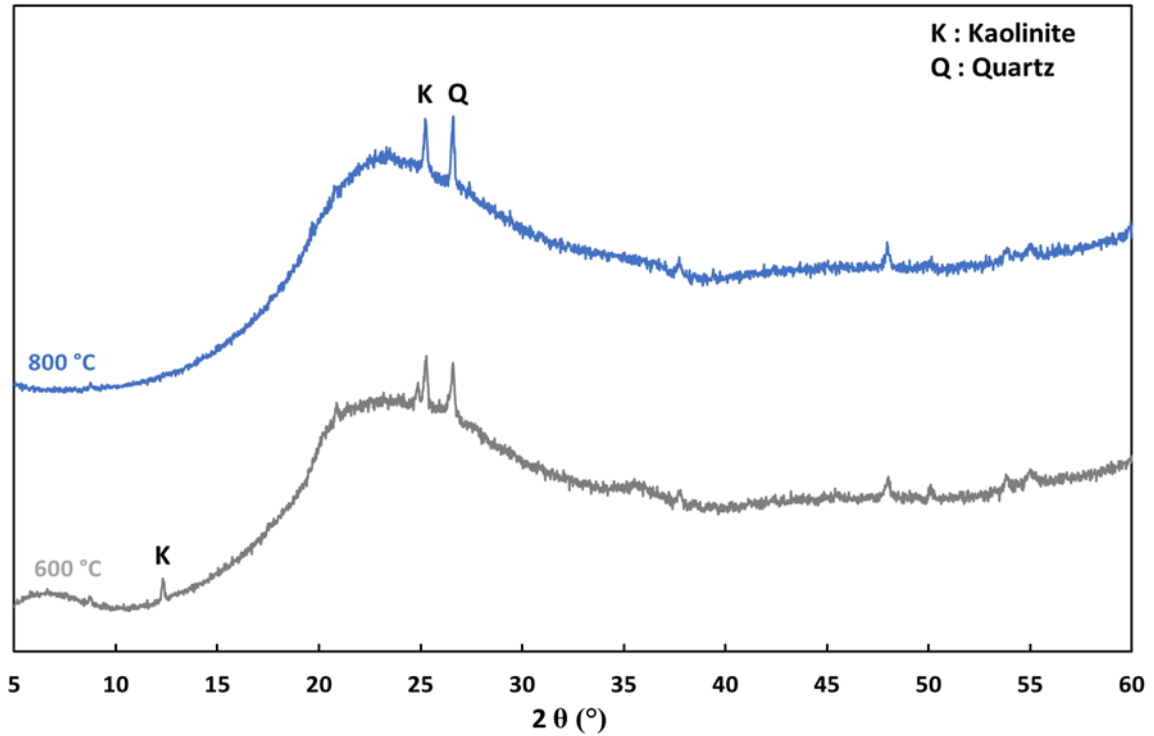


Figure 89 : Zoom sur les diagrammes DRX du kaolin K1 traité thermiquement à 600 °C et 800 °C

#### Annexe 4. Analyses thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG) du kaolin avec l'ajout de dispersant

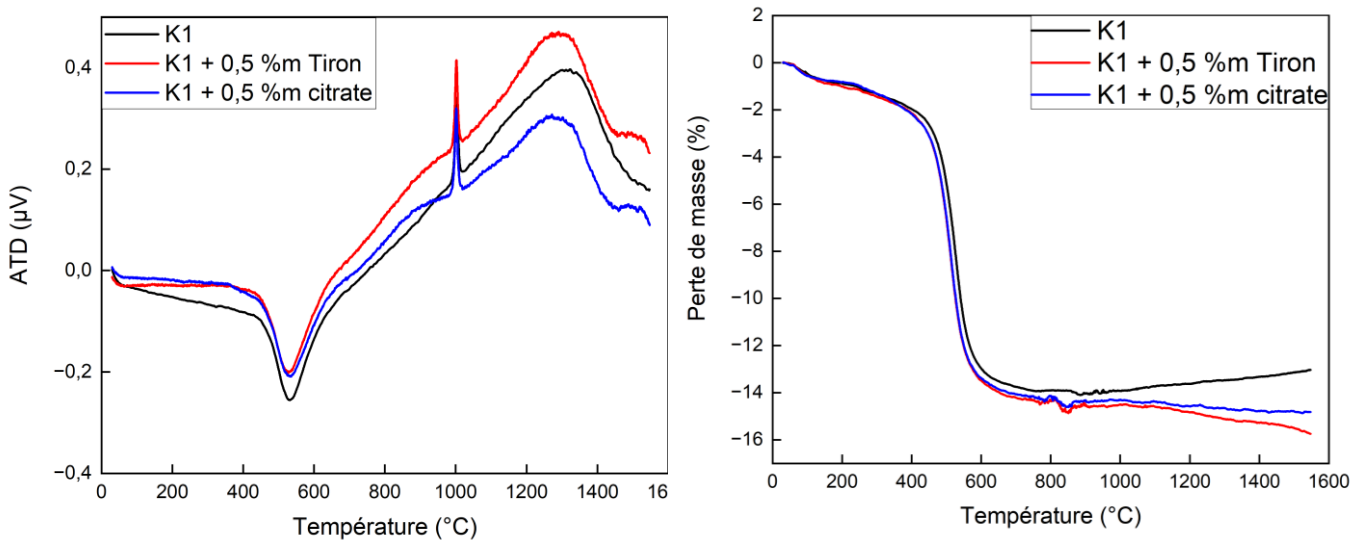


Figure 90 : ATD (a)/ATG (b) de la poudre K1 obtenue à 5°/min jusqu'à 1400 °C

## Annexe 5. Comparaison des courbes ATG de différentes formulations

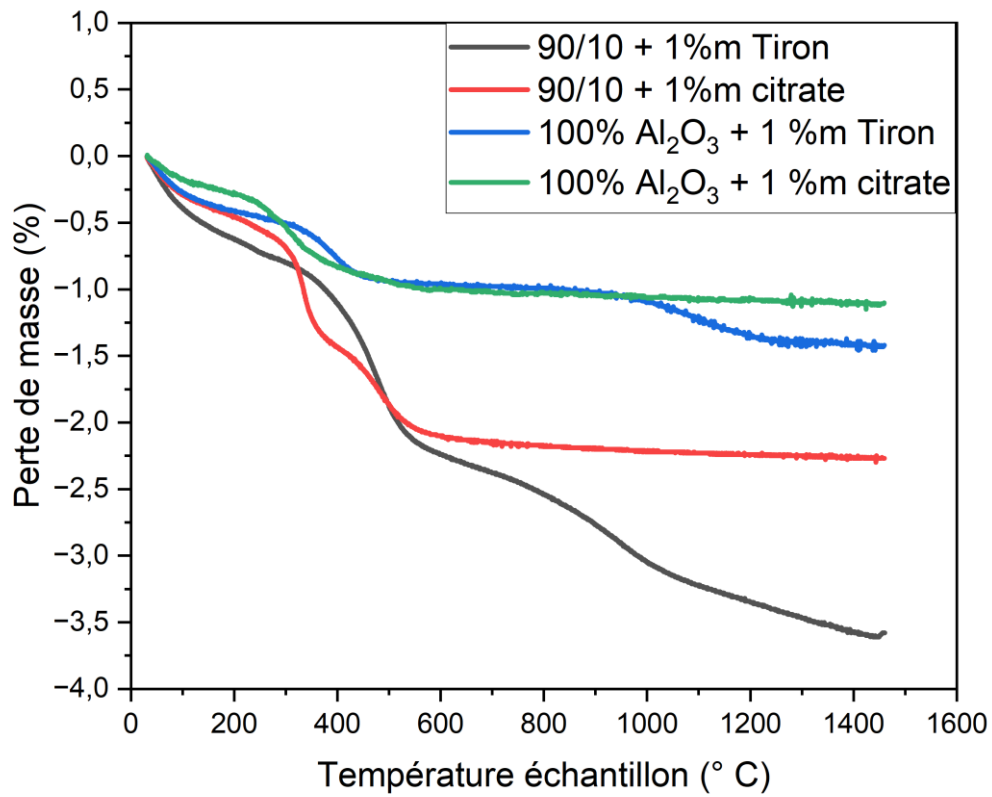


Figure 91 : Comparaison des pertes en masse entre des formulations contenant des dispersants différents (Tiron/citrate) avec et sans la présence du kaolin



