

**UNIVERSITE DE LIMOGES**

**ECOLE DOCTORALE Sciences – Technologie – Santé**

FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS)

**Thèse N°08 - 2007**

**Thèse**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

**Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface**

présentée et soutenue par

Pascual GARCIA PEREZ

le 9 Mars 2007

---

**Hétérocoagulation de poudres d'oxydes en milieu aqueux.  
Etude d'un processus d'agglomération pour l'élaboration  
de sphères en suspension.**

---

Thèse dirigée par : Cécile Pagnoux

Jean François Baumard

**JURY :**

Rapporteurs : M. Sylvain MARINEL, Maître de conférences, CRISMAT, Caen

M. Jean-Marc HEINTZ, Professeur, ICMCB, Bordeaux

Examineurs : Mme Monique SMAIHI, Chargée de recherche, MAAS, ENSCM, Montpellier

Mme Dominique CHULIA, Professeur GEFSOD, Limoges

M. Jean François BAUMARD, Professeur SPCTS, ENSCI, Limoges

Mlle Cécile PAGNOUX, Maître de conférences, SPCTS, ENSCI, Limoges

Invité : M. Jean André Alary, CARRD Imerys, Villach, Autriche

# Remerciements

Ces travaux ont été développés au sein du Laboratoire de Science et Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS) à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges (ENSCI).

Je remercie Mme Dominique CHULIA d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance de cette thèse ainsi que M. Sylvain MARINEL et M. Jean-Marc HEINTZ pour respectivement la rédaction de leur rapport et leurs remarques. Je tiens également à remercier Mme Monique SMAIHI et M. Jean André ALARY d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à saluer mes responsables de thèse, Mlle Cécile PAGNOUX et M. Jean François BAUMARD. Ce travail n'a été possible que grâce à leur encadrement tant sur le plan scientifique que professionnel.

Je remercie M. Nicolas TESSIER-DOYEN pour son aide et ses conseils pendant la rédaction de cette thèse.

De même ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide des personnes travaillant au sein du SPCTS et de l'ENSCI. Je les remercie tous et plus particulièrement Sandra BLANCHET, Solange DEGOT, Miguel VIANA, Gérard LABORDERIE, Stéphane GARCIA...

Je souhaite également remercier M. Gilles GASGNIER et Angelika PRIESE pour m'avoir incité à réaliser ce doctorat et donné l'envie de connaître ce milieu.

Enfin je tiens à adresser une pensée toute particulière à tous mes collègues doctorants pour leur amitié pendant ces trois années, en particulier à « ma secrétaire » Marion et à « Los Sementales » pour tous les bons moments partagés ensemble.

Je remercie enfin mes parents, ma sœur Rosa et Angelina pour leur soutien en tout moment.

*A mi madre*

Introduction	1
Chapitre 1. Modification de la surface d'une alumine submicrométrique par adsorption de silice nanométrique	7
1.1. Introduction	7
1.2. Aspects théoriques de la mise en suspension	7
1.2.1. L'interface oxyde-eau	7
1.2.2. Les espèces au voisinage de la surface	10
1.2.3. La stabilité des suspensions : théorie D.L.V.O.	17
1.3 Caractérisation et comportement en suspension des matières premières utilisées	21
1.3.1 La poudre d'alumine	21
1.3.2 La silice colloïdale	24
1.4 La modification de la surface de l'alumine par l'adsorption de silice	26
1.4.1 L'influence des ions en solution sur l'adsorption de la silice	26
1.4.2 Variation des propriétés électrocinétiques avec le pH	31
1.4.3. Isotherme d'adsorption de la silice	40
1.4.4. Examen de l'adsorption au microscope à balayage	42
1.5. Conclusion	44
1.6. Bibliographie	45

Chapitre 2. Hétérocoagulation et agglomération du système mixte alumine submicrométrique - silice nanométrique	49
2.1. Introduction	49
2.2 La dispersion des suspensions mixtes alumine submicronique – silice nanométrique. Synthèse bibliographique	49
2.3 L'agglomération dans le système alumine - silice	56
2.3.1 Influence du rapport $R = m \text{ silice } / m \text{ alumine}$	57
2.3.2 Influence de la force ionique	67
2.3.3. Influence d'un dispersant (le Tiron)	75
2.3.4. Influence de la teneur en alumine	77
2.3.5. Le comportement des différentes nuances d'alumine	80
2.3.6. Influence de la vitesse d'agitation	81
2.4. Les objets obtenus après agglomération totale	81
2.5. Discussion	83
2.6. Conclusion	85
2.7. Bibliographie	87

Chapitre 3. Caractérisation des sphères obtenues par le procédé d'hétérocoagulation	91
3.1. Introduction	91
3.2. Le domaine industriel concerné par la production des billes céramiques	91
3.2.1. Les applications	91
3.2.2. Les procédés d'obtention de billes	92
3.3 Le séchage des sphères	94
3.3.1 Rappels sur le séchage	95
3.3.2 Caractérisation du séchage des sphères	96
3.4. Le frittage des sphères	103
3.4.1. Rappels sur le frittage	103
3.4.2. Le frittage de l'alumine $\alpha$	107
3.4.3. Etude du frittage des sphères	109
3.5. Comparaison des propriétés des sphères fabriquées par hétérocoagulation avec des sphères commerciales	118
3.6. Conclusion	123
3.7. Bibliographie	125

Chapitre 4. Sphères de composition mixte et sphères creuses	129
4.1. Introduction	129
4.2. Contrôle de la taille des sphères	130
4.2.1. Grossissement de sphères d'alumine en suspension par ajout de poudre	132
4.3 Elaboration de sphères de composition mixte par ajout de poudre.	
Formation de couches	134
4.3.1 Sphères mixtes alumine / oxyde de titane	134
4.3.2 Sphères mixtes alumine / zircon	142
4.3.3 Conclusion	145
4.4. Elaboration de sphères de composites particulières mixtes par mélange intime des matières premières	146
4.4.1 Système mixte alumine / zircon	146
4.4.2 Système mixte alumine / silice	150
4.5. Sphères creuses	153
4.5.1 Les applications	153
4.5.2 Les procédés d'obtention de billes creuses	154
4.5.3 Elaboration de sphères creuses par hétérocoagulation	155
4.6. Conclusion	165
4.8. Bibliographie	166

<b>Conclusion</b>	<b>169</b>
<b>Annexes</b>	<b>173</b>
Annexe 1. Mesure de la distribution granulométrique d'une poudre en suspension	173
Annexe 2. Protocole de préparation de suspensions de poudres et de sphères	179
Annexe 3. Principe de l'acoustophorèse. Mesure du potentiel zêta	183
Annexe 4. Analyse chimique élémentaire par ICP (Induced Coupled Plasma)	191
Annexe 5. Essais de sédimentation	195
Annexe 6. Rhéologie. Principe du rhéomètre à contrainte imposée	197
Annexe 7. Analyse d'image	201
Annexe 8. Diagrammes de phases	205



# Introduction

L'étude des suspensions colloïdales permet d'aborder plusieurs aspects des phénomènes physicochimiques qui influencent les propriétés de ces systèmes. Les plus importants sont ceux qui gouvernent la dispersion des poudres dans le liquide suspensif. Celle-ci dépend des interactions entre particules et aussi entre les particules et le solvant. Quand le système est composé d'un seul matériau, la nature des interactions qui prédomine diffère de celle générée par un système où des solides de nature chimique différente coexistent dans le même milieu. Les particules en suspension sont soumises à plusieurs effets intrinsèques au système tel que le mouvement Brownien, ou extérieurs tels que l'agitation, la sédimentation etc... qui induisent des collisions. Des forces répulsives élevées existent entre particules, celles-ci restent dispersées et la suspension est qualifiée de stable. Par contre, si les particules restent en contact entre elles, elles s'agglomèrent ce qui déstabilise le système. Durant les dix dernières années, des travaux de recherche au laboratoire du SPCTS ont été consacrés à l'étude des suspensions aqueuses d'oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). La surface de ces poudres a été modifiée, en particulier avec des additifs organiques, pour obtenir des suspensions très concentrées en solide ( $55 < \Phi < 62\% \text{ vol}$ ) utilisées pour développer des procédés de mise en forme par voie colloïdale tels que l'électrophorèse et le coulage coagulation. <sup>[LAU01] [LEB02]</sup>

Les systèmes mixtes, quant à eux, conduisent à des comportements différents. Lorsque deux types de matériaux en suspension dans un solvant s'attirent mutuellement, ce phénomène est appelé hétérocoagulation. Contrairement aux systèmes monophasés, les agglomérats formés peuvent se présenter soit sous forme d'entités élémentaires et rester en suspension, soit sous forme plus grossière et sédimenter. Ceci dépend du rapport de taille et de concentration entre les deux matériaux. Si les particules ont une granulométrie similaire, elles s'attirent mutuellement et forment de façon aléatoire des réseaux de géométrie irrégulière et plus les clusters formés sont gros plus ils sédimenteront rapidement. Lorsqu'il existe un rapport de taille important ( $< 15$ ) entre les deux matériaux, les plus petites particules s'adsorbent à la surface des plus grosses. En couvrant totalement leur surface, leurs propriétés résultent de celles des petites. Si ces dernières portent une densité de charge élevée, les agglomérats formés restent en suspension, leur dispersion dépendant du taux de

recouvrement. Généralement, les systèmes mis en jeu sont composés de particules mais les matériaux peuvent aussi se présenter sous forme de fibres. Dans ce manuscrit nous ne nous intéresserons qu'aux systèmes multicomposants. L'hétérocoagulation joue un rôle important dans de nombreux procédés naturels, permettant l'agglomération de minéraux, et industriels.

Le principe d'hétérocoagulation est appliqué dans des domaines particulièrement variés comme le traitement de l'eau (procédé de flottation, de clarification etc.), les opérations d'épaississement utilisant des charges minérales (formulation de peinture, de toner, d'encres, de produits pharmaceutiques ou fabrication du papier).<sup>[PAT94]</sup> Ces procédés font souvent interagir deux polymères, un anionique et un cationique, adsorbés à la surface des matériaux mis en jeu. En dehors de ces domaines, l'hétérocoagulation est aussi une voie de synthèse de nouveaux matériaux ou de fabrication de revêtements. Les procédés utilisent des systèmes mixtes de particules céramiques (oxydes et non oxydes) mais un nombre élevé d'études concerne les systèmes inorganiques/organiques et plus particulièrement les mélanges d'oxydes et de latex.

Il est possible d'élaborer des structures poreuses ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) avec une distribution en taille et en forme de pores contrôlée.<sup>[TAN04]</sup> Des nanoparticules d'oxydes, après adsorption sur les sphères de latex, s'assemblent pour former un réseau dans lequel sont dispersés les pores. Par ailleurs, en contrôlant le rapport de concentration des deux solides, il est possible de déposer une fine couche d'oxyde à la surface des sphères de latex et d'obtenir des sphères creuses après déliantage. Ceci a été réalisé avec l'oxyde de titane et la silice par différentes voies mais qui reposent toujours sur l'hétérocoagulation.<sup>[CAR06]</sup> Il ne s'agit pas forcément de mélanger deux suspensions des deux matériaux mais aussi d'induire l'hydrolyse du précurseur de l'oxyde adsorbé à la surface du latex, et même la polymérisation des sphères. Ce procédé a été testé en faisant varier la granulométrie des particules d'oxyde pour déterminer la taille critique qui permet l'encapsulation. D'autres systèmes sont aussi étudiés tels que les nanocomposites avec des particules d'argile.

Pour les systèmes purement inorganiques, l'hétérocoagulation permet de modifier la surface d'un matériau pour mieux contrôler sa mise en forme par voie colloïdale et notamment la dispersion de la poudre. Par exemple, des nanoparticules d'alumine adsorbées à la surface de particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  permettent de mieux disperser la poudre de nitrure. De la même façon, les additifs de frittage peuvent être intégrés de façon homogène dans une matrice céramique ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  dans  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).<sup>[LID91]</sup> Pour cette même application, la synthèse de particules core shell fait aussi appel à l'hétérocoagulation. Une étude au laboratoire du SPCTS au sujet

de l'amélioration de la densification de composants d'alumine par incorporation de nanocoeurs d'oxyde de calcium recouverts de silice est en cours (Thèse W. Zhang).

Enfin, un autre domaine qui se développe actuellement concerne l'étude de l'agglomération par hétérocoagulation entre deux matériaux modèles, comme l'alumine et la silice. L'application visée est d'optimiser les processus de clarification des eaux usées en substituant les sels et les polymères par des matériaux minéraux. <sup>[YAT05]</sup>

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit repose principalement sur les interactions entre une poudre d'alumine submicronique ( $d_{50} = 400$  nm) et une poudre de silice nanométrique ( $d_{50} = 25$  nm). Les suspensions de ces deux matériaux sont partiellement dispersées, avec une charge de surface de polarité opposée, dans une gamme de pH étendue. La poudre d'alumine (AKP30, Sumitomo, Japon) est une poudre modèle de très haute pureté avec une granulométrie étroite qui constitue le support de nombreuses études au laboratoire. Sa dispersion avec des électrolytes (Tiron, PBTCA) en milieu aqueux a notamment été étudiée pour mettre en œuvre le procédé de coulage coagulation. <sup>[LAU01] [PEN05]</sup>

Dans ce travail, la modification de la surface de cette poudre a été envisagée avec des additifs minéraux par hétérocoagulation. C'est pourquoi la silice, à cause de ses propriétés acido-basiques très différentes de celles de l'alumine, a été choisie. Le premier chapitre de ce manuscrit présente les propriétés d'adsorption des nanoparticules en fonction de la formulation des suspensions. A l'aide des propriétés électrocinétiques des suspensions, les paramètres suivants ont été étudiés : la concentration en solide, le rapport en concentration entre les deux oxydes, la force ionique, le pH et l'état de dispersion de l'alumine.

Le second chapitre aborde l'agglomération des suspensions mixtes (alumine - silice). En contrôlant le rapport masse de silice / masse d'alumine entre 0.4 et 3%, l'addition de silice dans une suspension d'alumine conduit à sa sédimentation rapide. Ce phénomène d'hétéroagglomération a été examiné à l'aide des propriétés rhéologiques des suspensions et d'expériences de sédimentation qui permettent d'analyser la structure du réseau de particules au repos. Les attractions entre les agglomérats par l'intermédiaire des interactions alumine / silice ont permis leur grossissement sous l'effet d'un mouvement de rotation continu. Celui-ci a été étudié en suivant l'évolution de la distribution granulométrique du mélange. L'étape finale conduit à l'obtention de billes millimétriques très homogènes en termes de taille et de forme. Ce phénomène de grossissement par agglomération a été étudié en fonction de la formulation des suspensions et des conditions d'agitation. Les différentes étapes de ce nouveau procédé de consolidation des suspensions ont été identifiées.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des sphères millimétriques formées en suspension. L'analyse du séchage des objets est d'abord présentée car cette étape est primordiale pour contrôler l'apparition de fissures. La caractérisation après frittage de la microstructure et de la structure cristalline des objets a été réalisée ainsi que l'étude de leurs propriétés mécaniques. Les résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus sur des échantillons commerciaux élaborés par des procédés industriels différents.

Le quatrième chapitre présente des variantes du procédé par rapport aux formulations standards qui ont conduit à l'élaboration de sphères, de composition mixte mais aussi de sphères creuses. Ces phénomènes s'appuient notamment sur l'utilisation de poudres ayant des propriétés acido-basiques de surface différentes.

## Bibliographie

- [CAR06] M. C. Carbajo, E. Enciso, M. J. Torralvo, *Synthesis and Characterisation of Macro-Mesoporous Titania*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2006, Article in Press.
- [LAU01] R. Lacournet, *Dispersions d'Alumine en Milieux Aqueux: Préparation de Suspensions Concentrées et Mise en Forme d'Objets par Coagulation*, Thèse de doctorat de l'université, Limoges, Université de Limoges, 2001.
- [LEB02] S. Lebrette, *Influence de l'Ethanol sur la Dispersion du Rutile en Milieu Aqueux. Elaboration de Couches Céramiques par Electrophorèse*, Thèse de doctorat de l'université, Limoges, Université de Limoges, 2002.
- [LID91] E. Lidén, M. Persson, E. Carlström, R. Carlsson, *Electrostatic Adsorption of a Colloidal Sintering Agent on Silicon Nitride Particles*, Journal of American Ceramic Society, 1991, **74**, p. 1335-1339.
- [PAT94] R. D. Patel, G. E. Kmiecik Lawrynowicz, M. A. Hopper, M. D. Croucher, *Tonner Aggregation Processes*, US Patent Number 5,344,738, (Xerox Corp. USA) (1994), p. 13.
- [PEN05] A.L. Penard, *Mise en Forme par Coulage-Coagulation et Frittage d'Alumines à Microstructure Sub-micronique pour Applications Orthopédiques*, Thèse de doctorat de l'université, Limoges, Université de Limoges, 2005.
- [TAN04] F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi, Y. Sakka, *Preparation of Porous Materials with Controlled Pore Size and Porosity*, Journal of the European Ceramic Society, 2004, **24**, p. 341-344.
- [YAT05] P. D. Yates, G. V. Franks, S. Biggs, G. J. Jameson, *Heteroaggregation with nanoparticles: effect of particle size ratio on optimum particle dose*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, **255**, p. 85-90.

# Chapitre 1. Modification de la surface d'une alumine submicrométrique par adsorption de silice nanométrique

1.2. Introduction	7
1.2. Aspects théoriques de la mise en suspension	7
1.2.1. Interface oxyde-eau	7
1.2.2. Les espèces au voisinage de la surface	10
1.2.3. Stabilité des suspensions : théorie D.L.V.O.	17
1.3 Caractérisation et comportement en suspension des matières premières utilisées	21
1.3.1 La poudre d'alumine	21
1.3.2 La silice colloïdale	24
1.4 Modification de la surface de l'alumine par l'adsorption de silice	26
1.4.1 Influence des ions sur l'adsorption de la silice	26
1.4.2 Variation des propriétés électrocinétiques avec le pH	31
1.4.3. Isotherme d'adsorption	40
1.4.4. Images MEB de l'adsorption	42
1.5. Conclusion	44
1.6. Bibliographie	45

# Chapitre 1. Modification de la surface d'une alumine submicrométrique par adsorption de silice nanométrique

## 1.1. Introduction

La mise en suspension des particules céramiques constitue une étape fondamentale pour tous les procédés de mise en forme par voie colloïdale. <sup>[LAN89], [LEW00]</sup> La stabilité des oxydes en suspension dépend des forces électrostatiques développées par la surface des poudres au contact du solvant. Pour maîtriser cela, il est primordial de comprendre les phénomènes à l'interface solide-liquide. <sup>[BOC01]</sup>

Dans ce chapitre, seront d'abord abordés les aspects théoriques de l'interaction des particules d'oxyde avec l'eau. Ensuite, seront présentées les caractéristiques des matières premières utilisées, avant de traiter l'étude de l'adsorption de la silice colloïdale à la surface de l'alumine, en fonction de la formulation des suspensions réalisée en examinant principalement les propriétés électrocinétiques des suspensions.

## 1.2. Aspects théoriques de la mise en suspension

### 1.2.1. L'interface oxyde-eau

Les poudres céramiques sont généralement très peu solubles dans l'eau. Leur comportement est principalement contrôlé par leur chimie de surface. Celle des particules d'oxydes métalliques résulte essentiellement de deux phénomènes : une hydratation qui permet aux atomes de surface de compléter leur coordination <sup>[JAM87]</sup> et l'apparition de charges électriques. <sup>[JOL94]</sup>

Les groupements de surface polarisés ( $M-OH$ ,  $M-OH_2^+$ ,  $M-O^-$ ) développent de très fortes interactions avec l'eau et jouent un effet structurant sur le liquide. Plusieurs couches d'eau sont ainsi physisorbées de façon adjacente à la première couche chimisorbée (figure 1.1). Ces couches sont immobilisées les unes par rapport aux autres par un réseau de liaisons hydrogènes qui permet la diffusion des ions  $H^+$  et  $OH^-$  vers la surface de l'oxyde avec laquelle ils réagissent.

L'épaisseur de la couche d'hydratation fortement structurée à la surface des particules est d'autant plus grande que la surface est polaire et que la densité de charge est élevée. Cette eau de solvation constitue la « couche compacte de Stern ». Les ions  $H^+$  et  $OH^-$  sont responsables de la charge superficielle  $\sigma_0$  et donc du potentiel électrostatique  $\Psi_0$  exercé par cette charge ; ils sont appelés ions déterminants le potentiel (IDP).

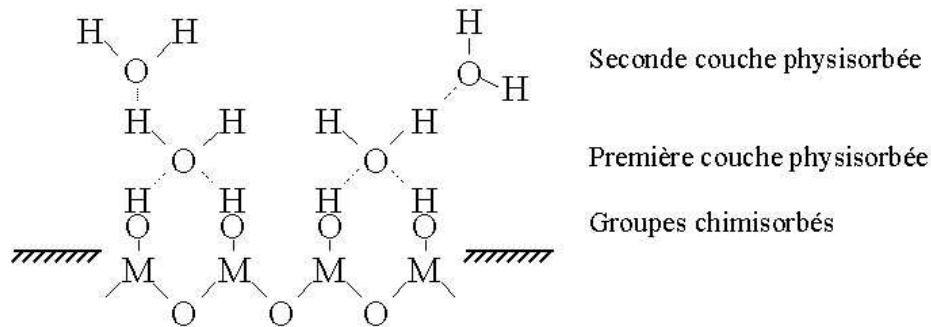


Figure 1.1 : Adsorption de l'eau sur la surface de l'oxyde.

Les principaux mécanismes à l'origine des charges de surface des oxydes métalliques sont la réaction des groupements hydroxyles de surface avec le liquide, l'adsorption préférentielle d'additifs ou de polyélectrolytes chargés et la désorption d'ions de la surface. [REE95]

Les propriétés acido-basiques des groupements hydroxyles sont définies par les équilibres des réactions suivantes :



Ces équilibres sont à l'origine de l'apparition de la charge électrique superficielle ( $\sigma_0$ ), qui peut être positive, négative ou nulle, selon le pH du milieu.

Une valeur de pH caractéristique pour chaque oxyde, appelée point de charge nulle (PCN), est celle pour laquelle la surface de l'oxyde présente une charge nette  $\sigma_0$  nulle. De plus, quand la différence des pKa est supérieure à 3 (ce qui est le cas pour la majorité des oxydes), son expression s'écrit :

$$PCN = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) \quad [1.3]$$

Le PCN caractérise donc globalement le caractère acido-basique de la surface. A  $pH < PCN$ , la charge est positive, à  $pH > PCN$  la charge est négative (figure 1.2).



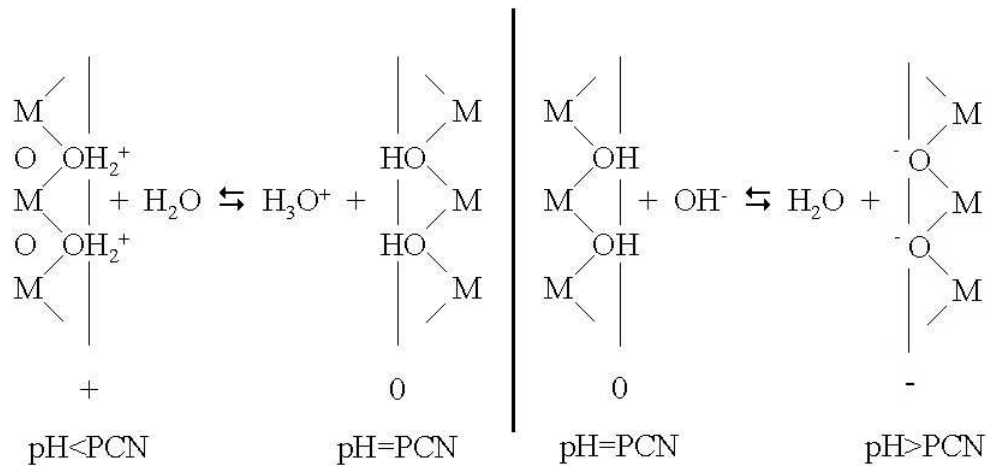


Figure 1.2 : Réactivité de la surface hydratée.

La valeur caractéristique du PCN est directement liée à la nature de l'oxyde mais dépend également de plusieurs autres facteurs tels que :

- La polarisation des groupes de surface par le cation : plus le cation est petit et chargé, plus le PCN est acide.
- La variété cristalline du matériau.
- Les traitements physico-chimiques et thermiques de l'oxyde. Des poudres traitées à haute température ont une hydratation et une hydroxylation de surface considérablement réduites. Au cours de la réhydratation, le PCN se déplace peu à peu jusqu'à retrouver celui du matériau complètement hydroxylé. <sup>[ROB64]</sup>
- La température : une augmentation de la température conduit à une acidification du PCN. <sup>[PAG99]</sup>

Certains ions de la solution, par exemple les polyélectrolytes chargés, présentent une affinité particulière pour la surface et développent des interactions spécifiques avec les groupements hydroxyles. Les espèces de surface  $M-OH_2^+$  et  $M-O^-$  interviennent alors à la fois dans les équilibres acido-basiques et dans les équilibres d'adsorption spécifique. Cette affinité va donc affecter la charge de surface et déplacer le PCN.

### 1.2.2. Les espèces au voisinage de la surface

L'ionisation des groupements de surface crée une perturbation autour des particules d'oxyde qui modifie la distribution des autres ions dans le milieu. La surface attire les ions de charge opposée (contre-ions) et repousse ceux de même charge (co-ions). La distance minimale

d'approche correspond à la limite de la couche de Stern localisée par le plan externe d'Helmholtz (OHP), qui correspond au plan de glissement du solvant (figure 1.3). Le potentiel électrique, dû à la charge de surface et évalué à l'OHP,  $\Psi_d$ , est assimilé au potentiel électrocinétique zêta,  $\zeta$ , calculé à partir de la mobilité électrophorétique. C'est le seul potentiel mesurable pour les particules d'oxyde. Au-delà de l'OHP, sur une centaine d'Angströms, s'étend une zone électriquement perturbée. La compétition entre attraction électrostatique et agitation thermique distribue les contre-ions dans le solvant en une couche diffuse. La charge électrique de la couche diffuse,  $\sigma_d$ , représente la contre-charge de la particule. Elle compense la charge superficielle et le bilan de l'électroneutralité impose  $\sigma_0 + \sigma_d = 0$ .

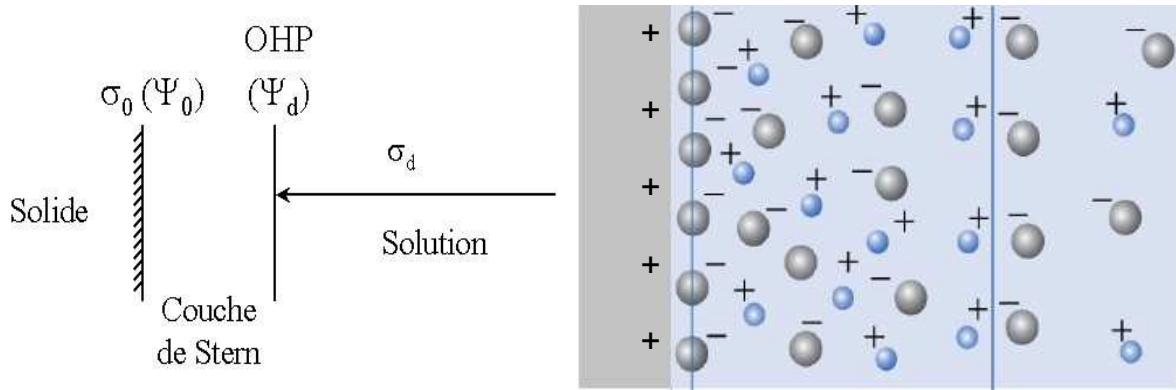


Figure 1.3 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution aqueuse.

L'épaisseur de la couche de Stern est appelée longueur de Debye-Hückel. Elle est notée  $\kappa^{-1}$  et désigne la portée dans la solution de l'interaction électrostatique. Elle peut se calculer à partir de l'expression suivante :

$$\kappa = \left[ \frac{2 \cdot e^2 \cdot N_A \cdot I}{\epsilon \cdot k \cdot T} \right]^{1/2} \quad [1.4]$$

$N_A$ ,  $\epsilon$ ,  $I$ ,  $k$  et  $T$  étant respectivement le nombre d'Avogadro, la permittivité diélectrique du solvant, la force ionique, la constante de Boltzmann et la température. En milieu aqueux et pour une température de 25°C, cette expression se simplifie dans la forme  $\kappa = 0,239 \sqrt{I}$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ). La force ionique  $I$  d'un électrolyte de concentration  $C$  est donnée par :

$$I (\text{mol.L}^{-1}) = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i \quad [1.5]$$

où  $z_i$  est la charge de l'espèce ionique « i » de l'électrolyte et  $C_i$  sa concentration.

### 1.2.2.1. Relation charge-potentiel de surface

De nombreux modèles décrivent les réactions de surface par les lois d'action de masse et des bilans de matière, le potentiel étant relié à la charge par un modèle électrostatique. Les différences entre ces modèles se situent principalement dans la localisation des espèces au sein de la zone interfaciale et dans les équations utilisées pour relier potentiel et charge de surface. Quelques modèles, les plus fréquemment utilisés, sont ici présentés dans le cas particulier de l'alumine. Pour présenter la distribution de la charge électrique autour des particules, il est possible de diviser l'analyse en deux parties : étude de la zone interne (couche compacte) et de la zone externe (couche diffuse) de la double couche. Ces deux zones sont séparées par l'OHP. Les particules sont considérées comme isolées, sans aucune interaction entre elles.

#### *Partie interne de la double couche*

L'acidité des groupes de surface (notée par l'indice « s ») peut être caractérisée par les équilibres acido-basiques suivants :



Les constantes d'équilibre de ces équations sont alors définies ainsi:

$$K_+^0 = \frac{[\text{Al-OH}][\text{H}_s^+]}{[\text{Al-OH}_2^+]} \quad [1.8]$$

$$K_-^0 = \frac{[\text{Al-O}^-][\text{H}_s^+]}{[\text{Al-OH}]} \quad [1.9]$$

Les protons étant soumis au potentiel de surface  $\Psi_0$ , la relation de Maxwell-Boltzmann permet d'obtenir :

$$[\text{H}_s^+] = [\text{H}^+] \exp(-e\Psi_0/kT) \quad [1.10]$$

Les relations [1.8] et [1.9] deviennent alors

$$K_+^0 = \frac{[\text{Al-OH}][\text{H}^+]}{[\text{Al-OH}_2^+]} \exp(-e\Psi_0/kT) \quad K_-^0 = \frac{[\text{Al-O}^-][\text{H}^+]}{[\text{Al-OH}]} \exp(-e\Psi_0/kT)$$

On définit alors  $K_+$  et  $K_-$  selon les équations [1.11]

$$K_+ = \frac{[\text{Al-OH}][\text{H}^+]}{[\text{Al-OH}_2^+]} \quad K_- = \frac{[\text{Al-O}^-][\text{H}^+]}{[\text{Al-OH}]} \quad [1.11]$$

$K_+$  et  $K_-$  sont appelées les constantes intrinsèques. Elles caractérisent l'acidité des groupes de surface en l'absence de champ électrique  $\Psi_0$ .

La densité superficielle des charges nettes,  $\sigma_0$ , est définie par :

$$\sigma_0(\text{C.m}^{-2}) = \frac{F}{A} ([\text{Al-OH}_2^+] - [\text{Al-O}^-]) \quad [1.12]$$

A est l'aire totale des particules ( $\text{m}^2.\text{L}^{-1}$ ), F la constante de Faraday ( $F=96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ) et les quantités entre crochets représentent la concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) des sites de surface chargés. La charge de surface dépend donc du pH et de la force ionique puisqu'elle résulte d'équilibres acido-basiques.

La concentration superficielle de groupes de surface  $N_s$  s'écrit :

$$N_s = \frac{1}{A} ([\text{Al-OH}_2^+] + [\text{Al-OH}] + [\text{Al-O}^-]) \quad [1.13]$$

L'équation [1.12] devient alors:

$$\sigma_0(\text{C.m}^{-2}) = FN_s \frac{([\text{Al-OH}_2^+] - [\text{Al-O}^-])}{([\text{Al-OH}_2^+] + [\text{Al-OH}] + [\text{Al-O}^-])} \text{ laquelle s'écrit également}$$

$$\sigma_0 = FN_s \frac{([\text{H}^+]/K_+^0) \exp(-e\Psi_0/kT) - (K_0^0/[\text{H}^+]) \exp(e\Psi_0/kT)}{1 + ([\text{H}^+]/K_+^0) \exp(-e\Psi_0/kT) + (K_0^0/[\text{H}^+]) \exp(e\Psi_0/kT)} \quad [1.14]$$

C'est l'équation d'état de surface qui relie la charge  $\sigma_0$  et le potentiel  $\Psi_0$  au pH de la solution,  $\sigma_0$  étant la valeur accessible par l'expérience à la différence de  $\Psi_0$ .

#### *Partie diffuse de la double couche*

Les contre-ions, soumis à l'agitation thermique et au potentiel de surface, sont distribués dans la couche diffuse dont la charge  $\sigma_d$  compense celle de la surface  $\sigma_0$ .

Dans le cas d'un électrolyte symétrique [ $z : z$ ] de concentration C, la densité de charge nette  $\rho_r$  en un point r de la solution (tel que  $r = 0$  correspond à la surface) s'écrit :

$$\rho_r = \sum z_i e C_{i,r} = ze C_{i,\infty} \left( \exp\left(\frac{-ze\Psi_r}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\Psi_r}{kT}\right) \right)$$

$$\rho_r = 2ze C_{\infty} \sinh\left(\frac{-ze\Psi_r}{kT}\right) \quad [1.15]$$

où  $C_{i,r}$  et  $C_{i,\infty}$  sont respectivement les concentrations de l'espèce ionique « i » au point r et hors de portée électrostatique.

L'équation de Poisson, pour un système plan de dimension infinie, s'écrit :

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} = -\frac{\rho_r}{\varepsilon}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} = -\frac{2.z.e.C_{\infty}}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{-z.e.\Psi_r}{k.T}\right) \quad [1.16]$$

Les conditions aux limites de l'équation [1.16] sont:

$\Psi = \Psi_d$  lorsque  $r = d$ , pour l'épaisseur de la couche de Stern, c'est-à-dire l'OHP

$\Psi = 0$  lorsque  $r \rightarrow \infty$ , dans le liquide, loin de la surface

La solution de [1.16] est l'équation de Gouy-Chapman:

$$\Psi_r = \frac{2kT}{\varepsilon} \ln \left( \frac{1 + \gamma \exp[-\kappa(r-d)]}{1 - \gamma \exp[-\kappa(r-d)]} \right) \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{\exp(ze\Psi_d/2kT) - 1}{\exp(ze\Psi_d/2kT) + 1} \quad [1.17]$$

La charge  $\sigma_d$  de la couche diffuse est donnée par:

$$\sigma_d = \int_d^\infty \rho \cdot dr = -\varepsilon \int_d^\infty \frac{d^2\Psi}{dr^2} = \varepsilon \left[ \frac{d\Psi}{dr} \right]_{r=d} \quad \text{car} \quad \left[ \frac{d\Psi}{dr} \right]_{r=\infty} = 0$$

$$\sigma_d = (8 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T \cdot A C)^{1/2} \sinh \left( \frac{z \cdot e \cdot \Psi_d}{2 \cdot k \cdot T} \right) \quad [1.18]$$

Une approximation permet de simplifier les expressions [1.17] et [1.18]. En effet pour de faibles potentiels, lorsque  $\frac{ze\Psi_d}{2kT} \ll 1$ , c'est-à-dire lorsque  $\Psi_d \leq 25$  mV, ce qui est valable

dans la plupart des cas, l'équation de Gouy-Chapman devient :

$$\Psi_r = \Psi_d \exp[-\kappa(r-d)] \quad \text{et} \quad \sigma_d = -\varepsilon \kappa \Psi_d \quad [1.19]$$

### 1.2.2.2 Modèle de la double couche

L'approche la plus simple consiste à considérer que la charge de surface, établie par des réactions acide-base, est compensée par des anions ou des cations de l'électrolyte qui constituent la couche diffuse (figure 1.4). La couche de Stern, vide d'ions, peut être assimilée à un condensateur et est caractérisée par une capacité  $C_s$ .

Les relations entre les charges et les potentiels sont exprimées simplement par les équations [1.14] et [1.18] développées précédemment. Ces deux équations font apparaître quatre variables interfaciales ( $\sigma_0$ ,  $\sigma_d$ ,  $\Psi_0$ ,  $\Psi_d$ ), deux variables caractérisant le milieu (le pH et la concentration de l'électrolyte C) et des grandeurs caractéristiques de la surface (les constantes d'acidité  $K^0_+$  et  $K^0_-$  et le nombre total des sites de surface  $N_s$ ), qui peuvent être déterminées à partir des grandeurs pH,  $\sigma_0$ ,  $N_s$  et  $\Psi_d$  à différentes concentrations d'électrolytes de nature variable. Les grandeurs accessibles à la mesure sont :

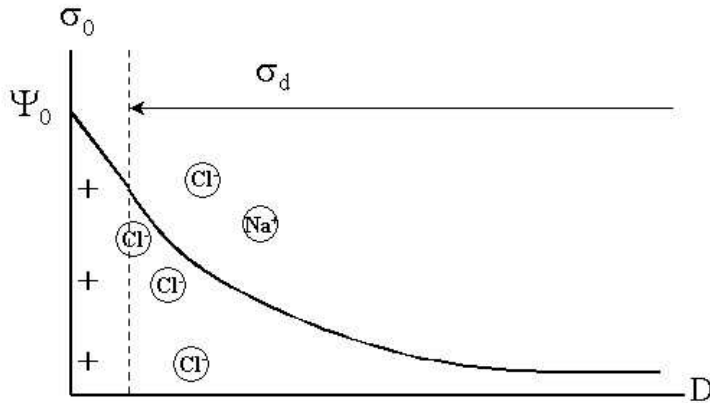


Figure 1.4 : Variation du potentiel électrique à l'interface solide/liquide dans le modèle à deux couches

- La charge  $\sigma_0$  en fonction du pH, accessible par titration de la poudre à différentes forces ioniques.
- Le potentiel de la couche diffuse  $\Psi_d$ , assimilé au potentiel électrocinétique  $\zeta$ , qui est atteint expérimentalement par des mesures de mobilité électrophorétique de particules chargées.
- La densité superficielle des sites réactifs  $N_s$ , accessible par titration.

Le point isoélectrique (PIE), indépendant de la force ionique, correspond au pH pour lequel  $\zeta$  s'annule. Au PIE, la particule d'oxyde avec des espèces adsorbées à sa surface n'est pas affectée par un champ électrique externe. De par sa définition, le PIE doit être distingué du PCN.

Les équations du système sont :

- L'équation de l'état de surface [1.14].
- L'expression de la charge de la couche diffuse [1.18].
- L'électroneutralité globale du système  $\sigma_0 + \sigma_d = 0$ .
- La capacité  $C_s = \frac{\sigma_0}{(\Psi_0 - \Psi_d)}$ , qui est obtenue par dérivation graphique.

### 1.2.2.3. Modèle de la triple couche : complexation sur site

Ce modèle repose sur l'idée que la charge de surface de l'oxyde, due à l'adsorption/désorption des protons, est partiellement écrantée vis à vis de la solution par la présence de contre-ions de l'électrolyte dans la couche de Stern. Ce modèle est donc basé sur les équilibres d'ionisation [1.6] et [1.7] mais aussi sur les équilibres de complexation suivants :



Les figures 1.5a et 1.5b donnent une représentation de l'interface oxyde / solution et du modèle électrique équivalent.

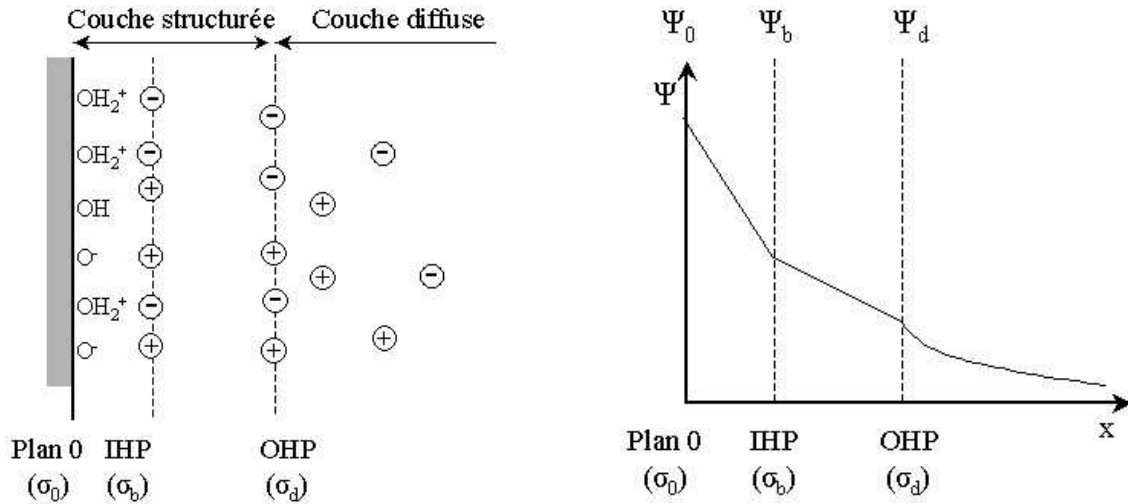


Figure 1.5 : Modèle de la triple couche : (a) localisation des espèces chargées,

(b) évolution du potentiel à partir de la surface.

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

Les quatre équations [1.6], [1.7], [1.20] et [1.21] peuvent être combinées sous la forme :



Les constantes d'équilibre sont ainsi définies :

$$K_A = \frac{[\text{Al-OH}][\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{Al-OH}_2^+\text{A}^-]} \exp[-e(\Psi_0 - \Psi_b)/kT] \quad [1.24]$$

$$K_C = \frac{[\text{Al-O}^-\text{C}^+][\text{H}^+]}{[\text{Al-OH}][\text{C}^+]} \exp[-e(\Psi_0 - \Psi_b)/kT] \quad [1.25]$$

La charge  $\sigma_0$ , la charge écrantée par la complexation  $\sigma_b$  et la charge de la couche diffuse  $\sigma_d$  s'écrivent alors :

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} ([Al-OH_2^+] + [Al-OH_2^+A^-] - [Al-O^-] - [Al-O-C^+]) \quad [1.26]$$

$$\sigma_b = \frac{F}{A} ([Al-O-C^+] - [Al-OH_2^+A^-]) \quad [1.27]$$

$$\sigma_d = \frac{F}{A} ([Al-O^-] - [Al-OH_2^+]) \quad [1.28]$$

Le bilan d'électroneutralité devient :  $\sigma_0 + \sigma_b + \sigma_d = 0$

Les potentiels  $\Psi_0$  et  $(\Psi_0 - \Psi_b)$  sont reliés à la charge de surface au moyen de la capacité interfaciale. Dans la couche de Stern, partie compacte de la double couche, les décroissances du potentiel entre la surface et l'IHP et entre l'IHP et l'OHP sont donc linéaires, comme à l'intérieur d'un condensateur. Soit  $C_1$  et  $C_2$  les capacités respectives de ces deux zones, les relations suivantes sont alors vérifiées :

$$C_1 = \frac{\sigma_0}{\Psi_0 - \Psi_b} \quad C_2 = \frac{\sigma_d}{\Psi_d - \Psi_b} \quad [1.29]$$

La modélisation complète de l'équilibre à l'interface oxyde / solution est difficile. Si l'adsorption spécifique est prise en compte, ce qui est généralement le cas, le calcul du potentiel électrostatique  $\Psi_0$  devient très complexe (système de 11 équations à 11 inconnues, pour un seul électrolyte). Les principales difficultés de l'apparition de ce modèle résident dans le grand nombre de paramètres mis en jeu.

La chimie de surface des cristallites d'oxyde est d'une telle complexité qu'il paraît impossible d'y associer un modèle. Néanmoins, pour donner une idée des propriétés acido-basiques d'une surface, une réactivité moyenne des sites hydroxyles a été adoptée. Tout d'abord, on définit une couche compacte et une couche diffuse avec  $\sigma_0 = -\sigma_d$ . Dans ce cas, une charge de surface nulle,  $\sigma_0 = 0$  implique  $\Psi_d = 0$ . Les valeurs expérimentales de PCN et PIE ne coïncidant pas toujours, le modèle de la double couche a du être amélioré pour rendre compte de ce résultat. En ajoutant la contribution des contre-ions dans la couche de Stern par l'intermédiaire d'un plan supplémentaire au potentiel  $\Psi_b$ ,  $\sigma_0 = 0$  n'impose pas forcément  $\Psi_d = 0$ . Le modèle de la triple couche est le plus souvent utilisé pour caractériser l'interface oxyde / solution.

### 1.2.3. La stabilité des suspensions : théorie D.L.V.O.

La stabilité des suspensions caractérise la qualité de la dispersion des particules dans le milieu. L'instabilité induit l'agglomération, la coagulation ou la floculation des particules. La



théorie D.L.V.O. (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) <sup>[DER41], [VER48]</sup> établit le bilan des forces agissant entre les particules et permet de déterminer la hauteur de la barrière énergétique susceptible d'éviter le contact permanent entre particules. Les particules sont soumises à différents types de forces (forces répulsives résultant de l'interaction des doubles couches électriques, forces attractives de Van der Waals). De plus, si elles sont de petite taille, le mouvement brownien doit être pris en compte. <sup>[HUN87], [NAP70]</sup>

### 1.2.3.1 Système monophasé de particules sphériques dispersées

#### *Forces de Van der Waals*

Les forces de Van der Waals sont des forces attractives, omniprésentes, qui résultent d'interactions dipolaires au niveau moléculaire. Dans le cas de deux sphères identiques, de rayon  $a$ , dont les centres sont distants de  $D$ , le potentiel d'interaction s'écrit :

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{D^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{D^2} + \text{Ln} \frac{D^2 - 4a^2}{D^2} \right] \quad [1.30]$$

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

Pour les petites distances  $(D-2a)/a \ll 1$ , le potentiel d'interaction se réduit à :

$$V_A = -A \frac{a}{12(D-2a)}$$

Le potentiel d'interaction attractive dépend, en première approximation, uniquement de la nature du matériau, du milieu de dispersion, de la taille des particules et de la distance qui les sépare.

#### *Forces électrostatiques*

Les forces électrostatiques sont des forces répulsives qui résultent de l'interaction des doubles couches électriques. Lorsque deux particules se rapprochent, les parties diffuses des doubles couches se repoussent. Si elles sont trop comprimées, les couches de Stern entrent aussi en interaction. Le calcul du potentiel d'interaction répulsive  $V_R$ , basé sur la durée des collisions et le temps de relaxation des couches, est complexe. Si le recouvrement des couches est faible, l'expression approchée du potentiel d'interaction est donnée par la relation :

$$V_R = 2 \cdot \pi \cdot \pi_r \cdot \epsilon_0 \cdot a \cdot \Psi_d^2 \exp[-\kappa(D-2a)] \quad [1.31]$$

Les différents paramètres qui exercent une influence majeure sur  $V_R$  sont donc le potentiel  $\Psi_d$  (assimilé au potentiel  $\zeta$ ), la concentration et la nature des ions (à travers le terme  $\kappa$ ), ainsi que la constante diélectrique de la solution.

#### *Potentiel total*

Le potentiel total  $V_T$  est la somme des potentiels d'attraction et de répulsion ( $V_T = V_A + V_R$ ). L'évolution de  $V_T$  en fonction de la distance de séparation des particules est représentée par la figure 1.6. Le potentiel total présente, en général, un maximum et deux minima. Si le maximum est assez élevé ( $>10kT$ ), les collisions ne peuvent pas fournir un potentiel suffisant pour vaincre cette barrière de potentiel, et la suspension est stable. Une coagulation peut apparaître au second minimum, mais elle est faible et réversible.

D'après la théorie DLVO, dans des conditions isothermes et pour une taille de particules donnée, la stabilisation par répulsion électrostatique dépend essentiellement des facteurs suivants :

- La concentration et la charge des ions de l'électrolyte : leur augmentation provoque la diminution de  $V_R$  par abaissement de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ . Un électrolyte est d'autant plus flocculant que sa concentration et la charge de ces ions sont élevées. De même, l'utilisation d'un liquide à plus faible constante diélectrique va diminuer la stabilité.
- La charge de surface, donc le potentiel électrique : un potentiel élevé augmente  $V_R$  sans affecter  $V_A$  et par conséquent, élève la position du maximum  $V_M$ . La valeur de  $\Psi_d$  dépend directement des phénomènes à l'origine de la charge de surface, c'est pourquoi le pH du milieu, la concentration et la charge des ions adsorbés sont parmi les facteurs les plus influents.

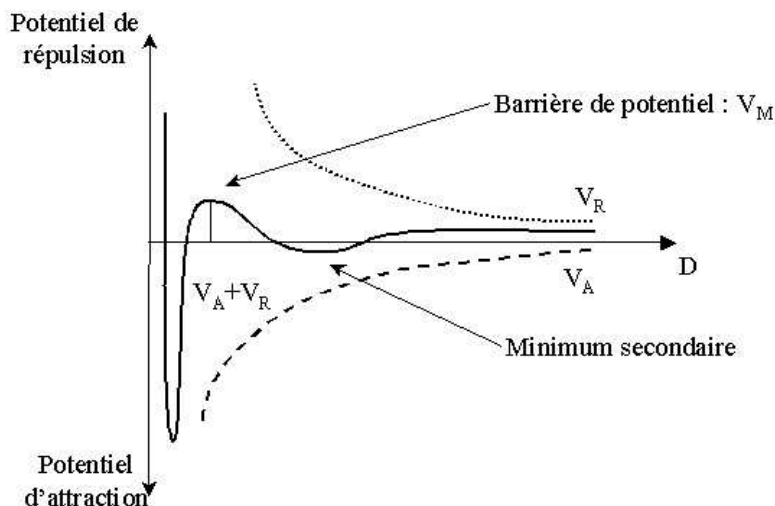


Figure 1.6 : Evolution du potentiel total  $V_T$  en fonction de la distance  $D$  entre les particules.

Cette théorie n'est pas complètement satisfaisante parce qu'elle utilise beaucoup d'approximations et elle ne prend pas en compte les cinétiques d'équilibre, la non uniformité en taille des particules, les interactions au sein de l'électrolyte et celles dues à la chimie de surface. Enfin, elle ne peut pas être appliquée à des milieux concentrés. Néanmoins, elle est

utile pour prévoir qualitativement les grandes tendances quant à la stabilité des suspensions colloïdales.

### 1.2.3.2 Système biphasé de particules sphériques dispersées

La stabilité d'une suspension avec deux types de particules différentes est décrite par une extension et une adaptation de la théorie DLVO.

#### *Forces de Van der Waals*

Avec une distance de séparation entre les particules de  $D$ , le potentiel attractif de Van der Waals entre les deux types de particules est donné par l'expression suivante:

$$V_{A,ij} = \frac{-A_{ij}}{6} \left[ \frac{2a_i a_j}{D^2 - 4a_i a_j} + \frac{2a_i a_j}{D^2} + \ln \left( \frac{D^2 - 4a_i a_j}{D^2} \right) \right] \quad [1.32]$$

où  $a_i$  et  $a_j$  sont les rayons des particules  $i$  et  $j$  et  $A_{ij}$  est la constante de Hamaker entre les deux types de particules. Cette constante entre deux phases solides différentes  $i$  et  $j$  séparées par une phase liquide  $k$  est calculée avec l'approximation suivante :

$$A_{ij} = (A_{ii}^{1/2} - A_{kk}^{1/2}) (A_{jj}^{1/2} - A_{kk}^{1/2}) \quad [1.33]$$

où  $A_{ii}$ ,  $A_{jj}$  et  $A_{kk}$  sont respectivement les constantes de Hamaker des particules  $i$ ,  $j$  et de la phase liquide  $k$ .

#### *Forces électrostatiques*

Les forces électrostatiques conduisent à des interactions répulsives entre les particules colloïdales de même charge et attractives entre particules de charge opposée. En considérant les mêmes hypothèses faites pour un système monodispersé, le potentiel d'interaction électrostatique entre les particules  $i$  et  $j$  est donné par l'expression suivante pour des valeurs  $D \ll a_i, a_j$  :

$$V_{R,ij} = \frac{\pi \epsilon \epsilon_0 a_i a_j}{a_i + a_j} \left[ (\Psi_{di} + \Psi_{dj})^2 \ln(1 + \exp(-\kappa D)) + (\Psi_{di} - \Psi_{dj})^2 \ln(1 - \exp(-\kappa D)) \right] \quad [1.34]$$

où  $\Psi_{di}$  et  $\Psi_{dj}$  sont assimilés au potentiel  $\zeta$  des particules  $i$  et  $j$  respectivement,  $\kappa$  est l'inverse de la longueur de Debye-Hückel et  $\epsilon_0$  la constante diélectrique de l'eau.

#### *Potentiel total*

Le potentiel total d'interaction inter particule  $V_{T,ij}$  résulte de la somme des termes  $V_{A,ij}$  et  $V_{R,ij}$  :

$$V_{T,ij} = V_{A,ij} + V_{R,ij} \quad [1.35]$$

où  $V_{A,ij}$  est le potentiel d'interaction des forces attractives de Van der Waals à longue distance entre les particules  $i$  et  $j$ , et  $V_{R,ij}$  est le potentiel d'interaction des forces électrostatiques entre les particules  $i$  et  $j$ .<sup>[PUE99]</sup>

Le graphe de potentiel total en fonction de la distance de séparation des surfaces des particules a des caractéristiques similaires à celui obtenu pour un système monodispersé. La courbe montre un minimum primaire à des faibles distances de séparation et une barrière de potentiel qui peut être utilisée comme critère de stabilité pour un système mixte.

### 1.3 Caractérisation et comportement en suspension des matières premières utilisées

La masse volumique des poudres a été vérifiée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Micrometer, AccuPyc 1300). Leur surface spécifique qui dépend de la granulométrie a été déterminée par la méthode B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) d'adsorption d'azote à un point (Micrometrics, FlowSorb 2300 II). Avant d'effectuer les mesures, la poudre subit un traitement thermique à 300°C pendant 2 heures sous un balayage d'azote pour éliminer les espèces adsorbées sur l'échantillon. La répartition granulométrique des poudres en suspension a été déterminée en voie liquide par granulométrie-laser (Malvern, MastersizeR 2000),<sup>(ANNEXE 1)</sup> après dispersion dans l'eau<sup>(ANNEXE 2)</sup>. La morphologie des particules a été observée au microscope électronique à balayage (MEB). Les mesures du potentiel zêta ( $\xi$ ) ont été acquises avec l'acoustophoromètre (ESA 8000 Matec)<sup>(ANNEXE 3)</sup>.

#### 1.3.1 La poudre d'alumine

L'alumine utilisée, de référence AKP 30, est produite par la société Sumimoto (Japon). Préparée par hydrolyse de l'alcoxyde d'aluminium, cette poudre présente une grande pureté (>99,99%). Sa surface spécifique est de  $7\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et sa masse volumique est de  $3,9\text{ g.cm}^{-3}$ . La figure 1.7, obtenue par microscopie électronique à balayage, montre la forme relativement équiaxe de l'ensemble des grains de la poudre dont la taille moyenne est de 400 nm.

Une suspension aqueuse d'alumine AKP 30 contenant une teneur à 3,3% en volume présente un pH naturel de 6,5, un potentiel zêta de +52 mV et une conductivité très faible de l'ordre de  $5\text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$ .

La figure 1.8 représente la variation du potentiel zêta de la suspension en fonction du pH. La force ionique de cette suspension a été fixée à  $10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$  par un ajout de  $\text{NaNO}_3$ .

Le point isoélectrique (PIE) de cette suspension est mesuré à 9. De part et d'autre du PIE ( $6,5 < \text{pH} < 11$ ), le potentiel zêta varie linéairement. Pour des pH inférieurs à 6,5, l'augmentation du potentiel zêta devient plus lente, jusqu'à un pH de 4 où une remontée du potentiel est observée jusqu'à un pH 2,5. Le potentiel zêta atteint alors une valeur de + 75 mV. Ce potentiel est dû, entre autres, à la protonation des groupements OH. En milieu très acide, le potentiel zêta diminue parce que la concentration élevée d'acide à ajouter pour atteindre cette valeur de pH augmente de manière notable la force ionique dans la suspension.

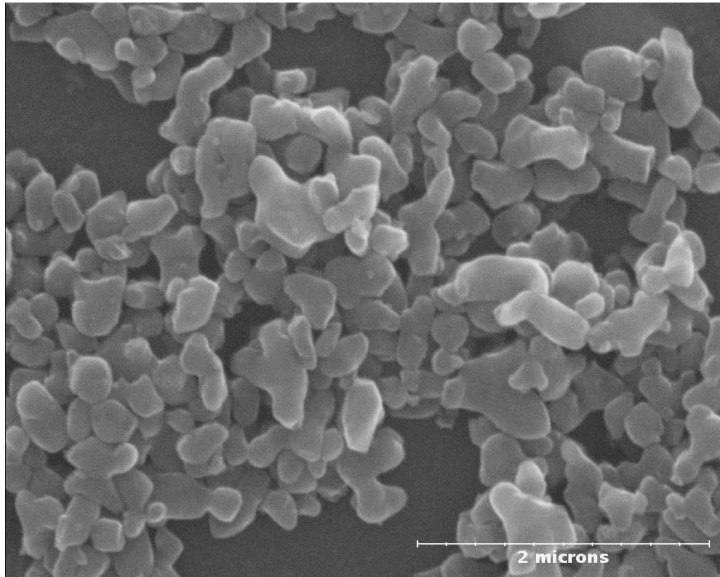


Figure 1.7 : Micrographie de la poudre AKP 30 au microscope électronique à balayage 1 : 23.000

Pour des pH supérieurs au PIE, les groupements hydroxyles sont déprotonés (Equation 1.2) et la charge de surface est négative. Le potentiel zêta atteint une valeur minimum de -60 mV à pH 11,5.

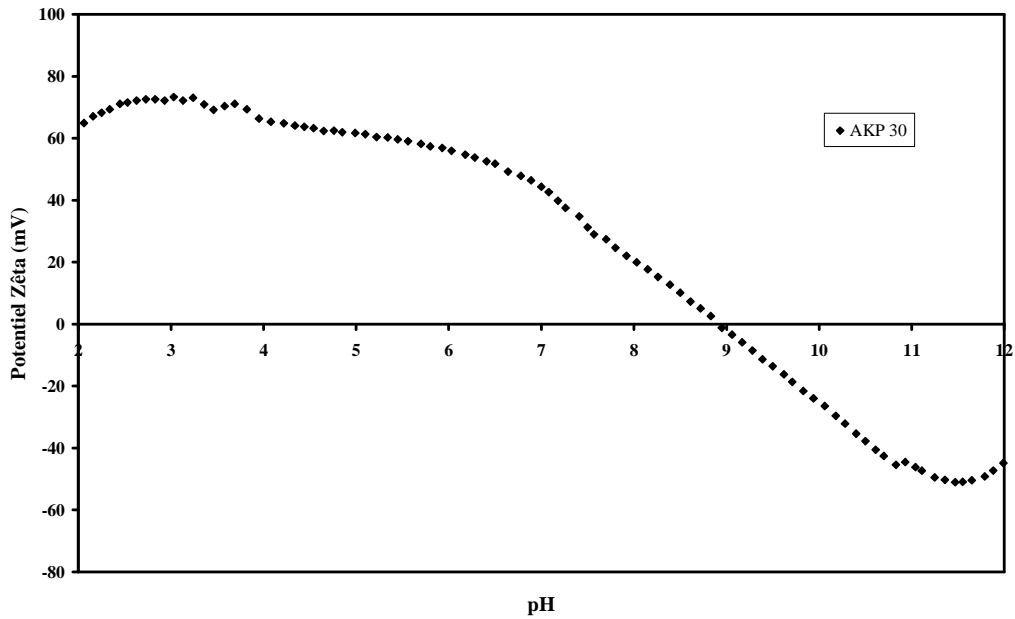


Figure 1.8 : Variation du potentiel zêta de la suspension d'alumine 3,3% vol. en fonction du pH

L'ajustement du pH d'une suspension est un moyen pour disperser les poudres. En effet, la figure précédente montre que l'acidification de la suspension permet de fortement augmenter la répulsion électrostatique entre les particules d'alumine.

La distribution granulométrique de l'alumine en suspension a été étudiée en fonction du pH (figure 1.9). Au pH naturel de 6,5, la poudre donne lieu à des agglomérats dont la taille est centrée autour de 1,8  $\mu\text{m}$ . A partir du pH 4,5 leur taille diminue jusqu'à une valeur moyenne de 0,4  $\mu\text{m}$  obtenue à pH 2,5, la poudre est alors parfaitement dispersée. Par contre, la taille des agglomérats augmente jusqu'à une valeur de 3  $\mu\text{m}$  lorsque le pH s'approche du PIE.

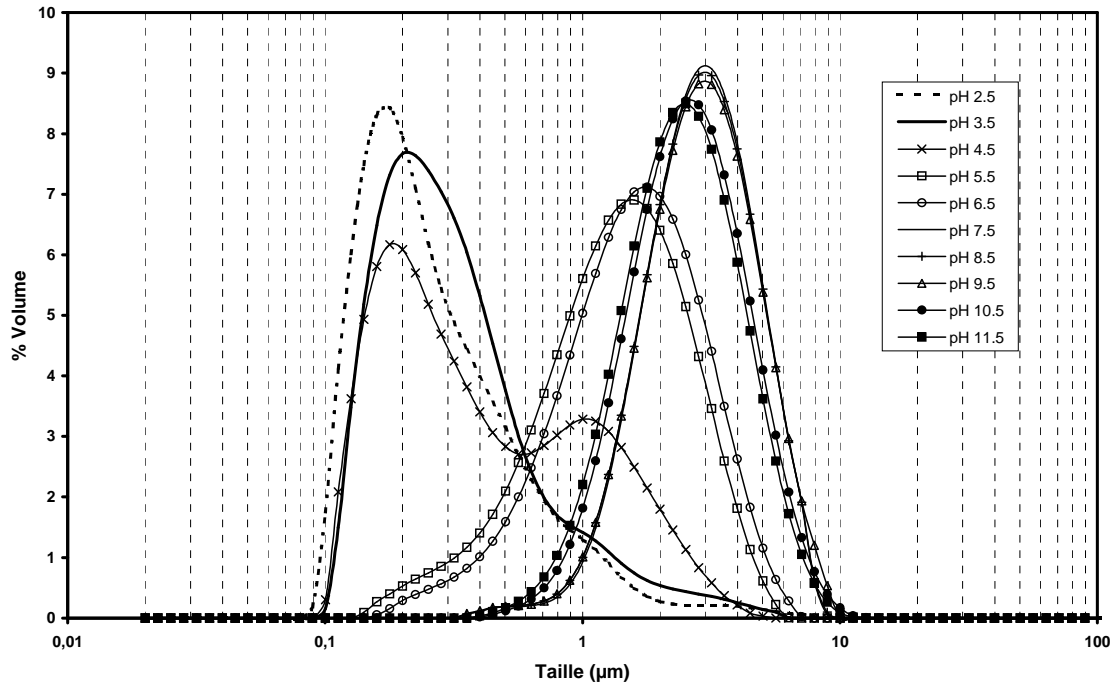


Figure 1.9 : Evolution de la taille des particules en fonction de la variation du pH.

Un autre moyen pour disperser la poudre d'alumine en milieu aqueux consiste à utiliser des additifs organiques. Une molécule dérivée du benzène, le Tiron, a été choisie par suite de sa forte affinité pour la surface de l'alumine sur une gamme de pH étendue. La structure chimique du Tiron, nom commercial du sel de sodium de l'acide 4,5-dihydroxy-1,3-benzène disulfonique, présente deux fonctions alcool et deux fonctions sulfonate ionisables greffées sur le noyau benzénique (Figure 1.10). [PAG98]

Etant un complexant de l'ion  $Al^{3+}$ , cette molécule s'adsorbe à la surface de l'alumine en formant un complexe à sphère interne par échange de ligand entre un groupement OH de surface et la molécule (figure 1.10). Les groupements  $SO_3^-$  créent une charge de surface négative. [YOK97]



Figure 1.10 : Complexe à sphère interne formé par l'adsorption du Tiron sur la surface de l'alumine [JIA03]

Le pKa de chacune des deux fonctions alcool est de 7,6 et 12,2, et les deux fonctions sulfonate restent ionisées dans toute la gamme de pH étudiée. Ce produit est un dispersant très efficace d'oxydes tels que l'alumine ou l'oxyde de titane. [LEB05] [JIA03]

Une proportion massique de Tiron de 0,1 % par rapport à l'alumine disperse une suspension d'alumine à 3,3% vol. La distribution granulométrique est la même que celle obtenue en faisant diminuer le pH de la suspension (figure 1.11).

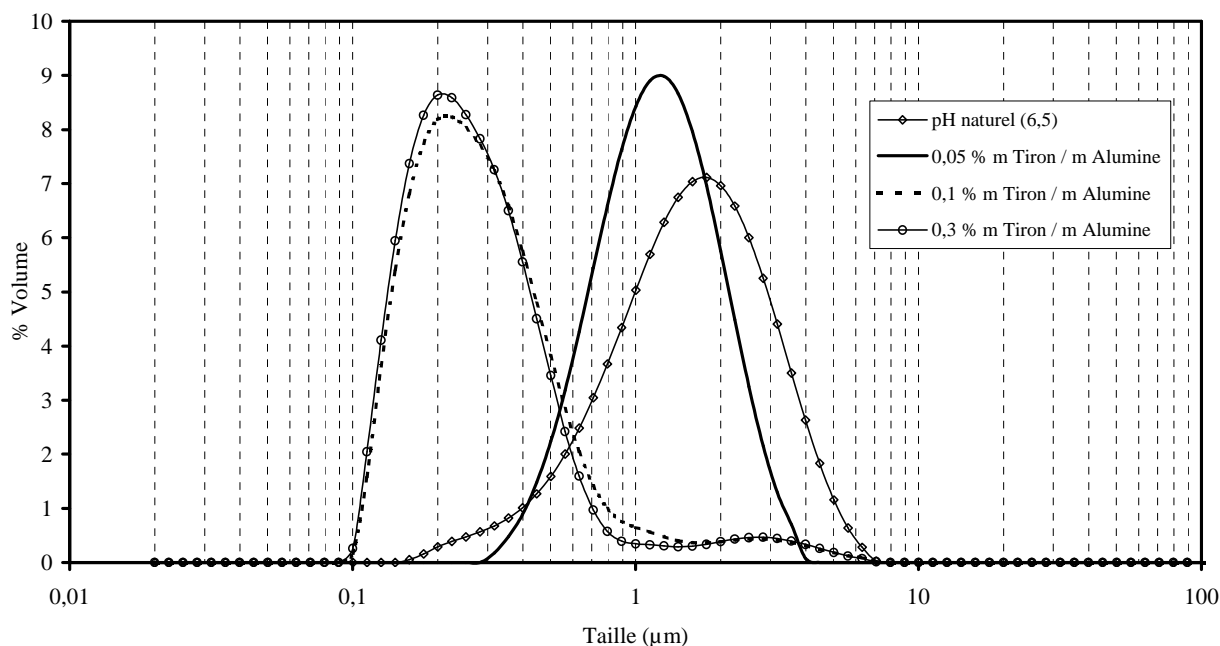


Figure 1.11 : Evolution de la distribution granulométrique de la suspension d'alumine en fonction des différents rapports m Tiron / m Alumine

### 1.3.2 La silice colloïdale

La silice, de référence Ludox TM 50, produite par la société Grace Davison (USA) est commercialisée sous forme de suspension aqueuse, la teneur en silice est de 50 % en masse. Ce liquide présente un aspect intermédiaire entre opalescent et blanc laiteux. La silice est dispersée avec la soude, qui réagit avec la surface de la silice pour produire une densité de charges négative. Le pH naturel de la suspension est de 9 et le potentiel zêta des particules de  $-36$  mV. La suspension est très stable.

Propriétés	Ludox TM 50
Contre-ion stabilisant	Na <sup>+</sup>
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O (en masse)	225
Viscosité à 25°C, cP (mPa.s)	40
Densité à 25°C	1,4
Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	140

Tableau 1.1 : Propriétés de la suspension commerciale de Ludox TM 50



Les principales caractéristiques du produit sont regroupées dans le tableau 1.1. La photo 1.2, obtenue avec le microscope électronique à balayage équipé de la cellule cryogénique, montre la parfaite homogénéité, en termes de forme et de taille, des particules. Celles-ci sont sphériques, leur diamètre est de 25 nm.

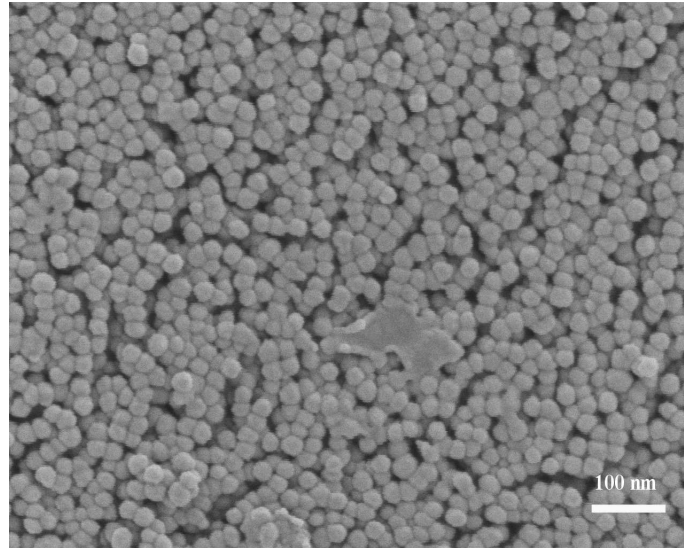


Figure 1.12 : Micrographie des grains de silice contenus dans la suspension de Ludox TM 50

La figure 1.13 montre la variation du potentiel zêta d'une suspension de Ludox diluée (10 % vol) en fonction du pH. Au pH naturel de 9, le potentiel zêta est mesuré à une valeur de  $-36$  mV et la conductivité est de l'ordre de  $2200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  essentiellement due aux ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Au pH naturel, la silice est chargée négativement, les groupements hydroxyles sont déprotonés. A fur et à mesure que le pH devient acide, la charge de surface diminue jusqu'à s'annuler à partir de pH 4,5. Pour des pH inférieurs, le potentiel reste nul et ne devient pas positif.

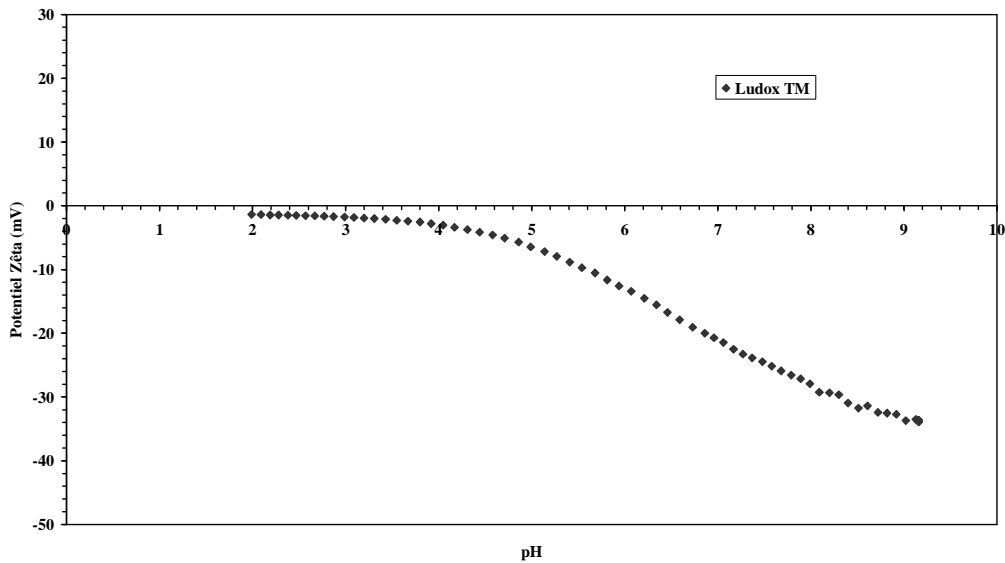


Figure 1.13 : Potentiel zêta de la suspension de silice 10% vol en fonction du pH

## 1.4 La modification de la surface d'alumine par adsorption de silice

### 1.4.1 Influence des ions en solution sur l'adsorption de la silice

#### 1.4.1.1 Propriétés électrocinétiques et chimiques

D'après les propriétés électrocinétiques des suspensions d'alumine (AKP 30) et de silice (Ludox TM 50), il existe une gamme de pH  $5,5 < \text{pH} < 8$  pour laquelle ces dernières sont électrostatiquement stabilisées avec une charge de surface de polarité opposée, ce qui est favorable au processus d'hétérocoagulation entre ces deux poudres. Le rapport masse de silice / masse d'alumine sera noté R tout au long du texte de ce manuscrit.

Les modèles décrivant les réactions acido-basiques à la surface de l'oxyde montrent l'importance du rôle joué par les ions présents dans la suspension.<sup>[BLE87][WES80]</sup> L'adsorption non spécifique d'espèces chargées à la surface d'oxyde modifie l'écrantage de la charge de surface et donc le potentiel qui lui est associé. La théorie D.L.V.O. met également en évidence que la force ionique est un des paramètres qui contrôlent la stabilité d'une suspension.<sup>[CHA04]</sup>

L'influence de l'addition de Ludox dans une suspension d'alumine a d'abord été étudiée sans électrolyte et ensuite en fixant la force ionique avec des ions différents en taille et en charge. Les figures 1.14 et 1.15 montrent l'évolution du potentiel zêta et du pH en fonction de la concentration de Ludox ajouté dans des suspensions d'alumine AKP30 3.3 %vol préparées

sans électrolyte et avec différents électrolytes à deux concentrations distinctes <sup>(ANNEXE 2)</sup>. Les électrolytes [1-1] NaNO<sub>3</sub>, [2-1] Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et [1-2] Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été utilisés. Les sels de nitrate de calcium et nitrate de sodium permettent de comparer l'effet des cations mono et bivalents Ca<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup> avec le même anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Les sels de nitrate de sodium et sulfate de sodium permettent de comparer l'effet des anions mono et bivalents NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pour le même cation Na<sup>+</sup>. Pour compléter ces données, le tableau 1.2 compare les conductivités ioniques des suspensions avec celle d'une solution des différents sels.

Electrolyte	Conductivité (μS.cm <sup>-1</sup> )		Conductivité calculée d'une solution (μS.cm <sup>-1</sup> ) T=25°C
	R (%) = 0 T=25°C	R (%) = 3,3 T=25°C	
sans électrolyte	10	75	0
5 10 <sup>-3</sup> M NaNO <sub>3</sub>	480	545	607
5 10 <sup>-2</sup> M NaNO <sub>3</sub>	5435	5515	6075
2.5 10 <sup>-3</sup> M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	460	530	655
2.5 10 <sup>-2</sup> M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4415	4480	6550
2.5 10 <sup>-3</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	455	540	650
2.5 10 <sup>-2</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4190	4270	6500

Tableau 1.2 : Comparaison entre la conductivité calculée et mesurée des suspensions

#### 1.4.1.2 Sans ajout de silice (R (%) = 0)

Une suspension d'alumine à 3,3 % vol sans ajout de sel présente un pH de 6,5 et un potentiel zêta de +52 mV.

L'ajout de l'électrolyte NaNO<sub>3</sub> diminue le potentiel zêta de la suspension à +25 et +12 mV (figure 1.14) et accroît le pH naturel de la suspension à 7,3 et 7,8 pour des concentrations respectives de 5.10<sup>-3</sup> et 5.10<sup>-2</sup> M (figure 1.15).

Les anions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont attirés électrostatiquement par la surface de l'alumine et s'adsorbent en formant des paires d'ions. <sup>[COL98]</sup> Localisés dans la couche structurée des molécules d'eau proches de la surface de l'alumine, dans le plan interne d'Helmholtz (IHP), ces ions diminuent la charge de la surface créée par la protonation des groupes hydroxyles. Dans le même temps, la répulsion entre les groupes protonés est réduite, et d'autres ions H<sup>+</sup> sont adsorbés, ce qui augmente le pH de la suspension. La neutralisation de la charge de surface (σ<sub>0</sub>) et l'accroissement de la force ionique impliquent une diminution du potentiel zêta. Ce phénomène est plus prononcé quand la concentration en sel augmente.

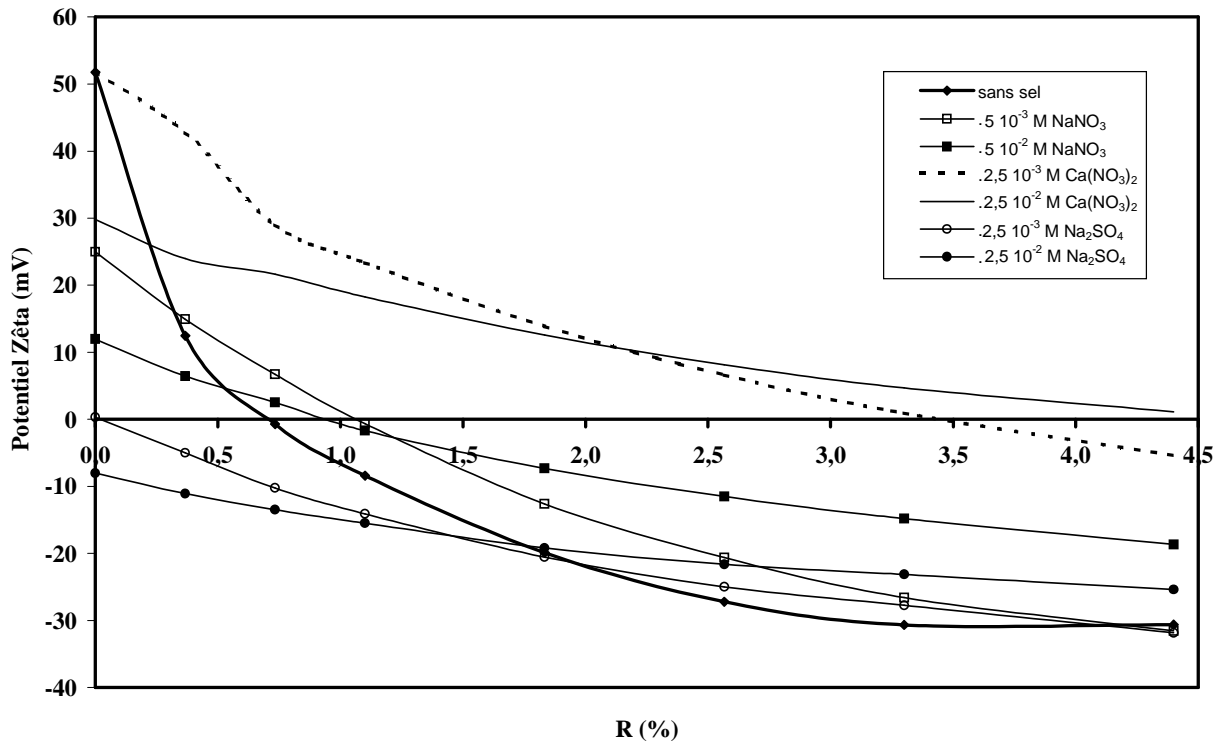


Figure 1.14 : Evolution du potentiel zêta des particules d'alumine en fonction de la teneur en silice

L'ajout de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ne fait pas varier le potentiel zêta, par contre, le pH augmente à une valeur de 6,9. Une concentration de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M, quant à elle, diminue le potentiel à +30 mV sans plus influencer le pH (figure 1.14). Avec cet électrolyte, la variation du pH est plus faible que lors de l'ajout de  $\text{NaNO}_3$  (figure 1.15).

En effet, l'anion  $\text{NO}_3^-$  est adsorbé mais il est en compétition avec le cation  $\text{Ca}^{2+}$ . Ce cation présente une forte affinité pour la surface de l'alumine même si les interactions électrostatiques ne sont pas favorables. C'est pour cette raison que le potentiel zêta reste à la même valeur que sans électrolyte pour une faible concentration ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  M). L'adsorption du  $\text{Ca}^{2+}$  empêche celle de  $\text{H}^+$ , donc le pH est peu modifié. Une concentration  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M accroît la force ionique du milieu et comprime la double couche électrique ce qui induit une diminution du potentiel zêta.

L'ajout de l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  diminue fortement le potentiel zêta à 0 et -8 mV, et augmente le pH naturel de la suspension à 8 et 8,5 pour une concentration respectivement de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  et  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M. L'anion  $\text{SO}_4^{2-}$  s'adsorbe sur la surface de l'alumine chargée positivement. Son aptitude à approcher la surface lui permet d'écranter efficacement les groupes  $\text{OH}_2^+$  ce qui favorise également l'adsorption des ions  $\text{H}^+$ . Avec  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M, la charge de surface est compensée, mais avec  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M, elle devient négative. De fortes concentrations de  $\text{SO}_4^{2-}$

adsorbé donnent une contribution négative à  $\sigma_0$ . Comme le pH est proche du PIE, la densité des groupes  $\text{OH}_2^+$  de surface diminue et le potentiel zêta reste négatif.

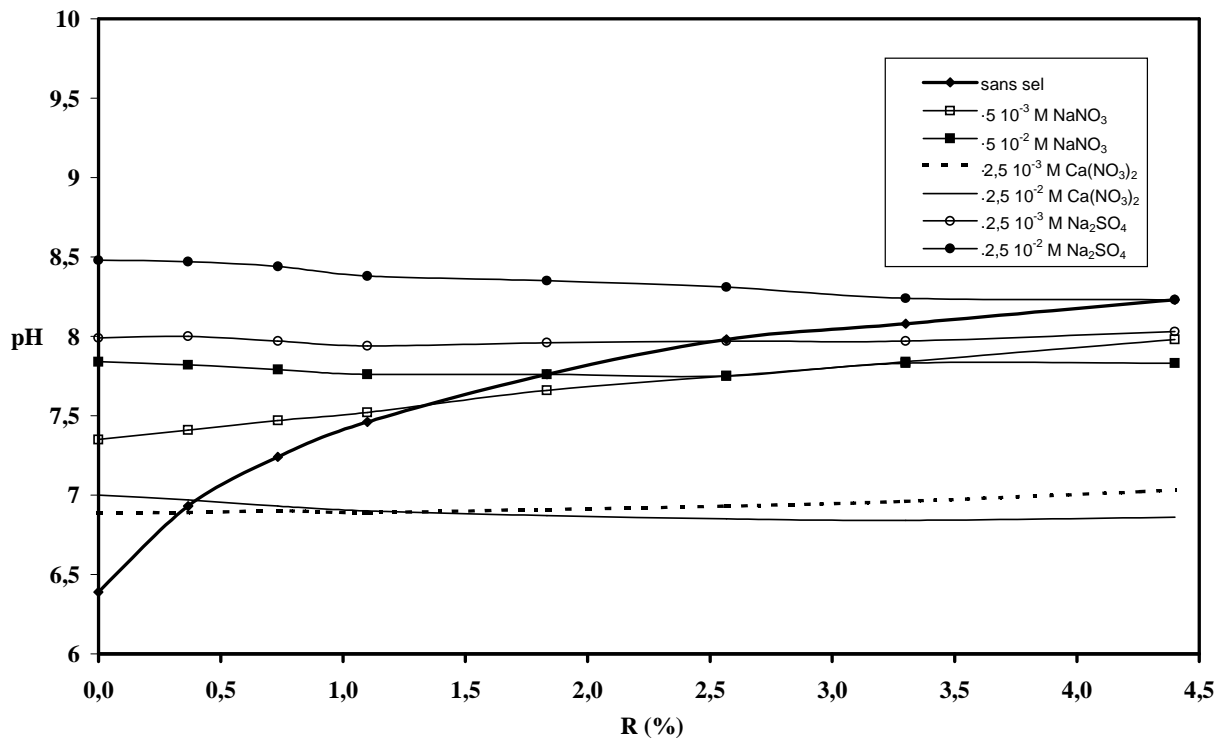


Figure 1.15 : pH de la suspension d'alumine en fonction de la teneur en silice

Les valeurs de conductivité (tableau 1.2) montrent que l'adsorption d'ions sur la surface de l'alumine se produit en particulier lorsqu'il s'agit d'ions bivalents (colonnes 2 et 4). En considérant seulement l'influence des faibles concentrations d'électrolytes sur le potentiel d'interaction interparticulaire, le sel [1-1]  $\text{NaNO}_3$  déstabilise partiellement la suspension d'alumine chargée positivement, le sel [2-1]  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  permet de conserver la stabilité et le sel [1-2]  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  annule le potentiel.

#### 1.4.1.3 Après différents ajouts de silice ( $R (\%) > 0$ )

Dans le cas de la suspension sans électrolyte, lors de l'ajout progressif du Ludox (10 % vol) dans la suspension d'alumine AKP 30 <sup>(ANNEXE 2)</sup>, le potentiel zêta diminue rapidement jusqu'au point isoélectrique qui est atteint pour un rapport  $R = 0,75\%$  et devient négatif pour des rapports plus élevés jusqu'à atteindre un plateau de  $-30 \text{ mV}$  pour  $R = 4,5 \%$ . (Figure 1.14). Dans le même temps, le pH augmente progressivement jusqu'à 8,5. Cela signifie que la silice s'adsorbe à la surface de l'alumine. Les charges négatives compensent d'abord les charges positives et pour une teneur en silice plus élevée, elles donnent une contribution négative à la charge de surface  $\sigma_0$  et donc un potentiel négatif. Pour  $R = 4,5 \%$ , la majeure

partie de la surface des particules d'alumine doit être couverte par de la silice, et la charge de surface des grosses particules devient semblable à celle des petites. Ce phénomène résulte de l'hétérocoagulation entre deux oxydes et est favorisé par le rapport de taille entre les deux matériaux  $400 / 25 = 16$ .

Dans le cas de l'ajout de Ludox dans des suspensions préparées avec des électrolytes, les suspensions mixtes présentent deux caractéristiques principales. Tout d'abord, l'addition de Ludox n'implique pas une variation du pH importante, c'est-à-dire que l'adsorption des ions fixe l'équilibre d'adsorption des protons, excepté pour la suspension avec  $5.10^{-3}$  M de  $\text{NaNO}_3$ . Ensuite, la variation de l'amplitude du potentiel zêta est moins prononcée que sans addition d'électrolyte et elle est, pour un même sel, d'autant plus faible que la concentration en électrolyte est élevée.

La suspension préparée avec  $2,5.10^{-3}$  M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , présente le même potentiel zêta que la suspension sans électrolyte. La concentration de Ludox nécessaire pour atteindre le point isoélectrique (PIE) est plus importante avec  $2,5.10^{-3}$  M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $R = 3,5 \%$ ) que sans sel ( $R = 0,75 \%$ ). Ce phénomène pourrait être dû à une plus faible quantité de silice adsorbée. Mais l'écrantage de la charge de surface de la silice par des ions  $\text{Ca}^{2+}$  doit être pris en compte. Il serait donc nécessaire d'ajouter une plus grande quantité de silice pour compenser la charge de surface de l'alumine. Comme la quantité de silice ajoutée, en présence de l'électrolyte  $\text{NaNO}_3$ , est intermédiaire avec celle des deux systèmes précédents, cette hypothèse semble confirmée.

La variation du potentiel zêta la plus faible est observée avec  $2,5.10^{-2}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  neutralisent la contribution positive à  $\sigma_0$  des groupements  $\text{Al-OH}_2^+$ . Bien qu'il ne paraisse pas y avoir d'attraction électrostatique entre les deux surfaces, la silice s'adsorbe néanmoins et donne une contribution négative à  $\sigma_0$ .

Après l'ajout de silice, la variation de la conductivité ionique est uniquement due aux ions  $\text{Na}^+$  du Ludox et aux variations du pH. L'adsorption des nanoparticules de silice « n'expulse » pas les ions déjà présents à la surface de l'alumine (tableau 1.2).

#### 1.4.2 La variation des propriétés électrocinétiques avec le pH

Le protocole expérimental pour cette étude consiste d'abord à faire varier le pH de la suspension d'alumine jusqu'à une valeur de 10 avec une solution de  $\text{NaOH}$  1M. A pH 10, la silice est ajoutée et la suspension est ensuite titrée avec  $\text{HNO}_3$  1M. Ces expériences ont été

réalisées en faisant varier la formulation des suspensions (ajout d'électrolyte) et la concentration en silice (ANNEXE 2).

#### 1.4.2.1 Sans électrolyte, $0 < R (\%) < 3,3$

Sans ajout de silice, à pH 10, le potentiel zêta des particules d'alumine est négatif, étant de  $-30$  mV. Il varie linéairement jusqu'à pH 6,8 et le PIE est mesuré à pH 8,4. A un pH inférieur à 6,8, le potentiel reste constant à  $+40$  mV jusqu'à pH 4 (Figure 1.16). La conductivité ionique n'est pas fixée et les concentrations en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  ajoutés à la fin de l'expérience sont de  $3,7 \cdot 10^{-4}$  et  $1,4 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> respectivement.

Cette courbe présente certaines différences avec la figure 1.8 où la conductivité est fixée à  $10^{-2}$  M  $\text{NaNO}_3$ . Le plateau est atteint à un potentiel moins élevé et le PIE est mesuré à un pH plus acide. La variation du PIE peut être expliquée par la différence des conditions expérimentales utilisées pour obtenir ces deux courbes. Celle de la figure 1.8 a été réalisée en titrant la suspension du pH naturel vers les pH basiques. Par contre, dans ces expériences,  $\text{NaOH}$  1M a d'abord été ajoutée pour atteindre pH 10. La différence de valeur du plateau s'explique par l'écrantage des groupes de surface  $\text{OH}_2^+$  par les ions  $\text{NO}_3^-$ . Plus leur concentration est élevée, plus la densité des sites de  $\text{Al-OH}$  ionisés l'est aussi, ce qui implique un plus fort potentiel zêta.

A pH 10 l'ajout de Ludox n'influence pas le potentiel zêta quelle que soit la quantité ajoutée. La suspension est un mélange de particules chargées négativement et la contribution de la silice au signal ESA est très faible.

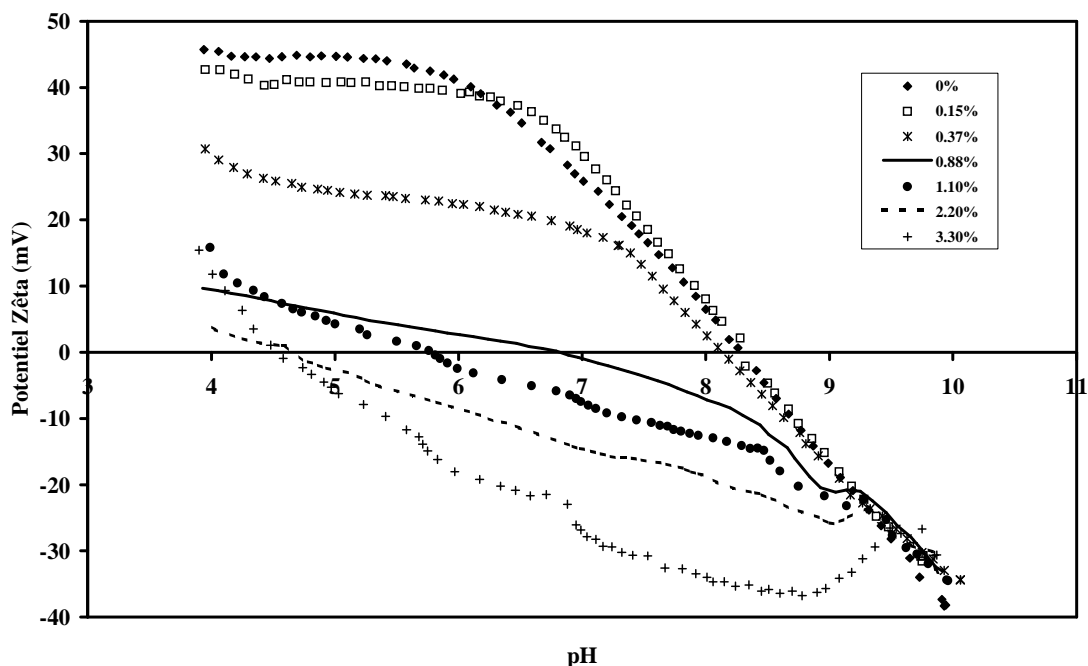


Figure 1.16 : Variation du potentiel zêta avec le pH pour différentes valeurs de R (%)

Un rapport R supérieur à 0,37 % est nécessaire pour modifier les propriétés électrocinétiques de la suspension d'alumine. Même si le PIE ne varie pas, le potentiel zêta atteint un plateau à +25 mV. Pour des teneurs de plus en plus importantes correspondant à des valeurs R = 0,88, 1,1 et 2,2 %, le PIE se déplace vers des pH plus acides, respectivement 7, 5,8 et 4,7. A partir de R = 0,88 %, à pH 9 le potentiel zêta ne suit pas une variation linéaire, il diminue avec une amplitude qui croît avec la concentration en silice. Cela indique que la silice s'adsorbe sur la surface de l'alumine à partir de ce pH. Pour des pH inférieurs à 9, la valeur absolue du potentiel zêta diminue, mais la cinétique de variation est plus faible que celle observée avec les faibles concentrations de silice. A pH = 9, l'alumine se présente sous la forme d'agglomérats dont la taille moyenne se situe entre 2,5 et 3  $\mu\text{m}$ . Les nanoparticules se répartissent dans ces agglomérats dont la charge de surface est due aux groupements Al-OH et Si-O $^-$ . Au fur et à mesure que le pH diminue, l'adsorption des H $^+$  par ces groupements conduit progressivement à Al-OH $_2^+$  et Si-OH. Même si leur charge de surface s'annule à partir de pH 5 (figure 1.13), les particules de silice restent adsorbées. Plus leur concentration est élevée, plus le PIE est déplacé vers les valeurs acides. L'affinité de la silice pour la surface de l'alumine ne doit pas être uniquement due aux interactions électrostatiques mais aussi à la réactivité chimique entre les groupes hydroxyles de surface.



#### 1.4.2.2 Influence des électrolytes, $0 < R (\%) < 3,3$

Les mêmes expériences ont été réalisées avec  $5 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{NaNO}_3$ ,  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Le potentiel d'une suspension d'alumine avec une concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{NaNO}_3$  sans ajout de silice varie linéairement dans la gamme de pH entre 10 et 6,8, et son PIE est mesuré à pH 9. L'addition de quantités croissantes de Ludox déplace le PIE vers des valeurs de pH de plus en plus acides ce qui montre que la silice s'adsorbe (figure 1.17).

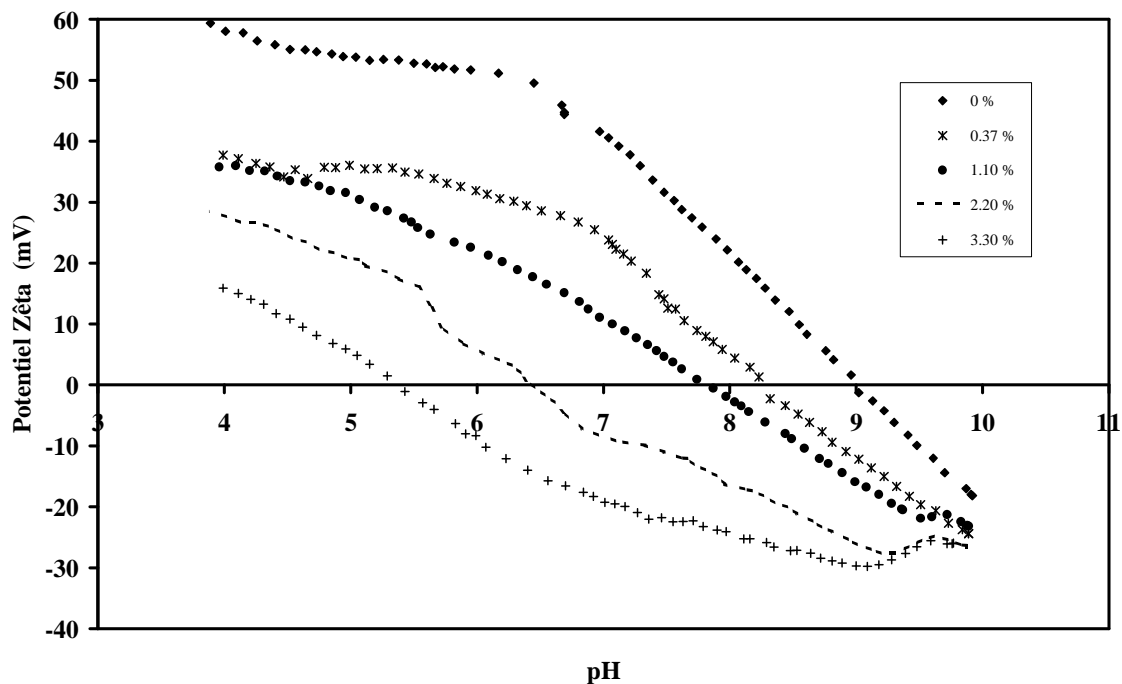


Figure 1.17 : Variation du potentiel zêta en fonction du pH pour différents valeurs de R (%) et une concentration en électrolyte de  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{NaNO}_3$

Par comparaison avec les données de la figure 1.16 pour une même concentration en silice, le PIE est mesuré à un pH moins acide. Cela démontre que même si la silice est adsorbée sur la surface, sa capacité à développer une charge de surface négative est réduite par l'effet d'écrantage des cations  $\text{Na}^+$ .

Sans ajout de Ludox, l'adsorption du  $\text{Ca}^{2+}$ , entre pH 7 et 10, et l'adsorption de  $\text{H}^+$  en milieu acide conduisent à une charge de surface positive dans toute la gamme de pH étudiée.

L'adsorption de la silice se produit à pH 10 parce que les interactions électrostatiques sont favorables. Pour un rapport  $R = 1,1$  %, la charge positive à pH 10 diminue sans devenir négative. C'est à partir de 2,2 % que le potentiel zêta devient négatif. Le PIE est mesuré à 8,7 et 7,6 pour des rapports de 2,2 et 3,3 % (Figure 1.18).

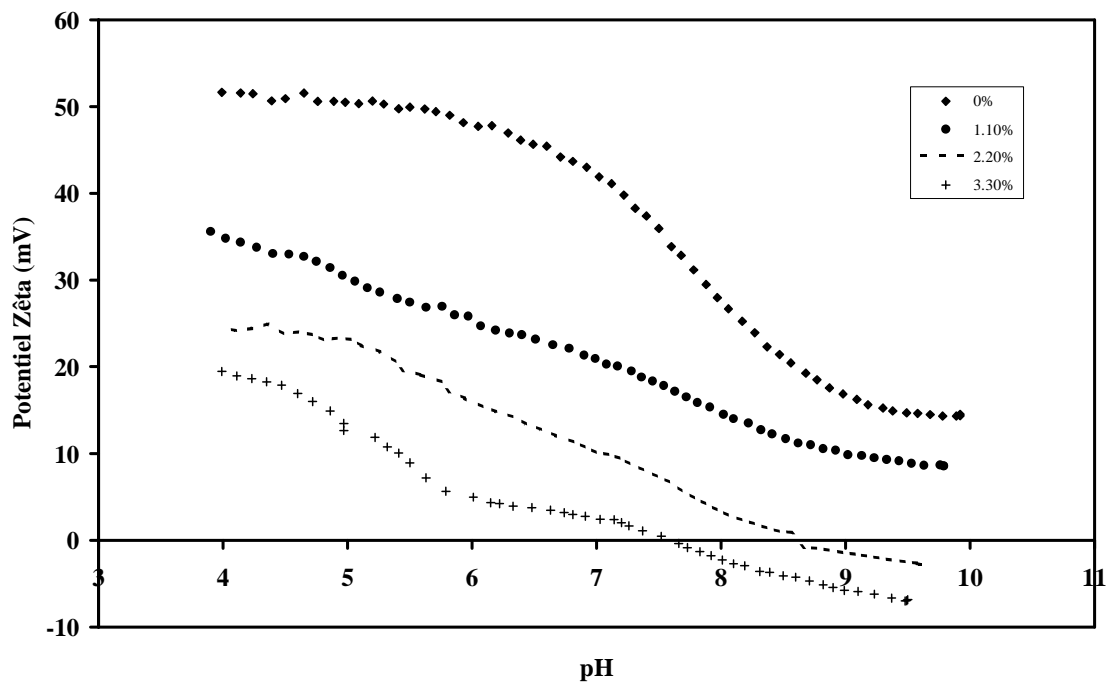


Figure 1.18 : Variation du potentiel zêta en fonction du pH pour différents valeurs de R (%) et une concentration en électrolyte de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

L'ajout de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  comme électrolyte influence fortement les variations du potentiel zêta, en particulier à pH inférieur à 9. L'adsorption des anions  $\text{SO}_4^{2-}$  empêche le développement d'un potentiel positif avec une amplitude élevée en milieu acide.

Dans ces conditions, l'attraction électrostatique de la silice sur la surface de l'alumine est réduite. Néanmoins, la silice s'adsorbe à partir de pH 9 et le PIE est mesuré à pH 6, 5,3 et 5 pour respectivement  $R = 1,1, 2,2, 3,3$  %. Pour des pH inférieurs à 6, la neutralisation des groupes hydroxyles de la surface de la silice réduit la différence du potentiel zêta entre les courbes (Figure 1.19).

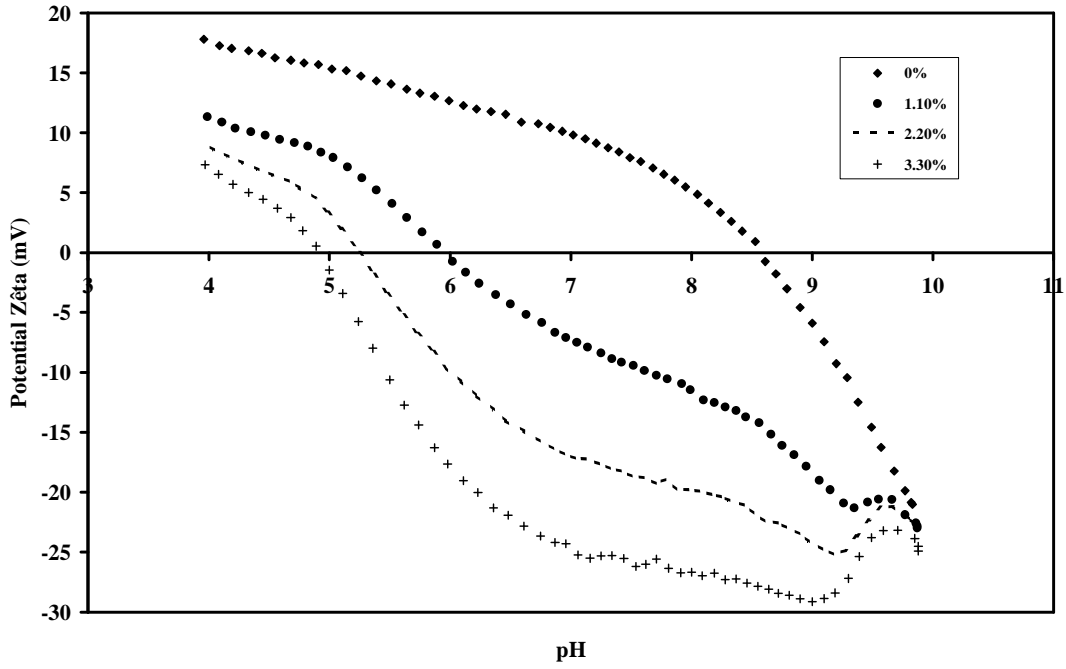


Figure 1.19 : Variation du potentiel zêta en fonction du pH pour différents valeurs de R (%) et une concentration en électrolyte de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

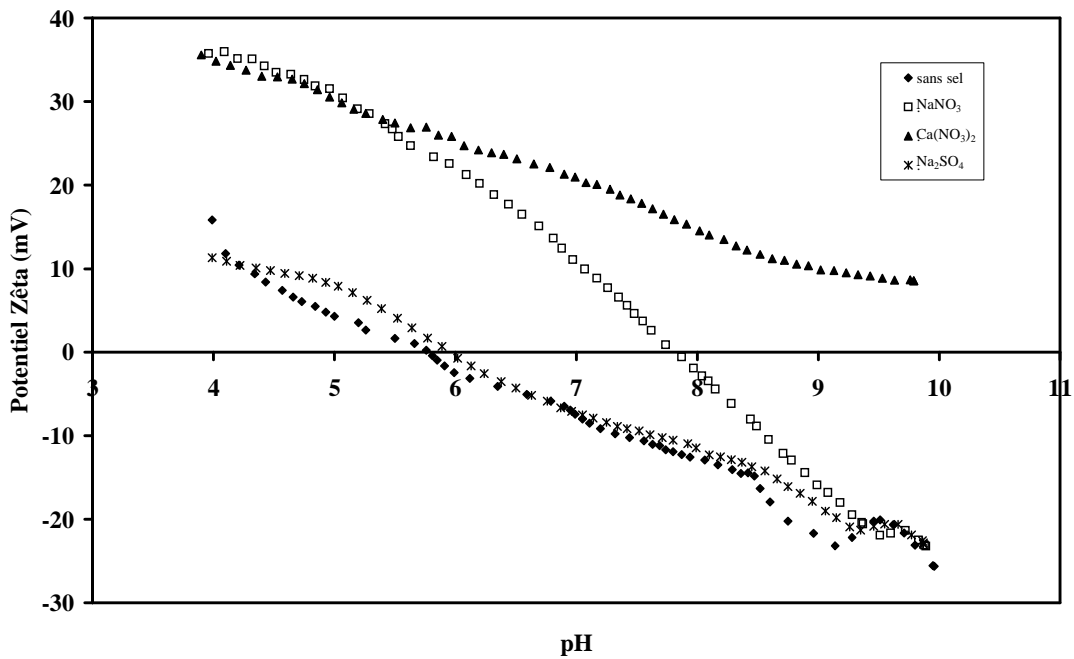


Figure 1.20 : Variation du potentiel zêta en fonction du pH pour un ajout  $R = 1,1\%$  dans des suspensions avec différents électrolytes

Les courbes obtenues avec un rapport  $R = 1,1\%$  ont été rassemblées sur la figure 1.20. L'ajout conjoint des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et de la silice conduit aux mêmes propriétés électrocinétiques

des suspensions avec un PIE mesuré à 6 alors que le sel  $\text{NaNO}_3$  l'augmente à 8. Pour des pH inférieurs à 9 les anions et les cations influencent respectivement la charge de surface de l'alumine et de la silice. Leur effet d'écran conduit à des PIE acides pour les anions bivalents et à l'absence de PIE pour les cations bivalents.

#### 1.4.2.3 Influence des molécules organiques, $0 \leq R (\%) < 3,3$

L'adsorption d'additifs organiques à la surface des oxydes est devenu le moyen le plus employé pour disperser des poudres en milieu aqueux. Ces additifs peuvent être des polymères,<sup>[MOR92]</sup> des polyélectrolytes dont la masse varie entre 2000 et 50000  $\text{g.mol}^{-1}$  <sup>[CES88]</sup> et des électrolytes. Ces derniers, comme par exemple l'acide citrique, se sont révélés être des dispersants efficaces des poudres d'alumine dans l'eau.<sup>[HID96]</sup> Leur affinité pour la surface de l'oxyde est due à des groupements fonctionnels comme les fonctions alcool (-OH) ou acides (-COOH) qui peuvent se substituer aux groupements hydroxyles de surface et former des complexes entre le cation de surface et la molécule adsorbée.

Les cycles benzéniques substitués par des fonctions alcool et acide s'avèrent être d'excellents dispersants de l'alumine <sup>[LAU01]</sup> et de l'oxyde de titane <sup>[ROD96]</sup> en milieu aqueux. L'adsorption de ces molécules dépend du nombre de groupements alcool ou acide que doit contenir le cycle pour être le plus efficace possible, ainsi que de la position relative des groupes les uns par rapport aux autres. <sup>[HID97]</sup>

Le protocole expérimental, présenté précédemment, a été appliquée à des suspensions préparées avec 0,05 et 0,1 % en masse de catéchol, et de Tiron.

#### *Ajout du catéchol*

La molécule de catéchol est un dérivé du benzène qui présente deux fonctions alcool placés en position orto et dont les pKa sont 9,3 et 13. La structure de cette molécule promeut l'adsorption du composé à la surface des particules qui s'opère de façon similaire au Tiron par la formation d'un complexe à sphère interne <sup>[MOS91]</sup> (figure 1.21).

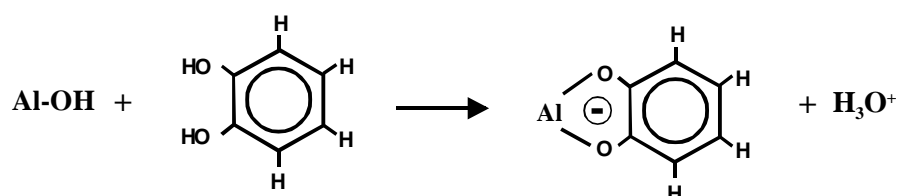


Figure 1.21 : Complexe à sphère interne formé par l'adsorption du catéchol sur la surface de l'alumine <sup>[LAU01]</sup>

Les propriétés électrocinétiques des suspensions préparées avec le catéchol sont présentées sur la figure 1.22. En présence de catéchol, sans ajout de silice, les courbes présentent un point d'inflexion à pH 8,2, suivi d'une variation linéaire du potentiel zêta.

L'adsorption du catéchol induit une charge négative à la surface (Figure 1.21) et déplace le PIE de la suspension à pH 7,4 (Figure 1.22). La variation linéaire du potentiel zêta autour du PIE est similaire à celle généralement observée quand les protons sont adsorbés sur la surface de l'oxyde sans adsorption spécifique.

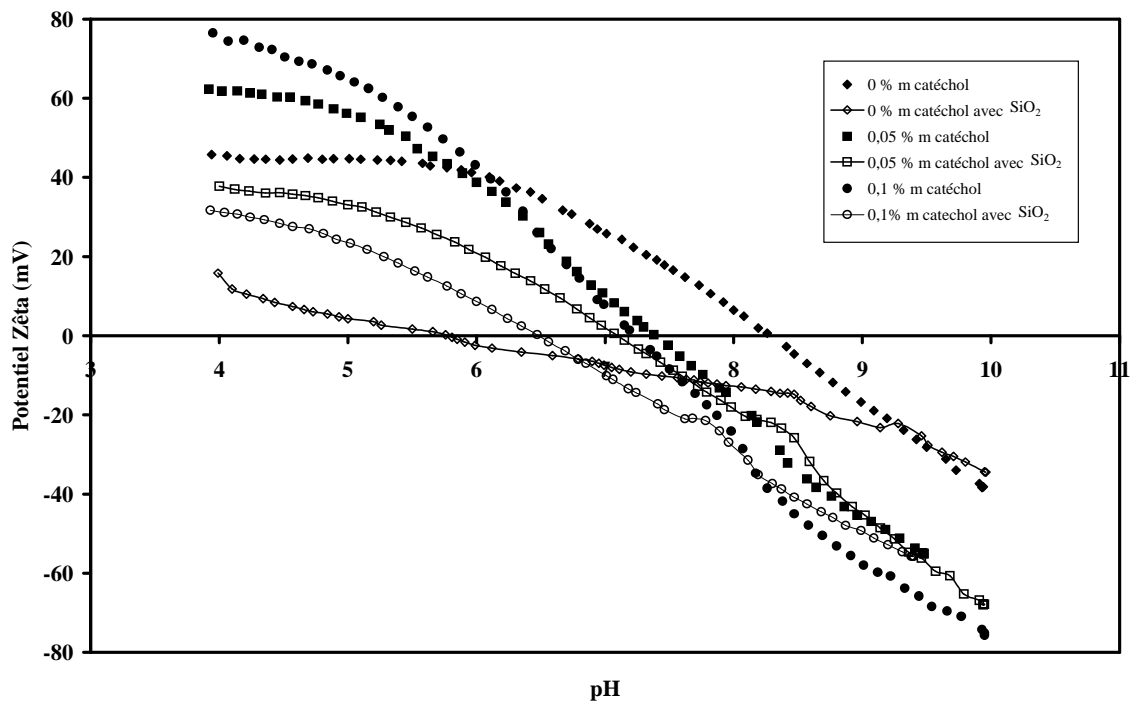


Figure 1.22 : Variation du potentiel zêta en fonction du pH sans et avec un ajout de silice tel que R = 1,1% dans des suspensions préparées avec différentes concentrations de catéchol

En milieu acide, le potentiel atteint un plateau, qui se situe à des valeurs plus élevées quand la concentration de catéchol est plus forte. Quand le pH diminue, la molécule devient neutre et les interactions avec la surface de l'alumine influencent le mécanisme d'adsorption. La molécule de catéchol semble être adsorbée dans toute la gamme de pH étudiée, mais le point d'inflexion peut signifier un changement de la configuration de la molécule sur la surface.

Pour déplacer le pH de 10 à 4, le volume de HNO<sub>3</sub> 1M est de 0,36, 0,48 et 0,60 ml pour respectivement 0, 0,05 et 0,1 % m de catéchol. La titration du catéchol accroît le volume total d'acide et donc la concentration d'anions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans la suspension, qui écrantent les groupes Al-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> de la surface. Cela explique l'augmentation du potentiel zêta avec la concentration de catéchol en milieu acide.

Pour une même concentration de catéchol, les courbes avec et sans silice se superposent en milieu basique jusqu'à un point d'inflexion qui indique l'adsorption de la silice à la surface de l'alumine. Le pH de ce point d'inflexion est d'autant plus acide que la concentration en catéchol est élevée. L'ajout de silice déplace le PIE vers des pH acides et la pente de la variation linéaire autour du PIE est plus faible.

#### *Ajout du Tiron*

Les propriétés électrocinétiques des suspensions préparées avec le Tiron sont présentées sur la figure 1.23. Les courbes sont similaires à celles obtenues avec le catéchol. Avec deux fonctions sulfonate supplémentaires aux fonctions alcool, l'addition du Tiron déplace le PIE vers des pH plus acides (Figure 1.10).

Avec l'ajout de silice, l'effet du dispersant et des nanoparticules chargées négativement accroît la densité de charge de surface négative. La silice paraît être adsorbée à pH 8, quand les courbes avec et sans Ludox ne se superposent plus. Les nanoparticules modifient le PIE en le déplaçant vers des valeurs acides, à pH 6,0 et 4,5 pour une concentration R de 0 et 1,1 % pour 0,1 % m de Tiron.

Les molécules de Tiron et de catéchol ne montrent pas d'affinité pour la surface de la silice, par contre elles modifient les propriétés chimiques de la surface de l'alumine et déplacent la gamme d'adsorption de la silice. Ce phénomène n'avait pas été observé précédemment avec l'adsorption des ions.

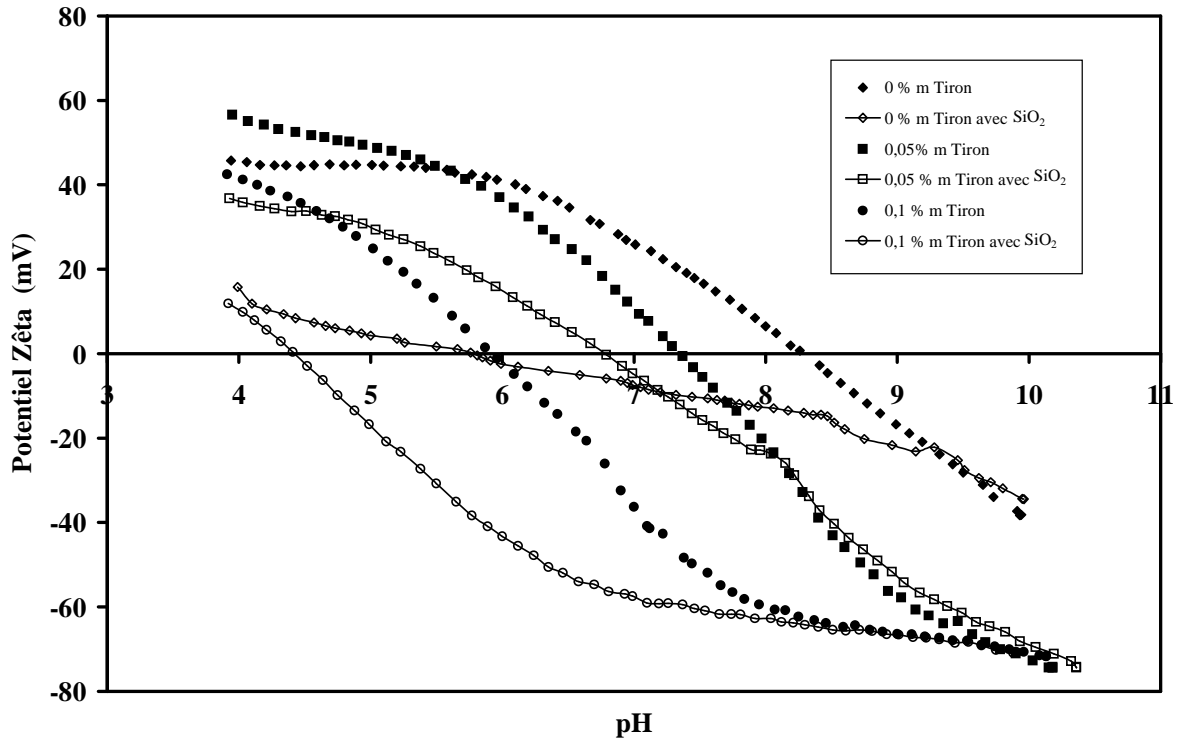


Figure 1.23 : Variation du potentiel zêta en fonction du pH sans et avec ajout de silice tel que R = 1,1 % dans des suspensions contenant différentes concentrations en Tiron

#### 1.4.2.4 Conclusion

L'examen des propriétés électrocinétiques des suspensions mixtes alumine - silice a permis de déterminer la gamme de pH pour laquelle l'hétérocoagulation se produit, en fonction de la formulation des suspensions d'alumine. Comme la poudre AKP 30 est très pure, il est aisé de contrôler ses propriétés de surface en ajoutant des électrolytes. Plusieurs mécanismes d'adsorption peuvent être distingués.

Les ions de petite taille mono et bivalents s'adsorbent en formant des paires ioniques et non des liaisons chimiques avec des groupes hydroxyles de la surface de l'alumine et de la silice. Ces ions sont attirés à la surface des oxydes par des interactions électrostatiques et par l'hydratation préférentielle dans les couches d'eau structurées proches de la surface. En écrantant la charge de surface, ces ions permettent d'obtenir une densité de charge ( $\sigma_0$ ) plus élevée mais ils diminuent l'amplitude des forces électrostatiques dues à  $\sigma_0$ . Cet effet d'écrantage est plus important dans le cas des ions bivalents et des concentrations en sel élevées. La gamme de pH d'adsorption de la silice n'est néanmoins pas influencée par la présence de ces ions. L'affinité de la silice pour l'alumine dépend, en outre, des interactions électrostatiques existantes à pH inférieur à 9 mais aussi des interactions des groupes

hydroxyles des deux oxydes qui ont des propriétés acidobasiques différentes. Des liaisons Al-O-Si doivent se former. Les ions ajoutés n'ont pas d'influence sur la réactivité chimique des groupes hydroxyles de surface parce qu'ils ne sont pas adsorbés de façon spécifique.

L'ajout d'une molécule, qui s'adsorbe sur la surface de l'alumine en établissant un complexe à sphère interne, modifie la gamme de pH d'adsorption de la silice. La formation des liaisons chimiques entre le catéchol ou le Tiron et les groupes hydroxyles de la surface de l'alumine fait diminuer le nombre des groupes hydroxyles disponibles pour réagir avec la surface de la silice. Le pH pour lequel l'attraction électrostatique est suffisamment élevée pour que la silice s'adsorbe est déplacé vers des valeurs plus acides. En particulier avec le Tiron qui possède deux groupements anioniques ionisables.

### 1.4.3 Isotherme d'adsorption de la silice

L'isotherme d'adsorption du Ludox sur les particules d'alumine AKP 30 a été obtenue dans une gamme de concentrations  $m\text{SiO}_2/m\text{Al}_2\text{O}_3$  comprise entre  $0 < R (\%) < 3,5$ , sans l'ajout de sel et avec  $5 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{NaNO}_3$  (Figure 1.24) (ANNEXE 4).

La totalité des nanoparticules ajoutée est adsorbée jusqu'à ce que la surface de l'alumine paraisse saturée ( $R = 2,75 \%$ ). L'ajout de  $\text{NaNO}_3$  dans le milieu n'influence pas l'adsorption de la silice. Ces mesures confirment la forte affinité des nanoparticules de silice sur la surface de l'alumine.

Il est possible d'évaluer le taux de recouvrement de la surface de l'alumine pour un rapport  $R = 2,75 \%$ . Deux types d'arrangement ont été envisagés, ils sont schématisés sur la figure 1.25. La surface spécifique de l'alumine est  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , le rayon des particules de silice est  $r = 12,5 \text{ nm}$ .

#### *Pavage en carré*

La surface recouverte par une nanoparticule sur la surface de l'alumine correspond à la surface d'un carré de côté  $2r$  (Equation.1.36) :

$$s=(2r)^2 \quad [1.36]$$

#### *Pavage en hexagone (plan compact)*

Dans ce cas, la surface occupée par une nanoparticule sur la surface correspond à la surface d'un hexagone dont la distance du centre à une de ses six faces est  $r$ . La surface de l'hexagone est :



$$s_H = 12 \cdot \frac{b \cdot h}{2} = 6 \cdot r^2 \cdot \text{tg}30^\circ = 3,464 \cdot r^2 \quad [1.37]$$

Le nombre des particules nécessaires pour recouvrir 1 gr d'alumine est:

$$n = S_{Al_2O_3} / S_{SiO_2} = 7/s \quad [1.38]$$

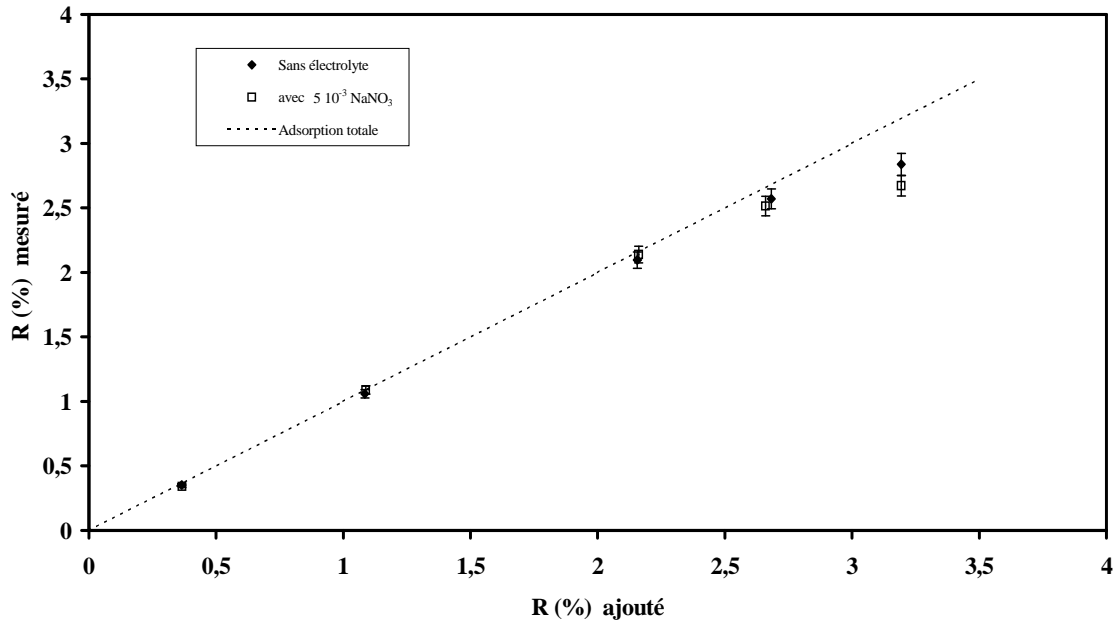


Figure 1.24 : Isotherme d'adsorption de la silice nanométrique sur la surface de l'alumine dans un milieu avec et sans électrolyte

La masse totale de silice est calculée avec l'équation 1.39.

$$m = n \cdot V \cdot \rho = n \cdot \frac{4}{3} \pi (r \cdot 10^{-7})^3 \cdot \rho \quad [1.39]$$

ou  $n$ ,  $V$  et  $\rho$  sont respectivement le nombre, le volume et la masse volumique de particules ( $\rho$  de la silice est de  $2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Pour l'arrangement en carré, la valeur de  $R$  (%) est de 20.  $R = 2,75 \%$  représente un taux de recouvrement de seulement 13,5 %. Il doit être possible d'augmenter ce pourcentage mais sans adsorber la totalité de la silice ajoutée. Dans le cas de l'arrangement sous forme d'hexagone, le taux de recouvrement est de 23.

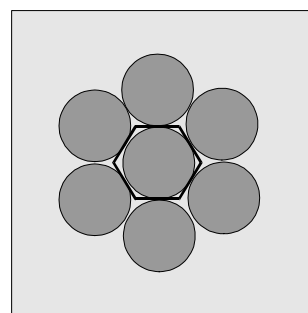
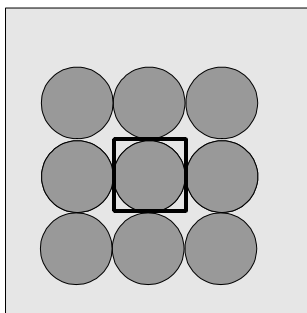


Figure 1.25 : A gauche, arrangement en carré (cubique compact) ; à droite arrangement en hexagone (hexagonal compact)

De façon analogue aux dispersants, la répulsion entre le même type de particules, l'hétérogénéité de la réactivité des groupes hydroxyles de la surface et la diminution de l'attraction électrostatique après adsorption des premières particules préviennent le recouvrement total de la surface de l'alumine.

#### 1.4.4. Examen de l'adsorption au microscope à balayage

Les micrographies 1.26, 1.27 et 1.28 montrent l'aspect des suspensions dans lesquelles l'alumine et la silice ont été mélangées. Le MEB-FEG avec cellule cryogénique a permis d'acquérir ces images. Trois rapports R (%), 0,37, 1,1, et 3,3 ont été envisagés.

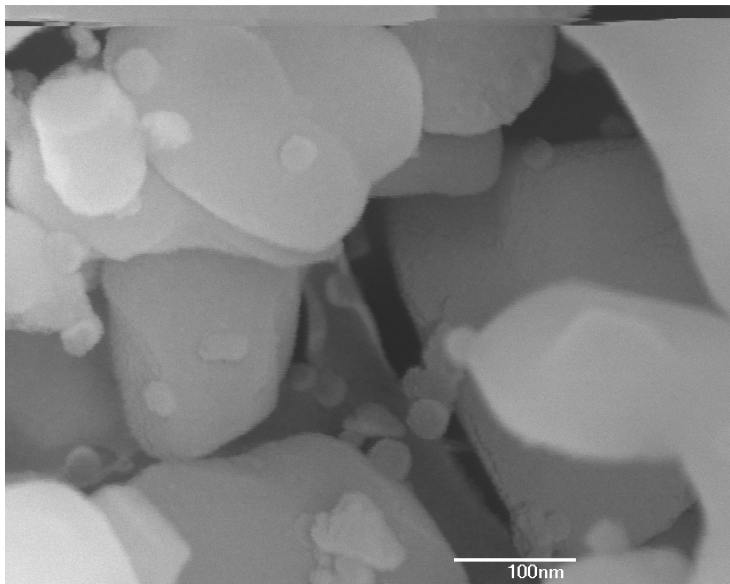


Figure 1.26 : Micrographie de la suspension avec un rapport R = 0,37 % 1 : 200.000

Ces photos montrent comment les particules de silice semblent « collées » à la surface des particules d'alumine, leur taux de recouvrement dépend de la quantité de silice ajoutée.

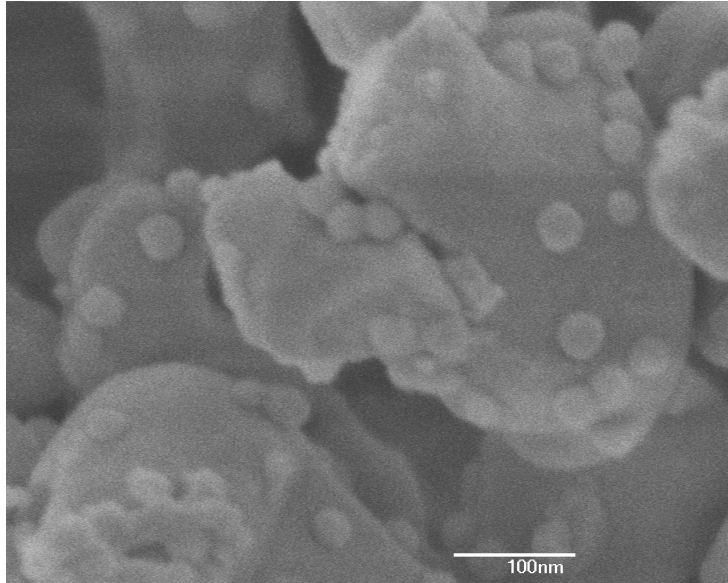


Figure 1.27 : Micrographie de la suspension avec un rapport  $R = 1,1 \% 1 : 200.000$

La distribution de la silice sur la surface de l'alumine n'est pas homogène. Il existe des régions libres de nanoparticules. La réactivité des groupements hydroxyles de la surface de l'alumine doit dépendre des plans cristallographiques exposés qui influencent les propriétés acides de la surface. Sur certaines parties, l'adsorption semble ne pas se produire.

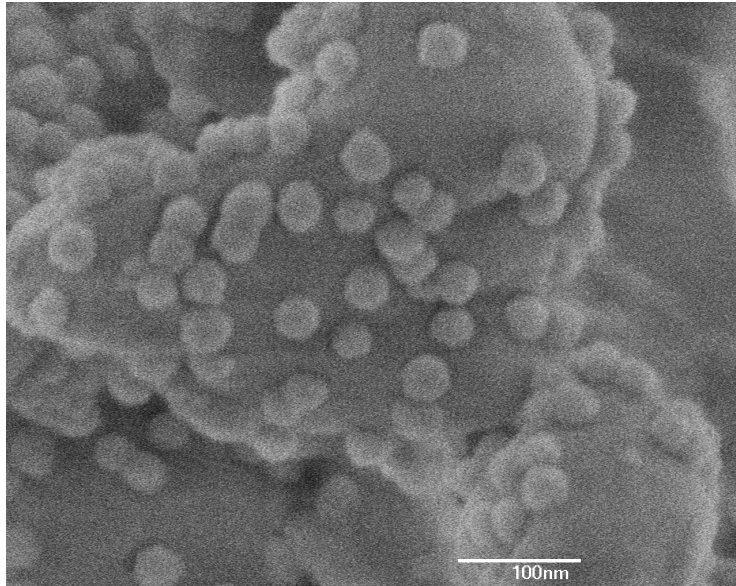


Figure 1.28 : Micrographie de la suspension avec un rapport  $R = 3,3 \% 1 : 200.000$

## 1.5. Conclusion

Ce premier chapitre avait pour objet la détermination des conditions d'adsorption des nanoparticules de silice à la surface de l'alumine. L'hétérocoagulation entre les deux oxydes

se produit pour des pH inférieurs à 9 quelles que soient la nature et la concentration des électrolytes ajoutés. Par contre, l'ajout d'une molécule, qui s'adsorbe sur la surface de l'alumine en établissant un complexe à sphère interne, varie la gamme de pH dans laquelle la silice s'adsorbe.

Pour des faibles quantités de silice introduites tel que  $R < 2,75 \%$ , la totalité des nanoparticules s'adsorbe à la surface de l'alumine. Les attractions électrostatiques, le rapport de taille des particules et les propriétés acido-basiques des deux surfaces favorisent l'hétérocoagulation. Les propriétés électrocinétiques des suspensions mixtes alumine / silice montrent que l'adsorption de la silice déplace le PIE de façon analogue à celle d'un dispersant usuel.

Cette première étude a permis de cerner l'influence respective des paramètres, tels que le pH, la force ionique ou l'état de dispersion des particules d'alumine, qui gouvernent l'adsorption de la silice nanométrique à la surface de particules d'alumine submicronique.

En contrôlant la teneur en silice, le phénomène d'hétérocoagulation agglomère les particules d'alumine en annulant le potentiel de répulsion entre elles, ce qui les fait rapidement sédimenter. La structure du sédiment ainsi que le grossissement des agglomérats en fonction de la formulation des suspensions sont examinés dans le chapitre suivant.

## 1.6. Bibliographie

- [BLE87] M. A. Blesa, N. Kallay, *The Metal Oxide, Electrolyte Solution Interface Revisited*, Advances in Colloid and Interface Science, 1987, **28**, p. 111-134.
- [BOC01] P. Boch, *Matériaux et Processus Céramiques*, Hermès Science, 2001, p. 141-214.
- [CES88] J. Cesarano III, I. A. Aksay, A. Bleier, *Stability of Aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes*, Journal of the American Ceramic Society, 1988, **71**, p. 250-255.
- [CHA04] R. Charmas, P. Zarzycki, F. Villieras, F. Thomas, B. Prelot, W. Piasecki, *Influence of Electrolyte Ion Adsorption on the Derivate of Potentiometric Titration Curve of Oxide Suspension – Theoretical Analysis*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004, **244**, p. 9-17.
- [COL98] M. Colic, M. Fisher, *Effect of the Size and Affinity of Excluded Ions on Interparticle Forces*, Chemical Physics Letters, 1998, **291**, p. 24-30.
- [DER41] B. V. Derjaguin, L. D. Landau, *Theory of Stability of Highly Charged Lyophobic Sols and Adhesion of Highly Charged Particules in Solutions of Electrolytes*, Acta Physicochim., URSS, 1941, **14**, p. 633-652.
- [HID96] P. C. Hidber, T. J. Graule and L. C. Gauckler, *Citric Acid-A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions*, Journal of the American Ceramic Society, 1996, **7**, p. 1857-1867.
- [HID97] P. C. Hidber, T. J. Graule and L. C. Gauckler, *Influence of the Dispersant Structure on Properties of Electrostatically Stabilized Aqueous Alumina*, Journal of the European Ceramic Society, 1997, **17**, p. 239-249.
- [HUN87] R. J. Hunter, *Foundations of Colloids Science Volume I*, Oxford University Press, 1987, p. 673.
- [JAM87] R. O. James, *Characterisation of Colloids in Aqueous Systems*, Advances in Ceramics, 1987, **21**, p. 349-410.
- [JIA03] L. Jiang, L. Gao, *Effect of Tiron Adsorption on the Colloidal Stability of Nano-sized Alumina Suspension*, Materials Chemistry and Physics, 2003, **80**, p. 157-161.
- [JOL94] J. P. Jolivet, *De la suspension à l'oxyde*, CNRS Editions, 1994, p. 387.
- [LAN89] F. F. Lange, *Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability*, Journal of the American Ceramic Society, 1989, **72**[1], p. 3-15.

- [LAU01] R. Laucournet, C. Pagnoux, T. Chartier, J. F. Baumard, *Catechol Derivates and Anion Adsorption onto Alumina Surfaces in Aqueous Media : Influence on the Electrokinetic Properties*, Journal of the European Ceramic Society, 2001, **21**, p. 869-878.
- [LEB05] S. Lebrette, C. Pagnoux, P. Abelard, *Fabrication of Titania Dense Layers by Electrophoretic Deposition in Aqueous Media*, Journal of the European Ceramic Society, 2006, **26**, p. 2727-2734.
- [LEW00] J. A. Lewis, *Colloidal Processing of Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 2000, **83**[10], p. 2341-59.
- [MOR92] R. Moreno, *The Role of Slip Casting Additives in Tape Casting Technology: Part I-Solvents and Dispersants*, American Ceramic Society Bulletin, 1992, **71**, p. 1521-1531.
- [MOS91] J. Moser, S. PUNCHIHEWA, P. P. Infelta and M. Grätzel, *Surface Complexation of Colloidal Semiconductors Strongly Enhances Interfacial Electron-transfer Rates*, Langmuir, 1991, **7**, p. 3012-3018.
- [NAP70] D. H. Napper, *Colloid Stability*, Ind. Eng. Prod. Res. Develop., 1970, **9**[4], p. 467-477.
- [PAG98] C. Pagnoux, T. Chartier, M. F. Granja, F. Doreau, J. M. Ferreira, J. F. Baumard, *Aqueous Suspensions for Tape-casting Based on Acrylic Binders*, Journal of the European Ceramic Society, 1998, **18**, p. 241-247.
- [PAG99] C. Pagnoux, M. Serantoni, R. Lacournet, T Chartier, J. F. Baumard, *Influence of the Temperature on the Stability of Aqueous Alumina Suspensions*, Journal of the European Ceramic Society, 1999, **19**, p. 1935-1948.
- [PUE99] A. M. Puertas, J. A. Maroto, A. Fernández-Barbero, F. J. De Las Nieves, *On the Kinetics of Heteroaggregation versus Electrolyte Concentration: Comparison Between Simulation and Experiment*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, **151**, p. 473-481.
- [REE95] J. S. Reed, *Principles of Ceramics Processing, second edition*, Wiley Inter Science Press, 1995, p. 658.
- [ROB64] M. Robinson, J. A. Pask and D. W. Fuerstenau, *Surface Charge in Alumina and Magnesia in Aqueous Media*, Journal of the American Ceramic Society, 1964, **47**[10], p. 516-520.
- [ROD96] R. Rodriguez, M. A. Blesa, A. Regazzoni, *Surface Complexation at the TiO<sub>2</sub> (Anatase) / Aqueous Solution Interface: Chemisorption of Catechol*, Journal of Colloid and Interface Science, 1996, **177**, p. 122-131.

[VER48] E. J. W. Verwey, J.Th. G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, 1948.

[WES80] J. Westall, H. Hohl, *A Comparison of Electrostatic Models for the Oxide / Solution Interface*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1980, **12**, p. 265-294.

[YOK97] T. Yokohama, H. Abe, T. Kurisaki, H. Wakita, *<sup>13</sup>C and <sup>27</sup>Al NMR Study on the Interaction in Acidic Aqueous Solution between Aluminium Ion and Tiron, Salicylic Acid and Phthalic Acid: as Model Compounds with Functional Groups of Fulvic Acid*, *Analytic Science*, 1997, **13**, p. 425-428.

# Chapitre 2. Hétérocoagulation et agglomération du système mixte $\text{Al}_2\text{O}_3$ submicrométrique - $\text{SiO}_2$ nanométrique

2.1. Introduction	49
2.2 Dispersion des suspensions mixtes alumine submicronique – silice nanométrique. Synthèse bibliographique	49
2.3 Agglomération dans le système alumine - silice	56
2.3.1 Influence du rapport $R = m \text{ silice } / m \text{ alumine}$	57
2.3.2 Influence de la force ionique	67
2.3.3. Influence d'un dispersant : le Tiron	75
2.3.4. Influence de la teneur en alumine	77
2.3.5. Influence de la nature de la poudre d'alumine	80
2.3.6. Influence de la vitesse d'agitation	81
2.4. Objets obtenus après agglomération totale	81
2.5. Discussion	83
2.6. Conclusion	85
2.7. Bibliographie	87



# Chapitre 2. Hétérocoagulation et agglomération du système mixte alumine submicrométrique – silice nanométrique

## 2.1. Introduction

L'agglomération des poudres est le sujet de nombreuses études, entreprises par exemple en vue de la mise au point de méthodes de séparation de minéraux contenus dans des liquides, comme l'eau. <sup>[BIG00]</sup> <sup>[MCL93]</sup> Ces méthodes sont brièvement présentées au début de ce chapitre qui indique que les additifs minéraux utilisés à cet effet tendent à se substituer aux auxiliaires organiques. <sup>[YAN99]</sup> Le système alumine-silice est souvent choisi comme système modèle et par conséquent, une synthèse bibliographique sera proposée pour mieux situer notre étude.

Expérimentalement, après avoir précisé les conditions d'adsorption de la silice à la surface de l'alumine (chapitre 1), la dispersion du système mixte a été étudiée en faisant varier la formulation des suspensions, en mettant en oeuvre des techniques de sédimentation, de diffusion de la lumière (distribution granulométrique), et de rhéologie. Nous montrerons pour terminer ce chapitre que sous l'effet d'un mouvement de rotation continu, les agglomérats obtenus après hétérocoagulation sont susceptibles de grossir. Cette évolution a été suivie principalement par le biais de la distribution granulométrique des poudres en fonction du temps. Certaines conditions opératoires se sont avérées particulièrement intéressantes puisqu'elles conduisent à la formation de sphères homogènes en forme et en taille.

## 2.2. La dispersion des suspensions mixtes alumine submicronique – silice colloïdale. Synthèse bibliographique.

La floculation est utilisée dans un grand nombre d'opérations de séparation solide-liquide comme la sédimentation, la filtration ou la flottation. <sup>[MOU95]</sup> <sup>[PAT94]</sup> <sup>[PET95]</sup> Les polymères hydrosolubles se sont révélés performants dans ce domaine. Différentes études ont été menées pour caractériser l'adsorption de ces polymères et définir les conditions de floculation des particules. Les effets de paramètres comme la masse molaire, <sup>[TAN90]</sup> la

conformation, <sup>[YAT01]</sup> le nombre de groupements ionisés <sup>[SWE93]</sup> et la nature des groupes fonctionnels <sup>[SOM96]</sup> ont été analysés.

Différents types d'interaction sont responsables de l'adsorption des polymères sur la surface des particules. Quand les polymères utilisés sont non-ioniques ou quand les polyélectrolytes ont la même polarité que les particules, l'agglomération se produit par formation de liaisons hydrogène et / ou de liaisons par forces hydrophobes, qui peuvent associer plusieurs grains à une même macromolécule organique (figure 2.1). <sup>[YAN04]</sup> Ce type de mécanisme est très efficace.

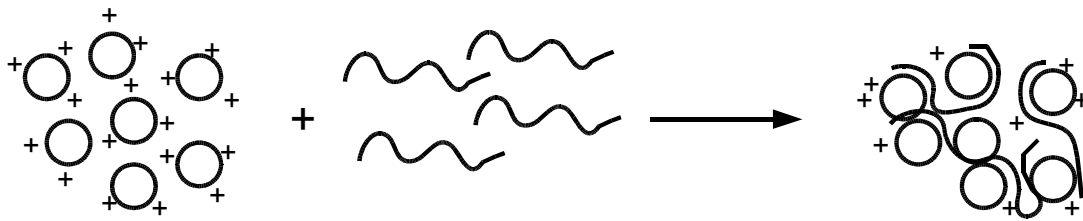


Figure 2.1 : Schéma des résultats de l'interaction entre les particules et les polymères non ioniques de forte masse molaire

La situation devient plus complexe lors de l'utilisation de polyélectrolytes portant une charge opposée à celle des particules en suspension. Deux nouveaux mécanismes interviennent <sup>[GRE87]</sup> ; il s'agit de la neutralisation de la charge superficielle et de l'effet liant par adsorption électrostatique. Généralement, les polymères de faible masse molaire s'adsorbent, en neutralisant les charges de signe opposé distribuées à la surface des particules. Dans ce cas, la floculation provient de la neutralisation de la répulsion superficielle entre les particules, qui s'agglomèrent alors sous l'effet des forces de Van der Waals (figure 2.2).



Figure 2.2 : Schéma des résultats de l'interaction entre les particules et les polymères ioniques de polarité opposée

Le deuxième mécanisme est également applicable dans le cas des polymères chargés avec une forte masse molaire. Ils interagissent avec une particule en suspension portant une certaine densité de charge de signe opposé. Une autre partie de la chaîne du polymère établit des liaisons avec une région d'une autre particule qui présente une polarité opposée.

La floculation suit un processus complexe qui peut se décrire par différentes étapes : a) introduction du flocculant organique dans la suspension, b) adsorption des molécules de polymère sur les surfaces solides, c) reconfiguration des molécules de polymère sur ces surfaces, d) dissociation des « floes » due au cisaillement. Ces états peuvent se produire simultanément et pas en série.

Une alternative à la floculation par les polymères hydrosolubles consiste à utiliser une poudre minérale de charge opposée pour induire l'agglomération par hétérocoagulation. <sup>[YAT05]</sup> Dans ce cas, les particules sont considérées comme des entités rigides indéformables, dont la géométrie n'évolue pas comme dans le cas des polymères. Par conséquent, une image plus juste de l'effet du recouvrement de la surface et des conditions optimales pour l'agglomération peut être obtenue en étudiant les interactions particule-particule.

Par ailleurs, on recense, dans la littérature, de nombreux travaux portant sur l'optimisation de procédés de mise en forme des céramiques par voie colloïdale, à partir de suspensions contenant une forte proportion en solide. Les particules céramiques de petite taille ( $< 1 \mu\text{m}$ ) s'agglomèrent spontanément dans le solvant sous l'effet des forces attractives de Van der Waals qui s'exercent entre les surfaces. Pour éviter cela, les poudres sont dispersées en mettant à profit les effets de répulsion électrostatique qui apparaissent pour des pH éloignées du point isoélectrique ou encore par des effets électrosteriques après adsorption de polyélectrolytes. <sup>[PRA00] [CES88]</sup> Le contrôle de l'état de dispersion au cours du procédé de mise en forme permet l'obtention de façon fiable et reproductible des objets avec les propriétés requises. Dans ce cadre, les sols inorganiques constituent une alternative aux additifs organiques pour disperser les poudres céramiques. Il est en effet possible de modifier la surface de ces poudres par adsorption de particules de plus petite taille. La stabilité de ces systèmes mixtes est influencée par des paramètres comme la quantité de la seconde phase ajoutée et sa granulométrie moyenne, en supplément bien entendu de sa nature. Le mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / sol de silice a fait l'objet de plusieurs travaux dont les principaux résultats sont résumés ci-après.

Tout d'abord, le comportement rhéologique d'une suspension d'alumine (pureté 99.1%, PIE = 6,  $d_{50} = 0.6 \mu\text{m}$ ) (60 % masse) dans un sol de silice (5 % masse de silice, pH 9.5-10) a été étudié en fonction du pH et comparé avec celui obtenu dans l'eau. <sup>[ZHU01]</sup> Le pH pour lequel la dispersion de la poudre d'alumine est la plus avancée respectivement dans l'eau et dans un sol de silice est de 3,5 et 10. L'addition de nanoparticules de silice déplace le PIE de l'alumine vers les pH acides (pH = 2) ; le système mixte présente alors des propriétés de surface qui s'apparentent à celles de la silice. Dans la gamme de pH comprise entre 4 et 7,5,

l'adsorption des nanoparticules de silice induit l'agglomération des particules d'alumine. La viscosité de la suspension à pH 6,5 est plus élevée dans le sol de silice que dans l'eau et elle présente une forte thixotropie typique des suspensions floculées (figure 2.3).

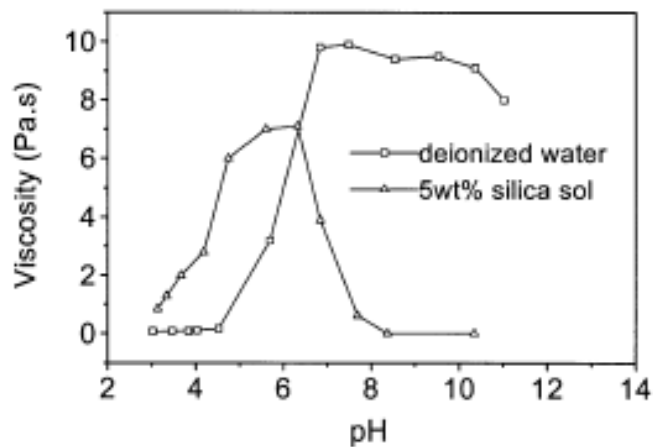


Figure 2.3 : Viscosité en fonction du pH pour une suspension d'alumine dans l'eau et dans un sol de silice nanométrique 5 % masse. [ZHU01]

Lorsque le pH augmente, la viscosité diminue jusqu'à un minimum à pH 10 ; la suspension montre alors un comportement rhéologique newtonien. La présence des particules de silice à cette valeur de pH a un effet bénéfique sur la dispersion des particules d'alumine ; leur potentiel zêta est pourtant très peu modifié. En effet, les interactions électrostatiques entre les deux matériaux ne sont pas attractives. La présence de nanoparticules dans le solvant doit faciliter l'écoulement de la suspension, ce qui conduit les auteurs à évoquer une contribution de nature à la fois électrostatique et stérique à la dispersion du mélange.

L'évolution d'une suspension d'alumine (pureté 99,5%,  $d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$ ) (5 et 40 % en masse) dans un sol de silice (pH=9,5,  $8 < d_{50} < 20 \text{ nm}$ ) a été étudiée à pH=9,5 par des tests de sédimentation et grâce au suivi des propriétés rhéologiques des suspensions. [KON04] L'alumine dispersée dans l'eau présente une structure fortement floculée par suite des attractions entre particules. La dispersion de l'alumine dans un sol de silice dépend uniquement de la concentration de silice car le sol de silice est parfaitement dispersé au pH choisi (9,5). La défloculation la plus avancée est obtenue quand la surface de l'alumine est couverte par ces nanoparticules et qu'une quantité résiduelle de silice est présente dans la phase liquide (ceci nécessite 2,5 fois la quantité nécessaire pour couvrir complètement la surface de l'alumine) (figure 2.4).

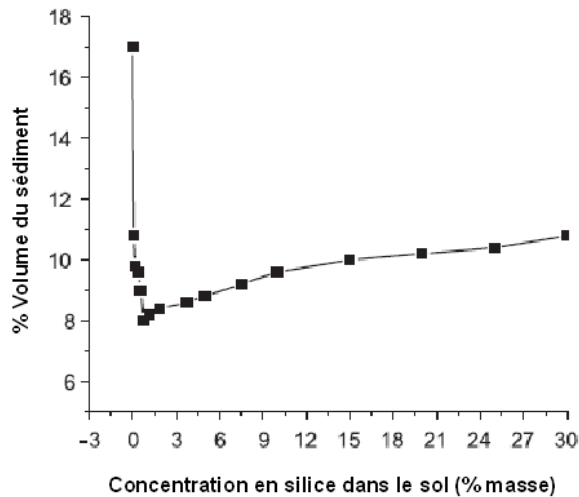


Figure 2.4 : Pourcentage en volume du sédiment d'une suspension d'alumine 5 % masse en fonction de la teneur en silice nanométrique du sol à pH 9,5. [KON04]

Pour des concentrations en silice plus importantes, l'augmentation de la teneur en solide dans la suspension induit la formation d'agglomérats, et donc une diminution de la dispersion.

La dispersion est attribuée à la formation d'un halo de nanoparticules au voisinage des grains d'alumine recouverts d'une couche de silice (figure 2.5).

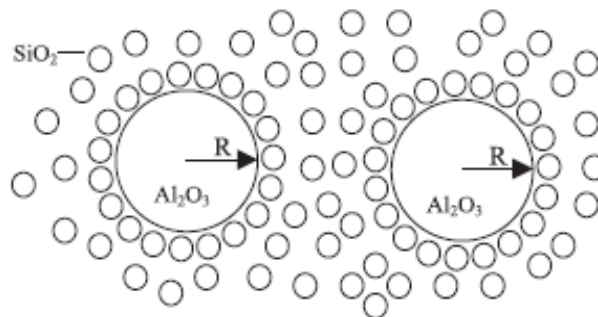


Figure 2.5 : Représentation de la dispersion des grains d'alumine dans un sol de silice nanométrique. [KON04]

Fisher [FIS01] a mené une autre étude, très complète, qui porte sur l'effet de la granulométrie de la silice ( $5 < d_{50} < 300$  nm) sur la dispersion d'un système mixte alumine / silice, destiné à la synthèse de la mullite, en suivant les propriétés électrocinétiques et rhéologiques des suspensions. Ce travail a été mené avec l'alumine AKP50 Sumitomo (pureté 99.9%,  $d_{50} = 0.25$   $\mu\text{m}$ ). La silice est ajoutée sous forme de poudre dans les suspensions d'alumine ; le pH est ensuite ajusté. La gamme de pH étudiée correspond à celle où la charge de surface de l'alumine est positive et celle de la silice négative. Pour les formulations mettant en jeu la silice de faible granulométrie, le PIE de l'alumine (pH 9), est déplacé vers les valeurs acides, selon la teneur en silice, de façon analogue aux phénomènes observés au chapitre 1. C'est

avec les particules de 25 nm que les propriétés de surface des particules d'alumine rappellent le plus celles de la silice. Cette dernière se comporte alors comme une molécule spécifiquement adsorbée. A pH 9, l'ajout d'une faible concentration en silice (0,45 %) fait d'abord diminuer la viscosité, ensuite une concentration de 0,9 % la fait augmenter, puis la viscosité diminue à nouveau pour atteindre une valeur minimale pour 3,6 % de silice, et finalement, à des plus fortes concentrations (10,9 %), elle augmente à nouveau. La quantité de silice pour laquelle les propriétés d'écoulement sont les meilleures conduit également à un potentiel zêta négatif des particules d'alumine le plus élevé (figure 2.6).

Pour interpréter ces variations les auteurs suggèrent que la première diminution de la viscosité est due à une charge de surface négative de faible densité créée par l'adsorption de la silice sur l'alumine. La charge de surface étant nulle sans silice, même en faible quantité, la silice contribue à un début de dispersion. En augmentant la quantité adsorbée, les interactions entre les nanoparticules devenant plus nombreuses contribuerait à rapprocher les particules entre elles (effet liant) et donc à limiter l'écoulement de la suspension. Ensuite des quantités plus élevées conduisent à un recouvrement plus important de la surface de l'alumine qui acquiert alors une densité de charge élevée. Finalement, les fortes concentrations en silice conduisent à augmenter la teneur en solide dans la suspension, en particulier la silice non adsorbée, ce qui augmente la viscosité.

Par contre, une poudre de silice dont la granulométrie moyenne est proche de celle de l'alumine ne modifie pas les propriétés de surface de l'alumine et ne joue pas le rôle de dispersant, ce qui conduit à un système mixte alumine / silice très aggloméré.

Une autre publication s'intéresse à l'influence du rapport de taille des particules  $1.1 < d_{50 \text{ alumine}} / d_{50 \text{ silice}} < 72$  et de concentration entre les deux oxydes  $0 < m \text{ silice} / m \text{ alumine} < 1\%$  pour obtenir une forte agglomération du système, avec pour objectif l'utilisation de ces sols pour clarifier les suspensions (dépollution, clarification). [YAT05]

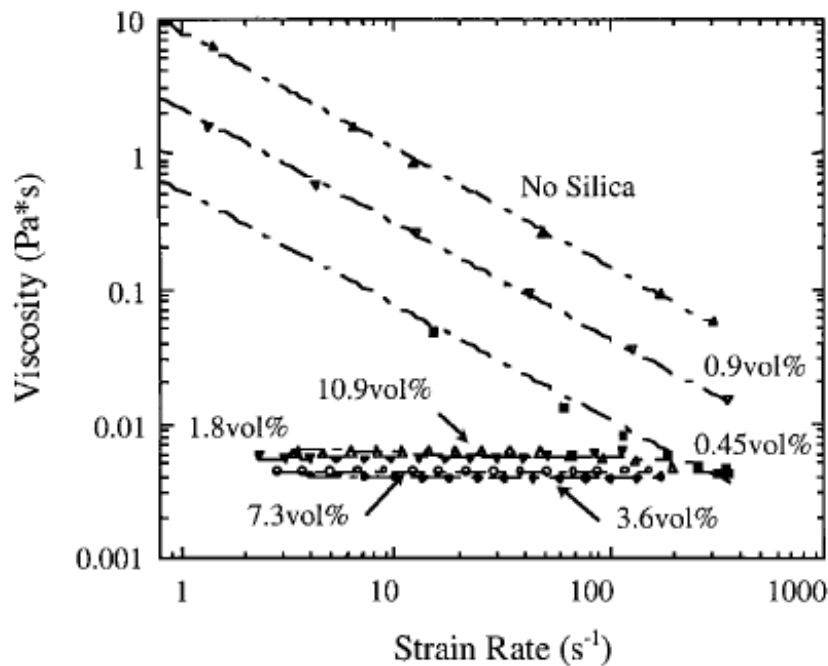


Figure 2.6 : Viscosité en fonction du gradient de vitesse d'une suspension d'alumine 10 % vol. à pH 9 avec l'ajout de différentes fractions volumiques de silice (25 nm). <sup>[FIS01]</sup>

La référence de l'alumine est la même que celle utilisée au cours de ce travail de thèse, et les poudres de silice sont celles présentées précédemment. <sup>[FIS01]</sup> Le pH des mélanges est fixé à 5. La quantité de silice nécessaire pour laquelle obtenir un surnageant clair augmente lorsque le rapport de taille diminue ; il varie de 0,06 à 2,44 % vol. Plus précisément, le nombre de particules de silice diminue lorsque le rapport de taille augmente. Dans cette gamme de concentration et à pH 5, la silice s'adsorbe sur l'alumine, neutralise la charge de surface, ce qui agglomère les particules. Lorsque la granulométrie de silice augmente, le nombre de ces particules nécessaire pour clarifier la suspension diminue bien que la teneur en silice augmente. Dans la gamme de concentration en silice qui induit l'agglomération, pour les rapports de taille les plus élevés, la moitié de la surface des particules d'alumine est couverte ; lorsque le rapport de taille diminue, moins de la moitié de la surface est couverte. Cela s'interprète par des considérations géométriques ; la densité des contacts entre particules de taille similaire est moins grande (figure 2.7).

Le schéma a) extrait de l'article de Yates propose un recouvrement presque total de la surface de l'alumine par des particules de silice de très faible taille, ce qui d'après les résultats expérimentaux ne correspondrait pas à la quantité optimale de silice pour clarifier la suspension. Cette situation paraît néanmoins peu probable car les interactions répulsives entre les particules de silice doivent empêcher une adsorption aussi massive.

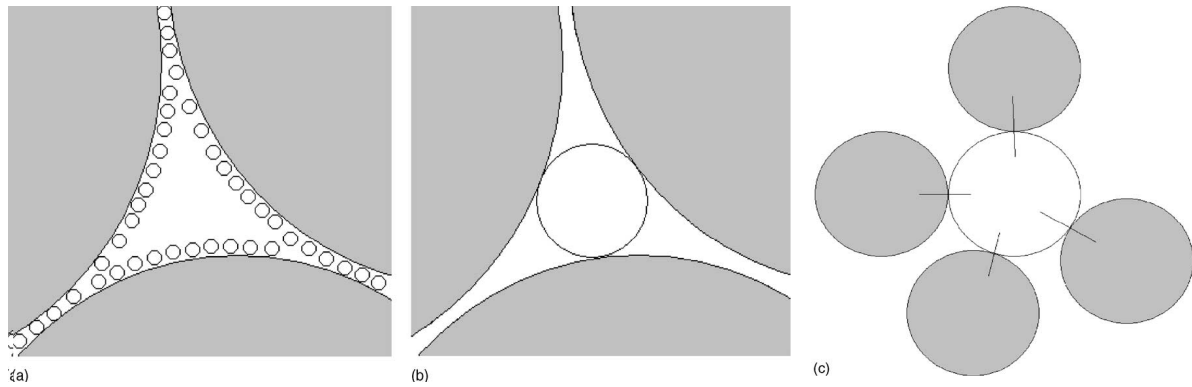


Figure 2.7 : Recouvrement des particules d'alumine (sphères grises) par des particules de silice (sphères blanches) en fonction du rapport en taille  $d/D$ . [YAT05]

L'analyse de ces travaux révèle que la pureté et la distribution granulométrique des poudres, ainsi que le pH du mélange alumine / silice, sont les paramètres clés qui régissent les interactions entre les deux oxydes en suspension aqueuse. Dans tous les cas, l'objectif était de modifier la surface de l'alumine par les particules de silice. L'adsorption de cette dernière n'intervient pas uniquement lorsque les interactions électrostatiques sont favorables. Un rapport de taille élevé  $d_A/d_S$  permet également l'adsorption dans une gamme de pH très étendue. Suivant l'état du système recherché (dispersé ou floculé), ces paramètres sont à ajuster.

### 2.3. L'agglomération dans le système alumine – silice

Il est nécessaire de préciser la terminologie qui va être employée avant de commencer la présentation des travaux.

Le terme particule, de manière générale, désigne tout morceau de matière, individualisé ou non, identifiable. Une particule peut être isolée ou faire partie d'une entité plus grande. Le terme grain, correspond à l'objet mécaniquement individualisé. Les grains peuvent se déplacer les uns par rapport aux autres et n'interagissent que par des forces de friction. Un grain peut être une particule amorphe ou un agglomérat. Le terme agglomérat sera employé pour un assemblage labile de particules élémentaires, liées entre elles par des forces physico-chimiques de surface (comme les forces de Van der Waals).

La stabilité d'une suspension sera définie par le temps nécessaire pour que la sédimentation de la poudre en suspension se produise complètement. Une suspension dispersée contiendra des entités dont la taille moyenne sera proche de celle indiquée dans la notice commerciale.



### 2.3.1. Influence du rapport R (m silice /m alumine)

#### *Avant agitation*

La stabilité des suspensions d'alumine (3,3 % vol.) a été étudiée en fonction de la teneur en silice par des tests de sédimentation. La hauteur du sédiment est relevée après sédimentation complète des particules <sup>(ANNEXE 5)</sup>. Cet état est atteint après une durée comprise entre quelques heures et plusieurs jours selon le degré d'agglomération du système.

La figure 2.8 montre un essai de sédimentation de la suspension d'alumine (3,3 % vol) et le tableau 2.1 indique la fraction volumique du sédiment calculée à partir de l'expression 2.1 <sup>[SHI96]</sup> pour différentes valeurs de R :

$$V_i \cdot \phi_i = V_s \cdot \phi_s \quad [2.1]$$

où  $V_i$  et  $\phi_i$  sont respectivement le volume et la fraction volumique de la suspension initiale.  $V_s$  et  $\phi_s$  correspondent au volume et à la fraction volumique du sédiment.



Figure 2.8 : Test de sédimentation de la suspension d'alumine (3,3 % vol) en fonction de la concentration en silice. De gauche à droite, la teneur en silice est de R = 0 - 0,2 - 1,1 - 2,2 - 3,3 - 5,5 %.

La vitesse de sédimentation pour un grain isolé est décrite par la loi de Stokes :

$$v = \frac{2 \cdot g \cdot r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2)}{9 \cdot \eta} \quad [2.2]$$

où  $r$ ,  $(\rho_1 - \rho_2)$  et  $\eta$  sont respectivement le rayon des particules supposées sphériques, la différence de masse volumique entre les deux phases et la viscosité du solvant. Pour un même système, une vitesse croissante implique une taille d'agglomérat qui augmente. <sup>[TAN03]</sup>

<i>R</i> (%)	<i>0</i>	<i>0,17</i>	<i>1,10</i>	<i>2,20</i>	<i>3,30</i>	<i>5,50</i>
h (mm) ± 1mm	26	61	71	70	69	68
Φ <sub>s</sub> (%)	15,5	6,6	5,7	5,7	5,8	5,9

Tableau 2.1 : Hauteur du sédiment (h) et fraction volumique (Φ<sub>s</sub>) après un mois de sédimentation de la suspension d'alumine en fonction de la concentration en silice

Une sédimentation lente conduit à une faible hauteur du sédiment, car les grains ont le temps de mieux s'empiler en formant une structure très dense et compacte. La géométrie des agglomérats est aussi un facteur important pour la hauteur du précipité. Une sédimentation rapide conduit à une hauteur plus élevée du sédiment qui présente alors une compacité faible. [HER04] [TAN03]

Le sédiment avec la plus faible porosité est obtenu sans ajout de silice. En présence de silice, la hauteur du sédiment augmente de 26 à 61 mm pour R = 0,2 %, jusqu'à 70 mm pour R = 1,1 %. Pour des quantités supérieures, la hauteur du sédiment diminue légèrement.

La figure 2.9 montre l'évolution de la hauteur du sédiment et celle de sa fraction volumique avec le temps, pour deux suspensions d'alumine préparées avec des rapports R = 0 et 1,1 %.

Sans ajout de silice, la hauteur du sédiment ne varie pas pendant les premières heures, et elle atteint une valeur stable à partir de sept jours. L'ajout de silice accélère la sédimentation de la poudre d'alumine. La hauteur du sédiment varie rapidement durant les 30 premières minutes, et elle se stabilise ensuite. Une hauteur constante est atteinte au bout de deux heures seulement. A une sédimentation très rapide du mélange correspond une faible compacité du sédiment et une taille élevée des agglomérats.

La distribution granulométrique d'une suspension d'alumine 3,3 % vol. est représentée sur la figure 2.10 <sup>(ANNEXE 1)</sup> pour des valeurs de R comprises entre 0 et 20 %. Chaque échantillon a été désaggloméré (5 secondes) par un traitement sous ultrasons avant de réaliser la mesure. Le temps d'analyse est très court (environ 10 secondes).

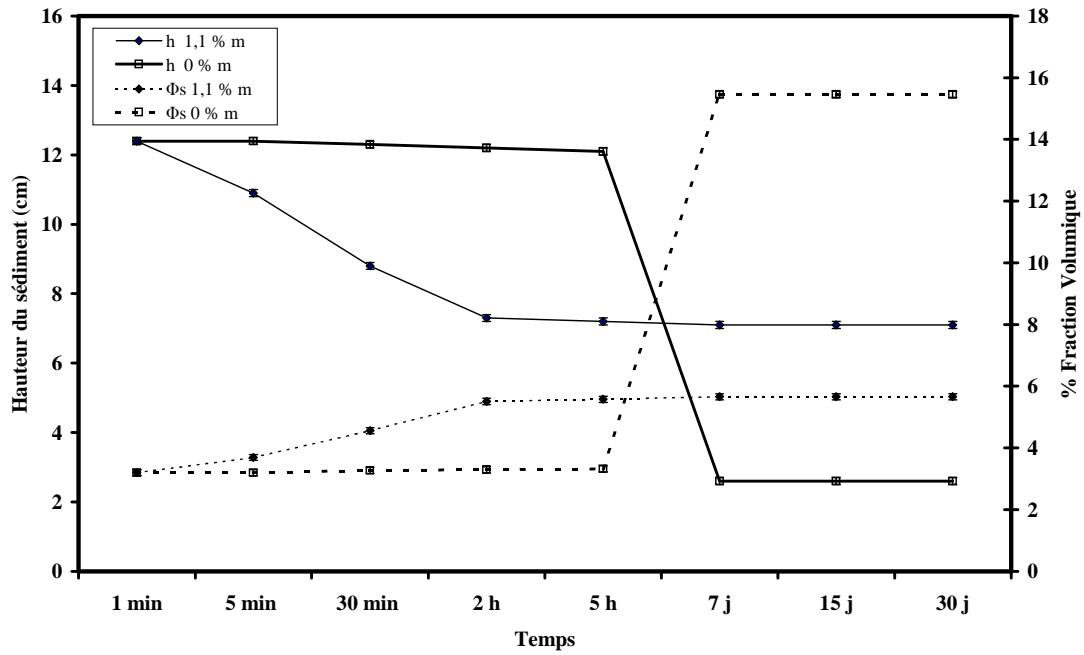


Figure 2.9 : Fraction volumique ( $\phi_s$ ) et hauteur du sédiment ( $h$ ) de la suspension mixte d'alumine (3,3 % vol) - silice (R = 0 et 1,1 %) en fonction du temps

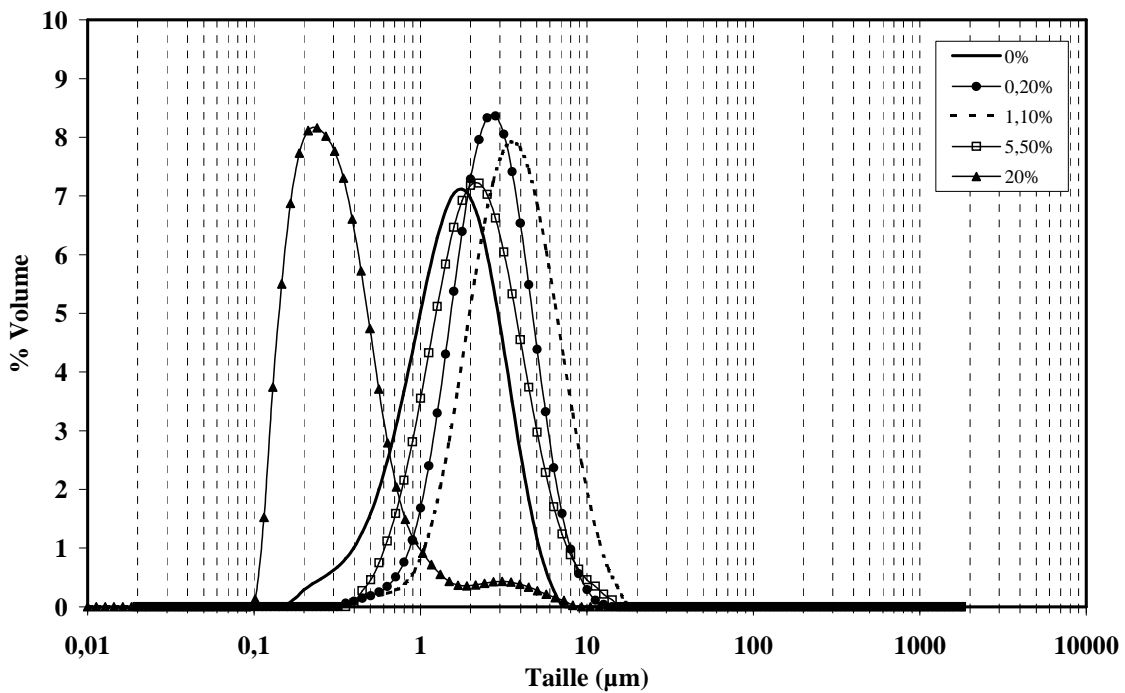


Figure 2.10 : Distribution granulométrique d'une suspension d'alumine avec R = 0,2, 1,1 5,5 et 20 %.

Sans ajout de silice, la taille moyenne des agglomérats est estimée à 1,8  $\mu\text{m}$ . Un rapport R égal à 0,2 et 1,1 % conduit à une augmentation du diamètre moyen, dont les valeurs sont respectivement égales à 2,8 et 3,8  $\mu\text{m}$ . Par contre pour R = 5,5 %, la taille décroît à 2,3  $\mu\text{m}$ .

Un ajout de  $R = 20\%$  permet de retrouver la taille des particules dispersées de l'alumine ( $0,4\ \mu\text{m}$ ).

Comme la largeur de la distribution reste constante ( $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ ), les valeurs de  $d_{50}$  sont représentées sur la figure 2.11 en parallèle avec les valeurs de potentiel zêta obtenues dans la gamme de concentration  $0\% < R < 5\%$  (chapitre 1).

Une forte agglomération se produit quand le potentiel zêta est proche de 0 car l'adsorption de la silice compense la charge de surface de l'alumine. Pour des concentrations plus élevées en silice, l'adsorption inverse le signe de la densité de charge ce qui contribue à diminuer la taille des agglomérats. Un rapport  $R = 5,5\%$  n'est cependant pas suffisant pour permettre une bonne dispersion de la poudre, il faudrait ajouter à cet effet une teneur plus importante en silice. En accord avec les conclusions auxquelles arrive Yates <sup>[YAT05]</sup>, nous observons que la silice, dans une certaine gamme de concentration, déstabilise la suspension d'alumine. Ce comportement est similaire lors de l'ajout de certains polymères dans une suspension d'AKP 30. <sup>[GLO00]</sup>

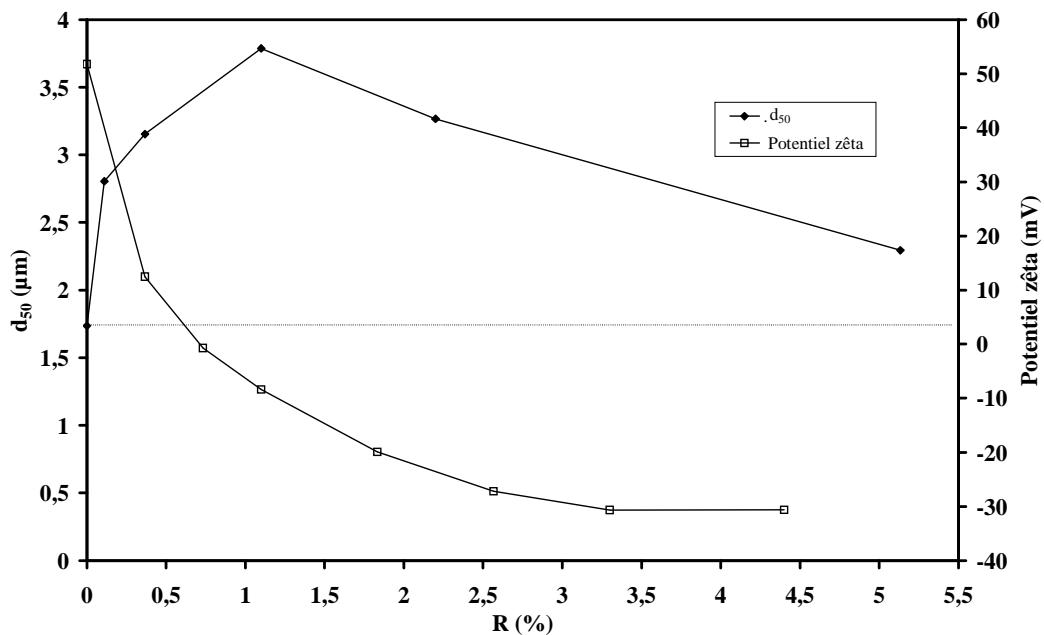


Figure 2.11 : Variation du  $d_{50}$  et du potentiel zêta d'une suspension mixte alumine – silice en fonction de la teneur en silice

Les résultats obtenus avec différentes méthodes de caractérisation (tests de sédimentation, distribution granulométrique) convergent pour montrer que la suspension d'alumine est déstabilisée par hétérocoagulation avec le sol de silice pour  $0 < R < 5,5\%$ . Néanmoins pour un rapport  $R$  compris entre 1,1 et 5,5 %, les expériences de sédimentation indiquent des compacités voisines, alors que la taille moyenne des agglomérats diminue (figure 2.11). La

taille d'agglomérat maximale correspond au potentiel électrique de surface le plus faible en valeur absolue. Avant chaque mesure au granulomètre, les échantillons sont soumis à un traitement ultrasonore et la mesure est réalisée en quelques secondes. Les résultats montrent que les agglomérats ne sont pas cohésifs car le sédiment se remet facilement en suspension par traitement ultrasonore.

Pour compléter la caractérisation de la suspension diluée d'alumine hétérocoagulée avec de la silice, des mesures de viscosité ont été réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée AR 2000 TA Instruments (UK) <sup>(ANNEXE 6)</sup>. Un volume de 0,6 mL de suspension, qui correspond au volume entre la surface plate et le cône est injectée à l'aide d'une seringue.

Tout d'abord, un test dit « de fluage » a été effectué. Dans ces essais, une forte contrainte est d'abord appliquée pour déstructurer le système ( $\sigma_i$ ), un temps fixe de repos est respecté et ensuite le système est soumis à une faible contrainte ( $\sigma_a$ ). La mesure de la déformation est acquise en fonction du temps. La figure 2.12 montre les résultats obtenus avec une suspension d'alumine à 3% vol. Elle présente un comportement purement viscoélastique.

A  $t = 0$ , la suspension a un comportement élastique, qui suit la loi :

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad [2.3]$$

où  $G$  est le module d'élasticité du système étudié.

Cette partie élastique montre que, même si la suspension est très diluée, il existe une structuration des particules d'alumine dans l'eau. Ce résultat est en accord avec les mesures de répartition granulométrique qui montraient qu'à pH naturel, les particules d'alumine sont agglomérées ( $d_{50} = 1,8 \mu\text{m}$ ).

Ensuite, une région de transition sépare la partie élastique de la région visqueuse. Enfin dans cette troisième partie (région visqueuse) le comportement suit l'équation suivante :

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} + b = \eta \cdot \frac{\gamma}{t} + b \quad [2.4]$$

Les pentes tracées dans la région visqueuse correspondent au gradient de vitesse. Avec la contrainte imposée la viscosité apparente peut être calculée. D'après les résultats obtenus la suspension présente une gamme de viscosité apparente plus élevée lors de l'ajout de la silice. En conséquence, la viscosité apparente du système augmente parce que les particules forment un réseau d'agglomérats.

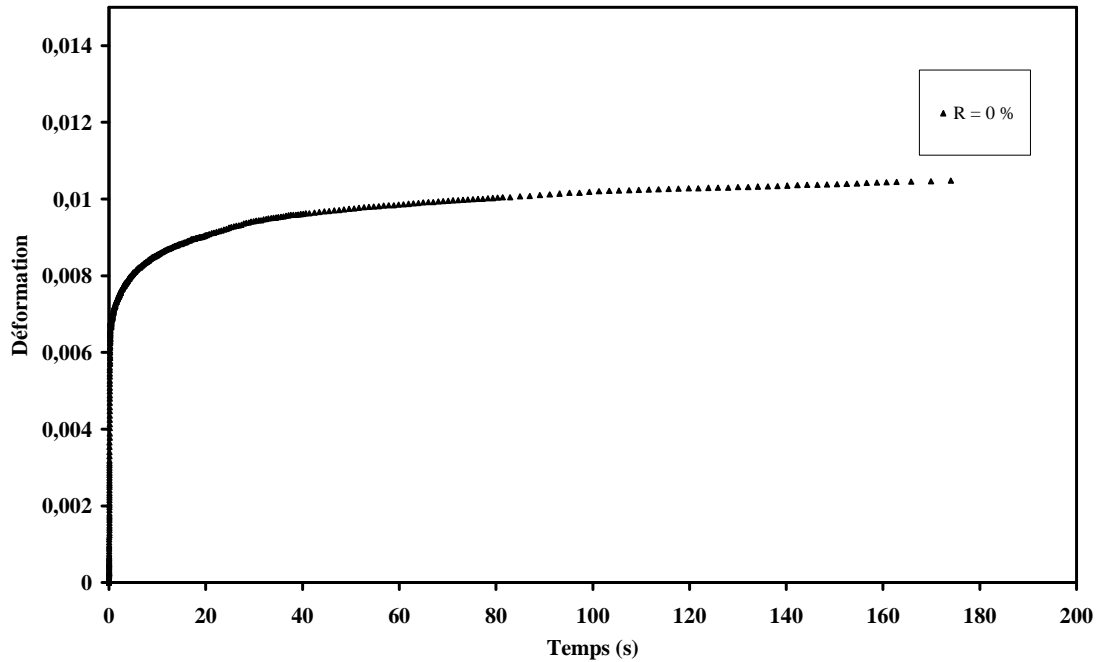


Figure 2.12 : Test de fluage ( $\sigma_i = 20 \text{ Pa}$  ;  $\sigma_a = 0,05 \text{ Pa}$ ) de la suspension d'alumine avec  $R = 0 \%$ .

Par ailleurs, les tests d'écoulement permettent le calcul de la viscosité apparente à partir du rapport entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse (figure 2.12). Il consiste à mesurer à un intervalle de temps constant le gradient de vitesse selon différentes contraintes de cisaillement ( $\sigma$ ).<sup>[BAR00]</sup> Contrairement au test de fluage, les mesures sont réalisées sur un système qui est déplacé de l'équilibre.

La figure 2.12 montre les résultats des tests d'écoulement obtenus avec une suspension d'alumine (3% vol) tel que  $R = 0$  et 1,1%.

La structuration initiale de la suspension d'alumine commence à se détruire à partir d'une contrainte de 0,05 Pa. Sous contrainte plus élevée ( $> 0,05 \text{ Pa}$ ), la viscosité apparente est constante et proche de celle de l'eau, ce qui indique que le solide a très peu d'influence sur les propriétés d'écoulement de la suspension dans cette gamme de contrainte. Quand la silice est ajoutée dans la suspension d'alumine, la structure initiale est détruite avec une contrainte plus élevée (0,2 Pa). A des contraintes plus fortes, la viscosité apparente continue de diminuer. Cela met en évidence que si la structure initiale a été cassée, il existe encore une structure secondaire, due à une forte agglomération des particules, de la suspension qui se détruit peu à peu avec des contraintes plus importantes.

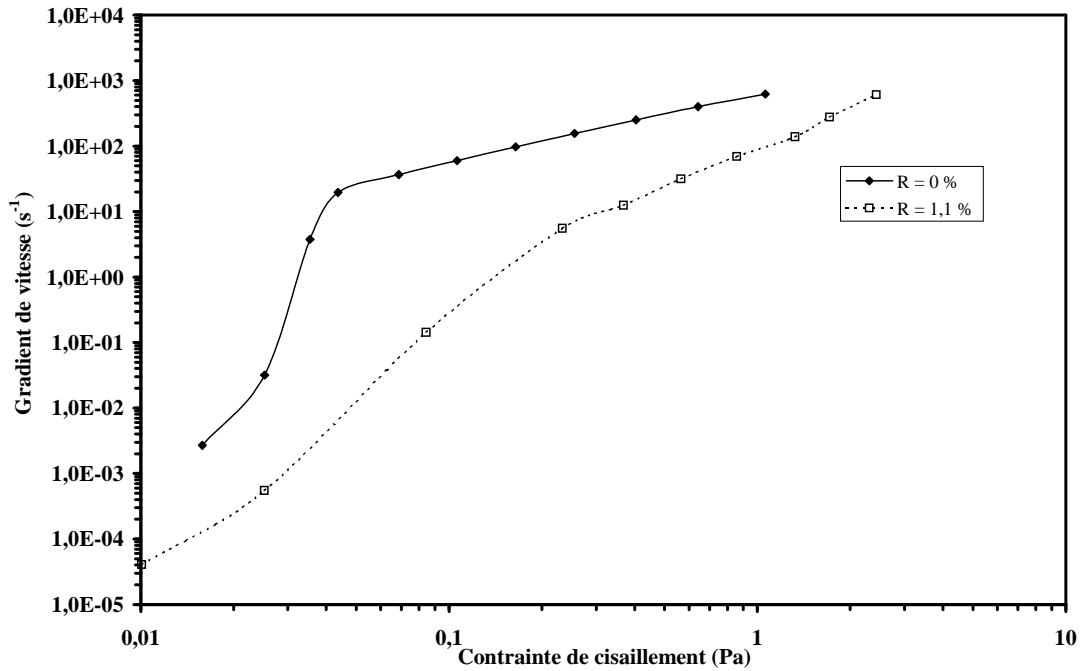


Figure 2.13 : Test d'écoulement de la suspension d'alumine avec R = 0 et 1,1 %

Ces expériences constituent une première approche des propriétés rhéologiques de ces suspensions qui n'a pas été poursuivie dans la suite du travail de thèse. Elles montrent que la caractérisation des propriétés rhéologiques des suspensions diluées est possible mais que d'autres expériences seraient nécessaires pour affiner l'analyse, notamment en augmentant quelque peu la teneur en solide.

#### *Après agitation*

Les flacons contenant les suspensions ont été placés horizontalement sur un agitateur basculant de type rock'n roll. La rotation des tubes imprimée par les rouleaux se double d'un mouvement de balancier perpendiculaire à l'axe des tubes, à vitesse identique (0,06 m.s<sup>-1</sup>). La prise de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'une pipette Pasteur de façon très rapide pour éviter, autant que possible, la sédimentation du système lorsque le flacon n'est pas en agitation. La distribution granulométrique des agglomérats en fonction du temps (30, 90, 180 min) a été examinée pour quatre systèmes avec des valeurs de R comprises entre 0 et 5,5%.

Pour des valeurs de R de 0 et 0,2 %, la distribution de la taille des agglomérats ne varie pas et reste centrée respectivement autour de 1,8  $\mu\text{m}$  (figure 2.10) et entre 2,5 et 3  $\mu\text{m}$  (figure 2.14). Pour les deux autres teneurs en silice, 1,1 et 5,5 %, une variation importante de la taille des agglomérats est observée avec le temps (figures 2.15 et 2.16).

Après 30 minutes d'agitation, un deuxième pic centré autour de 15  $\mu\text{m}$  apparaît avec une forte intensité pour R = 1,1 %. La croissance continue avec le temps, et un autre pic centré à 500

$\mu\text{m}$  est détecté après 90 minutes pour  $R = 1,1 \%$ , alors que le rapport  $R = 5,5 \%$  ne présente pas cette évolution. Après 180 minutes, une distribution trimodale et bimodale apparaissent respectivement pour les rapports  $R = 1,1$  et  $5,5 \%$ . Les agglomérats qualifiés de primaires ( $d_{50} = 3,2 \mu\text{m}$ ) sont encore présents dans la suspension, mais en faible quantité pour  $R = 1,1 \%$ . Le pic des agglomérats secondaires continue de croître avec le temps pour  $R = 5,5 \%$ , alors qu'il diminue pour  $R = 1,1 \%$  à cause de l'augmentation de l'intensité du troisième pic ( $d_{50} = 800 \mu\text{m}$ ).

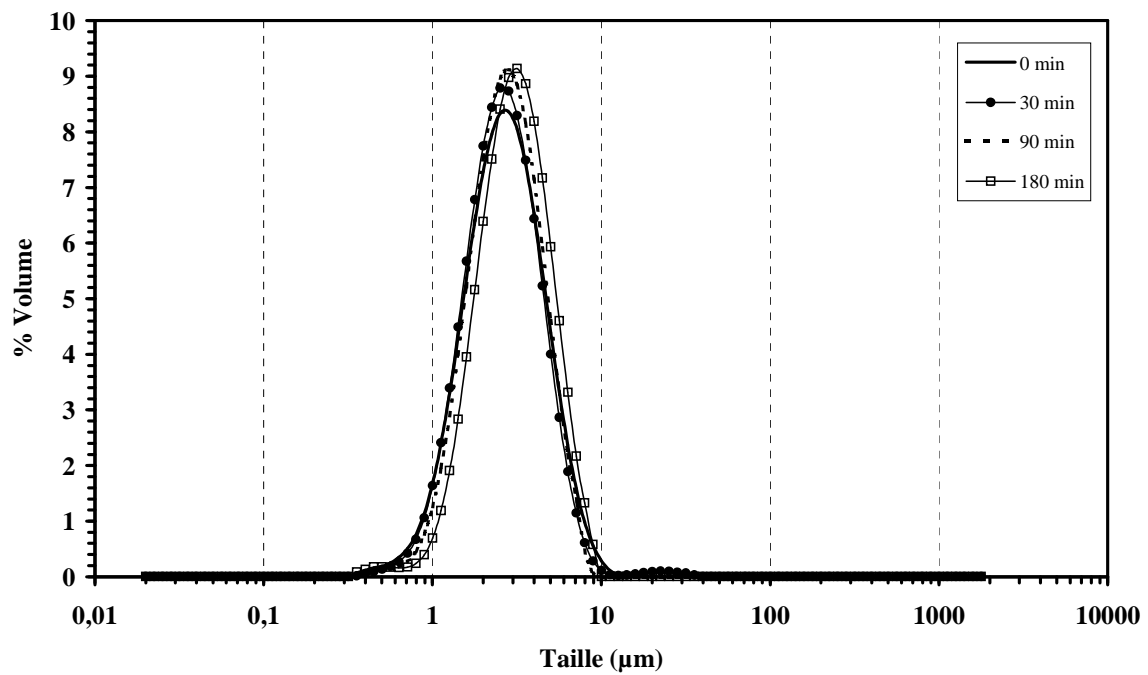


Figure 2.14 : Evolution de la distribution granulométrique de la suspension mixte alumine (3,3 % vol.) – silice ( $R = 0,2 \%$ ) soumise à un mouvement de rotation, en fonction du temps



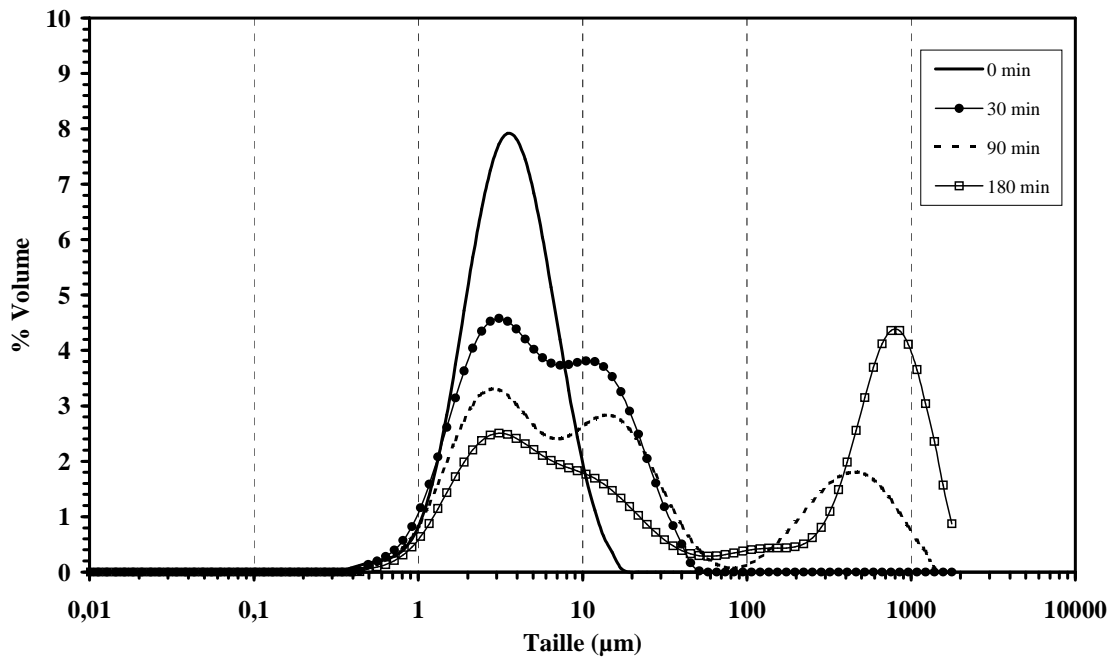


Figure 2.15 : Evolution de la distribution granulométrique de la suspension mixte alumine (3,3 % vol.) - silice (R = 1,1 %) soumise à un mouvement de rotation, en fonction du temps

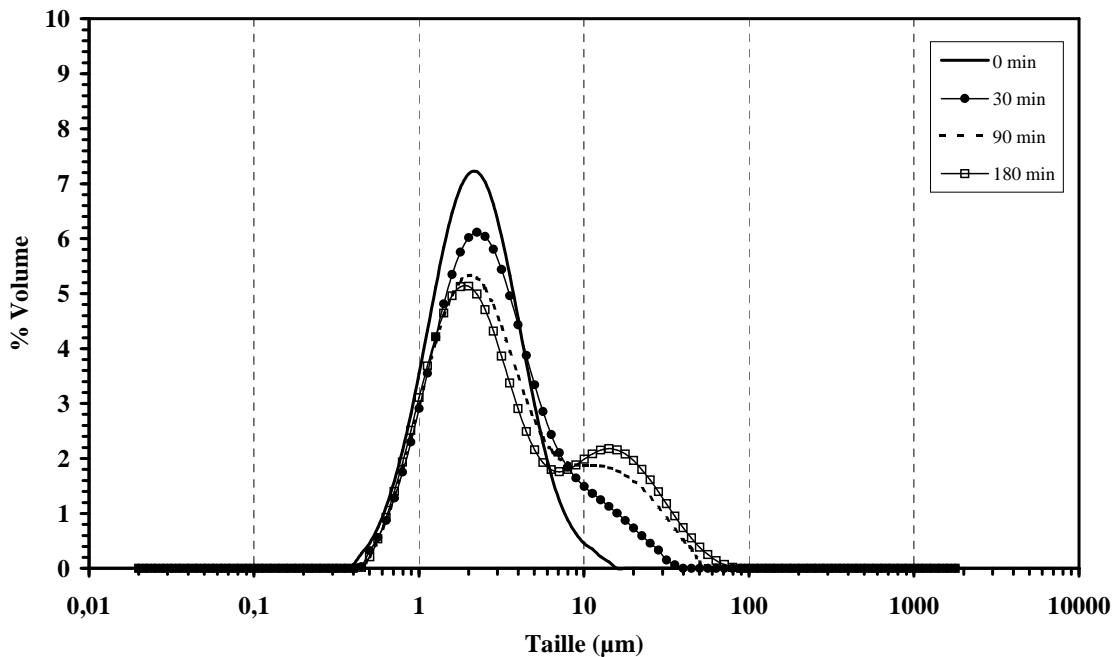


Figure 2.16 : Evolution de la distribution granulométrique de la suspension mixte alumine (3,3 % vol.) - silice (R = 5,5 %) soumise à un mouvement de rotation, en fonction du temps

Bien que ces résultats semblent cohérents entre eux, il est nécessaire de préciser que pour  $R = 1,1$  et  $5,5$  %, une forte proportion de poudre adhère aux parois du flacon soumis à l'agitation. Les mesures réalisées montrent l'évolution des agglomérats présents dans la suspension, pas de toute la phase solide du système.

Ce phénomène de croissance de la taille d'agglomérat avec le temps sous agitation a été observé par d'autres auteurs avec un système très différent. <sup>[BIG00]</sup> Il consiste à induire la floculation d'une suspension colloïdale de particules anioniques de latex avec un polyélectrolyte cationique de haut poids moléculaire. Le processus d'agglomération a également été caractérisé par diffusion de la lumière. Le mélange est vigoureusement agité puis laissé au repos. De façon similaire au système alumine / silice, plusieurs régions, selon la valeur de la taille des agglomérats, apparaissent au cours du temps. La première correspond aux particules de latex ( $0,1 \mu\text{m} < d_{50} < 1 \mu\text{m}$ ), dispersées au début de l'expérience, qui s'agglomèrent après addition du polyélectrolyte pour former des agglomérats dits « primaires » ( $5 \mu\text{m} < d_{50} < 20 \mu\text{m}$ ). Ces agglomérats présentent un caractère fractal ( $d_F = 1,64 \pm 0,05$ ) avec une structure ouverte. Ces derniers grossissent pour former des agglomérats dits « secondaires » ( $100 \mu\text{m} < d_{50} < 400 \mu\text{m}$ ). L'évolution du système est semblable à celle du système alumine – silice, même si avec les poudres minérales, le grossissement se produit sous agitation à la différence de la floculation par polymères.

Le rôle de liant tenu par le polyélectrolyte cationique pour le système à base de composés organiques peut être attribué à la silice pour celui constitué de particules minérales.

La croissance des agglomérats primaires d'alumine dépend de la teneur en silice. Une limite inférieure ( $R = 0,4 \%$ ) et supérieure ( $R = 3,3 \%$ ) a été définie expérimentalement (tableau 2.2). La limite supérieure est peu éloignée de la limite de l'adsorption totale de la silice introduite à la surface de l'alumine (figure 1.24). La présence de nanoparticules dans le liquide et le fait que la surface de l'alumine soit presque couverte de silice ralentit le grossissement des agglomérats.

Il convient de noter que les objets formés dans la troisième région ( $>500 \mu\text{m}$ ) sont sphériques. Après une agitation pendant un temps suffisamment long, toute la poudre contenue dans le flacon est transformée, lors de l'agglomération, en sphères avec une distribution très homogène en termes de taille et de forme. Le diamètre final de ces sphères se situe dans une gamme comprise entre 0,5 et 3 mm (figure 2.17).

<b>R (%)</b>	<b>0,2</b>	<b>0,4</b>	<b>1,1</b>	<b>2,2</b>	<b>3,3</b>	<b>3,7</b>	<b>4,1</b>	<b>5,5</b>
<b>Etat d'agglomération après 7 jours</b>	↔		↔			↔		
	Mélange d'agglomérats		Sphères			Mélange de sphères et d'agglomérats		

Tableau 2.2 : Résultat obtenu après agitation en fonction de la concentration en silice

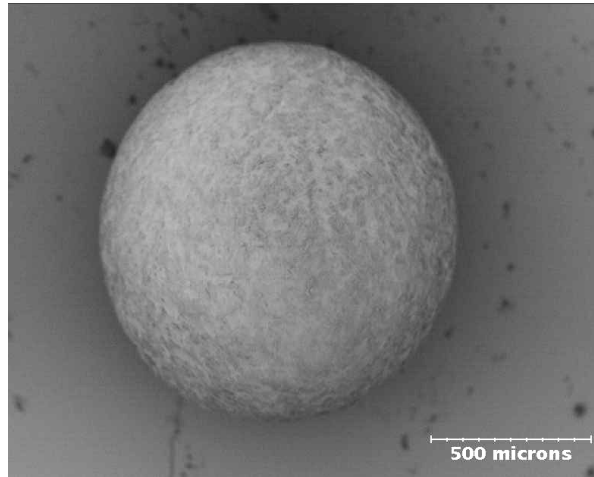


Figure 2.17 : Micrographie d'une sphère obtenue avec ce procédé

Ce procédé, basé sur l'agglomération de poudre en suspension, mérite d'être à priori qualifié d'innovant car dans la littérature, il n'a jamais été mentionné de fabrication de sphères, en particulier céramiques, en suspension.

### 2.3.2. Influence de la force ionique

#### a) Influence du pH du mélange

L'influence du pH sur l'agglomération a été étudiée sur un mélange préparé avec un rapport  $R = 1,1 \%$  (tableau 2.3). Le pH a été ajusté par ajout de  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NaOH}$  (1 M). Pour des pH compris entre 7,5 et 9 (le pH naturel du mélange vaut 7,75), la poudre s'agglomère totalement sous forme de sphères. Pour des valeurs situées entre 6,5 et 7,5, un mélange de sphères et de poudre est obtenu et en milieu plus acide, les agglomérats ne grossissent pas.

La dispersion des suspensions initiales dépend du pH. Quand le milieu est acidifié, la densité de charges électriques positives sur la surface de l'alumine augmente tandis que celle de la silice se neutralise et, à  $\text{pH} < 5$ , la suspension de Ludox gélifie.

pH	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9
Etat d'agglomération après 7 jours	← Agglomérats			← Mélange de sphères et d'agglomérats			← Sphères →		

Tableau 2.3 : Aspect de l'agglomération de la suspension en fonction du pH de la suspension

La figure 2.18 montre le résultat des tests de sédimentation réalisés en faisant varier le pH du mélange, pour  $R = 0$  et  $1,1 \%$ . La hauteur et la fraction volumique des sédiments sont données dans le tableau 2.4 avec les valeurs obtenues à pH naturel pour  $R = 1,1\%$ .

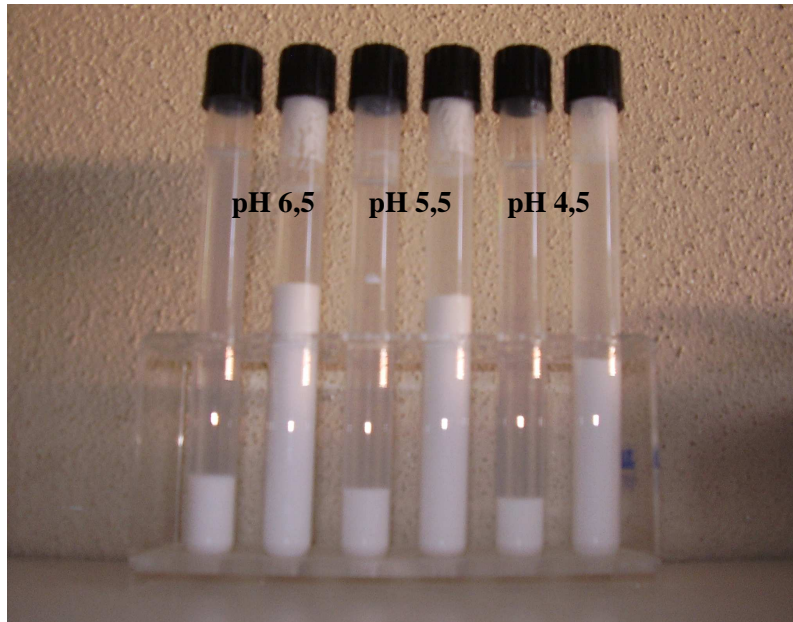


Figure 2.18 : Test de sédimentation de la suspension d'alumine en fonction du pH pour  $R = 0$  et  $1,1 \%$

<i>pH final de la suspension</i>	<i>6,5</i>		<i>5,5</i>		<i>4,5</i>	
	<i>0</i>	<i>1,1</i>	<i>0</i>	<i>1,1</i>	<i>0</i>	<i>1,1</i>
$h \text{ (mm)} \pm 1 \text{ mm}$	28	88	26	84	23	65
$\Phi_s \text{ (%)}$	14,4	4,6	15,5	4,8	17,5	6,2

Tableau 2.4 : Hauteur du sédiment ( $h$ ) et fraction volumique ( $\phi_s$ ) après 1 mois de sédimentation de la suspension d'alumine avec  $R = 0$  et  $1,1 \%$  en fonction du pH.

Sans ajout de silice ( $R = 0 \%$ ), la hauteur du sédiment devient plus faible au fur et à mesure que le pH diminue. L'acidification disperse la poudre d'alumine en augmentant la densité de charges positives (figure 1.9).

Quel que soit le pH du mélange, l'addition de silice déstabilise la suspension. La hauteur du sédiment atteint une valeur maximum pour  $\text{pH} = 6,5$ .

La suspension d'alumine la mieux dispersée ne conduit pas au réseau de particules le plus poreux après hétérocoagulation avec la silice, car si l'alumine est mieux dispersée, la densité de charge portée par la silice diminue avec le pH. La diminution du pH du mélange modifie l'intensité des attractions électrostatiques entre les deux surfaces. On peut considérer que plus la hauteur du sédiment est élevée, plus l'intensité des attractions entre les groupements de surface  $\text{Al-OH}_2^+$  et  $\text{SiO}^-$  est forte, c'est notamment le cas à  $\text{pH} = 6,5$ . La

diminution de l'intensité de l'attraction électrostatique entre les deux surfaces et les ions  $\text{NO}_3^-$  ajoutées dans la suspension empêchent l'hétérocoagulation.

**b) Influence de l'addition d'électrolyte**

*Sans silice et sans agitation*

Pour mieux comprendre le mécanisme de formation et de croissance des agglomérats, différents sels ont été ajoutés à une suspension contenant 3 % vol d'alumine. Des comparaisons ont été faites d'une part en faisant varier la nature du cation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) en gardant le même anion  $\text{NO}_3^-$  et d'autre part en faisant varier la nature de l'anion ( $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) en gardant le même cation  $\text{Na}^+$ . Le tableau 2.5 présente les valeurs de la fraction volumique et la hauteur de sédiment d'une suspension d'alumine contenant ces électrolytes.

<i>Concentration en électrolyte</i>	<i>0</i>	<i><math>5.10^{-3} M</math> <math>\text{NaNO}_3</math></i>	<i><math>2,5.10^{-3} M</math> <math>\text{Ca}(\text{NO}_3)_2</math></i>	<i><math>2,5.10^{-3} M</math> <math>\text{Mg}(\text{NO}_3)_2</math></i>	<i><math>2,5.10^{-3} M</math> <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></i>
h (mm) $\pm$ 1mm	21	34	14	19	50
$\Phi_s$ (%)	19,1	11,8	28,7	21,2	8,0

Tableau 2.5 : Fraction volumique ( $\phi_s$ ) et hauteur du sédiment (h) après 1 mois de sédimentation des particules d'alumine en suspension en fonction de la nature des différents sels sans ajout de silice (R = 0 %)

Un ajout de  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  agglomère les particules d'alumine, par contre  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  n'influence pas la hauteur du sédiment et  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  disperse partiellement la poudre. La distribution granulométrique enregistrée pour chacune de ces suspensions est présentée sur la figure 2.19.

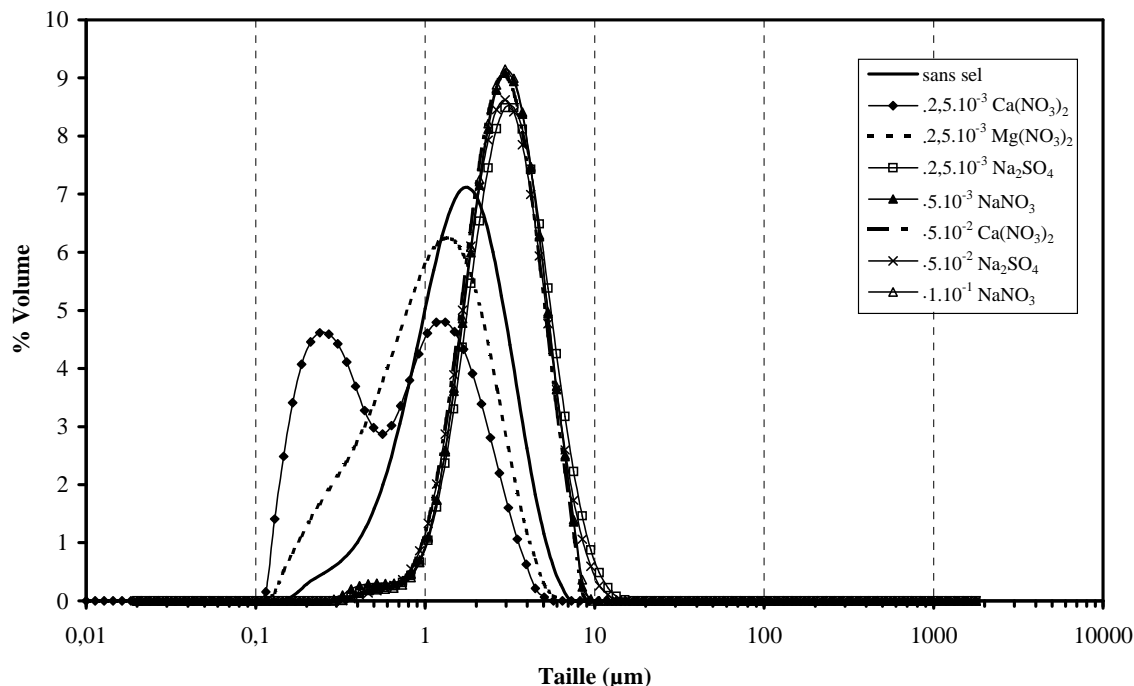


Figure 2.19 : Distribution granulométrique de la suspension d'alumine 3,3 % vol après ajout de différents électrolytes (R = 0 %)

A pH naturel, la poudre d'alumine présente une taille moyenne d'agglomérat de 1,8 µm. L'ajout de NaNO<sub>3</sub> (5.10<sup>-3</sup> M) et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,5.10<sup>-3</sup> M) en faible concentration augmente la taille moyenne d'agglomérat jusqu'à 3 µm. Les anions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> occupent la couche compacte d'hydratation de la surface de l'alumine et écrantent les groupes -OH<sub>2</sub><sup>+</sup> de surface. Par contre, l'ajout de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2,5.10<sup>-3</sup> M) diminue la taille moyenne des grains. Les cations Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> présentent une forte affinité pour la surface de l'alumine même si les interactions électrostatiques ne sont pas favorables. Leur localisation à la surface augmente la densité de charge de surface positive des particules, ce qui accroît les répulsions entre grains en particulier pour le cation Ca<sup>2+</sup>, et diminue la taille moyenne des entités. L'adsorption de ce cation modifie la structure de la couche d'hydratation à la surface de la poudre en se comportant comme un dispersant.

Aux fortes concentrations en électrolyte, l'augmentation de la force ionique, quel que soit l'électrolyte, agglomère les particules de façon identique (d<sub>50</sub> = 3 µm).

#### *Sans agitation en présence de silice*

Des tests de sédimentation ont été menés en ajoutant de la silice dans les suspensions précédentes avec un rapport R = 1,1 %. Le mélange a été homogénéisé par traitement ultrasonore avant de le laisser au repos (tableau 2.6).

<i>Concentration en électrolyte</i>	<i>0</i>	<i>5.10<sup>-3</sup> M NaNO<sub>3</sub></i>	<i>2,5.10<sup>-3</sup> M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	<i>2,5.10<sup>-3</sup> M Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	<i>2,5.10<sup>-3</sup> M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>
h (mm) ± 1mm	70	49	58	54	54
Φ <sub>s</sub> (%)	5,7	8,2	7,2	6,7	6,7

Tableau 2.6 : Fraction volumique ( $\phi_s$ ) et hauteur du sédiment (h) après 1 mois de sédimentation des particules d'alumine en suspension après ajouts de différents électrolytes avec  $R = 1,1 \%$

Une suspension sans ajout d'électrolyte a été aussi préparée comme référence. L'ajout de silice agglomère fortement les particules d'alumine à l'exception de celles contenues dans la suspension préparée avec  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , déjà agglomérées après ajout du sel. Ces résultats confortent le fait que même si les interactions entre l'alumine et la silice sont modifiées par les ions, la silice s'adsorbe sur la surface de l'alumine (chapitre 1). Néanmoins, les ions influencent la hauteur du sédiment final et donc la structure du réseau des particules dans le sédiment.

En considérant les systèmes préparés avec les sels de nitrate sans ajout de silice, les cations peuvent être classés selon la dispersion des suspensions tels que  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ . Par contre, pour ces mêmes systèmes, après ajout de silice, l'ordre est inversé.

Avant l'ajout de silice, la hauteur du sédiment augmente de la même façon qu'augmente le pH et que diminue le potentiel zêta ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 < \text{NaNO}_3 < \text{Na}_2\text{SO}_4$  (chapitre 1). Le comportement le plus proche des conditions sans ajout de sel est celui de l'ajout de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Après l'ajout de la silice, la hauteur du sédiment suit une progression inverse, sauf pour le sel de sulfate pour lequel les effets sont faibles, car la suspension d'alumine est déjà déstabilisée en présence de ce sel.

La figure 2.20 montre la distribution granulométrique des agglomérats immédiatement après traitement ultrasonore. La taille d'agglomérat après l'ajout de la silice ( $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ ) ne dépend pas de la nature des électrolytes. Cette contradiction avec les mesures de sédimentation s'explique, comme précédemment, avec les conditions différentes de mesure (sans application de mouvement pour la sédimentation et avec une forte agitation avant et pendant de la mesure pour la distribution granulométrique).

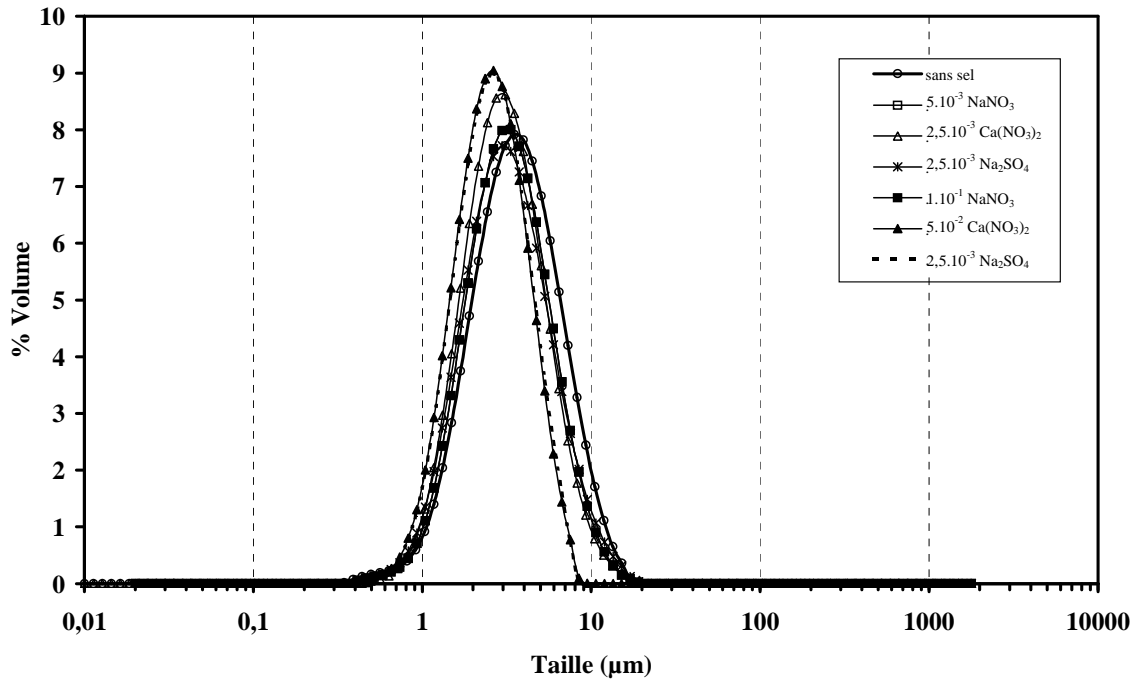


Figure 2.20 : Distribution granulométrique de la suspension d'alumine 3,3 % vol suivant la nature des électrolytes ( R = 1,1 % )

L'état d'agglomération final dépend de la concentration en silice mais aussi de la concentration et de la nature des ions présents dans la suspension. La silice se répartit à la surface des particules d'alumine après l'action d'homogénéisation des ultrasons. Si la charge globale des particules d'alumine est proche de zéro, il existe localement des charges positives et négatives sur les fractions de surface respectivement non couvertes et couvertes qui s'attirent mutuellement. Cela permet de former un réseau continu de particules d'alumine et de silice très lâche. Lorsque la concentration en silice est insuffisante ou lorsque des ions écrantent ces charges locales, l'intensité de l'attraction est diminuée et le réseau où alternent des particules nanométriques et submicroniques devient plus compact (figure 2.21).

Avec les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , la distribution des particules d'alumine est très peu influencée par l'ajout de silice car la charge positive de l'alumine est totalement écrantée par les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Même si pour ces formulations la densité de groupements  $\text{AlOH}_2^+$  et  $\text{SiO}^-$  est élevée, leur écrantage par les ions introduits diminue l'intensité des interactions entre les deux surfaces ce qui conduit à des structures plus compactes que sans ions.



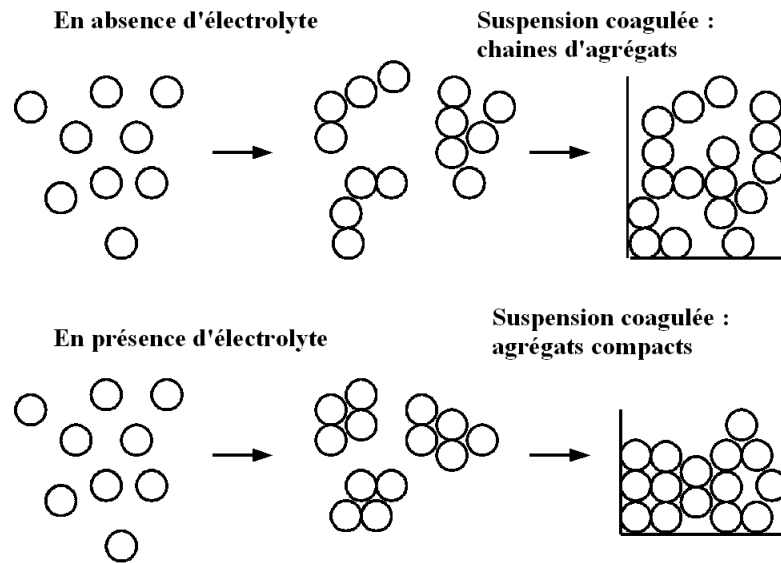


Figure 2.21 : Schéma théorique de la structure et de l'empilement des agrégats. Effet de la force ionique sur le contact entre particules

*Après agitation*

L'évolution de la distribution granulométrique en fonction du temps pour une suspension d'alumine préparée avec un rapport  $R = 1,1$  %, une concentration en  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M ou  $5 \cdot 10^{-2}$  M, est présentée successivement sur les figures 2.22 et 2.23.

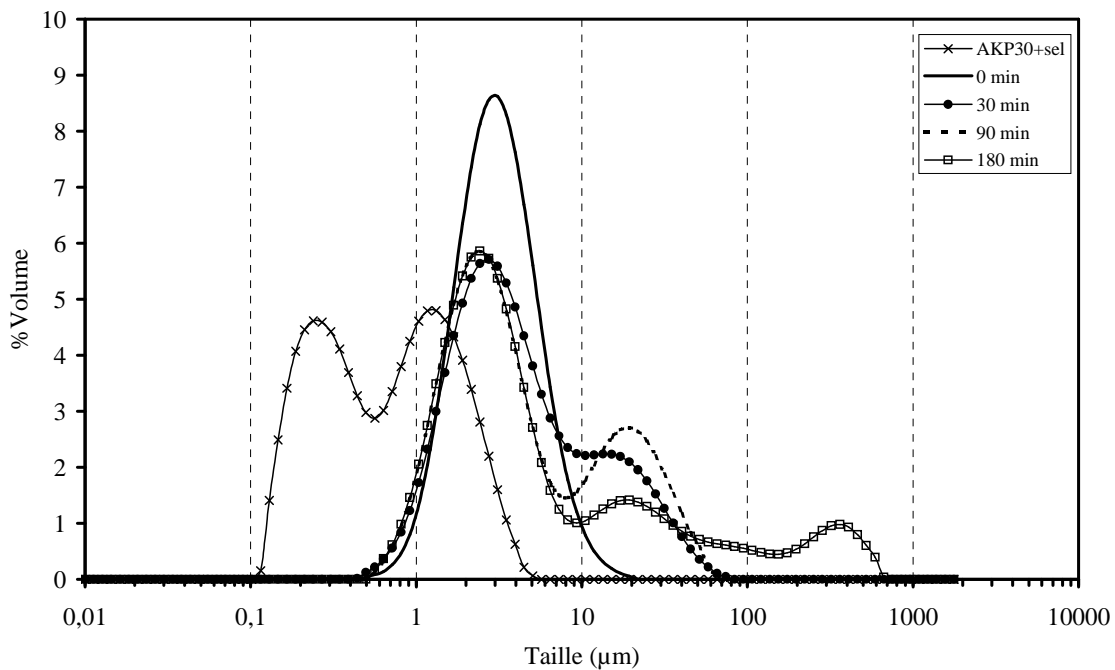


Figure 2.22 : Evolution de la distribution granulométrique avec le temps d'agitation pour la suspension mixte alumine (3,3 % vol.) - silice ( $R = 1,1$  %) en présence d'un électrolyte ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $2,5 \cdot 10^{-3}$  M)

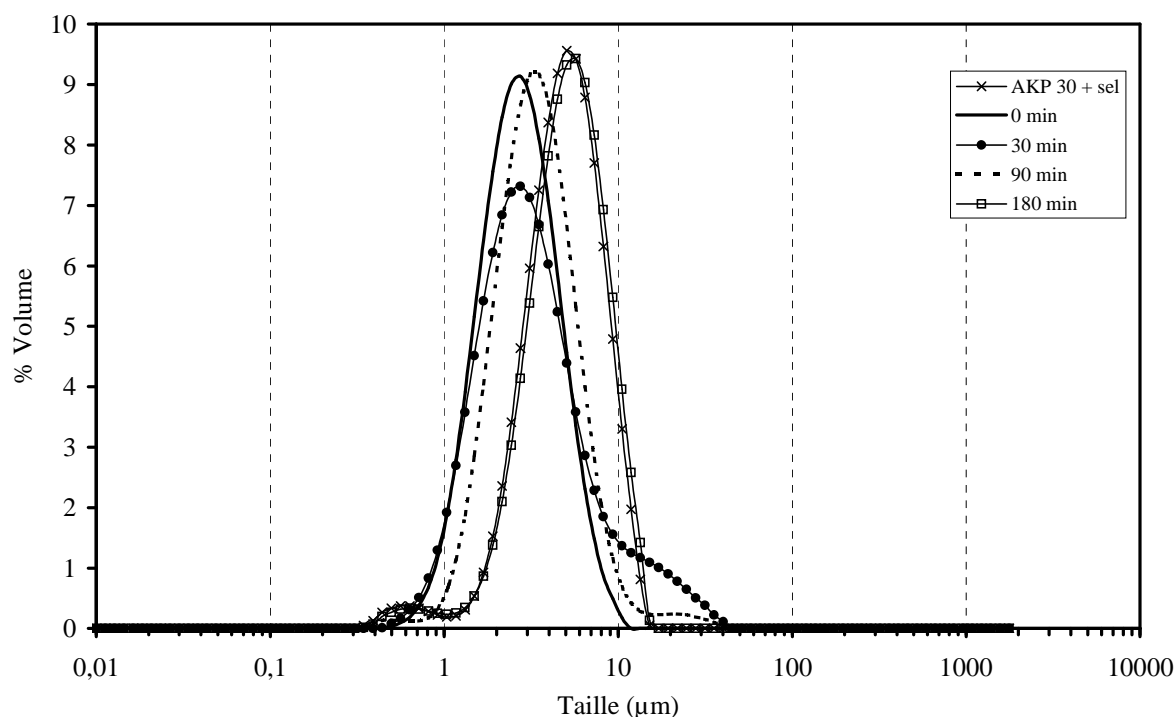


Figure 2.23 : Evolution de la distribution granulométrique avec le temps d'agitation pour la suspension mixte alumine (3,3 % vol.) - silice (R = 1,1 %) en présence d'un électrolyte ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $5 \cdot 10^{-2}$  M)

De façon analogue au système sans ajout d'électrolyte étudié précédemment, après 180 minutes d'agitation, trois populations en taille (3, 15 et 500 µm) apparaissent pour la teneur de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M. La dernière population correspond à la formation des sphères. Pour une concentration en électrolyte plus élevée, la taille des agglomérats évolue très peu après 180 minutes d'agitation.

Les sphères se forment pour le système contenant une faible concentration d'électrolyte. Pour des concentrations plus élevées le grossissement des agglomérats est inhibé. Ce résultat a été observé pour tous les électrolytes.

En conclusion, le processus d'agglomération dépend des mêmes paramètres (concentration et nature chimique des espèces adsorbées sur la surface) que ceux déterminés pour l'hétérocoagulation. La modification du pH produit des changements sur la densité de charge de la surface de l'alumine et de la silice. A mesure que le pH devient acide, l'alumine présente une densité de charge plus élevée, mais la charge de la silice diminue jusqu'à s'annuler. L'intensité de l'attraction entre les deux surfaces diminue, la structure des agglomérats d'alumine est plus compacte. L'ajout de sels écrante la charge de surface des poudres en suspension et cela diminue l'attraction électrostatique entre agglomérats. La force ionique présente un effet plus restrictif dans le processus d'agglomération que dans

l'hétérocoagulation. L'adsorption de la silice se produit toujours en présence d'électrolyte, par contre, le grossissement des agglomérats est empêché.

### 2.3.3. Influence d'un dispersant (le Tiron)

Dans l'étude décrite dans ce paragraphe nous avons cherché à adsorber les nanoparticules de silice sur des particules d'alumine dispersées, et à étudier l'évolution du système avec le temps. Pour disperser la poudre d'alumine il est habituel d'abaisser le pH de la suspension jusqu'à pH 3 par exemple. Toutefois la suspension de silice gélifie à ce pH, ce qui empêche l'hétérocoagulation. Une autre façon de disperser l'alumine consiste à utiliser un dispersant anionique comme le Tiron, qui est efficace sur une large gamme de pH. [LAU01] [PAG98] Une concentration de 0,1 % en masse de Tiron par rapport à la masse d'alumine est suffisante pour abaisser la granulométrie moyenne à 0,4  $\mu\text{m}$  (figure 2.24).

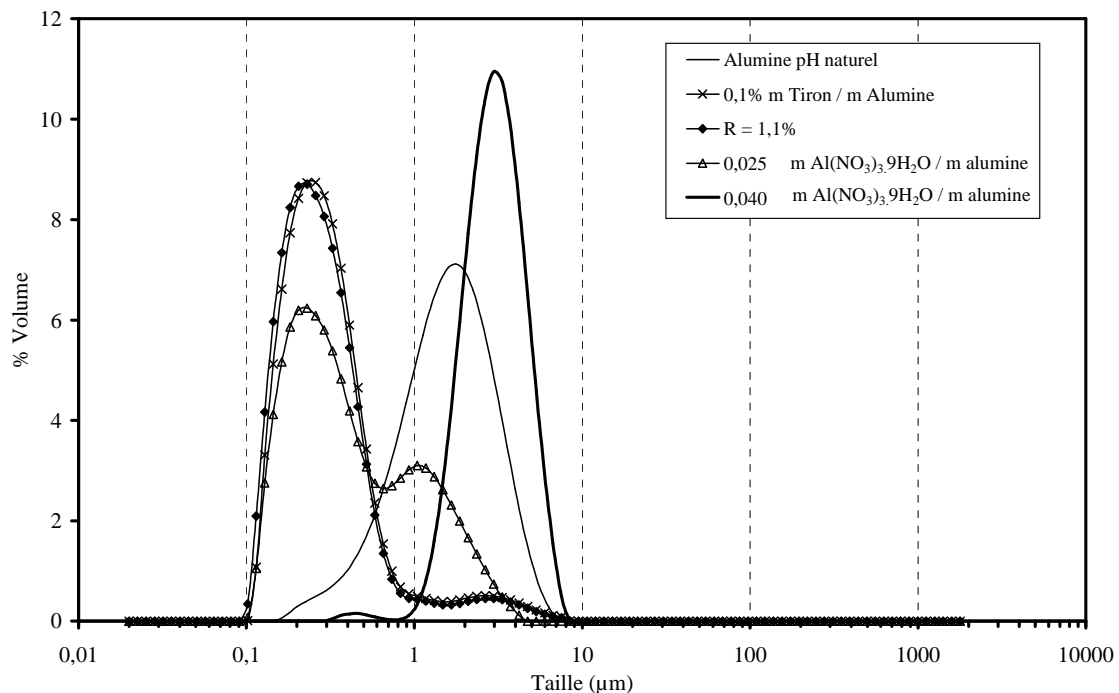


Figure 2.24 : Distribution granulométrique pour une suspension d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,3 % vol. dispersée avec du Tiron et déstabilisée avec la silice ( $R = 1,1\%$ ) et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

L'adsorption du Tiron sur l'alumine crée une charge de surface négative. Lors de l'ajout de la silice, il n'y a pas d'adsorption et la distribution granulométrique ne varie pas. Le nitrate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) est ajouté ensuite pour diminuer le pH et favoriser l'adsorption de la silice. Les groupes hydroxyles qui ne sont pas en interaction avec le Tiron sont protonés et quand la densité de charge des groupes  $\text{Al}-\text{OH}_2^+$  est plus importante que celle créée par le

Tiron, les nanoparticules de silice sont électrostatiquement attirées par la surface, mais à un pH inférieur par rapport à la formulation sans Tiron (pH = 8) (figure 1.23).

La figure 2.25 montre l'agglomération des particules quand le pH diminue (pH 7 après l'ajout de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ). Les agglomérats se forment progressivement quand les nanoparticules s'adsorbent, la taille moyenne est de 3  $\mu\text{m}$ . Après 180 minutes d'agitation, elle a très peu varié. La formation de sphères ne se produit pas.

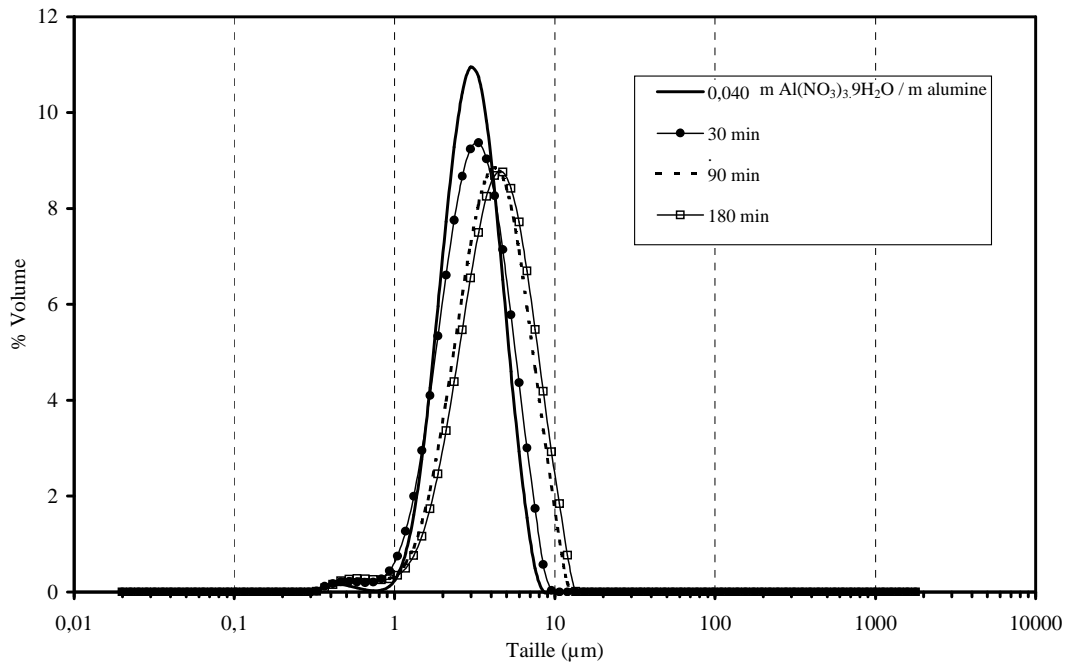


Figure 2.25 : Evolution avec le temps de la distribution granulométrique pour une suspension d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,3 % vol. dispersée avec Tiron et déstabilisée avec  $R = 1,1\%$  et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Pour ce système qui permet de former des agglomérats à partir de particules monomodales, une représentation logarithmique de l'intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde après ajout de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  est présentée sur la figure 2.26 (ANNEXE 1).

Quand la taille de l'agglomérat est plus élevée d'au moins un ordre de grandeur que la dimension de la particule primaire, l'intensité diffractée obéit à une loi de puissance. Après le premier ajout d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , aucune loi de puissance n'est détectée. La taille moyenne d'agglomérat est trop faible par rapport à celle de la particule élémentaire d'alumine.

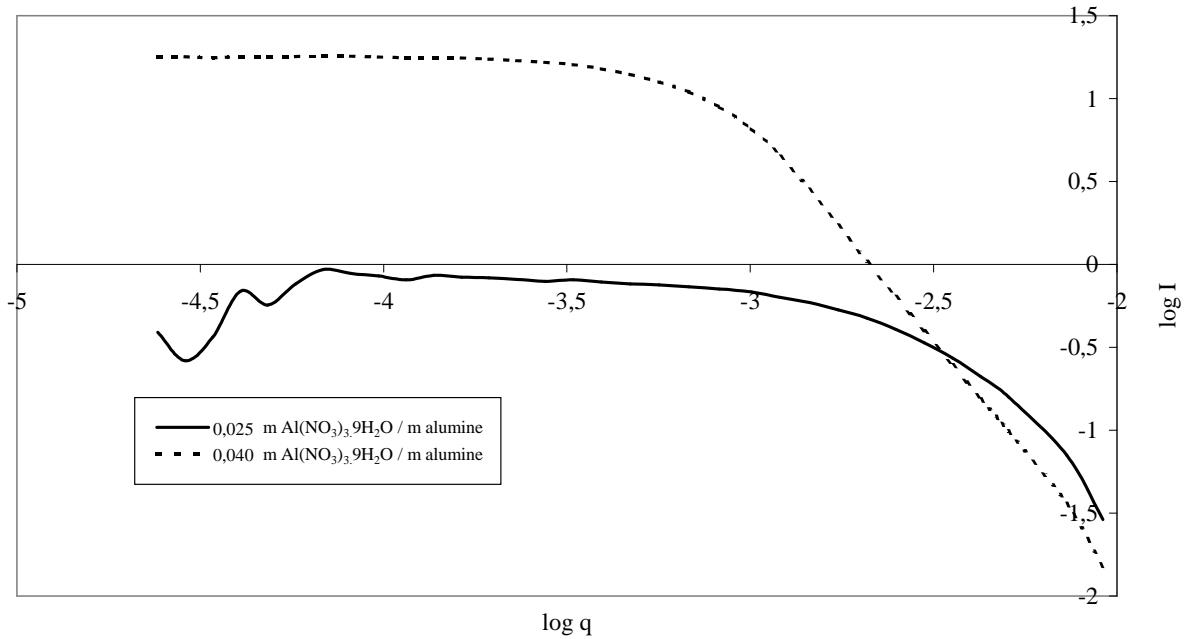


Figure 2.26 : Représentation  $\log(I(q)) = f(\log(q))$  pour le système mixte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Tiron /silice en fonction du pH

Quand la silice est entièrement adsorbée à  $\text{pH} = 7$ , lors du deuxième ajout d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , la courbe logarithmique présente une zone où la variation est linéaire pour  $-2,8 < \log < -2,45$  avec une pente de 2,57. L'agglomération des particules primaires se produit selon un modèle fractal et les agglomérats obtenus sont denses. Les deux oxydes doivent être distribués de façon homogène dans les agglomérats mais il n'y a pas d'incrément de la taille avec le temps. La molécule de Tiron doit écranter la charge de surface positive de l'alumine, et cela empêche l'attraction des nanoparticules de silice adsorbées sur un autre agglomérat. Cette méthode d'analyse a été employée seulement avec ce système parce que pour les autres, la loi de puissance telle qu'elle a été définie <sup>(ANNEXE 1)</sup> n'a pas été observée. Néanmoins, il apparaît que les agglomérats obtenus à partir d'agglomérats primaires ( $1,8 \mu\text{m}$ ) possèdent une structure plus ouverte.

#### 2.3.4. Influence de la teneur en alumine

Le tableau 2.7 réunit les observations réalisées sur l'agglomération des particules en faisant varier la teneur en alumine (0,55 – 12 % vol.) dans la suspension tout en conservant la valeur de  $R = 1,1$  %. Au dessus de 10 % vol., la suspension devient visqueuse, un mélange de sphères et de poudre est obtenu et aucun changement n'est observé après une très longue période d'agitation. En dessous de 10 % vol. d'alumine, toute la poudre est agglomérée et des sphères se forment excepté lorsque la teneur initiale en alumine est très faible (0,55 % vol.).

% Volume Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55	1,1	3,3	5,3	7,3	10	12
Etat d'agglomération après 7 jours	Agglomération d'objets non sphériques		Agglomération sous forme de sphères				Agglomération partielle (sphères et poudre)

Tableau 2.7 : Aspect de l'agglomération de la suspension en fonction de la concentration en alumine avec R = 1,1 %

L'évolution de la distribution en taille des agglomérats a été étudiée en fonction du temps pour des teneurs en alumine de 0,55, 1,75, 3,3 et 7,3 % vol (figures 2.27, 2.28 et 2.29). La figure 2.27 montre la distribution granulométrique avant ajout de silice. La taille moyenne dépend de la teneur en alumine introduite. Elle augmente de 0,8 jusqu'à 3 µm avec la teneur en solide car les collisions entre entités solides sont favorisées. Quelle que soit la concentration en solide, l'ajout de silice conduit à la même distribution en taille des agglomérats ( $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ ) à  $t = 0$ .

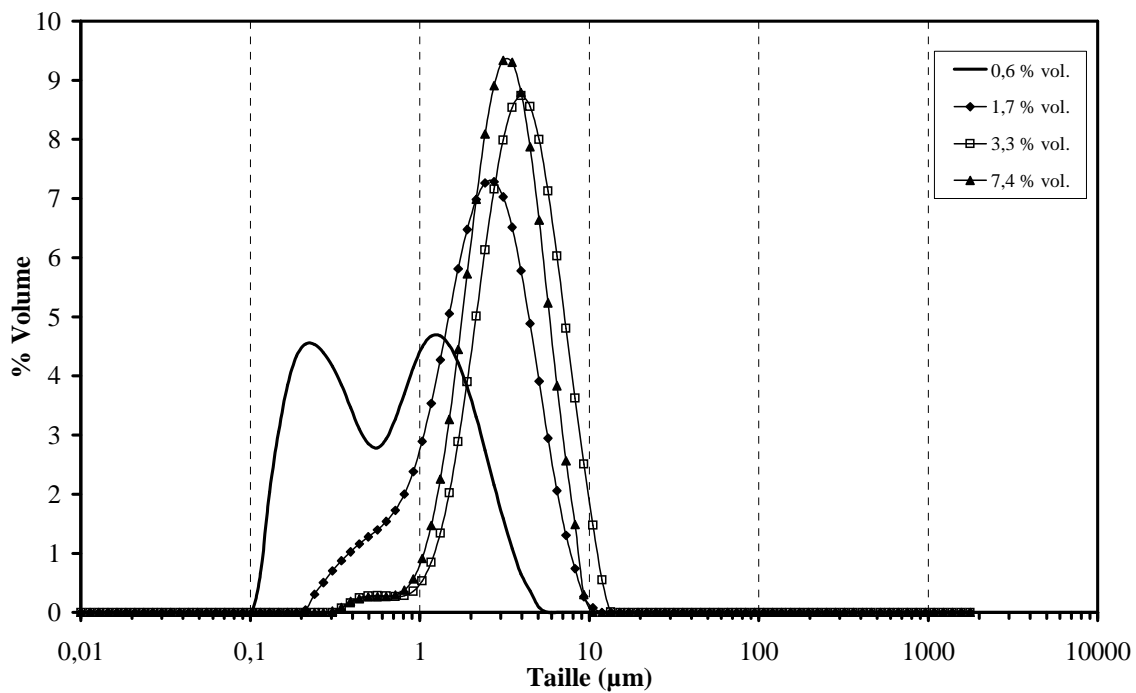


Figure 2.27 : Distribution granulométrique de l'alumine en fonction de la teneur introduite (R = 0 %)

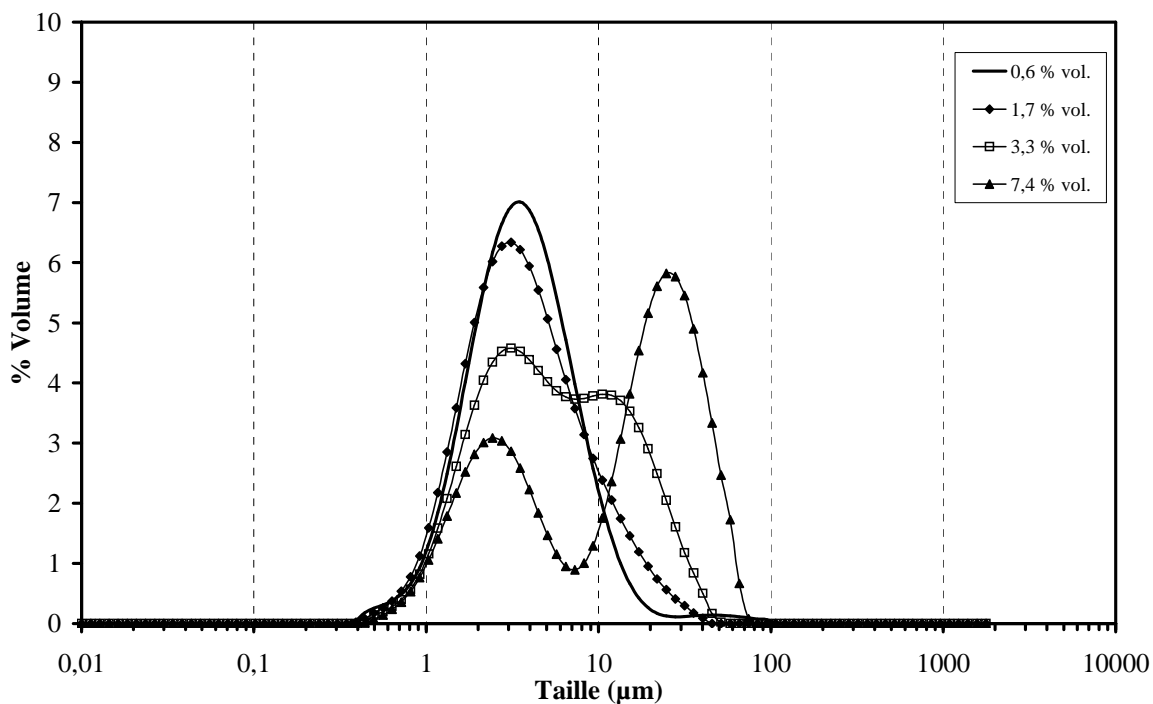


Figure 2.28 : Distribution granulométrique en fonction de la teneur dans le système mixte alumine – silice ( $R = 1,1 \%$ ) après 30 minutes d'agitation

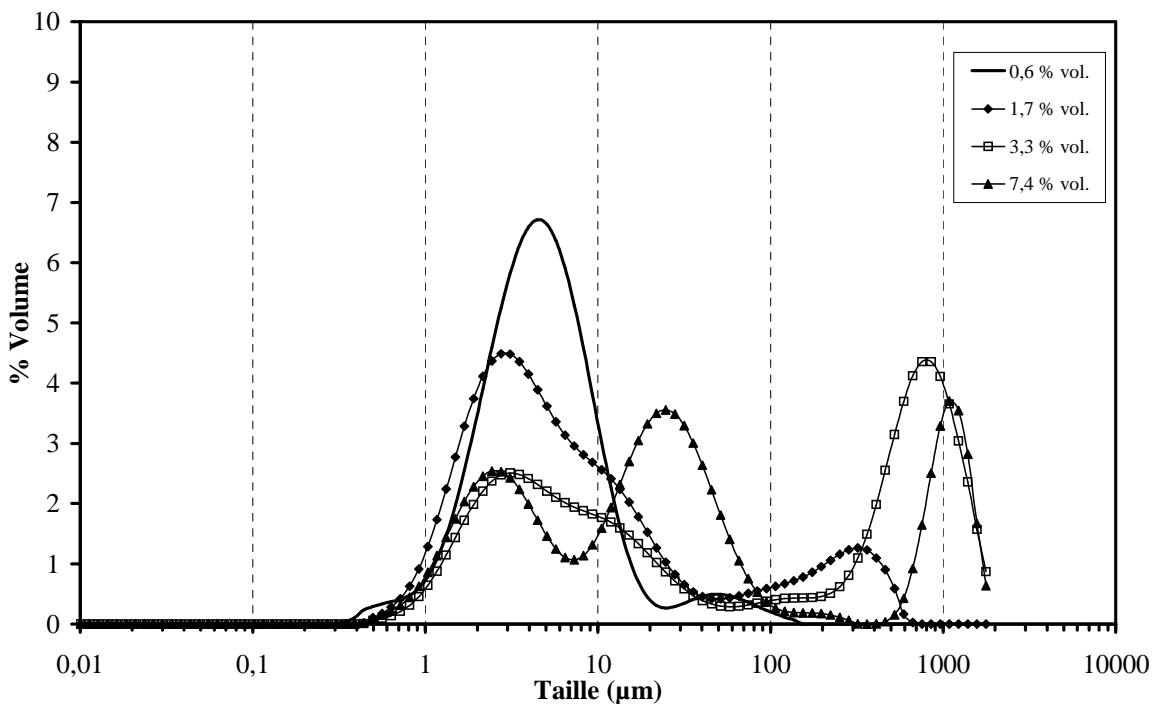


Figure 2.29 : Distribution granulométrique en fonction de la teneur dans le système mixte alumine – silice ( $R = 1,1 \%$ ) après 180 minutes d'agitation

Les figures 2.28 et 2.29, obtenues respectivement après 30 et 180 minutes d'agitation, montrent que la cinétique de formation des sphères dépend de la concentration en alumine.

Le pic des agglomérats primaires diminue plus lentement pour des teneurs initiales faibles et en même temps le deuxième pic ( $d_{50} = 30 \mu\text{m}$ ) apparaît plus rapidement avec une plus forte concentration. La probabilité qu'un agglomérat s'approche d'un autre augmente avec la concentration globale en solide et la cinétique d'agglomération en dépend. Après un temps suffisant d'agitation ( $> 300 \text{ min}$ ), la totalité de la poudre contenue dans le flacon est agglomérée.

### 2.3.5. Le comportement de différentes références d'alumine

Différentes alumines commerciales (trois poudres Baikowski (SMA8, BMA15 et CRA30), deux poudres Sumitomo (AKP30 et AKP50), une Alcoa (A16SG) et une Pechiney (P172SB)) ont été testées pour évaluer l'influence de la nature des matières premières sur le résultat. Ces poudres ont une granulométrie située entre 0,3 et 0,5  $\mu\text{m}$ , exceptée la poudre BMA15 qui présente un  $d_{50}$  de 0,15  $\mu\text{m}$ . Des analyses chimiques <sup>(ANNEXE 4)</sup> ont été réalisées sur ces poudres pour déterminer leurs teneurs en impuretés diverses et pour étudier l'effet de ces impuretés sur le processus d'agglomération (tableau 2.8).

De faibles concentrations ont été détectées, sauf pour les poudres A16SG et P172SB. L'ajout de la silice dans une suspension de ces poudres ne permet pas la formation de sphères, même si les suspensions sont déstabilisées par l'ajout de silice. La diminution de la teneur en sels par lavage de la poudre permet, après ajout de silice, l'obtention de sphères.

Elément	AKP 30	A 16 SG	P 172 SB	SMA 8	BMA 15	CRA 30
[Na] mg/g $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,7E-03	<b>5,8E-01</b>	3,0E-01	5,4E-04	5,9E-04	7,5E-04
[K] mg/g $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,4E-03	0,0E+00	<b>4,4E-03</b>	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
[Ca] mg/g $\text{Al}_2\text{O}_3$	8,5E-04	1,8E-02	<b>3,3E-02</b>	1,0E-03	1,1E-03	1,0E-03
[Mg] mg/g $\text{Al}_2\text{O}_3$	1,2E-03	2,8E-02	<b>4,1E-02</b>	6,9E-04	8,9E-05	6,5E-04
[S] mg/g $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,2E-04	<b>1,6E-03</b>	7,0E-05	0,0E+00	2,1E-04	0,0E+00

Tableau 2.8 : Analyse chimique des poudres commerciales d'alumine

Ce procédé est applicable à toutes les poudres d'alumine qui présentent une faible teneur en impuretés (tableau 2.9). La granulométrie moyenne de l'alumine n'a pas d'influence dans cette gamme  $0,15 < d_{50} < 0,5 \mu\text{m}$ . Si la teneur en électrolyte est importante, une étape de lavage de la poudre s'impose pour que la formation de sphères soit possible.



Référence	AKP 30	A 16 SG	P 172 SB	SMA 8	BMA 15	CRA 30	AKP 50
Etat d'agglomération après 7 jours	Formation de sphères	Formation de sphères après lavage de la poudre	Formation de sphères après lavage de la poudre	Formation de sphères	Formation de sphères	Formation de sphères	Formation de sphères

Tableau 2.9 : Etat d'agglomération observé pour différentes poudres commerciales d'alumine

### 2.3.6. Influence de la vitesse d'agitation

Nous avons observé un effet de la vitesse d'agitation sur le grossissement des agglomérats (tableau 2.10). Sous forte vitesse ( $0,4 \text{ m.s}^{-1}$ ) d'agitation, la distribution granulométrique n'évolue pas et la taille d'agglomérat présente un  $d_{50} = 3 \mu\text{m}$  (figure 2.10,  $t = 0$ ). Le cisaillement semble trop élevé pour permettre aux agglomérats de se lier entre eux. Les contraintes auxquelles sont soumis les agglomérats sont plus élevées que les forces d'attraction d'origine électrostatique, l'agitation créée dans la suspension empêche l'agglomération.

Vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ )	7,0E-03	6,0E-02	4,0E-01
Etat d'agglomération après 7 jours	←————→ Sphères		←————→ Agglomérats

Tableau 2.10 : Agglomération en fonction de la vitesse d'agitation pour une suspension mixte alumine (3,3 %vol) silice ( $R = 1,1 \%$ )

## 2.4 Les objets obtenus après agglomération totale

Comme indiqué précédemment, des sphères avec un état de surface lisse et une distribution homogène sont obtenues dans la plupart des cas (figure 2.30). La taille finale des objets dépend de plusieurs paramètres (nombre des agglomérats primaires, quantité de matière disponible, pH, force ionique, etc.). Le rôle de ces paramètres n'est pas totalement contrôlé. Néanmoins, il paraît intéressant d'observer les objets obtenus avec une très faible teneur d'alumine (0,55 %vol.) (figure 2.31). Ils présentent des surfaces concaves et des surfaces convexes ; ils peuvent être considérés comme des objets primaires avant l'obtention de sphères parfaites. Dans ce cas, la quantité de matière dans la suspension n'est pas suffisante pour obtenir des objets réguliers. Les objets sont en contact avec la paroi du flacon mais ils sont éloignés les uns des autres. Le contact avec la surface du flacon n'est pas suffisant pour donner un géométrie sphérique finale. Quand la concentration est plus importante, ils entrent en contact entre eux et ce frottement atténue la rugosité de surface jusqu'à l'obtention des

objets sphériques sans irrégularités. La friction entre ces objets et avec la surface du flacon doit, par érosion, lisser la surface.

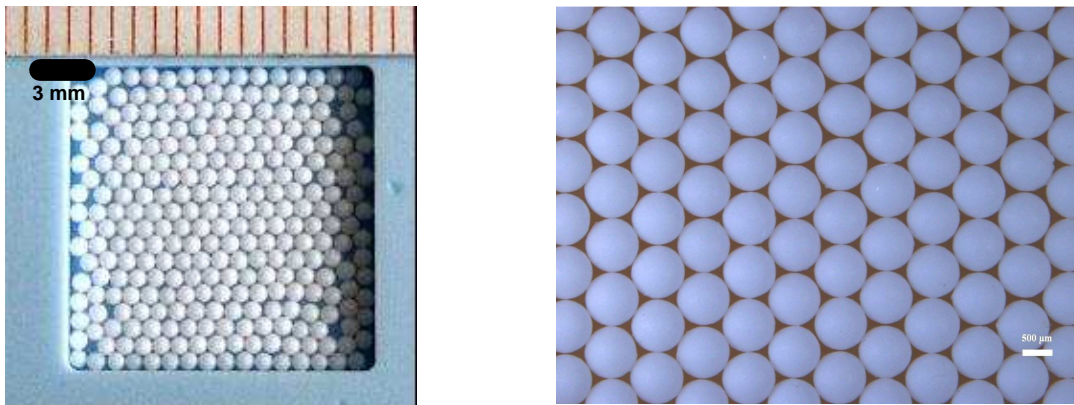


Figure 2.30 : Photos des sphères obtenues par agglomération (3% vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $R = 1,1$  %)

Après agglomération totale de la poudre, le surnageant est enlevé et les sphères sont transférées dans un cristallisateur pour être lavées et séchées à température ambiante. Les sphères sont suffisamment cohésives pour être manipulables. La figure 2.30 illustre l'arrangement compact de sphères frittées à  $1600^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. Elle montre l'homogénéité parfaite en terme de taille et de forme des sphères.

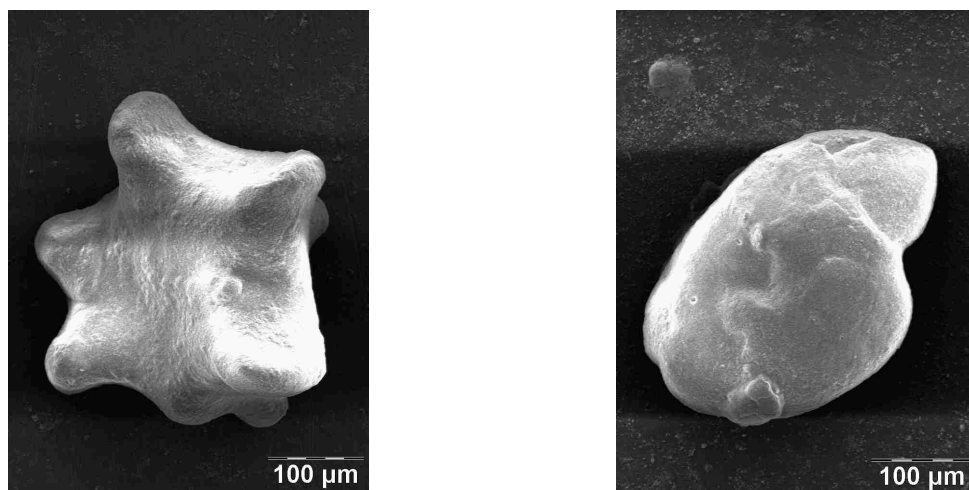


Figure 2.31 : Micrographie des objets obtenus avec une suspension d'alumine 0,55 % vol. tel que  $R = 1,1$  %

## 2.5. Discussion

Le phénomène de formation de sphères par grossissement d'agglomérats, obtenu dans les conditions présentées précédemment, illustre un nouveau concept de consolidation des suspensions. Il est d'un grand intérêt parce qu'il conduit à des objets dont la distribution est très homogène en forme et en taille, sans pour autant nécessiter d'additifs, d'équipement lourds et de beaucoup d'énergie. Ce procédé d'agglomération se divise en trois étapes

majeures (figure 2.32) : 1) formation d'agglomérats élémentaires, 2) croissance de ces agglomérats par apport de matière, 3) évolution avec le temps qui produit une augmentation de la taille moyenne des objets et une atténuation de leur rugosité de surface. Certains paramètres des étapes 1) et 2) ont été identifiés (pourcentages des deux oxydes, ratio entre les deux matières premières, effet de la force ionique, du pH, de dispersant).

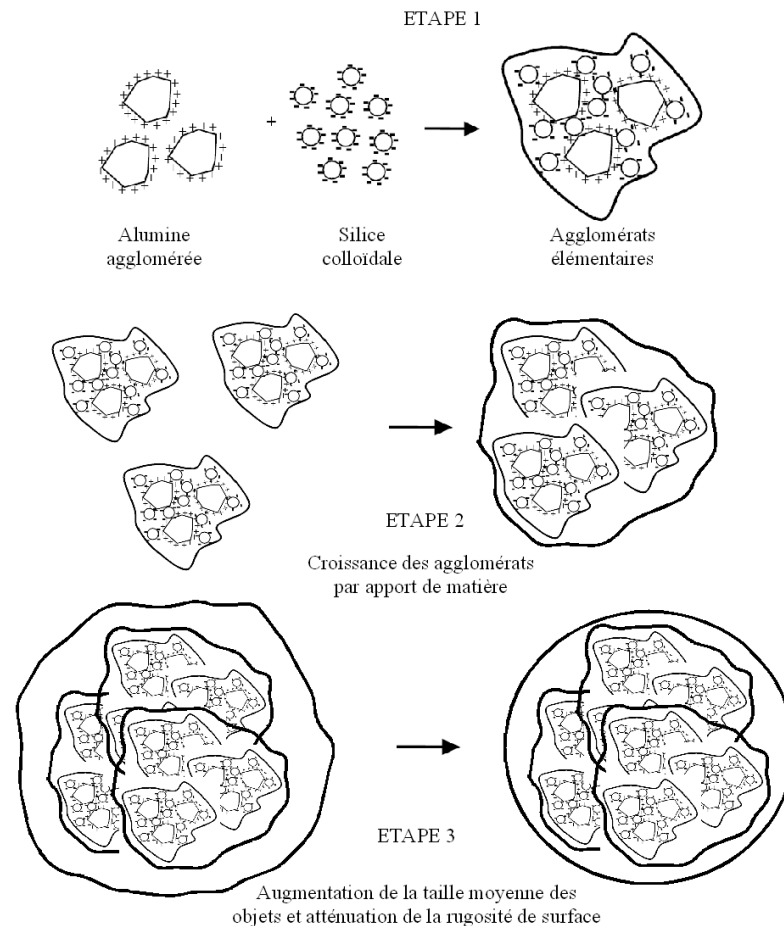


Figure 2.32 : Schéma des étapes du procédé de formation des sphères d'alumine par hétérocoagulation

La structure des agglomérats élémentaires est déterminante pour démarrer le processus de grossissement. L'affinité de la silice pour la surface de l'alumine est due à l'attraction électrostatique, au rapport élevé de taille des particules (400 / 25 nm) et à la réaction acido-basique entre les groupements hydroxyles de surface  $\text{Si-O}^-$  et  $\text{Al-OH}_2^+$ . Comme l'ont montré les expériences de sédimentation, la compacité de l'édifice formé par le réseau de particules dépend de la force ionique et celui-ci est d'autant plus lâche que la concentration et la valence des ions sont faibles ; c'est dans ces conditions que l'écrantage des charges est minimum. Ceci est un paramètre important pour induire le processus de grossissement de l'étape 2. Après adsorption de la silice, le potentiel zêta des particules d'alumine est proche de zéro. Par contre, il existe localement des gradients de charges électriques de surface dus aux parties des

surfaces des particules non recouvertes. Ces charges ponctuelles induisent les attractions entre les agglomérats et leur regroupement. Cette interprétation est renforcée avec les expériences réalisées en ajoutant des ions dans le milieu. Leur présence dans la couche structurée du solvant à l'interface solide / liquide empoisonne le processus de grossissement parce qu'ils écrantent les charges électriques de surface. De même, l'adsorption d'une molécule de dispersant à la surface des particules d'alumine qui implique les sites hydroxyles, modifie l'affinité de la silice, les deux additifs étant en concurrence, et empêche le grossissement.

L'évolution de la taille d'agglomérat avec le temps présente trois valeurs caractéristiques. D'abord, un diamètre de 3  $\mu\text{m}$ , ensuite un élargissement jusqu'à 15 - 30  $\mu\text{m}$ , et après un certain temps l'apparition d'un troisième pic à des valeurs supérieures à 500  $\mu\text{m}$  au détriment des deux autres. Ce dernier pic correspond aux objets sphériques. Cette étape d'évolution des agglomérats avec le temps est l'étape limitante du procédé. L'addition des électrolytes peut modifier l'agglomération de la suspension et empêcher la formation des sphères.

La taille finale des objets doit dépendre du nombre d'agglomérats de départ. Une analogie peut être faite avec le phénomène de croissance cristalline en solution induite par la formation de germes. On peut considérer qu'il n'y a pas de formation continue de nouveaux agglomérats dits primaires. La taille finale dépend également de la quantité de matière disponible. Pendant l'étape de vieillissement, il doit se former des agglomérats avec des rayons de courbure positif ou négatif, comme le montrent les images de la figure 2.31, qui se complètent entre eux jusqu'à atténuation complète des gradients de charge. Le frottement des objets entre eux et au contact de la paroi du flacon doit permettre de lisser la surface et de conserver la cohésion des objets entre eux.

## 2.6. Conclusion

L'hétérocoagulation de deux poudres peut être exploitée pour faire flocculer une suspension d'alumine submicronique en adsorbant une très faible quantité de particules nanométriques de silice. L'affinité de la silice pour l'alumine est favorisée par l'attraction électrostatique entre les deux oxydes, la forte réactivité chimique acido-basique entre les groupes hydroxyles de surface et le rapport de taille. Le mélange de ces deux oxydes conduit à un réseau d'agglomérats très poreux. Les variations de pH et de force ionique dans les formulations du mélange montrent que la suspension d'alumine est d'autant plus déstabilisée que la densité de charge portée par les deux surfaces est élevée et que la force ionique est faible, sinon le réseau d'agglomérats devient plus compact. Les groupements  $\text{Al-OH}_2^+$  et  $\text{Si-O}^-$  sont écrantés par les ions et les liaisons  $\text{Al-O-Si}$  sont moins nombreuses.

Il est par ailleurs possible d'initier le grossissement des agglomérats sous l'effet d'un mouvement de rotation continu. Au cours des collisions entre agglomérats provoquées par l'agitation, l'attraction entre les deux surfaces ( $\text{AlOH}_2^+$  /  $\text{SiO}^-$ ) continue d'avoir lieu, ce qui induit le grossissement des objets. Le résultat final est spectaculaire puisque cette méthode de consolidation des particules conduit à une distribution d'objets sphériques particulièrement homogène en terme de taille et de forme. Ce processus de grossissement est inhibé si des ions ou des molécules sont adsorbés à la surface des deux oxydes.

Ce procédé s'avère intéressant et prometteur pour plusieurs raisons. Il utilise les propriétés des nanopoudres présentes en faible quantité et utilisées sous forme de suspensions. Sa mise en oeuvre est extrêmement simple, elle ne demande aucun additif spécifique, d'équipement lourd et très peu d'énergie. Il faut rappeler que les sphères, dans cette gamme de taille, sont fabriquées principalement par électrofusion ou par procédé sol-gel. D'après les recherches dans la littérature à ce jour, il s'agit du seul procédé à fabriquer des sphères directement en suspension.

Les objets obtenus après agglomération totale de la poudre sont le résultat de l'assemblage irréversible d'entités, ici des agglomérats polydisperses, dont la cohésion est due à l'existence des forces attractives. Cette observation peut être placée en parallèle à celle qui accompagne le phénomène dit « d'agrégation amas-amas » qui opère dans des domaines très divers tels que la chimie ou la biologie. Au stade actuel de l'étude, il est difficile d'associer un modèle d'agrégation déjà existant au système alumine / silice étudié dans ce chapitre. La formation d'agglomérats à des valeurs de taille caractéristique n'a pas été interprétée. Il est d'abord nécessaire d'analyser le phénomène d'agglomération lors du mélange pour ensuite essayer de comprendre la formation de sphères.

## 2.6. Bibliographie

- [BAR00] H. A. Barnes, *A Handbook of Elementary Rheology*, 2000, Cambrian Printers, University of Wales.
- [BIG00] S. Biggs, M. Habgood, G. J. Jameson, Y. Yan, *Aggregate Structures Formed Via a Bridging Flocculation Mechanism*, *Chemical Engineering Journal*, 2000, **80**, p. 13-22.
- [CES88] J. Cesarano III, I. A. Aksay, A. Bleier, *Stability of Aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, **71**, p. 250-255.
- [FIS01] M. L. Fisher, M. Colic, M. P. Rao, F. Lange, *Effect of Silica Nanoparticle Size on the Stability of Alumina/Silica Suspensions*, *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**, p. 713-718.
- [GLO00] S. M. Glover, Y. Yan, G. J. Jameson, S. Biggs, *Bridging Flocculation Studied by Light Scattering and Settling*, *Chemical Engineering Journal*, 2000, **80**, p. 3-12.
- [GRE87] J. Gregory, *Flocculation by Polymers and Polyelectrolytes*, Tadros Editor, 1987, *Solid/Liquid Dispersions*, Academic Press, London, p. 163–181.
- [HER04] M. Hermawan, G. Bushell, G. Bickert, R. Amal, *Characterisation of Short-range Structure of Silica Aggregates – Implication to Sediment Compaction*, *International Journal of Mineral Processing*, 2004, **73**, p. 65-81.
- [KON04] D. Kong, H. Yang, Y. Yang, S. Wei, J. Wang, B. Cheng, *Dispersion Behavior and Stabilization Mechanism of Alumina Powders in Silica Sol*, *Materials Letters*, 2004, **58**, p. 3503-3508.
- [LAU01] R. Laucournet, C. Pagnoux, T. Chartier, J. F. Baumard, *Catechol Derivatives and Anion Adsorption onto Alumina Surfaces in Aqueous Media : Influence on the Electrokinetic Properties*, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**, p. 869-878.
- [MCL93] W. J. McLaughlin, J. L. White, S. L. Hem, *Heterocoagulation in Magnesium Hydroxide and Aluminum Hydroxycarbonate Suspensions*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, **157**, p. 113-123.
- [MOU95] B. M. Moudgil, S. Behl, *Flocculation in Solid-liquid Separation Processes*, In: Matis K.A. (Ed.), 1995, *Flotation Science Engineering*. Marcel Dekker, New York, p. 415-439.

- [PAG98] C. Pagnoux, T. Chartier, M. F. Granja, F. Doreau, J. M. Ferreira, J. F. Baumard, *Aqueous Suspensions for Tape-casting Based on Acrylic Binders*, Journal of the European Ceramic Society, 1998, **18**, p. 241-247.
- [PAT94] R. D. Patel, G. E. Kmiecik Lawrynowicz, M. A. Hopper, M. D. Croucher, *Tonner Aggregation Processes*, US Patent Number 5,344,738, (Xerox Corp. USA) (1994), p. 13.
- [PRA00] K. Prabhakaran, C. Pavithran, *Gelcasting of Alumina Using Urea-Formaldehyde I. Preparation of Concentrated Aqueous Slurries by Particle Treatment with Hydrolysed Aluminium*, Ceramics International, 2000, **26**, p. 63-66.
- [PET95] T. E. Petroff, M. Sayer, S. A. Hesp, *Modification of Ceramic Dispersions Using Zirconium Hydrogel*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1995, **99**, p. 151-159.
- [SHI96] W. H. Shih, D. Kisailus, W. Y. Shih, Y. H. Hu, J. Hughes, *Rheology and Consolidation of Colloidal Alumina-Coated Silicon Nitride Suspension*, Journal of the American Ceramic Society, 1996, **79**, p. 1155-1162.
- [SOM96] P. Somasundaran, K.K. Das, X Yu, *Selective Flocculation*, Curr. Opin. Colloid Interface Science, 1996, **1**, p. 530-534.
- [SWE93] A. Swerin, U. Sjodin, L. Odberg, *Flocculation of Cellulosic Fibre Suspensions by Model Microparticulate Retention Aid Systems: Effect of Polymer Charge Density and Type of Microparticle*. Nordic Pulp Paper Res. J., 1993, **4**, p. 389-398.
- [TAN90] H. Tanaka, L. Odberg, L. Wagberg, T. Lindstrom, *Adsorption of Cationic Polyacrylamides onto Monodisperse Polystyrene Latices and Cellulose Fiber: Effect of Molecular Weight and Charge Density of Cationic Polyacrylamides*, Journal of Colloid & Interface Science, 1990, **134**, p. 219-228.
- [TAN03] F. Tang, H. Fudouzi, Y. Sakka, *Fabrication of Macroporous Alumina with Tailored Porosity*, Journal of the American Ceramic Society, 2003, **86**, p. 2050-2054.
- [YAN99] Q. Yang, T. Troczynski, *Dispersion of Alumina and Silicon Carbide Powders in Alumina Sol*, Journal of the American Ceramic Society, 1999, **82**, p. 1928-1930.
- [YAN04] Y. D. Yan, S. M. Glover, G. J. Jameson, S. Biggs, *The Flocculation Efficiency of Polydisperse Polymer Flocculants*, International Journal of Mineral Processing, 2004, **73**, p. 161-175.
- [YAT01] P. D. Yates, Y. D. Yan, G. J. Jameson, S. Biggs, *Bridging Flocculation Mechanisms: the Role of Chain Flexibility*, Proceedings of the 6th World Congress of Chemical Engineering, 2001, Melbourne, Australia.

[YAT05] P. D. Yates, G. V. Franks, S. Biggs, G. J. Jameson, *Heteroaggregation with nanoparticles: effect of particle size ratio on optimum particle dose*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, **255**, p. 85-90.

[ZHU01] X. Zhu, D. Jiang, S. Tan, Z. Zhang, *Dispersion Properties of Alumina Powders in Silica Sol*, Journal of the European Ceramic Society, 2001, **21**, p. 2879-2885.



# Chapitre 3. Caractérisation des sphères obtenues par le procédé d'hétérocoagulation

3.1. Introduction	91
3.2. Le domaine industriel concerné par la production des billes céramiques	91
3.2.1. Les applications	91
3.2.2. Les procédés d'obtention de billes	92
3.3 Le séchage des sphères	94
3.3.1 Rappels sur le séchage	95
3.3.2 Caractérisation du séchage des sphères	96
3.4. Le frittage des sphères	103
3.4.1. Rappels sur le frittage	103
3.4.2. Le frittage de l'alumine $\alpha$	107
3.4.3. Etude du frittage des sphères	109
3.5. Comparaison des propriétés des sphères fabriquées par hétérocoagulation avec des sphères commerciales	118
3.6. Conclusion	123
3.7. Bibliographie	125

# Chapitre 3. Caractérisation des sphères obtenues par le procédé d'hétérocoagulation

## 3.1. Introduction

Les billes denses en céramique, de diamètre compris entre 0,5 et 3 mm, sont actuellement produites industriellement en mettant en œuvre l'un ou l'autre de deux procédés que sont l'électrofusion <sup>[ALA01]</sup> (essentiellement pour le corindon) et la technique « oil drop ». <sup>[DIL01]</sup> L'agglomération de poudres en suspension par hétérocoagulation serait une nouvelle méthode de fabrication de sphères céramiques.

Ce chapitre a pour objet la caractérisation des sphères obtenues selon ce nouveau procédé, avant et après frittage, ainsi que la comparaison de leurs propriétés avec celles des produits commerciaux. L'influence des conditions de séchage et du traitement thermique à haute température sur la microstructure finale des produits a été examinée. La réactivité entre la silice et l'alumine au cours du frittage a été analysée par diffraction des RX, spectrométrie RMN et microscopie électronique à transmission. Enfin, des tests de dureté Vickers et de résistance à l'écrasement ont été effectués.

## 3.2. Le domaine industriel concerné par la production de billes céramiques

### 3.2.1. Les applications

Les billes d'oxydes céramiques de diamètre compris entre 0,5 et 3 mm trouvent des applications dans de nombreux secteurs industriels. Ces applications sont différentes selon qu'il s'agit de sphères denses ou poreuses (creuses). Pour ce qui est des produits denses, le premier domaine concerne le domaine des abrasifs dits « ronds » qui permettent de nettoyer, de rénover ou de satiner un métal ou encore de procéder à un traitement de finition sur des soudures. Le second est en rapport avec le broyage, le mélange et la dispersion des poudres en milieu liquide ; il s'agit d'adapter la granulométrie des poudres avant mise en forme. En outre, la réparation et la restructuration de pièces mécaniques endommagées ou usées, font souvent

appel à des résines qui peuvent être chargées de microbilles céramiques. Elles confèrent des caractéristiques de résistance identiques à celles du matériel à l'état neuf. Il s'agit de préparer un mélange composé d'une pâte de résine et de microbilles qui durcit à froid. Les propriétés de dureté des billes ne sont pas les seules à être exploitées. Les produits élaborés à partir de poudres de haute surface spécifique ( $> 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), et conservant une part importante de cette surface présentent des propriétés remarquables d'adsorption vis-à-vis des espèces gazeuses ou ioniques pouvant entrer dans la fabrication de filtres ou de catalyseurs. La granulation sous forme de sphères est préférable aux structures pulvérulentes, vis à vis de la perte de charge au travers d'un réacteur qui contient de la poudre ainsi que de la poussière générée.

Le coût de ces produits est très élevé et les objets subissent souvent des déformations lors de leur mise en forme (écart à la forme sphérique) ce qui réduit leurs performances.

### 3.2.2. Les procédés d'obtention de billes

Quelle que soit l'application visée, les deux principaux procédés de fabrication des sphères d'alumine utilisés aujourd'hui dans le milieu industriel sont l'électrofusion et la technique dite « oil drop ».

#### *L'électrofusion*

L'électrofusion du corindon fournit des sphères d'alumine ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) pures ou dopées. Les matières premières sont traitées à haute température ( $>2000^\circ\text{C}$ ) dans un four à arc. Le procédé consiste à briser un écoulement de corindon liquide ( $T=2100^\circ\text{C}$ ) par une lame d'air et d'eau sous pression (6 bars) pour former des gouttes sphériques. En faisant varier la composition chimique de la masse en fusion, les billes obtenues peuvent être pleines ou creuses, et en adaptant les paramètres du jet (température, pression) au contact de la lame d'air et d'eau, la taille des billes peut être ajustée entre 0.1 et 5 mm. Après refroidissement, les billes sont triées, et les billes cassées séparées des billes entières. Par tamisage, elles sont en suite regroupées en différentes classes granulométriques. <sup>[ALA01]</sup> La composition des sphères obtenues est proche de celle du corindon, avec toutefois des impuretés introduites dans la formulation du bain pour ajuster sa viscosité et jouer ainsi sur l'épaisseur de la paroi. La teneur des sphères en alumine varie de 99 à 99,5 % en masse, le reste étant composé d'oxyde de sodium, de silice et d'autres oxydes (oxyde de fer, magnésie, chaux) sous forme de traces.

#### *La technique « oil drop »*

Ce procédé s'inspire des méthodes de chimie douce (voie sol-gel <sup>[DIL01]</sup> ou gel-casting <sup>[LEE03]</sup>). La phase liquide est soit une solution de précurseur organométallique de l'oxyde, soit une

suspension de poudre de l'oxyde. Par surpression ou par gravité, la phase liquide est poussée et pulvérisée à travers un ensemble de buses, dont le diamètre est choisi en fonction de la viscosité de la phase liquide à pulvériser et de la taille requise des microbilles. La tête de la buse est animée de vibrations imposées par un mécanisme qui permet de couper régulièrement le jet de liquide, pour obtenir ainsi des gouttelettes de taille égale. En réglant la fréquence et le débit de liquide pour chaque buse, on ajuste la taille des gouttelettes à la valeur voulue. Dans le cas de la voie sol-gel, lors de leur chute dans la colonne, les gouttes de solution migrent d'abord à travers une couche d'un liquide hydrophobe. Les gouttes prennent alors une forme sphérique à cause de la différence de tension de surface entre les deux milieux. Puis elles sont transférées dans une solution basique, généralement composée d'ammoniaque, qui provoque la transformation sol-gel (figure 3.1). Pour l'obtention de sphères d'alumine, les précurseurs organiques tels que l'aluminium tri-sec-butoxide ( $C_{12}H_{27}O_3Al$ ) ou l'aluminium iso-propoxide ( $C_9H_{21}O_3Al$ ) sont employés. <sup>[BUE01]</sup> Les billes sont ensuite séchées et calcinées. Pendant l'étape de séchage, les sphères développent de la porosité. <sup>[PAL99]</sup> La sphéricité obtenue dépend de la hauteur de la couche de liquide hydrophobe. La gélification doit s'opérer de façon homogène dans la sphère pour aboutir à des propriétés fiables et reproductibles. <sup>[ISM99]</sup> Ce procédé permet de produire des billes d'oxydes très purs, utilisées dans le domaine de la pétrochimie, mais ayant également des surfaces spécifiques élevées. Ces produits trouvent alors une application en tant que catalyseurs ou supports de catalyseurs.

La voie « gel-casting » requiert la préparation d'une suspension colloïdale de l'oxyde dispersé dans une solution qui gélifie après la formation de la goutte. Les particules sont alors retenues dans une matrice consolidée. Il est nécessaire de contrôler la cinétique de la réaction de gélification. Outre le dispersant, les premières formulations s'appuyaient sur la polymérisation de monomères activée par la température. <sup>[OMA91]</sup> Ensuite des gélifiants naturels, utilisés dans le domaine de l'agroalimentaire ont été préférés en raison notamment de leur moindre toxicité. <sup>[JAN98]</sup> Une étape de deliantage est nécessaire pour éliminer les auxiliaires organiques de mise en forme et cette méthode sera plutôt employée pour produire des sphères denses.

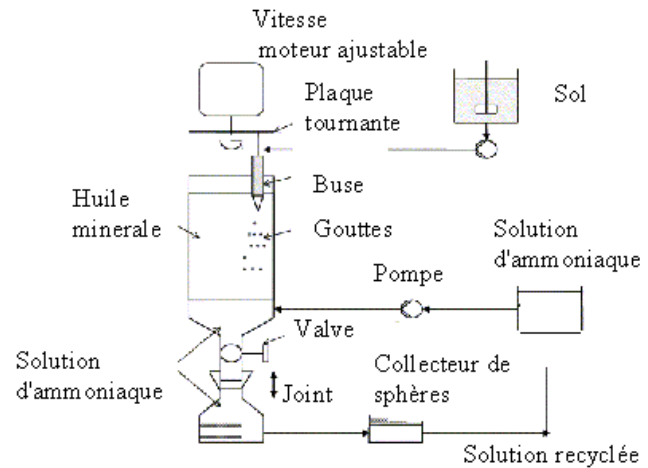
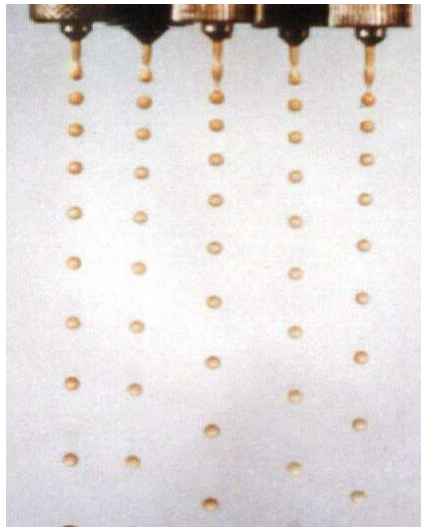


Figure 3.1 : Unité de fabrication de microbilles par voie sol-gel

Deux limites de ces deux méthodes résident dans l'homogénéité de la distribution en taille et en forme des objets obtenus. Une étape supplémentaire de tri est ainsi nécessaire. Le nouveau procédé développé, basé sur l'hétérocoagulation, est particulièrement novateur notamment pour ce qui est de l'étape qui conduit à la sphéricité. Il est économique en termes d'énergie et d'équipement parce qu'il est très simple à mettre en œuvre. Il permet de produire des sphères dont la distribution en taille et en forme est monomodale. Il utilise l'eau comme solvant, aucun composé nocif pour la sécurité et l'environnement n'est ajouté. De plus, le rendement de production est élevé et rentable : il est possible d'obtenir 100 g de billes d'un diamètre de quelques millimètres en deux heures à partir d'un volume de 250 ml de suspension à 10% vol d'alumine.

### 3.3. Le séchage des sphères

Le séchage est une opération critique, car il est susceptible d'induire des contraintes dans le matériau en cru lors de l'élimination de l'eau. Les contraintes peuvent se traduire par l'apparition de fissures, immédiatement ou lors de l'étape finale de frittage. Les risques de fissuration sont d'autant plus importants que les pièces sont obtenues à partir de suspensions diluées, partiellement dispersées, contenant des agglomérats. Il est donc nécessaire de maîtriser les cinétiques de séchage pour réduire la sensibilité de l'objet à la fissuration.

#### 3.3.1. Rappels sur le séchage

Dans les conditions utilisées ici, les sphères sont constituées d'un empilement d'agglomérats de particules d'alumine, entre lesquelles se répartit la silice adsorbée, et d'une phase liquide qui remplit les espaces libres. L'évaporation du liquide au cours du séchage va provoquer un

réarrangement des particules qui se traduit globalement par un phénomène de retrait. Ce retrait est lié à la cinétique d'évaporation.

Le mécanisme de séchage peut se diviser en deux grandes étapes distinctes : une première étape de séchage à vitesse constante, contrôlée par la migration capillaire du liquide, puis une seconde étape de séchage à vitesse décroissante, contrôlée par la diffusion. [SCH90]

Durant la première étape, les pores de surface sont continûment alimentés par la migration capillaire du liquide. Pour minimiser l'énergie du système, le liquide couvre toutes les surfaces en évitant ainsi les interfaces solide/vapeur, dont l'énergie de surface est plus élevée que celle des interfaces solide/liquide. Ainsi, l'eau s'évapore à la surface de l'objet et rend possible le rapprochement des particules solides. La courbure de l'interface liquide/vapeur dans les pores augmente progressivement (figure 3.2).

Pour un liquide mouillant totalement la surface du solide, la tension capillaire  $P$  s'exprime par la relation [3.1] :

$$P = -\frac{2 \cdot \gamma_{LV}}{R} \quad [3.1]$$

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

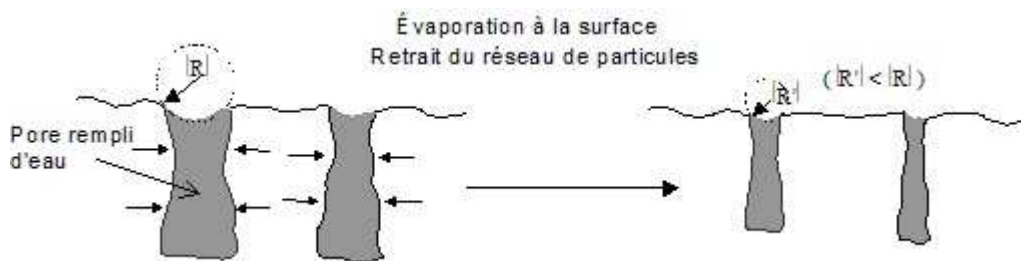


Figure 3.2 : Schéma du processus de séchage dans la première étape à vitesse constante [KRI99]

Dans la seconde étape de séchage, le retrait s'arrête. La surface n'est plus alimentée par le liquide qui se rétracte à l'intérieur des pores (figure 3.3) et la vitesse d'évaporation diminue. Dans un premier temps, le liquide dans les pores près de la surface entoure les particules solides (condition funiculaire). Ainsi, il existe un passage continu le long duquel le liquide peut s'écouler. L'évaporation est alors gouvernée par l'écoulement d'eau vers la surface. Dans un deuxième temps, le liquide près de la surface peut être isolé dans des poches de liquide (condition pendulaire). Dans ce cas, l'évaporation ralentit fortement et est gouvernée par la diffusion d'eau vers la surface. La température de surface augmente progressivement de la température humide jusqu'à la température de l'air séchant. C'est à la fin de la première étape

de séchage et au début de la seconde que la probabilité d'apparition de fissures est la plus élevée.



Figure 3.3 : Schéma du processus de séchage dans la 2ème étape de séchage à vitesse décroissante [KRI99]

Différentes modélisations du séchage des sphères céramiques poreuses ont été développées et comparées avec les données expérimentales, en modifiant des paramètres comme la température de séchage ou le solvant. [HAG00] [NIL98] Les résultats montrent l'importance de la détermination précise de la distribution de taille des pores et de l'isobare de sorption. [HAG97] Les différents mécanismes de transport qui se produisent pendant le processus de séchage de vapeur ont été également étudiés.

### 3.3.2. Caractérisation du séchage des sphères

#### *Mesure de la perte de masse*

La perte de masse est un paramètre essentiel qui caractérise l'étape de séchage. Afin de suivre cette évolution, un dispositif a été installé à l'intérieur d'une enceinte climatique (VC0018, Vötsch, Allemagne) qui permet de contrôler la température et l'humidité lors de l'étape de séchage. Ce dispositif a été développé à l'origine par J. Kiennemann au cours de sa thèse dans le but d'étudier le séchage de substrats céramiques coulés en bandes. [KIE04] Une balance de précision (+/- 1 mg) est placée à l'intérieur de l'enceinte pour contrôler en continu la variation de masse.

La perte de masse a été traduite à l'aide de l'équation 3.2 pour un lit de sphères (obtenues à partir d'une suspension 10 % vol, R = 1,1 %) déposées dans un cristalliseur en enlevant le surnageant. L'analyse sur une seule sphère n'a pas été possible dans les conditions de l'essai car la masse est trop faible par rapport à la sensibilité de la balance (0,001 g).

$$\text{Teneur en eau (\%)} = \frac{M_{\text{humide}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{sec}}} \times 100 \quad [3.2]$$

Les conditions du séchage ont été définies comme suit : la température est égale à 20°C, dans une atmosphère humide (80 % RH). Au début, la masse de l'échantillon humide est de 3,7 g. Elle diminue linéairement pendant les premières 150 minutes pour ensuite rester constante avec une masse finale de 2,15 g (figure 3.4). Le séchage est ainsi principalement contrôlé par les conditions extérieures (température et humidité). [LEW00] La partie linéaire correspond à

une perte de masse à vitesse constante. La surface reste alimentée en eau grâce aux forces capillaires. Le facteur limitant est l'évaporation de l'eau. Le séchage complet de la sphère dans ces conditions s'effectue d'une façon continue dans les premières 150 minutes.

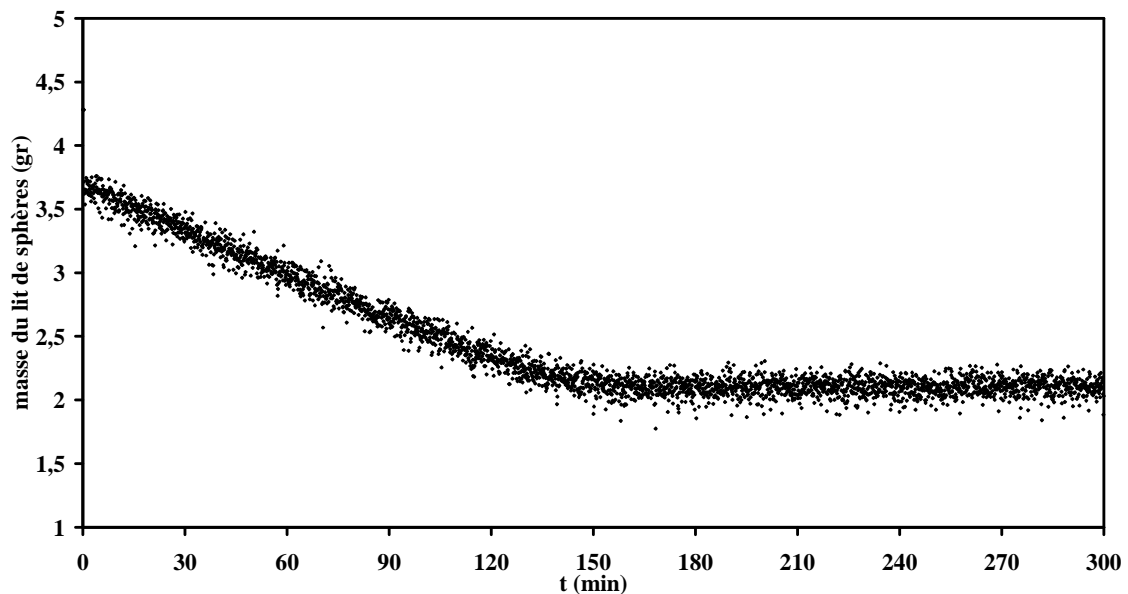


Figure 3.4 : Evolution de la masse d'un lit de sphères au cours du séchage (T = 20°C ; RH = 80%)

Après 24h, la perte de masse est de 38 %. Cela montre une faible compacité des sphères crues. La perte de masse réelle des sphères doit être légèrement plus faible car, même si le surnageant qui couvrait les sphères en suspension a été retiré, une partie de cette eau est présente sur la surface du cristalliseur dans lequel les billes ont été déposées.

#### *Porosité et densité en cru.*

La figure 3.5 donne la distribution du diamètre des pores estimée par porosimétrie au mercure sur des sphères crues obtenues à partir d'une suspension d'alumine 10 % vol telle que  $R = 1,1$  %.

L'échantillon présente une population majoritaire de pores centrée autour de 100 nm, même si d'autres pores de taille plus faible sont présents.



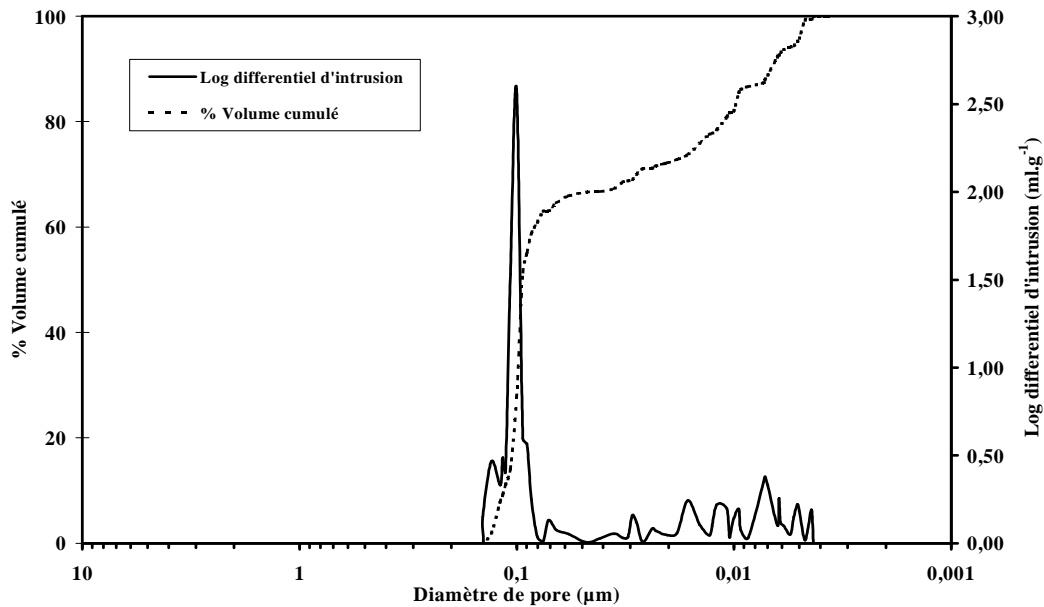


Figure 3.5 : Evaluation du diamètre des pores et du volume poreux par porosimétrie au mercure

Cette valeur est cohérente, car on peut considérer que le diamètre des pores est proche du tiers de la taille moyenne des grains ( $0,4 \mu\text{m}$ ). La masse volumique en cru calculée à partir de la masse et du volume moyen d'une sphère, pour une population de 90 sphères, est de  $2,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Elle représente 58 % de la masse volumique théorique, valeur qui semble élevée par rapport à la perte de masse.

#### *Contrôle des défauts internes*

D'une façon générale, la déformation ou la fissuration d'un objet pendant le séchage est due aux différentiels de retrait du corps, qui peuvent avoir plusieurs causes. <sup>[FOR86]</sup>

- des variations de la perte d'eau selon la localisation au sein de l'objet, par exemple à la surface ou à l'intérieur
- une distribution non uniforme de l'humidité dans le matériau avant le séchage, ayant pour conséquence un retrait non-uniforme
- un rétrécissement anisotrope en raison de l'orientation des particules pendant la mise en forme
- des contraintes mécaniques liées au retrait de l'objet en contact avec la surface sur laquelle il repose.

En ce qui concerne le séchage des sphères obtenues en suspension, les deux principales causes de défauts internes doivent être la variation de la perte d'eau et la distribution non uniforme de l'humidité dans le matériau. La modification de certains paramètres comme la composition du liquide, la température ou le contrôle de l'humidité atmosphérique peuvent influencer les

conditions de séchage des sphères. A cet effet, différents protocoles ont été testés pour analyser le degré de fissuration interne dû à l'évaporation du solvant. Trois paramètres ont été considérés. La solution immergeant les sphères est soit de l'eau osmosée soit une solution de NaCl ou de tensioactif. Ces deux additifs permettent de diminuer la tension superficielle du liquide imprégnant les sphères. La température et le pourcentage d'humidité sont soit ceux de l'air ambiant, donc non contrôlés, soit contrôlés dans une étuve à 60°C ou dans une enceinte climatique (figure 3.6).

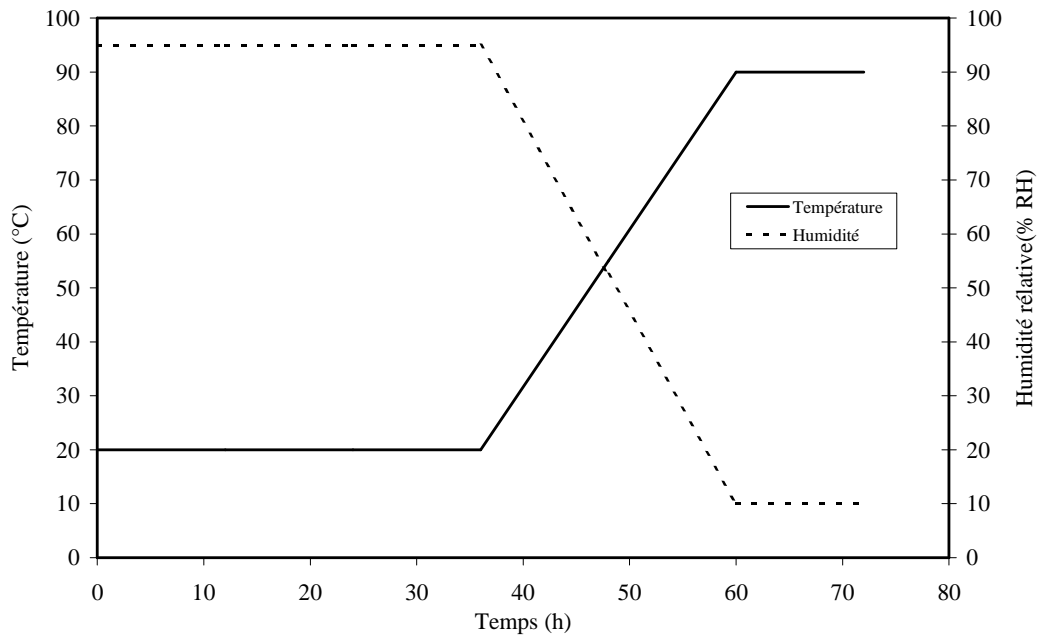


Figure 3.6 : Evolution avec le temps des conditions de séchage dans l'enceinte climatique

Les conditions de séchage (température et humidité relative de l'atmosphère) suivies dans l'enceinte climatique sont les suivantes. Les premières 36 heures, la température et l'humidité ont été fixées respectivement à 20 °C et 95 % RH, ensuite pendant 24 heures et de manière constante, la température est élevée à 90 °C et l'humidité abaissée à 10 % RH. Les échantillons restent dans ces conditions pendant 12 heures. Le temps de séchage pour les autres tests a été d'une semaine.

Les solutions des différents électrolytes ont été préparées à l'avance. Les sphères ont été déposées avec leur surnageant dans un cristalliseur. Ensuite, ce surnageant a été enlevé et la solution ajoutée sur l'échantillon, en quantité suffisante pour recouvrir entièrement les billes. Cette opération est réalisée en quelques secondes pour éviter le début du séchage des sphères. En gardant toujours le même protocole pour les étapes de frittage, polissage et observation des sphères, et en supposant que l'étape de frittage ne fait qu'accentuer les défauts formés pendant

le séchage, une relation entre l'aspect interne des sphères et le protocole de séchage suivi, peut être établie.

La mesure de la fraction de surface fissurée est obtenue par analyse d'image avec le logiciel Image J <sup>(ANNEXE 7)</sup> selon la relation [3.3]. L'intérieur des sphères a été observé après une étape de frittage (montée de 3,3 °.min<sup>-1</sup> avec un palier à 1600°C pendant 3h) et de polissage des échantillons. Pour chaque protocole de séchage, une dizaine de photos a été traitées.

$$\% S_{\text{fracturée}} = (S_{\text{fractures}} / S_{\text{sphère}}) \cdot 100 \quad [3.3]$$

Le tableau 3.1 présente les résultats selon le protocole de séchage suivi. La troisième colonne du tableau indique le pourcentage volumique d'alumine contenu dans la suspension préparée pour former des sphères (R = 1,1 %).

Dans la totalité des échantillons observés, des fissures internes sont apparues. Leur origine peut provenir de la présence de défauts d'empilement des grains apparus lors de la formation (agglomération et séchage) de l'objet en cru, et qui se sont accentués pendant l'étape de frittage.

Les résultats indiquent que l'ajout d'un électrolyte, sous forme de sel ou de tensioactif, ne parvient pas à diminuer le degré de fissuration quelles que soient les conditions de séchage.

Le pourcentage de surface fissurée est minimal quand le solvant est l'eau et que le liquide est évaporé sous température et humidité relative contrôlées dans l'enceinte climatique.

Le séchage à température plus élevée induit une proportion de défauts plus importante. L'évaporation accélérée en surface produit une diffusion plus rapide de l'eau de l'intérieur vers l'extérieur de la sphère. Cela doit induire une proportion de défauts internes plus élevée. Une étape contrôlée avec augmentation lente de la température et diminution progressive de l'humidité pendant le séchage, produit les meilleurs résultats en terme de pourcentage de surface fissurée.

Composition de la solution	Conditions du séchage	% m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% surface fissurée
Sans ajout	Enceinte climatique	3,3	3 ± 1
Sans ajout	Air ambiant	3,3	4 ± 1
Sans ajout	Dessiccateur	3,3	11 ± 3
Sans ajout	Etuve 60°C	3,3	6 ± 3
1.10 <sup>-2</sup> M NaCl	Enceinte climatique	3,3	5 ± 3
1.10 <sup>-2</sup> M NaCl	Air ambiant	3,3	5 ± 2
tensioactif BYK dilution 1:1000	Enceinte climatique	3,3	5 ± 2
tensioactif BYK dilution 1:1000	Air ambiant	3,3	5 ± 3
Sans ajout	Enceinte climatique	10	2 ± 1

Tableau 3.1 : Pourcentage de surface fissurée en fonction du type de séchage (R = 1,1%)

Un autre paramètre qui permet de réduire le pourcentage de défauts dans les sphères est la concentration de la suspension d'alumine du départ. L'échantillon contenant le moins de défauts (2,5 %) correspond à des sphères formées à partir d'une suspension ayant une teneur en solide de 10 % vol, séché dans l'enceinte climatique selon le protocole décrit sur la figure 3.6.

La figure 3.7 montre la surface interne des sphères d'alumine (obtenues à partir d'une suspension 3,3 % vol, R = 1,1 %) séchées, dans l'enceinte climatique, et immergées dans une solution soit d'eau osmosée soit avec le tensioactif BYK-035 (BYK Chemie GmbH) 1 : 1000. Les défauts sont plus accentués lorsque les sphères ont été immergées dans la solution de tensioactif. Les fissures semblent se créer à partir du centre et se propager vers la surface.

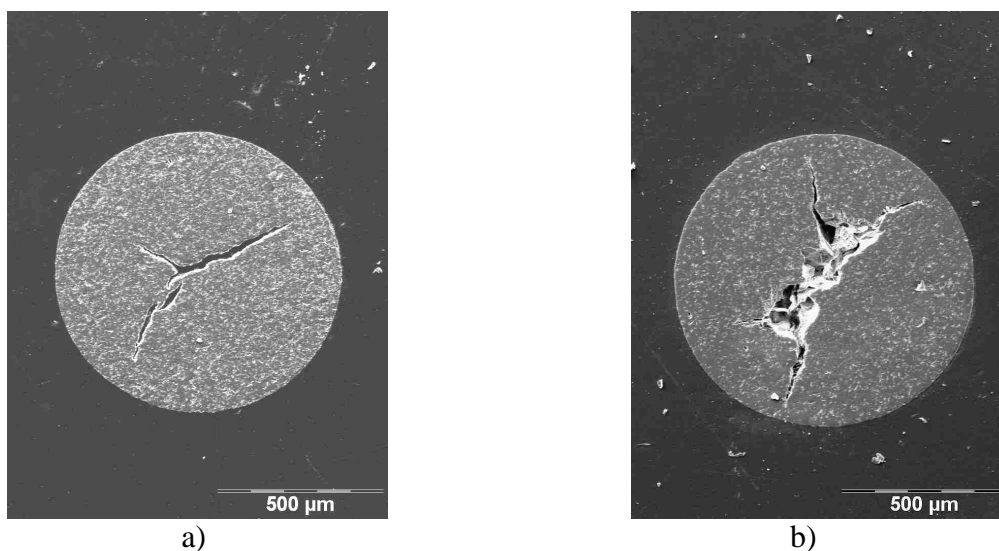


Figure 3.7 : Micrographie des fractures à l'intérieur des sphères en fonction du type de séchage ; a) sans ajout, b) avec ajout d'un tensioactif

## ***Conclusion***

Le séchage est une étape, pour ces objets avec une faible compacité, au cours de laquelle un grand volume d'eau va être éliminée de la structure.

L'apparition de la décohésion qui se crée à partir du centre des sphères doit être en relation avec l'évolution de la structure lors du séchage. Ainsi, l'évaporation du liquide commence à la surface de l'échantillon, ce qui induit un gradient d'humidité à l'intérieur de la sphère. Les grains doivent alors se compacter à la surface de la sphère et former une coque rigide. De plus, une migration du solide du centre vers la surface, pourrait accompagner la diffusion de l'eau et favoriser ainsi la compacité de l'objet en surface. Les espaces vides finissent par se concentrer à l'intérieur des sphères, en formant des fissures, et un gradient de densité croissante du centre vers la surface de la sphère pourrait apparaître (figure 3.8).

Ce comportement serait similaire à celui identifié par Uematsu dans la ségrégation des liants au sein des granules obtenus pendant l'atomisation. En effet, les poudres atomisées sont préparées en utilisant un procédé de séchage, dans lequel une suspension aqueuse avec un liant organique est pulvérisée dans une colonne d'air chaud. Les gouttes formées sont séchées et forment des granules. <sup>[UCH02]</sup> Pendant le séchage, l'eau s'évapore à partir de la surface de la goutte. En même temps, le liant migre vers la surface de la goutte et produit une couche ségrégée après séchage. D'après les analyses, pour limiter l'épaisseur de la couche du liant, il est nécessaire de réduire la teneur en liant, en solvant, la taille des gouttes atomisées et la vitesse d'évaporation du solvant. <sup>[SAI02]</sup> Cette couche ségrégée est conservée dans les produits pressés, elle crée des défauts et diminue la résistance à la rupture des composants. La migration du liant lors du séchage par atomisation crée également un flux de poudre vers la surface des granules ce qui les rend non homogènes en densité et en forme. <sup>[ZHA97]</sup>

Ces défauts créés lors du séchage s'accroissent pendant l'étape de frittage. En particulier, si la surface, plus compacte, se densifie en premier, la mobilité des grains à l'intérieur est réduite et empêche leur frittage ce qui crée des fissures.

Le nombre de défauts augmente quand la température de séchage est élevée, l'humidité et la tension de surface entre le liquide et le solide sont faibles, c'est à dire, lorsque les conditions favorisent une évaporation rapide du solvant.

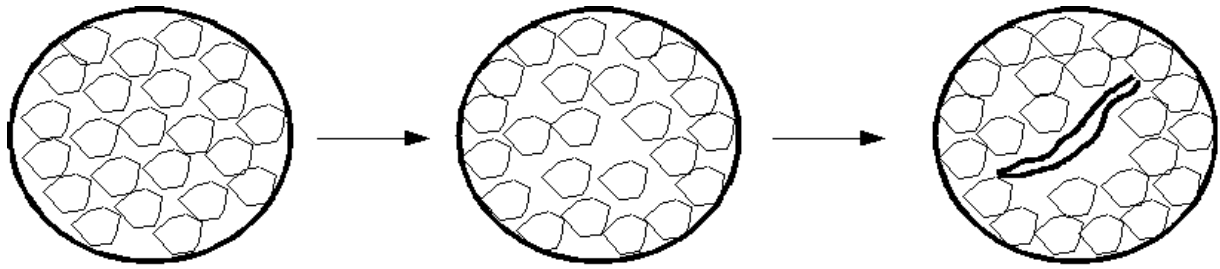


Figure 3.8 : Hypothèse de formation des défauts structurels internes par compaction de la matière vers la surface de la sphère lors du séchage

Les objets obtenus après séchage sont suffisamment cohésifs pour être manipulables mais ils présentent une faible densité qui doit être due au fait qu'ils résultent d'empilements d'agglomérats. La réduction des défauts passe par la hausse du pourcentage volumique en solide de la suspension de départ, et le séchage contrôlé (température et humidité) des objets.

### 3.4. Le frittage des sphères

L'étape de frittage permet de donner aux matériaux céramiques leurs caractéristiques finales. Le frittage des matériaux céramiques a fait l'objet d'un grand nombre de publications. <sup>[BER97a]</sup>  
[BER97b] [BOC01]

#### 3.4.1. Rappels sur le frittage

Le frittage est défini comme la consolidation, sous l'action de la chaleur, d'un agglomérat granulaire, même en vue d'obtenir un solide densifié, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ces constituants. La forme de la pièce frittée est donc conservée et son retrait volumique est accompagné d'une diminution de la porosité. On parlera de frittage en phase liquide si l'un des constituants entre en fusion et, dans le cas contraire, de frittage en phase solide (dans notre cas les alumines ultra-pures).

##### *Définition des grandeurs utilisées pour caractériser le frittage*

La porosité : il s'agit du rapport entre le volume de pore ( $V_p$ ) et le volume total de l'échantillon ( $V$ ) :

$$p = V_p / V \quad [3.4]$$

La densité relative: il s'agit du rapport entre le volume de l'échantillon totalement densifié ( $V_{th}$ ) de l'échantillon et le volume réel de l'échantillon  $V$  :

$$\rho = V_{th} / V \quad [3.5]$$

Ces deux grandeurs sont liées par la relation suivante :

$$p = 1 - \rho \quad [3.6]$$

Le retrait relatif linéaire : pendant la densification, le rapprochement des centres des grains induit une variation de la longueur de l'échantillon. Le retrait relatif linéaire est défini comme le rapport entre la variation de longueur ( $\Delta L$ ) et la taille initiale de l'échantillon ( $L_0$ ) :

$$\Delta L / L_0 \quad [3.7]$$

### *Le frittage en phase solide*

Il a pour origine la diffusion des espèces dans et entre les grains du solide, et il est divisé en quatre étapes :

- réarrangement du matériau par glissement des grains entre eux en raison des défauts d'empilement du compact initial.
- formation de liaisons solides entre les grains. Le matériau présente alors une certaine tenue mécanique sous la forme d'un squelette solide et d'un réseau de pores ouverts sur l'extérieur.
- densification du squelette par élimination de la porosité ouverte. A la fin de cette étape, la densité est de l'ordre de 0,9, et il ne reste plus que des pores fermés dans le solide.
- élimination de la porosité fermée jusqu'à l'obtention de la valeur théorique de densité.

Il est possible de suivre l'évolution dimensionnelle des échantillons au cours du frittage par analyse dilatométrique. La figure 3.9 représente la courbe typique de retrait obtenue lors du cycle thermique. Les différents phénomènes physiques qui se produisent lors du frittage y sont signalés.

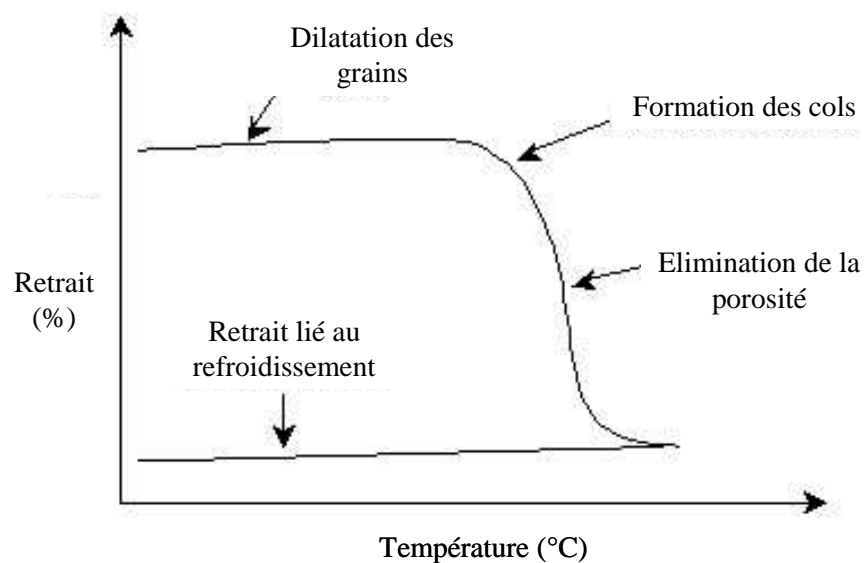


Figure 3.9 : Courbe typique de dilatométrie

Durant l'étape de frittage, la densité relative croît d'environ 0,5 à 1 avec le temps. Cette augmentation de densité correspond à trois stades indiqués sur la figure 3.10.

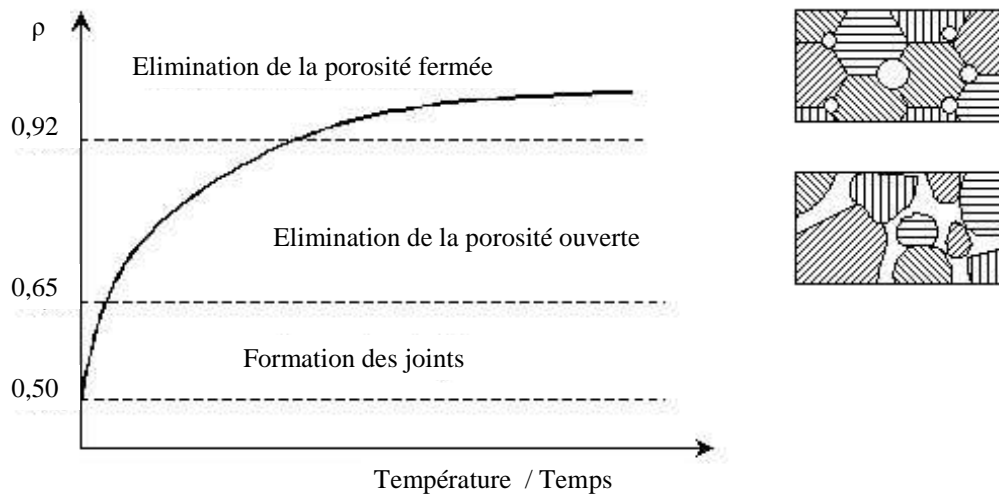


Figure 3.10 : Evolution de la porosité au cours des différents stades du frittage

- Stade initial,  $0,5 < \rho < 0,65$  : le matériau possède une certaine cohésion due à la formation des ponts pendant la consolidation. La construction de ces ponts est accompagnée d'une densification. On estime que cette étape continue jusqu'à une densité relative de 0,65. L'ensemble des grains forme alors un squelette solide traversé par un réseau de pores ouverts vers l'extérieur.
- Stade intermédiaire,  $0,65 < \rho < 0,9$  : le volume des pores diminue peu à peu et, pour des raisons d'instabilité morphologique locale, ils se scindent progressivement en de nombreux pores fermés.
- Stade final,  $0,9 < \rho < 1$  : durant cette dernière étape, la porosité fermée est éliminée.

#### *Les mécanismes de transport de la matière pendant le frittage*

Macroscopiquement, un matériau pulvérulent a une énergie superficielle plus élevée qu'un matériau polycristallin de même masse. Deux évolutions morphologiques peuvent être observées pendant l'étape de frittage (figure 3.11).



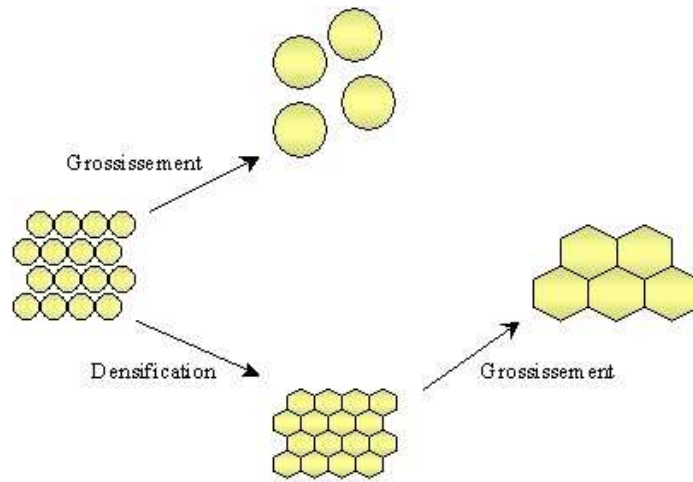


Figure 3.11 : Evolutions morphologiques possibles au cours de la réduction de surface d'un milieu granulaire<sup>[BER93]</sup>

- La croissance des grains (mûrissement d'Oswald) : le système tend à diminuer l'aire globale des interfaces solide-vapeur et solide-solide par la diminution du nombre de grains, ce qui revient à faire croître les grains.
- La densification : le système tend à diminuer les interfaces solide-vapeur en favorisant les interfaces solide-solide par soudure des grains.

Les mécanismes de densification et de croissance des grains seront à un moment ou un autre en compétition.

#### *La croissance des grains pendant le frittage*

Lors de l'étape de frittage, la densification est généralement accompagnée de la croissance des grains ; ceci permet en effet de réduire les interfaces solide-vapeur par diminution du nombre de grains. La croissance des grains n'est contrôlée que par la vitesse de déplacement des joints des grains, par contre, en présence d'impuretés (ou de dopants) un ralentissement dû à la formation de solutions locales ou de micro-précipités aux joints de grains est souvent observé. Dans le cas où quelques gros grains envahissent la microstructure, la répartition initiale est profondément modifiée et on parle de grossissement anormal des grains.

#### 3.4.2. Le frittage de l'alumine $\alpha$

Le frittage de l'alumine a fait l'objet d'un très grand nombre d'études. <sup>[FER02] [LOU03]</sup> La récente apparition des alumines dites « ultra-pures » (> 99,99 %), a permis de mieux comprendre les mécanismes de frittage car les impuretés peuvent en effet jouer un rôle important en intervenant sur l'apparition de phases liquides.

### *Le dopage de l'alumine $\alpha$*

Le terme dopage est généralement utilisé pour décrire l'introduction volontaire d'atomes étrangers à l'intérieur d'un matériau. De faibles quantités d'ajouts (de l'ordre de quelques ppm) peuvent induire de grandes modifications dans les propriétés du solide qui se ressentent aussi bien au niveau de la densification comme de l'évolution microstructurale. En effet, les coefficients de diffusion ou les énergies de surface peuvent être modifiés par la présence d'ajouts, ce qui a des conséquences sur les lois de retrait. Le frittage peut lui aussi être modifié si une partie du dopant ne rentre pas en solution solide. Il y a alors ségrégation aux joints de grains et/ou apparition d'une seconde phase qui peut modifier la migration des joints de grains ou créer de nouveaux chemins de diffusion.

Les ajouts de frittage peuvent se classer en deux catégories :

- les ajouts qui réagissent avec le composé de base pour donner une phase liquide. Elle peut apparaître, par exemple, par formation d'un eutectique à une température inférieure à la température de frittage. Dans ce cas, le frittage a lieu en phase liquide, même si cette dernière est faible en volume.
- pour les ajouts qui ne conduisent pas à la formation de phase liquide, le frittage se produit en phase solide (c'est le cas du dopage de l'alumine par la magnésie). Les dopants jouent un rôle sur les valeurs des coefficients de diffusion et sur la mobilité des joints de grains.

Deux effets principaux du dopage sur l'alumine sont constatés :

- le dopant entre en solution solide dans le matériau : il peut alors y avoir une variation des coefficients de diffusion due aux changements de concentration des défauts ponctuels. Si le dopant s'insère au cœur des grains, c'est le coefficient de diffusion en volume qui est altéré. Par contre, si le dopant ségrège aux joints de grains, c'est le coefficient de diffusion aux joints de grains qui est modifié. Une inhibition de la migration des joints de grains par un mécanisme de type « solute drag » peut se produire, ainsi qu'une modification dans le rapport entre l'énergie de surface et celle des joints de grains qui modifie la force motrice de la densification et la morphologie des pores.
- le dopant reste à l'extérieur des grains : il peut alors se former une seconde phase solide en accord avec le diagramme de phases du système. Il est possible de mettre en évidence les nano-précipitations aux points triples ou aux joints de grains. Cette nouvelle phase solide permet une inhibition de la migration des joints et empêche le grossissement des grains. Une autre possibilité est le frittage en phase liquide.

### La silice comme dopant

Un grand nombre d'oxydes ont été testés comme dopants pour le frittage de l'alumine. Un des plus couramment utilisés et qui présente un intérêt particulier dans notre étude est la silice. La figure 3.12 montre le diagramme de phases du système alumine – silice. [BAL93] Différents phénomènes ont été observés après dopage à la silice.

- Ségrégation, en solution solide, de la silice aux joints des grains. [LIT99] [BRY98] [YOS02] Certaines études ont montré la présence de solutions solides locales de silice aux joints de grains. L'insertion du silicium en substitution de l'aluminium dans le cœur des grains est difficile, et donc la limite de solubilité est faible. [LOU03]
- Microstructure des grains d'alumine dopée avec la silice. Pour des faibles concentrations, l'addition de silice gêne la croissance des grains d'alumine. [LEE98] En quantité plus importante (> limite de solubilité), la silice ajoutée provoque une croissance anormale des grains, due à la formation de films liquides d'aluminosilicates qui provoquent une migration très rapide des joints de grains. [KIM00] [YOO99] [CHE93]
- Densification. L'influence néfaste de  $\text{SiO}_2$  sur la densification de l'alumine a été mentionnée par certains auteurs. [LEE98] [GOS01]

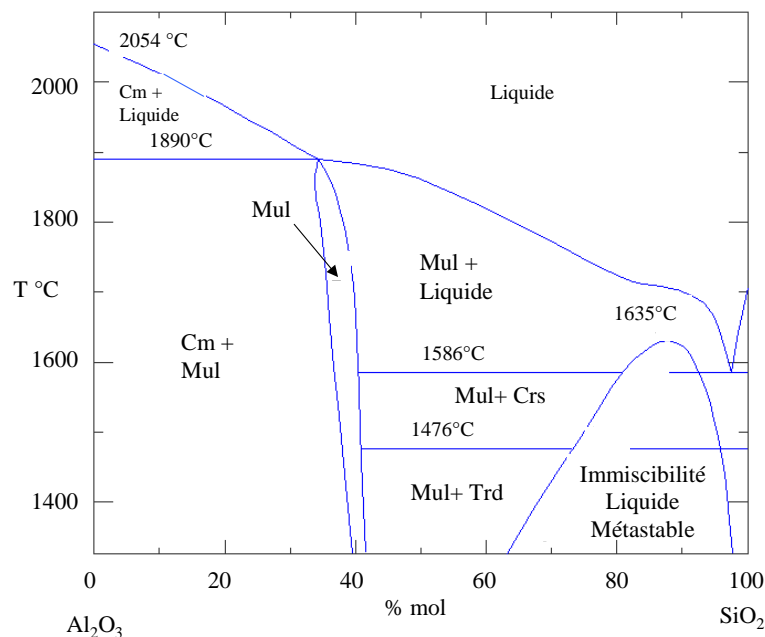


Figure 3.12 : Diagramme de phases du système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (Mul : Mullite ; Cm : Corindum ; Trd : Tridymite ; Crs : Cristobalite)

### 3.4.3. Etude du frittage des sphères d'alumine

#### *Analyses thermiques*

Une analyse dilatométrique (Setsys Evolution 16 / 18, Setaram, KEP Technologies, Valbonne, France) permet d'enregistrer en continu la variation relative des dimensions d'un lit monocouche de sphères (10 % vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – R = 1,1 %, enceinte climatique) traité en fonction de la température. L'évolution du retrait en fonction de la température est représentée sur la figure 3.13. La rampe de température en montée est de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$  sans palier avec une descente de  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Elle montre les phénomènes suivants :

- dans un premier temps, il y a une faible augmentation de volume de l'échantillon sous l'effet de la dilatation des grains soumis à une température croissante ( $400^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$ ).
- dans une deuxième partie de la courbe, un retrait important de l'échantillon se produit, correspondant à son frittage ( $950^\circ\text{C} < T < 1550^\circ\text{C}$ ) qui se stabilise vers  $1600^\circ\text{C}$ .

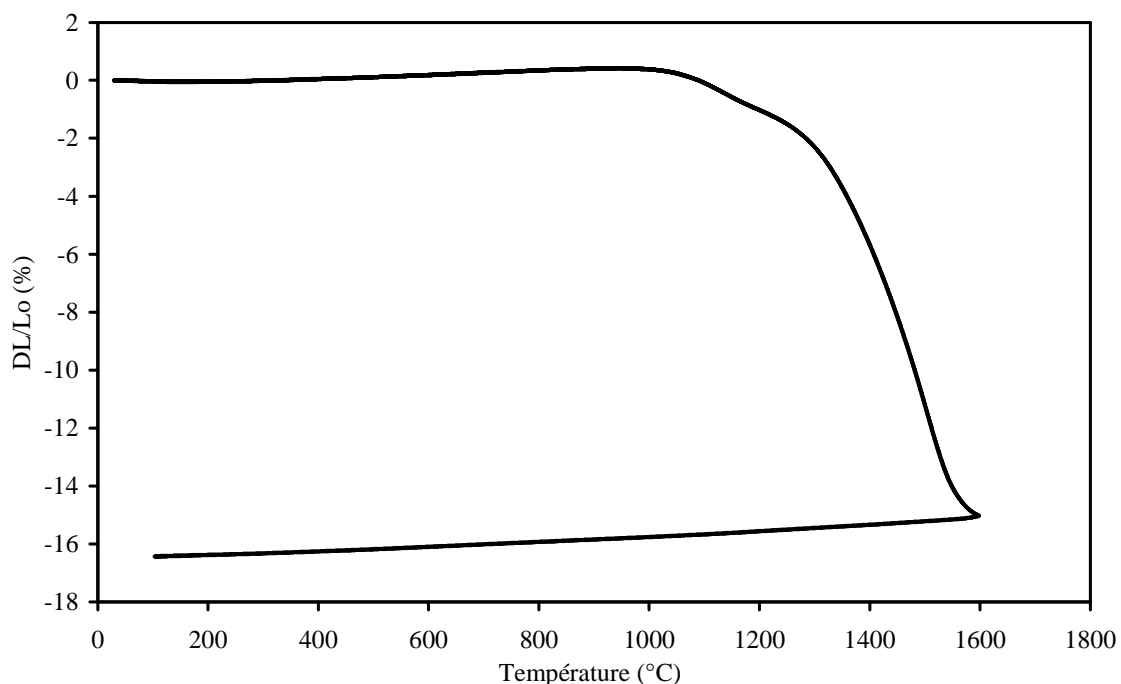


Figure 3.13 : Courbe de dilatométrie d'un lit de sphères obtenues par hétérocoagulation

La figure 3.14 présente le diamètre moyen d'un échantillon de sphères en fonction de la température finale de cuisson. La mesure du diamètre a été réalisée sur une population de 25

objets séchés dans l'enceinte climatique. Après une rampe de montée de  $3,3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , un palier de 3h a été fixé pour chaque cuisson.

A la différence de la courbe de dilatométrie, l'évolution de la température n'est pas constante avec le temps, un temps d'équilibre a été appliqué pour le frittage à chaque température testée.

Le frittage débute aux environs de  $950^{\circ}\text{C}$  et le retrait est maximal entre  $1350$  et  $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Le retrait obtenu dans ces conditions est de  $22\%$ . Il est plus élevé que la valeur obtenue avec la courbe dilatométrique ( $16\%$ ). Ce fort retrait dimensionnel indique une densité en cru faible car ces valeurs sont plus élevées que le retrait de l'alumine ( $15\%$  à  $1600^{\circ}\text{C}$ , essai réalisé sur une pastille présentant un taux de compaction de  $0,5$ ).

La surface des sphères a été observée au MEB en fonction de la température (figure 3.15). La taille des particules d'alumine ( $0,4\text{ }\mu\text{m}$ ) augmente à partir de  $1500^{\circ}\text{C}$  pour atteindre une valeur moyenne de  $2\text{ }\mu\text{m}$  à  $1600^{\circ}\text{C}$ .

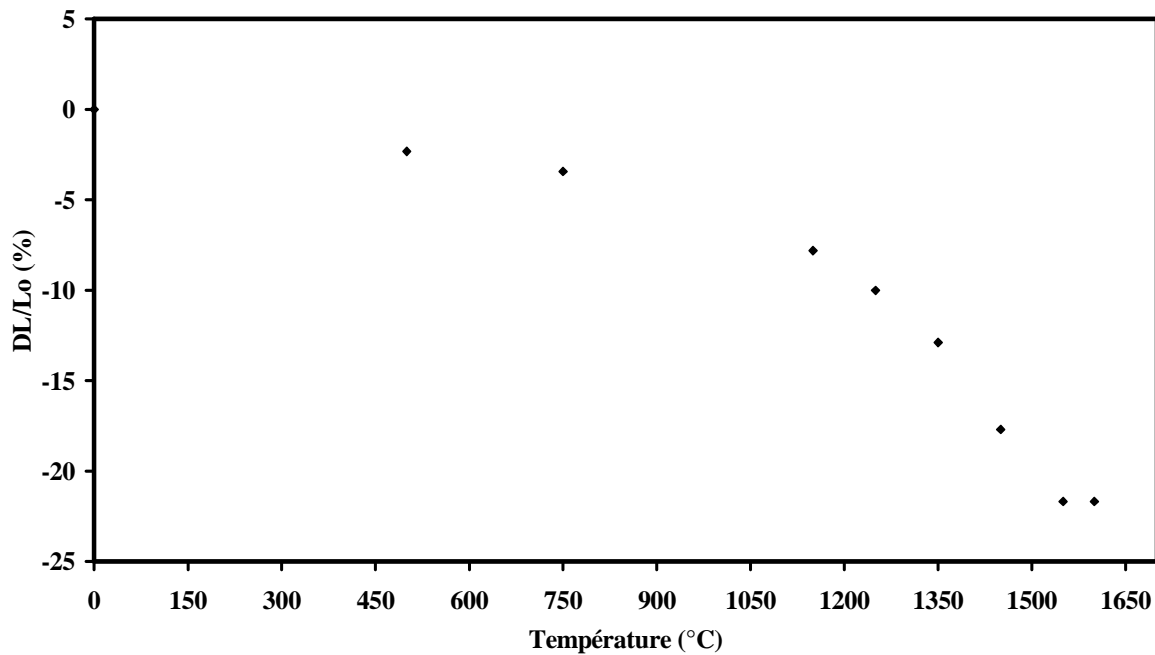


Figure 3.14: Evolution du diamètre des sphères en fonction de la température

Certains grains présentent un grossissement anormal, car il n'y a pas de dopants qui freinent la mobilité des joints. La masse volumique après frittage à  $1600^{\circ}\text{C}$  pendant 3 heures est de  $3,8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ce qui indique que la densification n'est pas complète, car la densité théorique ( $3,95$  pour le rapport  $R = 1,1\%$ ) n'est pas atteinte.

#### *Caractérisation cristallographique*

Le RMN est une technique très puissante qui a été très employée pour la caractérisation structurale et dynamique des solutions. Depuis la mise au point de techniques permettant de

s'affranchir des effets de certaines interactions présentes dans la matière condensée et qui provoquaient l'élargissement et le chevauchement des raies, la RMN haute résolution pour les solides s'est beaucoup développée et constitue un outil de base important pour la caractérisation structurale des solides.

Des caractérisations RMN MAS ( $^{27}\text{Al}$ ) ont été réalisées par le Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température, CRMHT - CNRS d'Orléans, sur une poudre obtenue par broyage des sphères en fonction de la teneur en silice. Les spectres sont rassemblés sur la figure 3.16.

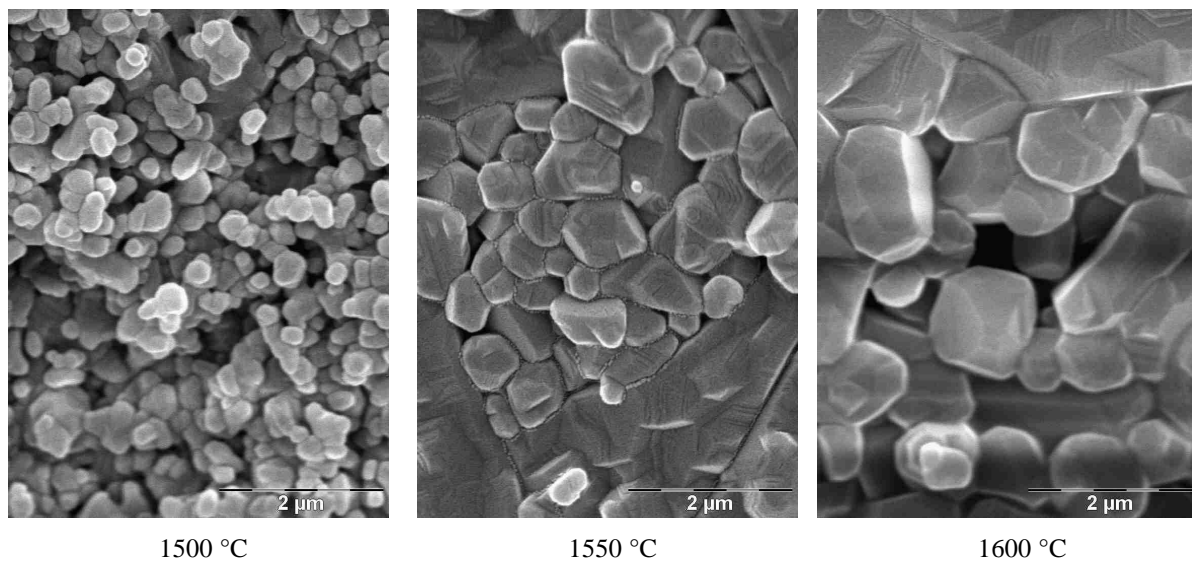


Figure 3.15 : Microstructure de la surface des sphères après un traitement thermique à : 1500 °C, 1550 °C et 1600 °C (de gauche à droite)

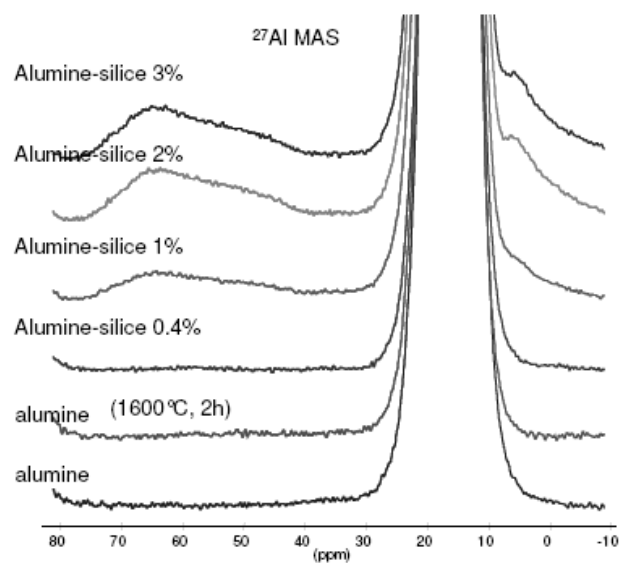


Figure 3.16 : RMN en fonction de la teneur en silice

Celui de la poudre AKP 30 de départ ainsi que celui de la même poudre traitée à 1600°C pendant 2h sont ajoutés en tant que référence. Ces deux spectres sont identiques et comportent une seule raie caractéristique de l'environnement octaédrique de l'atome d'aluminium dans la structure corindon. L'analyse des poudres des sphères d'alumine avec différentes teneurs en silice montre, en dilatant l'axe des ordonnées, la formation de deux nouveaux pics à partir de  $R = 1,1 \%$ , qui doivent correspondre à la formation d'une nouvelle phase alumine-silice. L'intensité de ce pic, caractéristique d'un environnement tétraédrique de l'aluminium qui correspondrait à la structure de la mullite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), augmente avec la concentration en silice ajoutée dans la suspension du départ. Entre  $R = 2,2$  et  $3,3$  il n'existe pas de différence appréciable entre les spectres. Il faut remarquer aussi que pour des sphères avec une concentration très faible en silice ( $R = 0,4 \%$ ), ce pic n'apparaît pas. Cela indiquerait soit une très faible présence de cette nouvelle phase, soit la solubilité de la silice dans l'alumine, soit son absence.

Pour compléter cette analyse, des diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés à l'aide d'un montage destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins équipé d'un détecteur courbe à localisation INEL CPS120, l'acquisition étant ainsi réalisée simultanément sur une large plage angulaire (120°C). Le montage de type Debye-Scherrer est à incidence fixe et étudie les échantillons en réflexion. Le faisceau incident est monochromatique avec une longueur d'onde du cuivre égale à  $1,540598 \text{ \AA}$ .

Une analyse qualitative a été d'abord réalisée sur la poudre d'un échantillon tel que  $R = 1,1\%$ . Il montre la présence de deux phases cristallographiques, une majoritaire, le corindon et une minoritaire, la mullite. Ensuite des analyses sur des échantillons avec différentes teneurs en silice ont été réalisées afin de quantifier le pourcentage en volume de mullite formée (figure 3.17). La mullite est dosée par la méthode de l'étalon interne.

Cette méthode consiste d'abord à établir un abaque du mélange des phases seules introduites en quantité contrôlée (alumine corindon et mullite) dans lesquels on introduit un étalon (dans ce dosage, 10 % de cristobalite). On compare alors l'aire d'une raie caractéristique de la mullite (raie 220 ;  $33,26 \text{ } 2\theta$ ) à celle de l'étalon (raie 102 ;  $31,47 \text{ } 2\theta$ , cristobalite). En procédant de la même façon avec les échantillons à doser, on obtient la quantité de mullite.

Ces résultats confirment les observations RMN (tableau 3.2). Le pourcentage en volume de mullite détecté augmente à mesure que la teneur en silice dans la suspension initiale d'alumine est plus importante. Pour le plus faible ajout de silice ( $R = 0,4 \%$ ), la mullite est détectée mais elle ne peut pas être quantifiée compte tenu de la précision de la méthode de dosage.

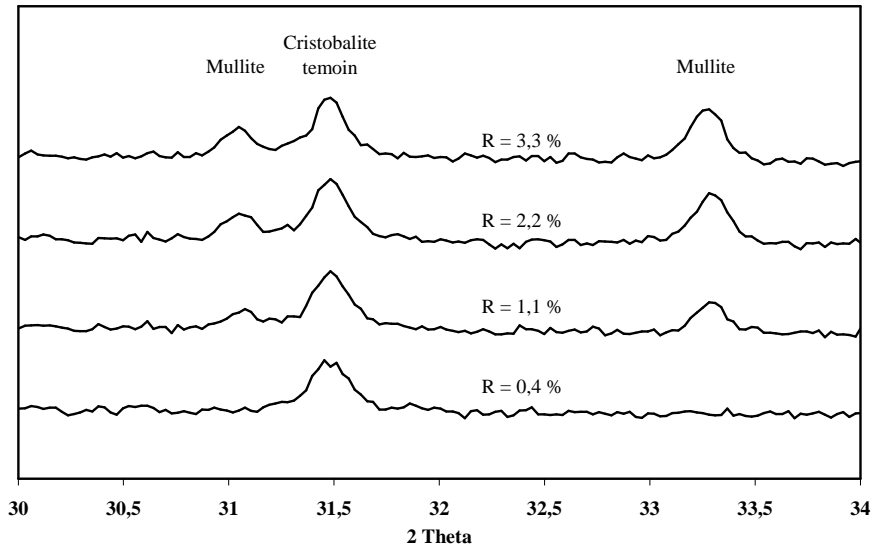


Figure 3.17 : Comparaison de l'intensité du pic de la mullite en fonction de la teneur en silice des sphères obtenues avec une suspension 3,3 % vol

<b>R (%)</b>	<b>% volumique de mullite détectée</b>
1,1	4
2,2	8
3,3	8

Tableau 3.2 : Pourcentage de mullite contenu dans les sphères en fonction de la teneur en silice dans la suspension initiale

Le pourcentage volumique de mullite est le même pour  $R = 2,2$  et  $3,3$  %, donc la teneur en silice dans les sphères consolidées est la même. L'isotherme d'adsorption établi au (chapitre 1) montre que jusqu'à un rapport  $R$  de  $2,75$  %, la totalité de la silice introduite est adsorbée à la surface de l'alumine. Pour des valeurs supérieures, la quantité adsorbée augmente peu. D'après ces résultats les sphères préparées à partir de suspensions telles que  $R = 2,2$  ou  $3,3$  % contiennent une quantité de silice proche, ce qui confirme pourquoi le pourcentage de mullite détecté soit par diffraction des rayons X ou par RMN est le même.

La distribution de la phase contenant de la silice dans la microstructure a été étudiée par microscopie électronique à transmission (MET) par le laboratoire de la société Saint Gobain pour des échantillons ( $10$  % vol,  $R = 1,1$  %) consolidés à  $1350$  et  $1600^{\circ}\text{C}$  (figure 3.18).



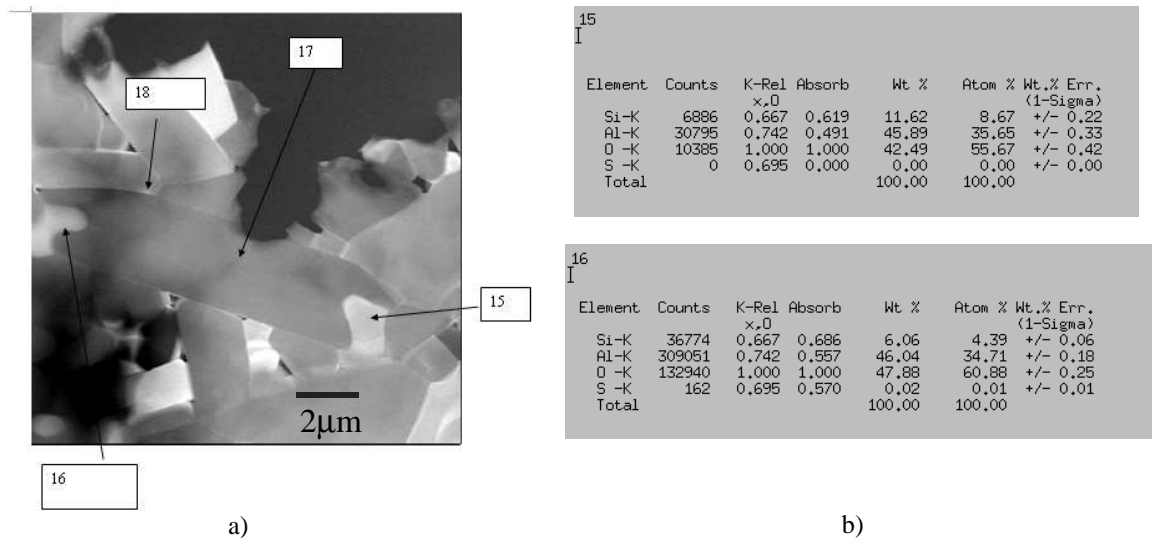


Figure 3.18 : a) Cliché MET d'une sphère d'alumine frittée à 1600°C b) Tableau analyse chimique des régions 15 et 16 de cette image.

Après traitement à 1350°C le matériau n'est pas densifié. La silice apparaît comme une phase vitreuse localisée dans les pores et mouillant les grains d'alumine. A 1600°C la porosité est plus rare, et la croissance granulaire forte. Les grains d'alumine ne contiennent pas de silice, du moins, dans la gamme de précision de ce test. Des poches de phase vitreuse se situent dans certains points triples. Sa composition est variable en Si mais riche en Al. Une formation de films par mouillage sur les grains est aussi observée.

#### *Propriétés mécaniques. Dureté.*

Les dispositifs d'indentation permettent d'étudier la résistance à la pénétration d'un corps dur (diamant) se déplaçant perpendiculairement à la surface. <sup>[COR03]</sup> Il existe plusieurs méthodes de mesure de la dureté d'un matériau : l'essai de dureté Vickers a été conçu dans les années 1920 par les ingénieurs de la société Vickers en Angleterre. Cet essai est employé généralement pour caractériser les métaux, mais il peut également s'appliquer aux matériaux céramiques (application de très faibles charges). La machine d'essais (Micro Hardness Tester M, Shimadzu Corporation, Japon) est calibrée pour appliquer une charge prédéterminée. La pointe en diamant est de forme pyramidale à base carrée et l'angle entre les faces de 136° (figure 3.19).

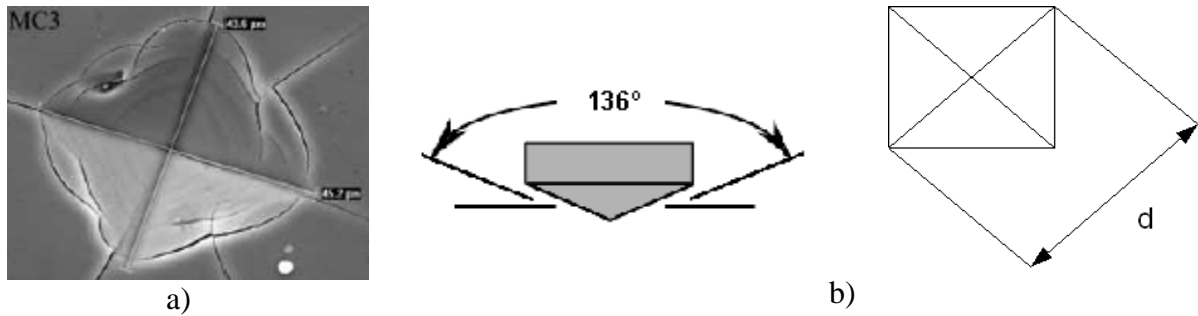


Figure 3.19 : a) exemple d’empreinte Vickers sur un matériau de TiAlN <sup>[GAR04]</sup> ; b) détail de la géométrie de la pointe en diamant

La dureté Vickers est définie comme étant le quotient de la charge appliquée au cours de l’essai avec la surface de l’empreinte obtenue après suppression de la charge. Elle est considérée en première approximation comme étant une pyramide à base carrée présentant le même angle au sommet que la pointe :

$$DV = \frac{2.P.\sin(\alpha/2)}{d} \quad [3.8]$$

où DV, P, d et  $\alpha$  sont respectivement la dureté Vickers en Hv, la force appliquée en N, la longueur de la diagonale de l’empreinte mesurée en mm et l’angle formé par les faces de la pointe de diamant.

Le tableau 3.3 indique la valeur de dureté Vickers classiquement rencontrée pour l’alumine dense <sup>[RIZ99]</sup> et les résultats obtenus avec les sphères fabriquées par hétérocoagulation (3,3 % vol, R = 1,1 %) séchées à température ambiante et frittées à 1600°C (charge de 4,9 N appliquée pendant 45 secondes – 15 échantillons).

Echantillon	Durete Vickers ( Hv )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dense <sup>[RIZ99]</sup>	1800
Sphères Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3,3 %vol, R = 1,1, 1600°C)	1200 - 1650

Tableau 3.3 : Dureté Vickers théorique et mesurée

La taille moyenne de l’empreinte étant d’environ 25 μm, la mesure de dureté intègre en partie la microstructure de l’alumine (les dimensions des grains et des pores sont inférieures à 10 μm). Les valeurs de dureté mesurées sont plus faibles que les données connues pour l’alumine dense et varient selon les échantillons entre 66 et 92 %. Ces résultats confirment que la densification des sphères n’est pas totale.

Par rapport au test de dureté Vickers, la nano-indentation est une technique de caractérisation mécanique permettant de déterminer à une échelle plus locale la dureté d’un matériau par l’enfoncement d’une pointe appelée indenteur. Cette grandeur, mesurée en continu, est

déduite des courbes représentant la charge en fonction du déplacement de l'indenteur au sein du matériau <sup>[OLI86]</sup> : c'est le rapport entre la charge maximale d'indentation et l'aire du contact projeté. L'échantillon préalablement poli est positionné sur une platine pilotée en déplacement. Les conditions relatives au cycle chargement / déchargement sont définies en fonction de la nature du matériau à caractériser. L'appareil instrumenté utilisé (NanoXP<sup>TM</sup> commercialisé par la société MTS Instruments) est muni d'un indenteur en diamant de forme pyramidale à base triangulaire de type Berkovich. <sup>[OLI92]</sup> Les dimensions de l'empreinte (2µm de profondeur et environ 8µm pour la longueur des diagonales) correspondent à une charge appliquée d'environ 0,5 N.

Le profil de dureté sur une section de sphère d'alumine (3,3 % vol, R = 1,1 %) a été obtenu sur trois échantillons en effectuant 12 empreintes sur son diamètre (d = 800 µm). Il montre une variation de la dureté relative en fonction de la position où 0 µm représente le centre de la sphère et 400 et - 400 µm les bords externes (figure 3.20).

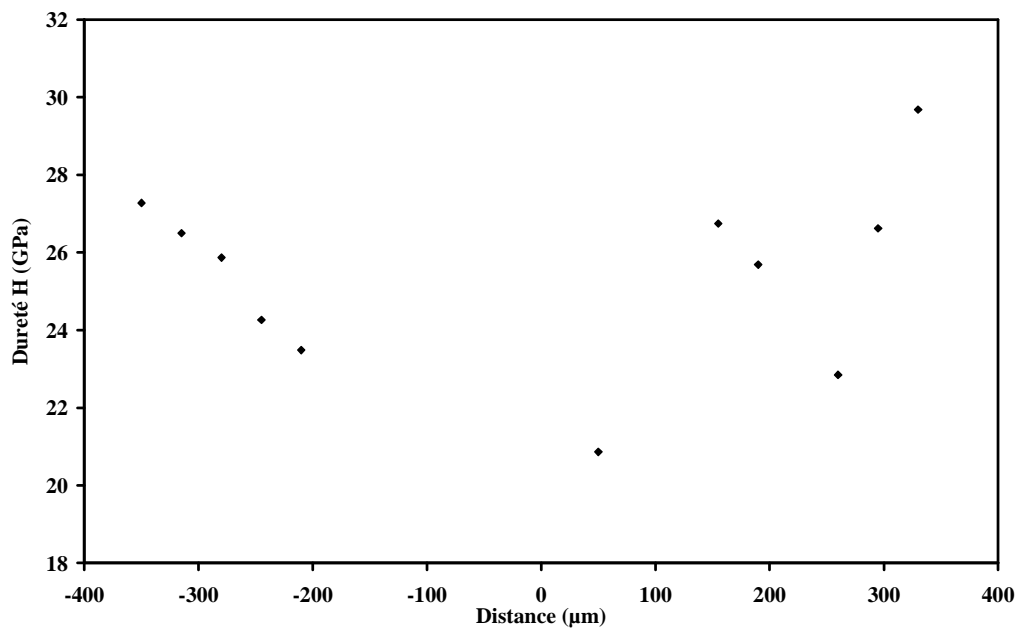


Figure 3.20 : Dureté relative en fonction de la distance du centre de la sphère obtenue par hétérocoagulation.

La dureté maximale se trouve proche de la surface de la sphère. A mesure que l'on se déplace vers le centre de la sphère, la dureté diminue. Ceci montre que la densification est meilleure dans la partie superficielle des sphères. Ce comportement peut être corrélé avec le mécanisme intervenant au cours du séchage : le front de diffusion de la matière, ayant lieu lors de l'évaporation de l'eau, est maximal au début du séchage et induit une compacité des grains importante en surface. Cela produit un gradient de densification lors du frittage et directement un gradient de dureté.

Les essais mécaniques montrent que la densification des sphères n'est pas totale ni homogène. Elle est plus faible au centre que sur les bords des sphères. Ceci confirme l'hypothèse faite sur le processus de séchage qui s'appuie sur la migration de la matière lors de l'évaporation de l'eau.

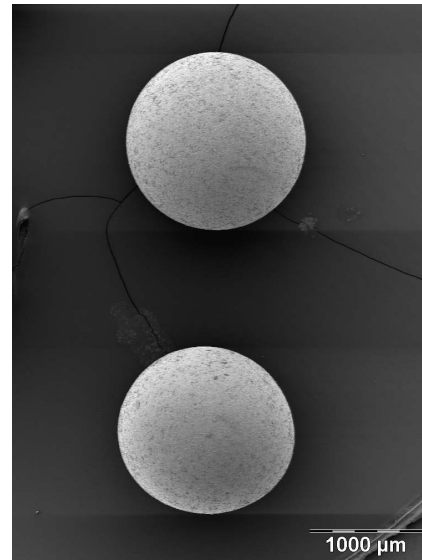
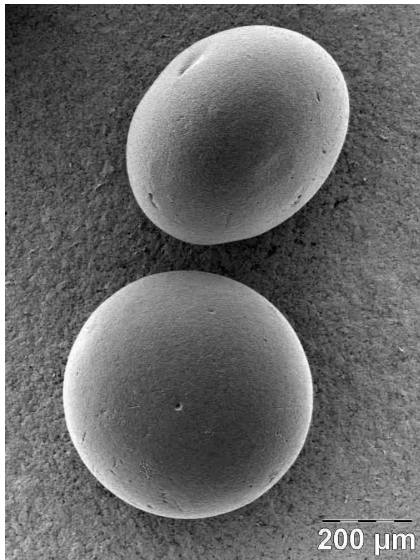
### 3.5. Comparaison des propriétés des sphères fabriquées par hétérocoagulation avec celles des sphères commerciales

Deux types de billes commerciales ont été choisis, (B\_500, Brace Gmbh, France, Strasbourg, France ; HOSO\_85, Hosokawa Micron France, Evry, France), dont les propriétés répertoriées dans le tableau 3.4, ont été étudiées. Elles ont été obtenues par les procédés présentés précédemment (3.2.2). Dans les deux cas, l'alumine se trouve sous la variété stable  $\alpha$  corindon. Les billes HOSO\_85 comportent une quantité d'impuretés supérieure à 15 %. L'analyse par diffraction des rayons X révèle la présence d'anorthite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) et de spinelle ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ). Cela indique que les oxydes CaO, MgO et  $\text{SiO}_2$  ont été employés comme ajouts dans le procédé d'obtention des sphères.

Désignation Fournisseur	B_500 Brace Gmbh	HOSO_85 Hosokawa Alp.
Nature chimique	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Pureté chimique (%)	99,7	83,5
Géométrie	sphéroïdale	sphéroïdale
Taille moyenne (mm)	$d_{50} = 0,5$	$d_{50} = 1,4$
$\rho$ apparente ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	3970	3390
$\rho$ absolue ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	3980	3530
Porosité fermée (%)	1 - 2	3 - 5
Taille des pores ( $\mu\text{m}$ )	1 - 4	3 - 10
Taille des grains ( $\mu\text{m}$ )	1 - 5	1 - 3

Tableau 3.4 : Caractéristiques des sphères commerciales

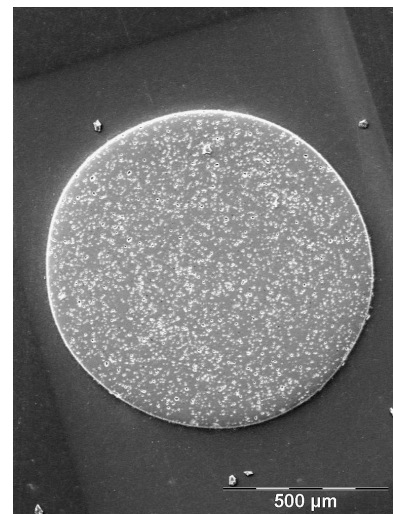
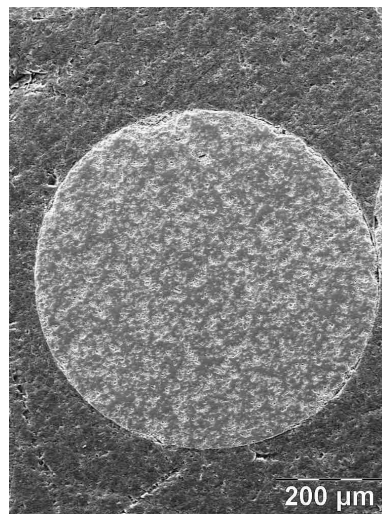
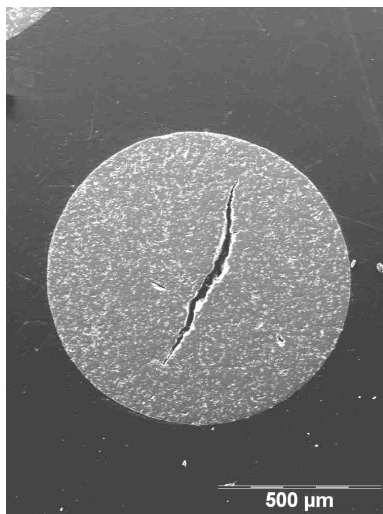
La masse volumique, mesurée au pycnomètre à hélium, indique la présence d'un faible taux de porosité fermée au sein des objets. Ces pores, de taille variable selon l'échantillon, sont isolés les uns des autres. La figure 3.21 montre les photos MEB de ces sphères commerciales. La forme des objets n'est pas parfaitement sphérique mais plutôt sphéroïdale.



a) b)  
 Figure 3.21 : Micrographie de sphères a) B\_500 ; b) HOSO\_85

*Comparaison des microstructures*

La figure 3.22 montre l'aspect interne des sphères après une étape de polissage. Les sphères commerciales ne présentent pas de fissures comme dans le cas des sphères obtenues par hétérocoagulation.



a) b) c)  
 Figure 3.22 : Microstructure globale des sphères: a) hétérocoagulation ; b) B\_500 ; c) HOSO\_85

Les microstructures des surfaces internes polies et des surfaces externes des sphères sont présentées respectivement sur les figures 3.23.1 et 3.23.2. Afin de révéler la microstructure sans occasionner un frittage supplémentaire, un traitement thermique après un premier frittage et polissage a été effectué jusqu'à 1550°C avec un palier de 15 minutes.

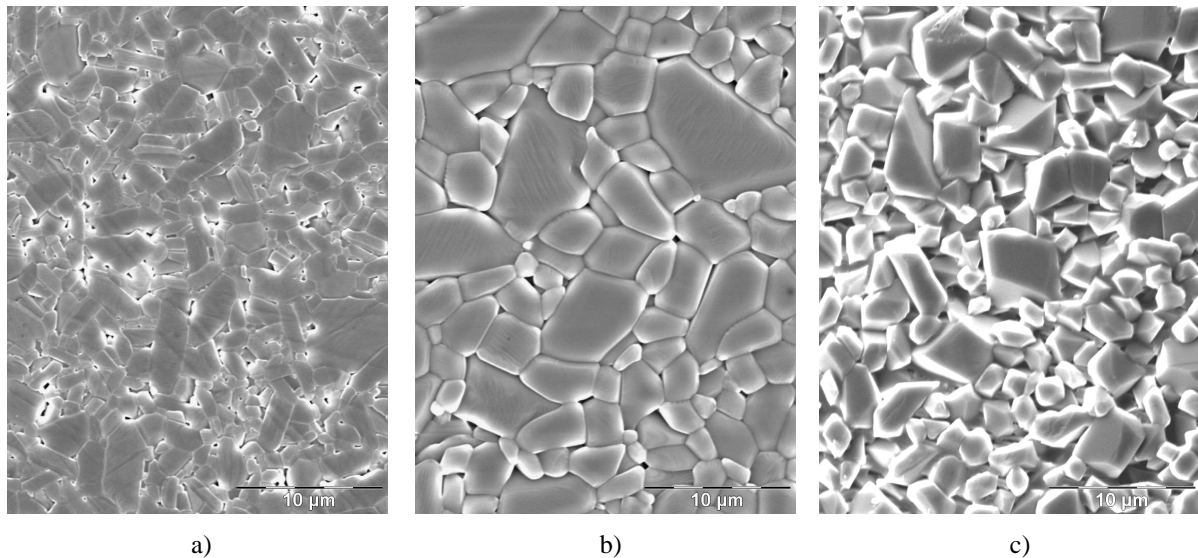


Figure 3.23.1 : Microstructure interne des sphères polies : a) hétérocoagulation ; b) B\_500 ; c) HOSO\_85

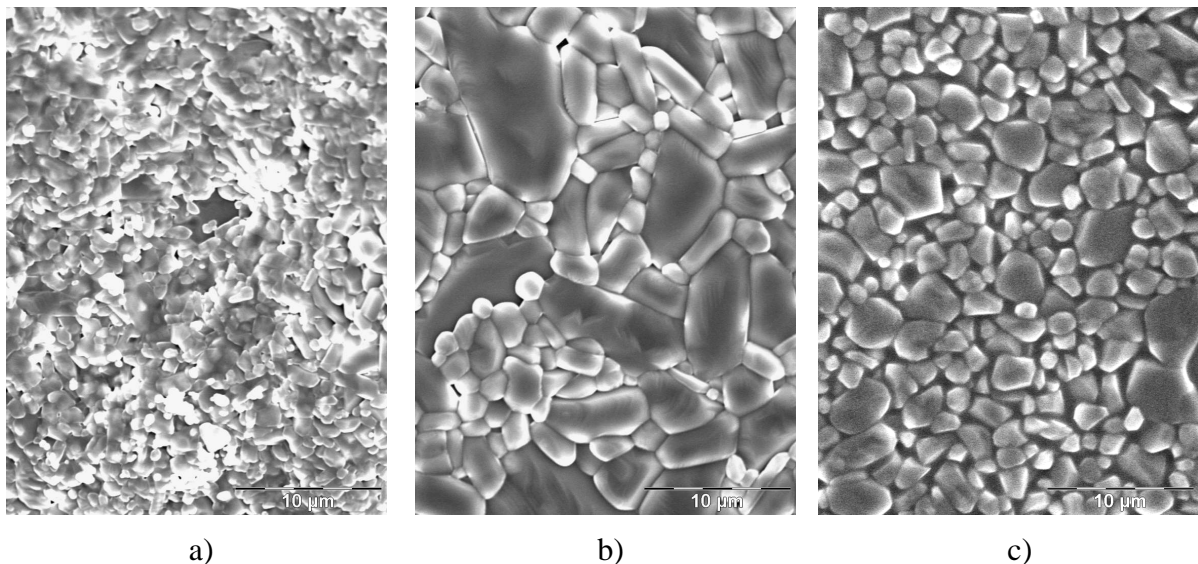


Figure 3.23.2 : Microstructure externe des sphères : a) hétérocoagulation ; b) B\_500 ; c) HOSO\_85

La taille de grains la plus faible est observée dans les sphères obtenues par hétérocoagulation (0,5-3  $\mu\text{m}$ ). Les sphères HOSO\_85 (électrofusion) présente une taille de grain intermédiaire (1-3  $\mu\text{m}$ ) entre celle des sphères issues de l'hétérocoagulation et les sphères B\_500 (technique « oil drop ») (1-5  $\mu\text{m}$ ). La dispersion de la taille de grain est importante dans tous les échantillons.

La porosité a été déterminée, dans la partie dense non fissurée, par analyse d'image (logiciel Scion Image) <sup>(ANNEXE 7)</sup>. Elle a été évaluée respectivement à 9, 2 et 4 % pour les billes HOSO\_95, B\_500 et celles obtenues par hétérocoagulation. La microstructure des sphères issues de l'hétérocoagulation présente une porosité fermée intermédiaire par rapport à celle des deux autres échantillons. En fait, la porosité paraît très importante dans le cas des sphères HOSO\_85 (Hosokawa), et plus faible pour les sphères B\_500 (Brace).

### Estimation de la résistance mécanique

Il existe différentes méthodes expérimentales pour déterminer la résistance mécanique d'un matériau. <sup>[ISM99]</sup> Le terme général « résistance mécanique » inclut différentes caractéristiques comme la résistance à l'écrasement (méthode statique), la résistance à l'attrition et la résistance au choc mécanique (méthodes dynamiques) (figure 3.24).

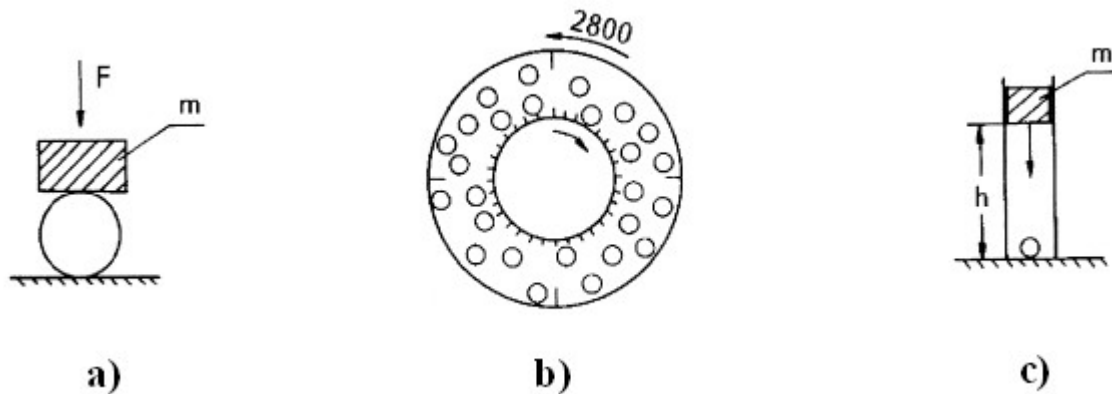


Figure 3.24 : Schéma des différents tests mécaniques : a) résistance à l'écrasement ; b) résistance à l'attrition ; c) résistance au choc mécanique ou fracture

Compte tenu des faibles dimensions des objets un essai de compression a été choisi et plus particulièrement un test de résistance à l'écrasement (indirect tensile test). Afin de déterminer la résistance à la compression entre deux points de contact diamétralement opposés, <sup>[COU00]</sup> une machine d'essais mécaniques munie d'un capteur de charge maximale de 5000 N a été utilisée en fixant la vitesse de descente du piston supérieur à  $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Une évaluation de la contrainte à la rupture est calculée avec l'équation suivante <sup>[HIR66]</sup> :

$$\sigma_f = 2,8 \frac{P_f}{\pi \cdot D^2} \quad [3.9]$$

où  $P_f$  est la charge au moment de la rupture et  $D$  le diamètre de la sphère.

En accord avec les résultats obtenus dans l'analyse des défauts internes pendant le séchage, les sphères les plus résistantes sont celles qui ont été formées à partir d'une suspension 10% vol d'alumine, et séchées en contrôlant la température et l'humidité ambiante.

La distribution de la contrainte à la rupture obtenue pour 25 sphères (10 % vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est présentée sur la figure 3.25.

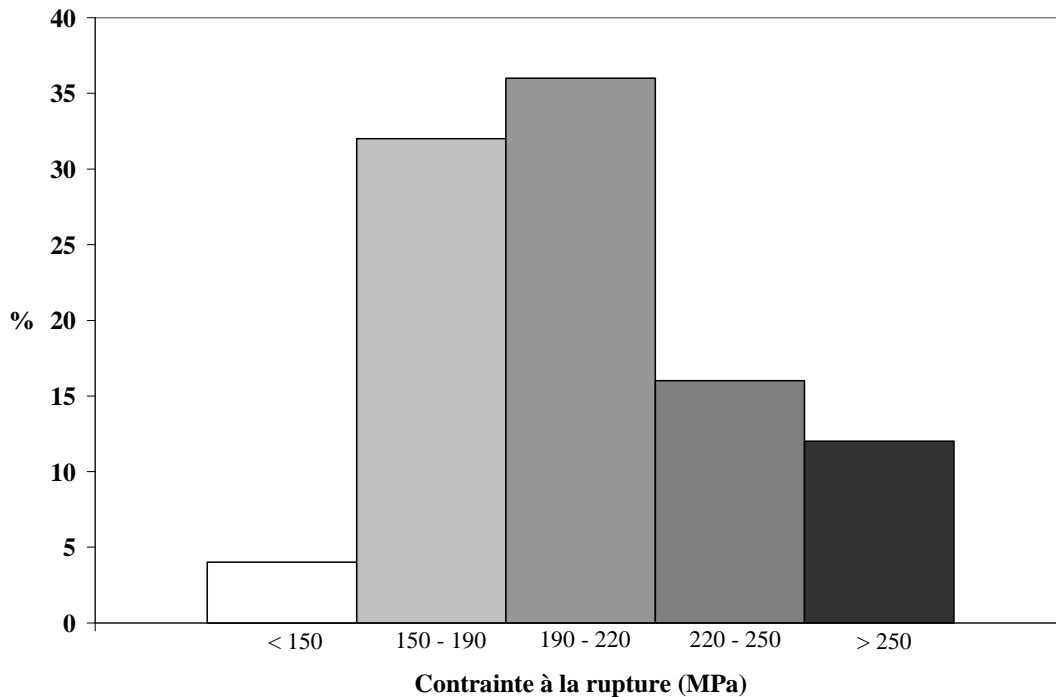


Figure 3.25 : Distribution de la contrainte à la rupture pour un échantillon de 25 sphères 10,2 % m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Elle montre que la dispersion des résultats est assez faible. La résistance à l'écrasement dépend du nombre et de la répartition des défauts telles que des microfissures à la surface ou à l'intérieur des sphères. Ces résultats montrent que les objets présentent des caractéristiques homogènes entre elles.

La résistance mécanique des sphères obtenues par hétérocoagulation a été comparée à celle des billes commerciales (tableau 3.5). Le diamètre de chaque sphère (25 échantillons pour chaque type de bille) a été mesuré avant de réaliser le test d'écrasement. Cela permet de prendre en compte l'hétérogénéité en taille dans les résultats. La distribution en taille sera présentée postérieurement (tableau 3.6). Si les sphères produites par Brace sont plus résistantes que les autres, celles obtenues par hétérocoagulation présentent un meilleur comportement que celles de Hosokawa.

Echantillon	Diamètre (mm)	$\sigma_f$ (MPa)
Brace Gmbh B_500	0,44 ± 0,01	840 ± 80
Hosokawa Alp. HOSO_85	1,4 ± 0,1	120 ± 70
Hétérocoagulation	0,87 ± 0,01	200 ± 30

Tableau 3.5 : Diamètre et contrainte à la rupture des sphères commerciales et des sphères obtenues par hétérocoagulation



Les fractures retrouvées lors du séchage pourrait faire penser à une résistance mécanique plus faible. La faible taille des grains après frittage, la faible porosité et la faible concentration d'impuretés en phase liquide conduisent à une résistance mécanique comprise dans la gamme trouvée avec les billes commerciales et, en particulier, une valeur plus élevée que celle mesurée avec les billes Hosokawa.

### *Homogénéité en taille*

La mesure du diamètre de 25 sphères de chaque échantillon présente une homogénéité élevée des sphères obtenues par hétérocoagulation, comparable aux billes produites par Brace (tableau 3.6). Les billes commercialisées par la société Hosokawa présentent une hétérogénéité en taille très élevée.

<b>Echantillon</b>	<b>Gamme de taille (mm)</b>	<b>Distribution population (%)</b>
Brace Gmbh B_500	0,4-0,45	96
	0,45-0,50	4
Hosokawa Alp. HOSO_85	1,25-1,35	16
	1,35-1,45	28
	1,45-1,55	36
	1,55-1,65	20
Hétérocoagulation	0,8-0,85	8
	0,85-0,9	92

Tableau 3.6 : Distribution en taille des sphères commerciales et des sphères obtenues par hétérocoagulation

## 3.6. Conclusion

La caractérisation des sphères obtenues par le procédé d'hétérocoagulation montre l'apparition des défauts internes dus au séchage. En effet, la masse volumique des matériaux est faible et le volume d'eau retenu à l'intérieur des objets est important. Lors du déroulement du séchage, l'évaporation de l'eau libre des espaces et favorise l'arrangement de la matière dans les sphères. Les espaces vides finissent par se retrouver en grand nombre dans la région centrale des sphères et génèrent des défauts. Il est possible de réduire partiellement ces défauts en contrôlant la température et l'humidité relative et donc la vitesse d'évaporation pendant le séchage. Une forte teneur en solide dans la suspension d'alumine (10% vol) permet aussi de diminuer les défauts car les agglomérats doivent être plus compacts.

Ces objets résultent d'empilements d'agglomérats et le manque de cohésion des produits frittés doit être due à leur trop faible densité relative en cru car le retrait est élevé et la faible teneur en silice n'empêche pas le frittage de l'alumine.

Les mesures de dureté confirment ces caractéristiques, celle-ci est globalement plus faible que celle de l'alumine dense et diminue localement du bord vers le centre de la sphère.

Un des atouts des produits obtenus par hétérocoagulation par rapport aux sphères commerciales est leur homogénéité parfaite en taille et en forme.

A ce niveau de l'étude, le procédé n'est pas suffisamment optimisé pour obtenir des objets denses. Deux possibilités s'offrent alors qui s'appuient sur l'étude de la formulation des suspensions soit pour améliorer la densification des objets soit pour développer des produits poreux à surface spécifique élevée.

### 3.7. Bibliographie

- [ALA01] J. A. Alary, F. Bourlier, V. Ollagnier, *Propriétés et Spécificité des Réfractaires Elaborés par Electrofusion*, Silicates Industriels, 2001, **66**, p. 27-32.
- [BAL93] R. G. J. Ball, M. A. Mignanelli, T. I. Barry, and J. A. Gisby, *J. Nucl. Mater.*, 1993, **201**, p. 238-249.
- [BER97a] D. Bernache-Assollant, *Le frittage des matériaux céramiques et des métaux – 1<sup>ère</sup> partie le frittage en phase solide*, L'industrie céramique et verrière, 1993, **925**, p. 257-274.
- [BER97b] D. Bernache-Assollant, *Le frittage des matériaux céramiques et des métaux – 2<sup>ème</sup> partie le frittage en phase liquide*, L'industrie céramique et verrière, 1993, **925**, p. 871-874.
- [BER93] D. Bernache-Assollant, *Chimie-Physique du Frittage*, Hermès, 1993, p. 236.
- [BOC01] P. Boch, *Matériaux et Processus Céramiques*, Hermès Science, 2001, p. 73-112.
- [BRY98] R. Brydson, S.-C. Chen, F. L. Riley, S. J. Milne, X. Pan, M. Rühle, *Microstructure and Chemistry of Intergranular Glassy Films in Liquid-Phase-Sintered Alumina*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81**, p. 369-379
- [BUE01] G. Buelna, Y. S. Lin, *Preparation of Spherical Alumina and Copper Oxide Coated Alumina Sorbents by Improved Sol-Gel Granulation Process*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **42**, p. 67-76.
- [CHE93] L.-W. Chen, *Mobility Control of Ceramic Grain Boundaries and Interfaces*, *Mater. Sci. Eng.*, 1993, **166**, p. 51-58.
- [COR03] A. Cornet, F. Hlawka, *Propriétés et Comportements des Matériaux*, 2003, Ellipses Edition, p. 217-218.
- [COU00] C. Couroyer, M. Ghadiri, P. Laval, N. Brunard, F. Kolenda, *Methodology for Investigating the Mechanical Strength of Reforming Catalyst Beads*, *Oil & Gas Science and Technology*, 2000, **55**, p. 68-85.
- [DIL01] N. Dilsiz, G. Akovali, *Study of Sol-Gel Processing for Fabrication of Low Density Alumina Microspheres*, *Materials Science and Engineering*, 2002, **A332**, p. 91-96.
- [FER02] F. Ferey, *Thermoluminescence et frittage de l'alumine  $\alpha$  ultra-pure dopée par le zirconium, le thorium, le calcium ou le cérium*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002, p. 174.
- [FOR86] R. W. Ford, *Ceramics Drying*, Pergamon Press, 1986, p. 62.
- [GAR04] L. Garcia-Gonzalez, J. Morales-Hernandez, J. P. Bartolo-Pérez, O. Ceh-Soberanis, J. Muñoz-Saldaya, F. J. Espinoza-Beltran, *Estudio de películas amorfas de TiAlN preparadas*

*por erosion catodica reactiva por radiofrecuencias*, Revista Mexicana de Fisica, 2004, 50, p.311-318.

[GOS01] A. P. Goswani, S. Roy, M. K. Mitra, G. C. Das, *Impurity-Dependent Morphology and Grain Growth in Liquid-Phase-Sintered Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 2001, **84**, p. 1620-1626.

[HAG00] J. Hager, R. Wimmerstedt, S. Whitaker, *Steam Drying a Bed of Porous Spheres: Theory and Experiment*, Chemical Engineering Science, 2000, **55**, p. 1675-1698.

[HAG97] J. Hager, H. Magnus, R. Wimmerstedt, *Modelling Steam Drying of a Single Porous Ceramic Sphere: Experiments and Simulations*, Chemical Engineering Science, 1997, **8**, p. 1253-1264.

[HIR66] Y. Hiramatsu, Y. Oka, *Determination of the Tensile Strength of Rock by a Compression Test of an Irregular Test Piece*, International Journal Rock Mech. Min. Sci, 1996, **3**, p. 89-99.

[ISM99] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, *New technology for production of spherical alumina supports for fluidised bed combustion*, Catalysis Today, 1999, **47**, p. 51-71.

[JAN98] M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. J. Ogle, G. Westmoreland, *Development of Low –Toxicity Gelcasting Systems*, Journal of the American Ceramic Society, 1998, **81**, p. 581-591.

[KIE04] J. Kiennemann, *Comportement dans l'eau d'alumines issues du procédé Bayer: Application au coulage en bande en milieu aqueux*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, Université de Limoges, 2004, p. 175.

[KIM00] Y.-M. Kim, S.-H. Hong, D.-Y. Kim, *Anisotropic Abnormal Grain Growth in TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Doped Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 2000, **83**, p. 2809-2812.

[KRI99] A. Kristoffersson, *Water-based tape casting of ceramics and fabrication of ceramic laminates*, Doctoral thesis, Department of Ceramic Technology, Chalmers University, Göteborg, Sweden 1999.

[LEE98] K.-Y. Lee, J.-H. Lee, H.-I. Kim, K.-W. Han, J.-M. Park, *The Influence of Sintering Additives on the Lifetime of the Heater for Sensor Application with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrate*, Mater. Lett., 1998, **37**, p. 90-97.

[LEE03] J. S. Lee, J. K. Park, *Processing of Porous Ceramic Spheres by Pseudo-Double-Emulsion Method*, Ceramics International, 2003, **29**, p. 271-278.

- [LEW00] J.A. Lewis, *Colloidal Processing of Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 2000, **83**, p. 2341-2359.
- [LIT99] D. A. Litton, S. H. Garofalini, *Atomistic Structure of Sodium and Calcium Silicate Intergranular Films in Alumina*, J. Mater. Res., 1999, **14**, p. 1418-429.
- [LOU03] 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*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003, p. 229.
- [NIL98] L. Nilsson, E.-U. Schlüder, *Contact Drying Combined with Membrane Separation: Dewatering Rates of Porous Spheres Wetted with Four Different Liquid Mixtures*, Chemical Engineering and Processing, 1998, **37**, p. 317-330.
- [OLI86] W. C. Oliver, "Progress in Development of a Mechanical Properties Microprobe", MRS Bull., p15-19, 1986.
- [OLI92] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments*, J. Mater. Res., 1992, **7**, p.1564-83.
- [OMA91] O. O. Omatete, M. A. Janney, R. Strehlow, *Gelcasting – A New Ceramic Forming Process*, Ceramic Bulletin, 1991, **70**, p. 1641-1649.
- [PAL99] V. R. Palkar, *Sol-Gel Derived Nanostructured  $\gamma$ -Alumina Porous Spheres as an Adsorbent in Liquid Chromatography*, Nanostructured Materials, 1999, **11**, p. 369-374.
- [RIZ99] C. Rizzi, L. Durand, *Rapport Les Céramiques Industrielles, Applications Industrielles et Développements Potentiels dans les Alpes-Maritimes*, C.A.R.M.A. (Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés), 1999, p. 97.
- [RYU91] H. J. Ryu, F. Saito, *Single Particle Crushing of Nonmetallic Inorganic Brittle Materials*, Solid State Ionics, 1991, **47**, p. 35-50.
- [SAI02] Y. Saito, J. Nyumura, Y. Zhang, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu, *Kinetics of Property Change Associated with Atmospheric Humidity Changes in Alumina Powder Granules with PVA Binder*, Journal of European Ceramic Society, 2002, **22**, p. 2835-2840.
- [SCH90] G. W. Scherer, *Theory of Drying*, Journal of the American Ceramic Society, 1990, **73**, p. 3-14.
- [UCH02] N. Uchida, T. Hiranami, S. Tanaka, K. Uematsu, *Spray-Freeze-Dried Granules for Ceramics Fabrication*, American Ceramic Society Bulletin, 2002, **81**, p. 57-60.
- [YOO99] J. H. Yoo, J. C. Nam, S. Baik, *Quantitative Evaluation of Glass-Forming Impurities in Alumina: Equivalent Silica Concentration (ESC)*, Journal of the American Ceramic Society, 1999, **82**, p. 2233-2238.

[YOS02] H. Yoshida, Y. Ikuhara, T. Sakuma, *Grain Boundary Electronic Structure Related to the High-Temperature Creep Resistance in Polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *Acta Mater.*, 2002, **50**, p. 2955-2966.

[ZHA97] Y. Zhang, X. X. Tang, N. Uchida, K. Uematsu, Binder Surface Segregation During Spray Drying of Ceramic Slurry, *J. Mater. Res.*, 1998, **17**, p. 1881-1887.

# Chapitre 4. Sphères de composition mixte et sphères creuses

4.1. Introduction	129
4.2. Contrôle de la taille des sphères	130
4.2.1. Grossissement de sphères d'alumine en suspension par ajout de poudre	132
4.3 Elaboration de sphères de composition mixte par ajout de poudre.	
Formation de couches	134
4.3.1 Sphères mixtes alumine / oxyde de titane	134
4.3.2 Sphères mixtes alumine / zircon	142
4.3.3 Conclusion	145
4.4. Elaboration de sphères de composites particulières mixtes par mélange intime des matières premières	146
4.4.1 Système mixte alumine / zircon	146
4.4.2 Système mixte alumine / silice	150
4.5. Sphères creuses	153
4.5.1 Les applications	153
4.5.2 Les procédés d'obtention de billes creuses	154
4.5.3 Elaboration de sphères creuses par hétérocoagulation	155
4.6. Conclusion	165
4.8. Bibliographie	166

# Chapitre 4. Sphères de composition mixte et sphères creuses

## 4.1. Introduction

Au cours des trois chapitres précédents, nous avons vu que l'hétérocoagulation de la poudre d'alumine en suspension par l'adsorption de la silice nanométrique constituait un nouveau procédé d'élaboration de sphères d'alumine. Pour le système considéré, il n'a pas été possible d'obtenir des objets totalement denses, mais un atout essentiel de la méthode réside dans le fait que la distribution des sphères est particulièrement homogène en terme de taille et de forme.

Par contre, le contrôle du diamètre des sphères n'est pas maîtrisé, ce qui constitue un handicap potentiel par rapport aux techniques « oil drop » et d'électrofusion, qui permettent de réguler le rayon des objets par la modification du volume de la goutte éjectée. Dans le cas du procédé d'hétérocoagulation, seule la gamme de taille de l'ordre du millimètre peut être avancée selon la formulation de la suspension. Mais, à partir d'une suspension de sphères coagulées et laissées dans leur milieu d'origine, il a été possible de poursuivre le processus par ajout de matières premières et d'élargir la gamme de taille des produits. En partant du même principe, on peut essayer de déposer non pas de l'alumine mais des poudres différentes sur les sphères pour élaborer des objets de composition mixte avec des propriétés pouvant conduire à des applications nouvelles. De même, des sphères mixtes peuvent être formées à partir du mélange intime de deux matières premières différentes.

Par ailleurs, la modification de certains paramètres du procédé, comme la granulométrie des poudres ou la vitesse d'homogénéisation du mélange a permis d'obtenir des sphères creuses.

Dans ce chapitre, nous aborderons successivement :

- le grossissement des sphères coagulées par ajout de matière.
- l'effet de l'ajout de poudres de nature chimique différente après coagulation.
- les conditions d'obtention de sphères creuses par la modification de la granulométrie de poudres ou la vitesse d'homogénéisation.



## 4.2. Contrôle de la taille des sphères.

Le procédé d'hétérocoagulation pour le système alumine / silice, induit la formation progressive de sphères d'alumine par agglomération, sous agitation. La gamme de taille de ces objets se situe, selon les cas, entre 0,5 mm et 3 mm.

Pour un même protocole expérimental, c'est à dire une même formulation de la suspension d'alumine, une même procédure de désagglomération initiale par ultrasons et en conservant une même vitesse d'agitation, la distribution en forme et en taille des sphères est homogène pour chacun des essais, mais la taille des sphères peut varier de  $\pm 50\%$ . Cette taille dépend de la quantité d'agglomérats primaires, et il n'est actuellement pas possible d'en maîtriser le nombre et la structure lors de la préparation du mélange et donc de reproduire avec précision le diamètre des objets.

Néanmoins, des travaux ont été menés pour cerner l'influence de paramètres comme la surface de contact de la poudre avec le flacon, ou la teneur en alumine dans la suspension, soit en conservant la teneur en alumine constante et en faisant varier la taille du flacon, soit au contraire en faisant varier la teneur en alumine avec un flacon identique.

Le tableau 4.1 présente l'évolution du rayon des sphères en fonction des dimensions du flacon dans lequel est introduite une suspension contenant une même teneur en alumine (3,3 % vol). Plusieurs essais ont été réalisés pendant les travaux de thèse, pour chacun d'eux une taille donnée est obtenue. La taille des sphères indiquée correspond aux valeurs mesurées à l'issue des différents essais.

$L_f$  et  $l_f$  correspondent respectivement à la hauteur et au diamètre du flacon considéré comme un cylindre. Le calcul  $m / L_f$  est le rapport de la masse d'alumine, qui va sédimenter lors de l'agitation, en fonction de la hauteur du flacon. La surface de contact entre la poudre et le récipient est directement liée au diamètre du flacon mais elle n'a pas été mesurée.

Lorsque le volume de la suspension et du flacon sont plus élevés,  $m / L_f$  est plus élevée, ce qui conduit à une augmentation de la taille des sphères.

$V_f$ (ml)	$L_f$ (cm)	$l_f$ (cm)	$V_s$ (ml)	$m \text{ Al}_2\text{O}_3$ (g)	$m / L_f$ (g/cm)	D (mm)
Volume du flacon	Hauteur du flacon	Diamètre du flacon	Volume de la suspension	masse d'alumine pour 3,3% vol	masse d'alumine par unité de hauteur du flacon	Gamme de taille des sphères
50	6,2	3,7	45,5	6	0,97	0,5 - 1,5
150	8,8	5,1	136,5	15	1,44	0,8 - 1,75
250	10,4	6,1	227,5	30	3,40	1,0 - 2,0
500	11,6	8,1	455,1	60	5,17	1,5 - 2,5

Tableau 4.1 : Gamme de taille obtenue en fonction du volume du flacon utilisé pour une suspension à 3,3 % vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $R = 1,1\%$

Le tableau 4.2 présente l'évolution de la taille en fonction de la teneur en alumine pour un même volume. Pour cet ensemble d'expériences, un seul essai par type a été réalisé. Pour un même flacon, la diminution de la teneur en alumine conduit à une taille de sphères plus faible. Un écart sur le diamètre de presque 30 % est observé entre la plus forte et la plus faible teneur en alumine.

$V_f$ (ml)	$L_f$ (cm)	$l_f$ (cm)	$V_s$ (ml)	$m \text{ Al}_2\text{O}_3$ (g)	$m / L_f$ (g/cm)	D (mm)
Volume du flacon	Hauteur du flacon	Diamètre du flacon	Volume de la suspension	masse d'alumine	masse d'alumine par unité de hauteur du flacon	Taille des sphères
50	6,2	3,7	45,5	6	0,97	$1,40 \pm 0,07$
50	6,2	3,7	44,8	3	0,48	$0,90 \pm 0,04$
50	6,2	3,7	44,5	2	0,32	$0,60 \pm 0,05$
50	6,2	3,7	44,3	1	0,16	$0,40 \pm 0,03$

Tableau 4.2 : Gamme de taille obtenue en fonction de la teneur en solide de la suspension d'alumine

Des essais qualitatifs ont montré que la présence d'un sel, à des concentrations comprises entre  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M et  $5 \cdot 10^{-4}$  M diminue la taille des sphères. Il n'y a pas eu de recherche approfondie pour préciser l'influence exacte de ce paramètre de la formulation.

L'obtention de sphères avec un faible diamètre passe soit par une diminution de la teneur en alumine, soit par une augmentation de la surface de contact du flacon avec le solide. Dans ces conditions les contacts entre les agglomérats sont moins nombreux soit à cause d'une teneur en poudre moindre soit à cause d'un étalement plus important de la poudre. L'épaisseur du lit de poudre sédimentée lors de l'agitation est plus faible, de même que la quantité de poudre présente par unité de surface lors de l'agitation pour former les sphères et, le grossissement de ces dernières est défavorisé. De même, lors de l'ajout d'un sel, l'écrantage de la charge de

surface par les ions diminue l'intensité des interactions alumine-silice dans les agglomérats, et par conséquent de plus petits objets se forment.

La maîtrise de la taille finale des sphères obtenues par hétérocoagulation reste un problème non résolu. Même s'il est possible de prédéterminer une gamme de taille, le procédé d'hétérocoagulation ne permet pas de fixer la taille exacte des objets. Par contre, la taille peut être adaptée aux besoins par grossissement progressif si nécessaire de manière simple, en ajoutant une suspension d'alumine agglomérée avec de la silice ( $R = 1,1 \%$ ) dans un lit de billes déjà formées.

Après hétérocoagulation et formation des sphères, un volume donné de surnageant (représentant  $1/4$  du volume total) est extrait, puis le même volume d'une suspension d'alumine avec une teneur  $R = 1,1 \%$  est ajouté (ANNEXE 2). Ce protocole a été renouvelé 12 fois. A chaque étape, les sphères formées présentent une parfaite homogénéité en taille et en forme. Des prélèvements ont été effectués avant chaque nouvel ajout de suspension pour mesurer l'évolution de la taille. Le diamètre a été mesuré après frittage à  $1600^{\circ}\text{C}$  avec un palier de 3 heures. Le tableau 4.3 présente les valeurs de la masse de sphères d'alumine avant les différents prélèvements ( $m_1$ , colonne 2), la masse prélevée ( $m_2$ , colonne 3) et la masse d'alumine ajoutée en suspension ( $m_3$ , colonne 4). Enfin  $m$  total (colonne 5) correspond à la masse de poudre présente à l'intérieur du flacon après ajout de la suspension (masse de sphères formées préalablement + masse d'alumine ajoutée en suspension).

La figure 4.1 montre la variation du rayon au cube des sphères en fonction de la masse d'alumine totale. Il existe une corrélation entre la masse ajoutée et l'augmentation du rayon des sphères. Cette méthode permet donc d'accroître la taille des sphères de façon contrôlée.

Le principe de mise en oeuvre au long des différentes étapes est le même que celui présenté précédemment pour expliquer la formation des sphères. La surface des sphères présente des charges locales, positives et négatives, après la répartition de la silice dans les grains d'alumine de surface. Les agglomérats alumine – silice ajoutés vont être attirés et liés par des forces électrostatiques à la surface des sphères déjà formées. Le mouvement d'agitation va permettre la fixation des agglomérats et le lissage de la surface, qui conserve la sphéricité des objets.

Ajou	$m_1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (g)	$m_2 \text{ Al}_2\text{O}_3$ prelevée	$m_3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ajoutée	$m$ total (g) $m_1 - m_2 + m_3$	R rayon	$[R \text{ (mm)}]^3$
0	6,00	0,29	0,00	5,71	0,33	0,036
1	5,71	0,49	1,50	6,71	0,35	0,045
2	6,71	0,48	1,50	7,72	0,37	0,053
3	7,72	0,44	1,50	8,77	0,39	0,063
4	8,77	0,49	1,50	9,78	0,42	0,076
5	9,78	0,29	1,50	10,99	0,44	0,085
6	10,99	0,32	1,50	12,16	0,45	0,092
7	12,16	0,32	1,50	13,34	0,46	0,100
8	13,34	0,34	1,50	14,49	0,48	0,113
9	14,49	0,40	3,00	17,09	0,52	0,141
10	17,09	0,34	1,50	18,25	0,52	0,147
11	18,25	0,45	1,50	19,30	0,54	0,162

Tableau 4.3 : Diamètre des billes selon les ajouts d'alumine

Ce protocole offre la possibilité d'ajuster la taille finale des objets à partir de la taille des sphères initiales et de la masse de poudre ajoutée.

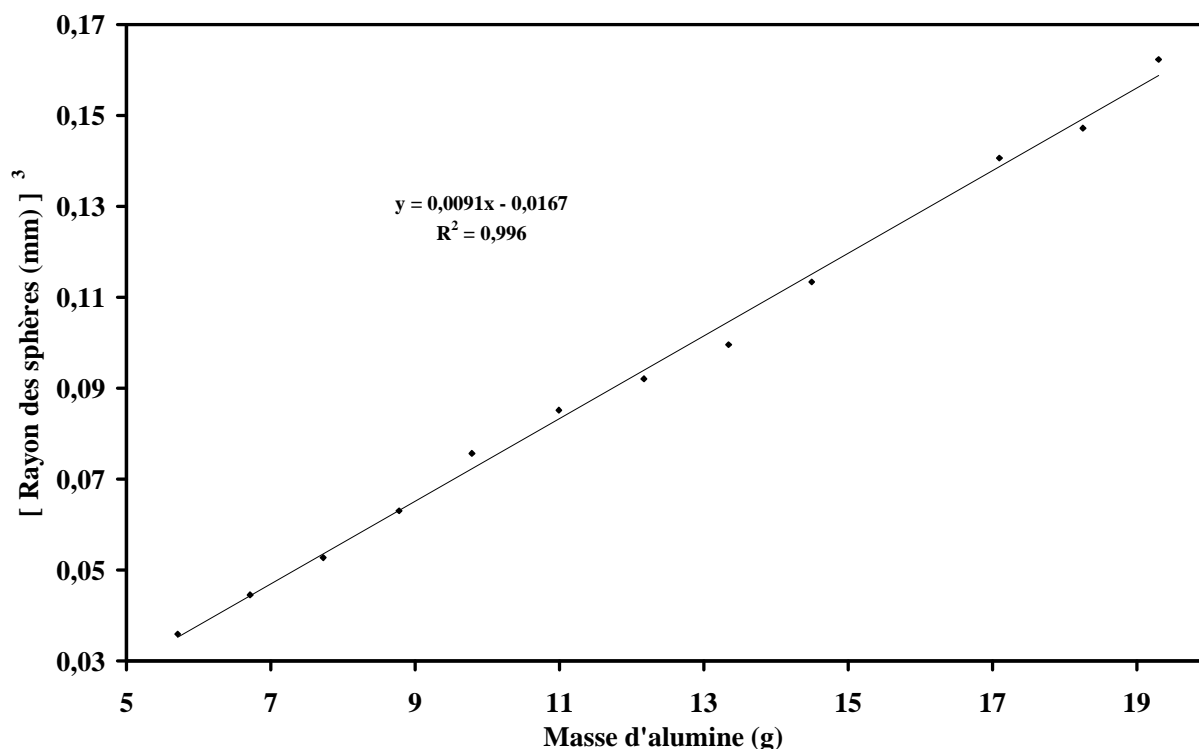


Figure 4.1 : Evolution du rayon au cube des sphères d'alumine en fonction de la masse d'alumine totale

### 4.3. Elaboration de sphères de composition mixte en suspension par ajout de poudre. Formation de couches.

Les études des matériaux composites bidimensionnels en céramique se sont très largement diversifiées ces dernières années. Dans la littérature, on trouve des travaux portant sur les

structures laminaires.<sup>[BAR03] [BUE05] [BUE06]</sup> Pour certains matériaux comportant une structure multicouches, un agencement judicieusement choisi des couches ainsi que la maîtrise des interfaces permet d'améliorer les propriétés mécaniques<sup>[JIM00]</sup> (diminution de la fragilité des composites alumine – zircone). Ces structures sont obtenues généralement à partir de différents procédés utilisant la voie colloïdale comme le coulage en bande, le coulage séquentiel, ou la formation de dépôts par électrophorèse.<sup>[GRE99]</sup>

De même, des composites élaborés à partir de poudres hybrides d'alumine – oxyde de titane se retrouvent dans la composition de matériaux réfractaires<sup>[STA04]</sup> du fait de leur forte résistance au choc thermique ou sont encore utilisés dans des catalyseurs,<sup>[LIU05] [VAR04]</sup> pour des réactions chimiques comme la dégradation de polyoléfines, les réactions de type Diels-Alder, l'alkylation Friedel Craft's, la déshydratation du 2-propanol ou l'isomérisation du 2-butène.<sup>[WUN04]</sup>

La formation de couches sur des sphères élaborées par hétérocoagulation est, à priori, envisageable en adoptant un protocole similaire à celui employé pour le grossissement des sphères. Différents essais d'élaboration de sphères mixtes ont été menés pour les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .

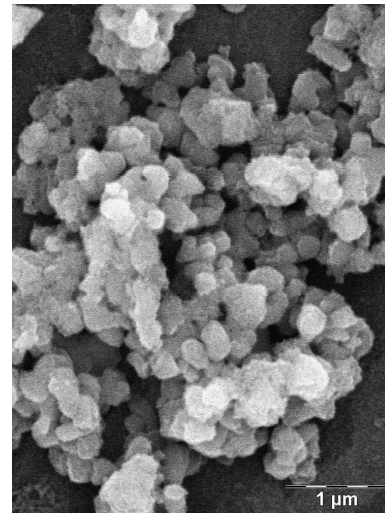
C'est ainsi que la formation de couches séquentielles d'oxydes différents sur les sphères obtenues par hétérocoagulation constitue un des derniers volets de notre étude. Les contraintes nouvelles sont ici liées au milieu dans lequel se forment les dépôts, aux différences de propriétés acido-basiques de surface entre les oxydes considérés, à l'interface entre les couches, et aussi au rayon de courbure de la surface des sphères.

#### 4.3.1. Sphères mixtes alumine / oxyde de titane

##### *La poudre d'oxyde de titane*

La poudre d'oxyde de titane de structure rutile, référencée TRONOX TR-HP-2, est produite par la société Kerr–McGee Pigments. La granulométrie moyenne de l'oxyde de titane est de 0,4  $\mu\text{m}$ . D'autres caractéristiques de cette poudre sont fournies sur la figure 4.2.a. La figure 4.2.b montre une photo réalisée par microscopie électronique à balayage de la poudre d'oxyde de titane, illustrant la forme équiaxe de l'ensemble des grains.

TiO <sub>2</sub>	TR-HP-2
TiO <sub>2</sub> (%m)	99,7
Na (ppm)	10
K (ppm)	20
Fe (ppm)	10
S (ppm)	50
Masse vol. (g.cm <sup>-3</sup> )	4,3
Surface spécif. (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	7
Taille de grains (µm)	0,4



a)

b)

Figure 4.2 : a) Propriétés de la poudre de TiO<sub>2</sub> TR-HP-2 ; b) Morphologie des grains de poudre visualisée au microscope électronique à balayage 1 : 25.000

Une suspension aqueuse d'oxyde de titane (3,1 % vol.) présente un pH de 5, une conductivité de 10 µS.cm<sup>-1</sup> et un potentiel zêta de 5 mV (faible, donc la poudre reste fortement agglomérée).

#### *Le système mixte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub>*

Le diagramme de phases du système mixte alumine – oxyde de titane montre la formation à partir de 1200°C d'une phase d'oxyde mixte, le titanate d'aluminium (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) par réaction à l'état solide des deux poudres <sup>(ANNEXE 8)</sup>. C'est un composé qui entre dans la composition de produits réfractaires du fait de sa faible dilatation thermique, de sa forte résistance au choc thermique et de son point de fusion élevé. <sup>[STA04]</sup> Il présente un coefficient de dilatation thermique égal à 1.10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>. <sup>[SEG98]</sup>

Un essai dilatométrique sur une éprouvette cylindrique de poudre pressée à 100 MPa (φ = 8 mm, e = 5 mm) a été réalisé avec l'alumine et l'oxyde de titane (figure 4.3).

A faible température (< 700°C), la dilatation des deux éprouvettes est sensiblement équivalente ; les coefficients de dilatation expérimentaux de l'oxyde de titane et de l'alumine déterminés entre 300 et 700°C sont respectivement de 7,8.10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> et de 6,4.10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>. Le retrait de la pastille d'oxyde de titane commence à une température inférieure à celle enregistrée pour l'alumine (700°C contre 1000°C). Les températures finales de frittage sont respectivement de 1250°C et de 1600°C pour l'oxyde de titane et pour l'alumine. Le retrait pour l'oxyde de titane (18 %) est légèrement plus élevé que dans le cas de l'alumine (16 %).

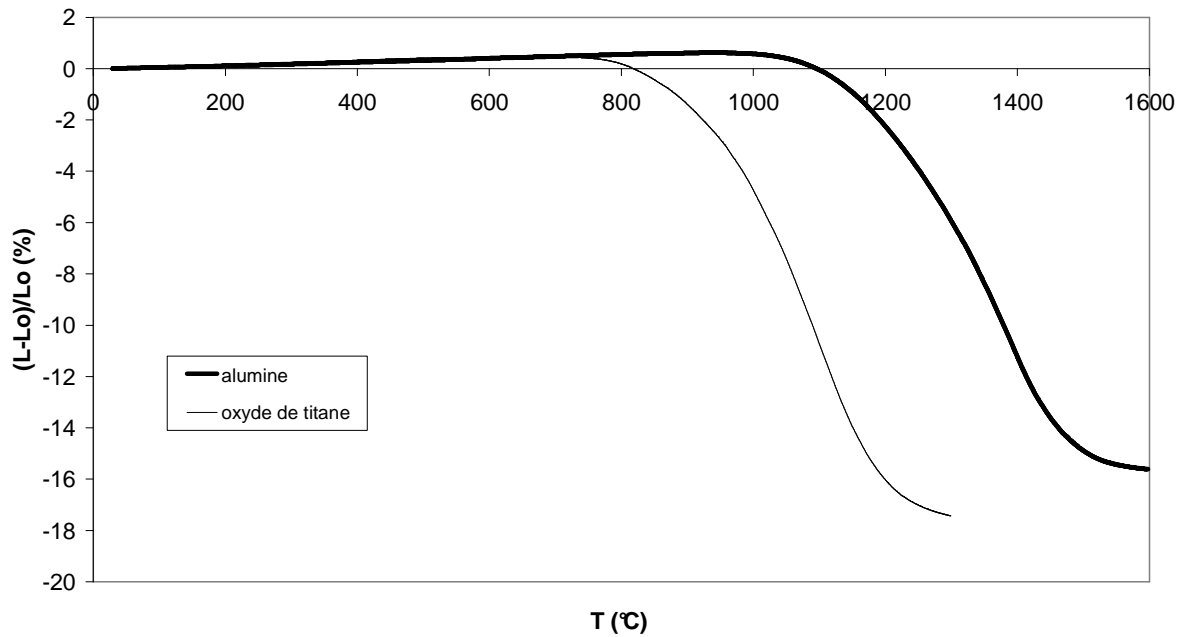


Figure 4.3 : Comparaison du comportement dilatométrique d'une pastille d'alumine et d'oxyde de titane

#### *Formation et caractérisation des sphères mixtes alumine – oxyde de titane*

Les billes d'alumine ont été obtenues selon le procédé d'hétérocoagulation, alors que les billes d'oxyde de titane sont produites par simple agitation d'une suspension de rutil avec une proportion de 3,1 % en volume. L'ajout de silice n'est pas nécessaire car cette poudre est naturellement très instable dans l'eau. Un mouvement de rotation continu permet d'obtenir des billes d'oxyde de titane dont le diamètre moyen est de 0,4 mm. Par contre, ces sphères présentent une cohésion inférieure à celle des billes d'alumine. Cette diminution s'explique par l'absence de la silice colloïdale, qui joue avec l'alumine le rôle de liant grâce à des forces électrostatiques ainsi que par des liaisons Al-O-Si.

Ces billes formées préalablement dans le flacon ont été mélangées avec une suspension de l'autre oxyde du système  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$  (ANNEXE 2). Afin d'analyser l'évolution du mécanisme de dépôt, les ajouts ont été effectués sur des billes crues et traitées thermiquement à 1600°C. Après formation de la couche supplémentaire, une nouvelle cuisson est effectuée à 1350°C. Les conditions expérimentales des différents essais sont regroupées dans le tableau 4.4.

Echantillon	Cœur	Consolidation intermédiaire	Température de consolidation intermédiaire (°C)	Suspension ajoutée	Température de consolidation finale (°C)
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oui	1600°C	TiO <sub>2</sub>	1350°C
2	TiO <sub>2</sub>	Oui	1600°C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	1350°C
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Non	-	TiO <sub>2</sub>	1350°C
4	TiO <sub>2</sub>	Non	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	1350°C

Tableau 4.4 : Conditions expérimentales des tests de formation de sphères mixtes alumine - rutile

a) billes préconsolidées à 1600°C [1,2]

Les billes formées sont séchées à température ambiante, frittées à 1600°C (montée 3,3°C/min / palier 3h / descente 5°C/min) et réintroduites dans l'eau osmosée pour effectuer l'ajout de la suspension de l'autre oxyde.

La poudre d'oxyde de titane ne se dépose pas sur la surface des sphères d'alumine consolidées. Les sphères avec un cœur de rutile présentent par contre une couche composée uniquement d'alumine (figure 4.4).

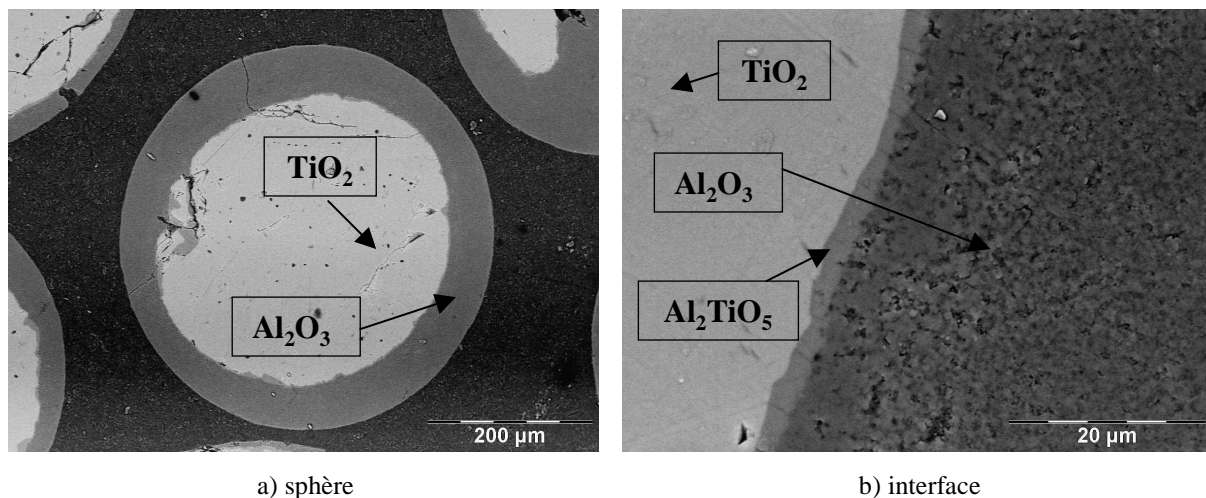


Figure 4.4 : Sphère de TiO<sub>2</sub> consolidée à 1600°C et recouverte d'une couche de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après frittage à 1350 °C.

L'interface noyau / couche est nette, composé d'une fine couche (5 μm) d'une phase intermédiaire Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> qui semble être cohésive. Le cœur et la couche sont très peu fissurés, ce qui indique que les contraintes développées sont faibles (les coefficients de dilatation de ces deux matériaux sont proches :  $\alpha$  TiO<sub>2</sub> = 7,8.10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> et  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6,4.10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>). Le cœur ayant déjà été densifié, sa dimension ne varie pas lors du second traitement thermique. La couche d'alumine déposée se densifie. A l'interface couche / cœur se forme une couche de Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> rendant l'ensemble cohésif.



Le frittage du cœur empêche la décohésion des sphères quand l'autre oxyde est ajouté dans la suspension, ce qui permet de former une couche d'alumine pure sur un cœur pur d'oxyde de titane avec une interface homogène de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Ceci n'est pas possible avec le système inverse. La poudre d'oxyde de titane « n'accroche » pas sur le cœur d'alumine. Pour cela, différentes hypothèses peuvent être avancées. La surface de l'objet pourrait être trop lisse et ne pas offrir de points d'ancrage aux agglomérats. De plus, la diminution de la réactivité de la surface après traitement thermique par disparition des groupements hydroxyles de surface doit modifier le nombre d'interactions entre les surfaces des deux oxydes. Une autre possibilité est que la couche externe d'oxyde de titane se dégrade au fur et à mesure qu'elle se forme. Sous l'effet de l'agitation et donc des frottements entre les cœurs densifiés donc plus durs, si les agglomérats ne présentent pas suffisamment de cohésion entre eux, la couche ne résiste pas au cisaillement imposé par les conditions expérimentales. Dans ce cas, le système peut être assimilé à une expérience de broyage. La couche d'alumine pourrait se former parce que sa cohésion est plus importante et résiste mieux au contact entre les billes. Cette hypothèse se justifie si on considère le comportement respectif de chaque poudre en suspension lors de son agglomération. Les billes d'alumine sont beaucoup plus cohésives que celles d'oxyde de titane. Des températures inférieures de consolidation du noyau ont été testées. Pour des billes traitées à  $1350^\circ\text{C}$ , la formation du dépôt ne se produit pas. A  $750$  et  $950^\circ\text{C}$ , les billes éclatent lors de leur remise en suspension à cause de la tension superficielle de l'eau pénétrant dans la sphère par le réseau de pores. Il serait nécessaire d'essayer d'autres températures de consolidation,  $950 < T < 1350^\circ\text{C}$ , pour s'assurer que tous les paramètres ont été vérifiés, néanmoins l'élaboration de ce matériau composite semble délicate.

b) billes sans consolidation intermédiaire [3, 4]

L'ajout d'une suspension de poudre d'oxyde de titane dans une suspension de sphères d'alumine – silice nanométrique déjà formées sans consolidation intermédiaire a eu pour effet, sous l'application d'un mouvement de rotation continu, la formation d'une couche externe (figure 4.5). A la fin de l'expérience, le surnageant est parfaitement clair. L'épaisseur de cette couche de l'ordre de  $200\ \mu\text{m}$  est relativement uniforme sur l'ensemble de la surface des billes.

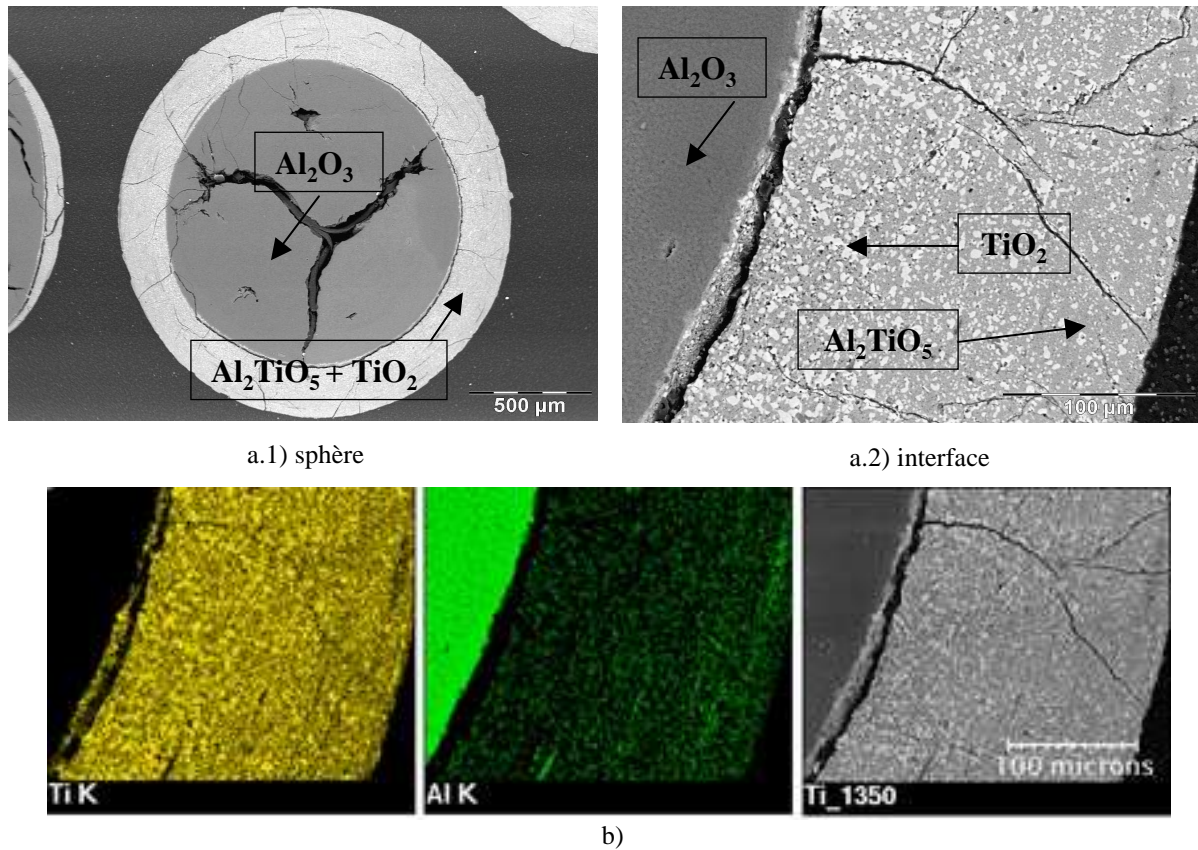


Figure 4.5 : a) Sphère d'alumine recouverte d'une couche de TiO<sub>2</sub> après frittage à 1350 °C ;

b) Cartographie cœur / couche.

Une analyse chimique a montré qu'elle était formée d'un mélange biphasé Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> avant consolidation et d'un mélange Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> / TiO<sub>2</sub> après frittage. Cette couche présente un gradient de composition en titane (photo 4.5.b). La teneur maximale en oxyde de titane apparaît à l'interface avec le noyau, pour diminuer progressivement jusqu'à la surface externe où le composé Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> est majoritaire. Sur la photo 4.5.a) des macrofissures sont observées dans le cœur d'alumine et la couche extérieure ne semble pas très cohésive sur le cœur (présence d'un décollement important à l'interface). La couche externe comporte un réseau de fissures dans son épaisseur. Lorsqu'un matériau constitué de deux oxydes céramiques possédant des cinétiques de retrait et des coefficients de dilatation différents est élaboré, des contraintes internes d'origine thermique apparaissent au cours du frittage et du refroidissement. <sup>[BUE04]</sup> L'oxyde de titane commence à se densifier le premier à une température inférieure de 300 °C par rapport à l'alumine. La couche déposée forme alors une coquille rigide autour du cœur qui ne suit pas les mêmes variations dimensionnelles que la couche. Ayant un coefficient de dilatation plus faible que celui de l'alumine, le composé majoritaire (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) va se contracter moins par rapport à cette même alumine au refroidissement. Cette couche est alors soumise à des contraintes orthoradiales, initiant des

microfissures qui ont tendance à s'orienter perpendiculairement à la surface. Pour la même raison, une fissure s'est propagée à l'interface couche / cœur (figure 4.5.a).

L'ajout d'une suspension d'alumine – silice nanométrique aux sphères d'oxyde de titane sans consolidation intermédiaire a eu pour effet la formation d'une couche externe dans laquelle la répartition des espèces est complexe (figure 4.6).

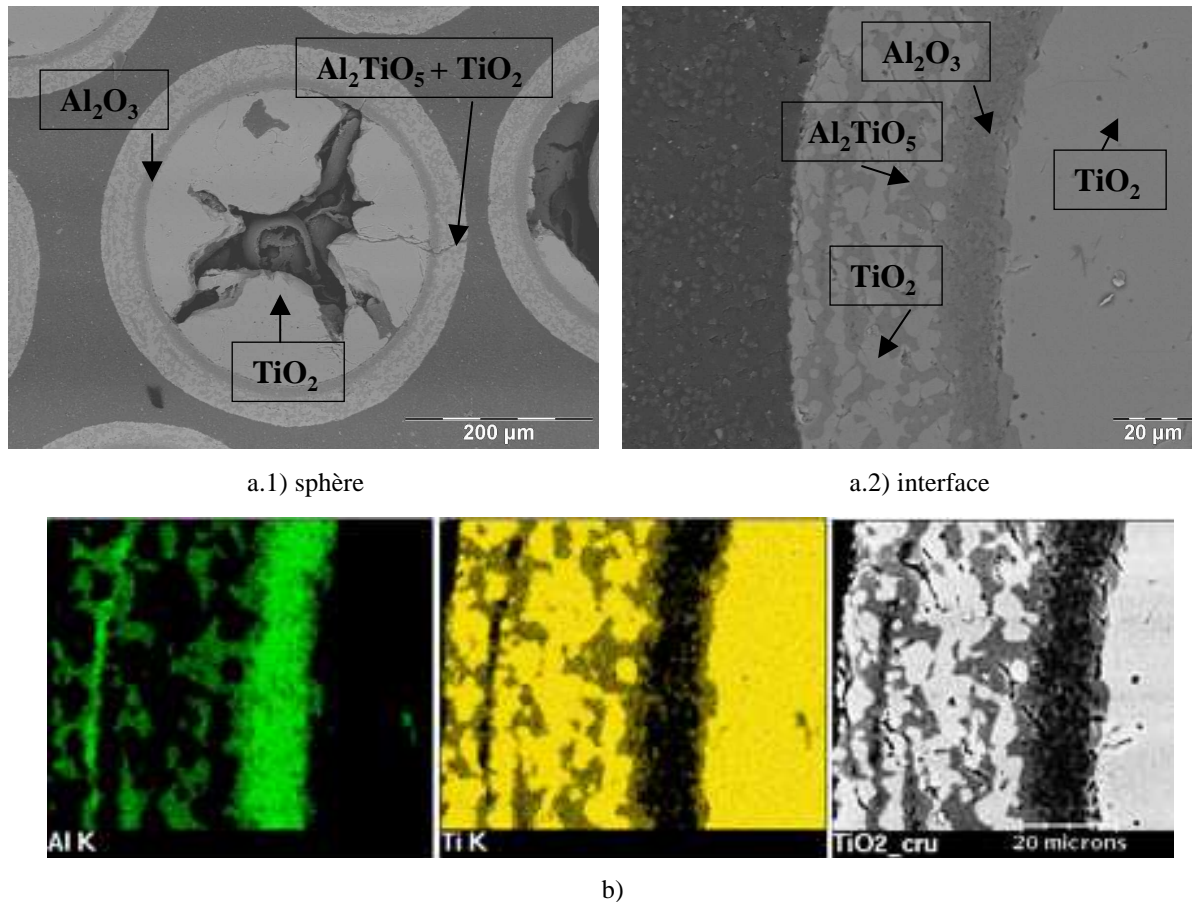


Figure 4.6 : a) Sphère de  $\text{TiO}_2$  recouverte d'une couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  après frittage à  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  ; b) Cartographie cœur / couche

Un dépôt d'alumine pure sépare le noyau d'oxyde de titane de la couche mixte externe  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Aux deux interfaces de cette couche (qui présente uniquement l'élément Al), deux fines couches de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  sont observées. Une couche pure en alumine se dépose sur le cœur de  $\text{TiO}_2$  lors de son ajout dans la suspension de sphères. Ensuite un mélange mixte d'agglomérats, majoritairement composé d'oxyde de titane qui peut provenir de sphères défaits, complète la couche. Aux deux interfaces de la couche d'alumine, lors du frittage, une fine couche de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  se forme par contact avec les agglomérats d'oxyde de titane. D'après l'analyse chimique effectuée au MEB, il n'existe pas de gradient dans la couche de composition mixte.

Le cœur de rutile présente des fractures très importantes (figure 4.5.b). Par contre, il semblerait que la couche externe soit cohésive avec le noyau.

La présence d'une couche pure d'alumine empêche le cœur de se densifier. Entre 700 et 1000 °C, ce dernier ne peut pas suivre le retrait qu'imposeraient ses propriétés ce qui engendre d'importantes microfissures.

Les suspensions d'alumine - silice ( $R = 1,1 \%$ ) et d'oxyde de titane présentent des propriétés de surface différentes. La poudre d'oxyde de titane possède une faible charge positive et un pH naturel de 5, alors que le système alumine - silice a une charge de surface globale faible et négative et un pH naturel de 7,75. Une couche de composition mixte  $Al_2O_3 / TiO_2$  quelle que soit la nature du cœur se dépose. La décohésion de certaines sphères doit mélanger l'oxyde des noyaux en suspension avec l'autre poudre d'oxyde ajoutée. Des interactions électrostatiques entre les agglomérats de rutile et ceux d'alumine / silice entraînent la formation d'agglomérats mixtes alumine / silice / oxyde de titane mélangés dans le premier cas (cœur d'alumine) avec d'autres, composés d'oxyde de titane et dans le deuxième cas (cœur d'oxyde de titane) avec ceux d'alumine / silice. Les agglomérats riches en oxyde de titane se déposeraient (attraction  $Al_2O_3 / TiO_2$ ) sur le cœur d'alumine. Le phénomène inverse est observé avec l'autre système, qui a néanmoins la particularité de présenter une couche d'alumine pure entre le cœur et la couche mixte. Les meilleures propriétés de cohésion des agglomérats d'alumine déjà évoquées précédemment permettraient d'interpréter ce phénomène. Il faut noter que la couche déposée sur les cœurs d'oxyde de titane est plus épaisse. Etant moins cohésives, un plus grand nombre de sphères se disperse dans le mélange. Trois paramètres gouvernent le mécanisme de dépôt : la cohésion des agglomérats entre eux, l'hétérocoagulation entre les poudres d'alumine et d'oxyde de titane et la teneur respective de chaque oxyde dans les agglomérats en suspension.

Pour affiner l'analyse, il faudrait pouvoir comparer d'une part les compositions chimiques des agglomérats en suspension quand les sphères sont défaites et avant qu'ils se déposent et d'autre part l'évolution du diamètre, car si des billes se dispersent, le diamètre de celles qui restent devrait donc augmenter.

Finalement, seules les conditions pour élaborer un composite cœur avec une seule couche ont été réunies. Plus précisément, le cœur doit être densifié pour que ses dimensions ne varient plus mais les agglomérats déposés doivent résister aux frottements pour que la couche se forme. L'élaboration de composites multicouches se révèle encore plus délicate.

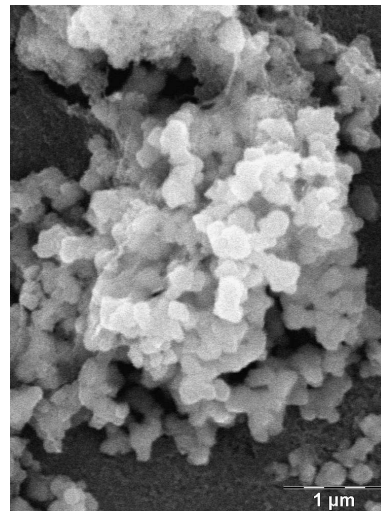
### 4.3.2. Sphères mixtes alumine / zircone

#### *La poudre de zircone*

La poudre de zircone de référence TZ-3YS est produite par la société TOSOH (Japon). Le tableau de la figure 4.7.a présente les propriétés de cette poudre de 5% m d'oxyde d'yttrium. Cet oxyde permet de conserver à température ambiante la phase tétragonale de la zircone stable à haute température. <sup>[DEA02]</sup> La micrographie M.E.B. (figure 4.7.b) montre la forme relativement équiaxe de l'ensemble des grains de la poudre dont la taille moyenne est de 0,35  $\mu\text{m}$ .

Une suspension aqueuse de zircone TZ-3YS contenant 2,2 % en volume présente un pH naturel de 5,5, un potentiel zêta de + 35mV et une conductivité de l'ordre de 45  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Le point isoélectrique (PIE) de cette suspension est mesuré à 7.

ZrO <sub>2</sub>	TZ-3YS
ZrO <sub>2</sub> (%m)	94,8
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%m)	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%m)	0,1
SiO <sub>2</sub> (%m)	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%m)	0,01
Masse vol. (g.cm <sup>-3</sup> )	6
Surface spécif. (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	6
Taille de grains ( $\mu\text{m}$ )	0,35



a)

b)

Figure 4.7 : a) Propriétés de la poudre de ZrO<sub>2</sub> TZ-3YS ; b) Morphologie des grains de poudre visualisée au microscope électronique à balayage 1 : 25.000

#### *Le système mixte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZrO<sub>2</sub>*

Le diagramme de phases du système mixte alumine – zircone est présenté dans l'annexe 8. Un essai de frittage a été réalisé pour chaque poudre sur des pastilles pressées (figure 4.8).

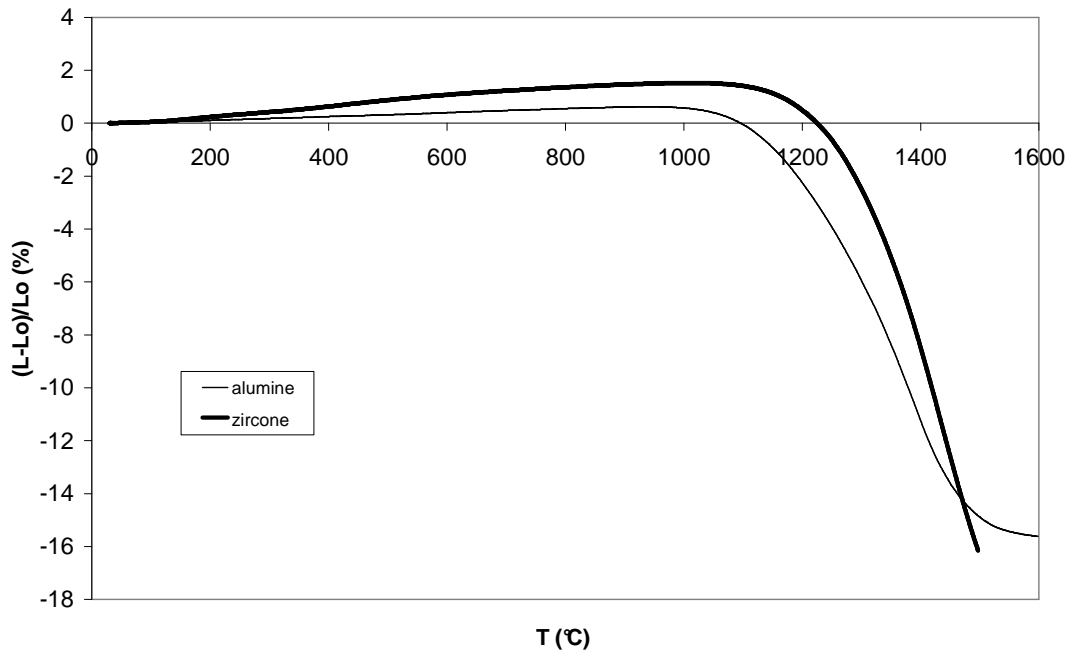


Figure 4.8 : Comparaison du comportement dilatométrique d'une pastille de poudre d'alumine et de zirconie

Le coefficient de dilatation est plus important pour la zirconie que pour l'alumine. Les coefficients de dilatation ( $\alpha$ ) calculés à partir de ces courbes sont pour l'alumine de  $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  et pour la zirconie de  $17 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . La température du début de frittage est de  $1000^\circ\text{C}$  pour la zirconie et de  $1100^\circ\text{C}$  pour l'alumine. La différence entre ces deux températures est plus faible que pour le système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ . Le retrait aux températures élevées est plus important pour l'échantillon d'alumine.

#### *Formation et caractérisation des sphères mixtes alumine – zirconie*

Contrairement au système précédent, un seul essai a été effectué, celui de l'ajout de poudre de zirconie dans une suspension de sphères d'alumine non consolidées (ANNEXE 2). Il n'est pour l'instant pas possible de préparer des sphères de zirconie de façon reproductible quelle que soit la formulation de la suspension avec ou sans silice. Ceci montre que les agglomérats de zirconie sont encore moins cohésifs que ceux d'oxyde de titane. Après dépôt de la poudre, une cuisson est effectuée à  $1600^\circ\text{C}$  afin de consolider la nouvelle couche et d'effectuer une observation au MEB.

La couche formée sur le cœur d'alumine est très homogène en terme de composition chimique (figure 4.9).

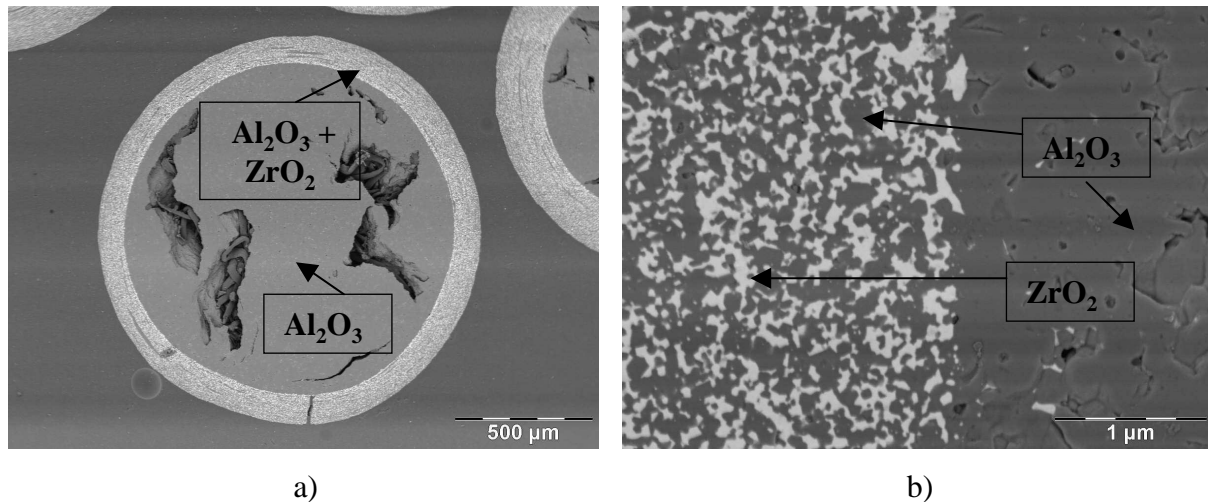


Figure 4.9 : a) Sphère d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  crue et recouverte d'une couche de  $\text{ZrO}_2$  après frittage à  $1600^\circ\text{C}$   
 b) Interface cœur - couche

L'analyse EDS montre qu'elle est composée d'un mélange intime des deux phases oxydes. L'interface ne montre pas de fissuration et la porosité dans la couche biphasée paraît plus faible que dans le cœur. Le mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  densifie à une température plus basse ( $1550^\circ\text{C}$ ) que l'alumine pure ce qui contraint le cœur à se fissurer lorsqu'il doit se contracter, sous la contrainte due à la rigidité de la couche.

Comme pour l'oxyde de titane, une partie des cœurs d'alumine doit se redisperser lors du mélange pour former avec la poudre de zircone des agglomérats mixtes qui se redéposent à la surface des sphères. Leur composition semble beaucoup plus homogène qu'avec l'oxyde de titane puisque la couche formée ne présente pas de gradient de composition en zircone. Cette observation justifie l'influence de la cohésion des agglomérats entre eux sur l'organisation de la matière dans la couche déposée. La poudre de zircone doit être mélangée avec celle d'alumine pour donner de la cohésion aux agglomérats afin qu'ils se déposent. Par ailleurs, l'interaction alumine – silice ne semble pas prépondérante, comme le PIE de la zircone (7) est plus proche de celui de l'alumine (9), l'hétérocoagulation se produit plutôt entre l'alumine et la silice et entre la zircone et la silice.

#### 4.3.3. Conclusion

La formation sur des sphères d'une couche d'un oxyde différent ne suit pas le même processus selon la composition de la suspension ajoutée ou la consolidation du noyau. Une sphère sans consolidation intermédiaire se recouvre d'une couche mixte d'oxydes. Avec consolidation, la couche déposée est pure.

Les systèmes mixtes sont tels qu'au pH du mélange de la poudre avec les sphères, les agglomérats des deux oxydes majoritaires portent des charges de surface opposées. Lorsque le cœur est cru (facilement dispersable), les interactions électrostatiques de nature attractives entre les agglomérats ajoutés et ceux remis en suspension par la décohérence de certaines sphères permettent la formation d'agglomérats mixtes. Le système est alors composé d'agglomérats plus ou moins riches de l'oxyde qui est ajouté. Avec l'oxyde de titane, des gradients de composition chimique apparaissent dans la couche formée par dépôt de ces agglomérats, alors qu'avec la zircone la composition est homogène. Ce phénomène peut s'interpréter par une différence de PIE moins grande entre l'alumine et la zircone que entre l'alumine et l'oxyde de titane. Les propriétés acido-basiques de la surface de la zircone sont plus semblables à celles de l'alumine. L'autre facteur qui doit intervenir dans le mécanisme de formation des couches concerne la cohésion des agglomérats entre eux sous l'effet de l'agitation du mélange contenu dans le flacon. Si les agglomérats se déposent, la couche qu'ils forment doit résister aux frottements entre les sphères. Des différents résultats obtenus lors de cette étude, l'ordre établi en fonction de la cohésion des agglomérats entre eux est alumine / silice > oxyde de titane > zircone / silice.

Il est donc délicat de maîtriser l'élaboration de couches sur des sphères en suspension. Pour obtenir des couches d'oxydes purs, il est nécessaire de consolider le cœur mais tout en ajoutant des agglomérats suffisamment cohésifs entre eux pour former une couche adhérente. La consolidation du cœur avant de former le dépôt permet de mieux maîtriser celle du composite. Sa résistance aux contraintes propres de chaque oxyde diminue ces défauts.

#### 4.4 Elaboration de sphères de composites particulaires mixtes par mélange intime des matières premières.

Les composites peuvent aussi être formés à partir d'un mélange intime de matériaux. Les composés mixtes d'alumine et de zircone, en étant biocompatibles, allient des propriétés mécaniques et tribologiques performantes. <sup>[GUT06]</sup> Dans le domaine des sphères céramiques, des billes mixtes alumine – zircone ont été produites avec la méthode sol-gel à partir des précurseurs de tri-propoxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ) et d'oxychlorure de zirconium ( $\text{ZrOCl}_2$ ). <sup>[CHA05]</sup>

Il a été possible d'obtenir des sphères de composition mixte avec une répartition homogène des différents oxydes dans l'ensemble du matériau en suivant un protocole semblable à celui



des sphères denses d'alumine. Il est basé sur la préparation d'une suspension mixte dans laquelle est ajoutée de la silice nanométrique (ANNEXE 2).

#### 4.4.1. Système mixte alumine - zircon

Pour un mélange contenant 50 % en masse des deux poudres (2,8 % vol), le pH de la suspension mixte est de 6,15, valeur intermédiaire entre 5,5 (pH d'une suspension de zircon pure) et 6,4 (pH d'une suspension d'alumine pure). Lors de l'ajout du Ludox tel que  $R = 1,1\%$  (ou  $R$  correspond au rapport masse de silice / masse totale de poudre), le pH augmente jusqu'à 7,25, valeur plus faible que celle obtenue lors de l'ajout de la silice nanométrique dans la suspension d'alumine (pH = 7,5).

La figure 4.10 montre la distribution granulométrique des suspensions d'alumine (3,3 % vol), de zircon (2,2 % vol) et du système mixte des deux poudres (2,8 % vol), ainsi que celles des suspensions avec ajout de la silice nanométrique.

La poudre de zircon en suspension à pH naturel est agglomérée. Elle présente une taille moyenne d'agglomérat de 3,0  $\mu\text{m}$ , plus élevée que celle de l'alumine (1,8  $\mu\text{m}$ ). La suspension mixte  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$  montre la même taille d'agglomérat que la zircon.

Lors de l'ajout de la silice, la taille d'agglomérat ne varie pas pour le système mixte, alors qu'elle augmente à 3,8  $\mu\text{m}$  dans la suspension d'alumine pure et qu'elle diminue dans la suspension de zircon à 2,6  $\mu\text{m}$ .

Soumis à une agitation continue, les agglomérats grossissent. La teneur maximum de zircon dans la suspension mixte qui conduit à la formation de sphères est de 50 % en masse.

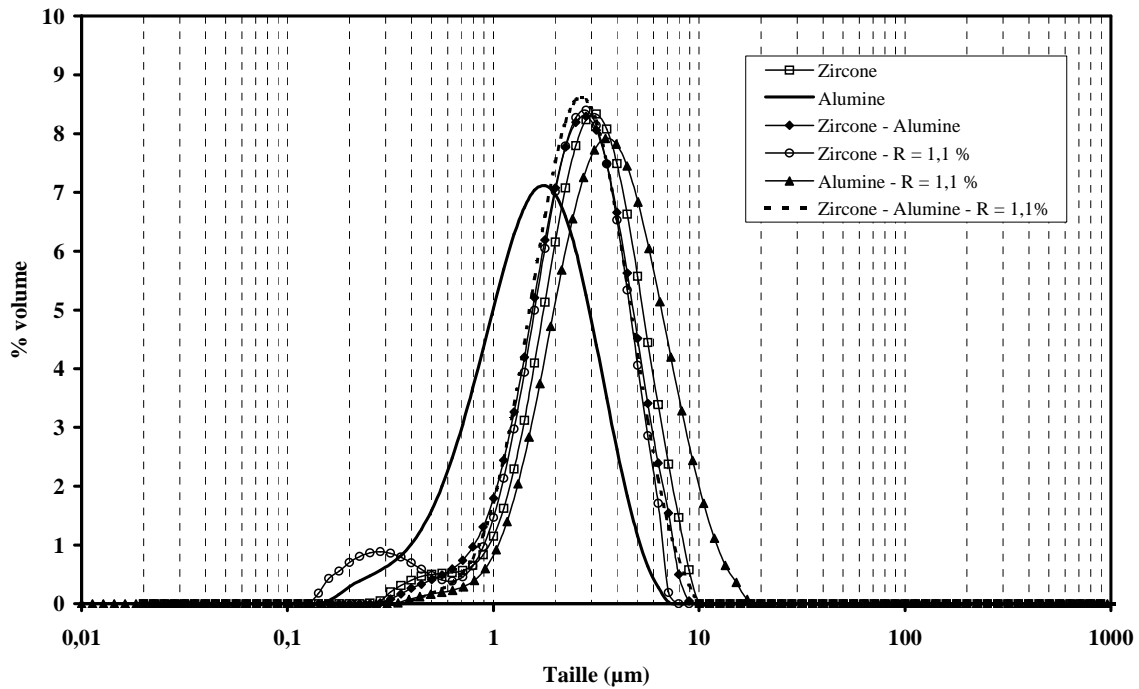


Figure 4.10 : Distribution granulométrique en fonction de la composition de la suspension dans le système  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$

La figure 4.11 montre l'évolution de la microstructure des sphères en fonction de la teneur en zircon après leur frittage à  $1600^\circ\text{C}$ . Une diminution du nombre de fissures internes est observée lorsque la teneur en zircon augmente (figure 4.11.1). L'échantillon montré est représentatif de l'ensemble des sphères. De même, la porosité diminue quand la quantité de zircon (régions claires) est importante (figure 4.11.2).

Cette amélioration de la densité peut provenir de l'évolution de la taille des agglomérats primaires lorsque la teneur en zircon augmente. La taille d'agglomérat, après ajout du Ludox, est plus faible pour le système mixte que pour l'alumine pure, donc, le processus d'agglomération se produit à partir d'entités primaires plus petites qui doivent conduire à des sphères crues plus compactes. Si les agglomérats primaires ont une taille plus faible, cela doit être dû aux interactions entre les différents oxydes en suspension, notamment à l'interaction zircon-silice. Des essais ont montré que, avec le même protocole que celui suivi avec l'alumine, les agglomérats mixtes d'une suspension de zircon – silice ne grossissent pas avec le temps. La silice doit présenter moins d'affinité pour la surface de la zircon, ce qui prévient l'agglomération. Quand la teneur en alumine est suffisante dans la suspension mixte, l'agglomération se produit mais à partir d'entités plus petites.

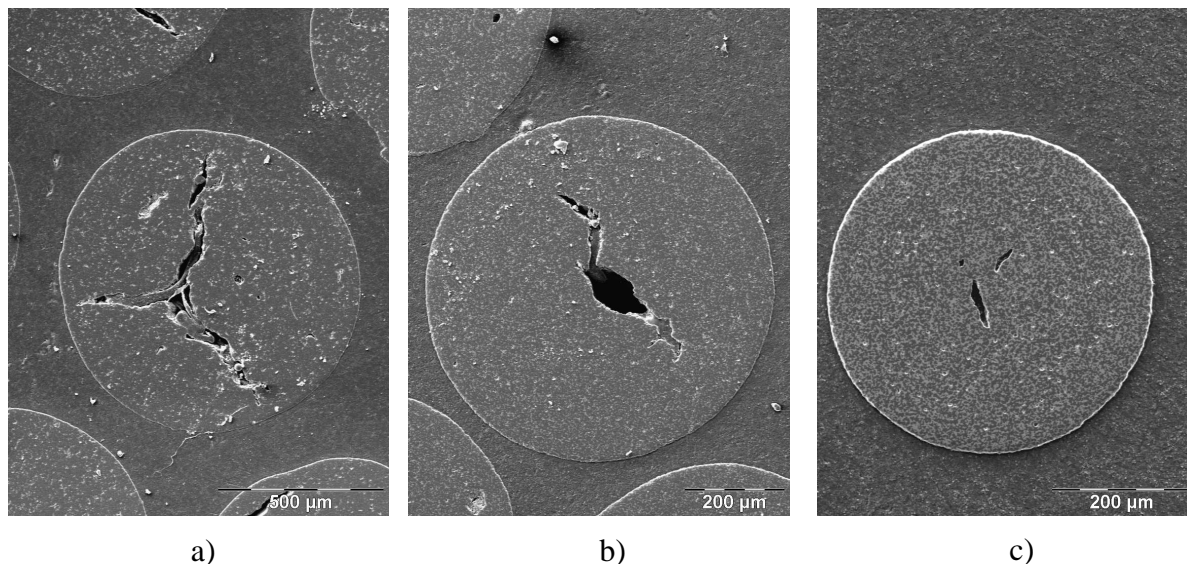


Figure 4.11.1. : Aspect interne des sphères formées à partir du mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  ( $R = 1,1\%$ ,  $1600^\circ\text{C}$ );  
 a) 90% m - 10% m ; b) 75% m - 25% m ; c) 50% m - 50% m

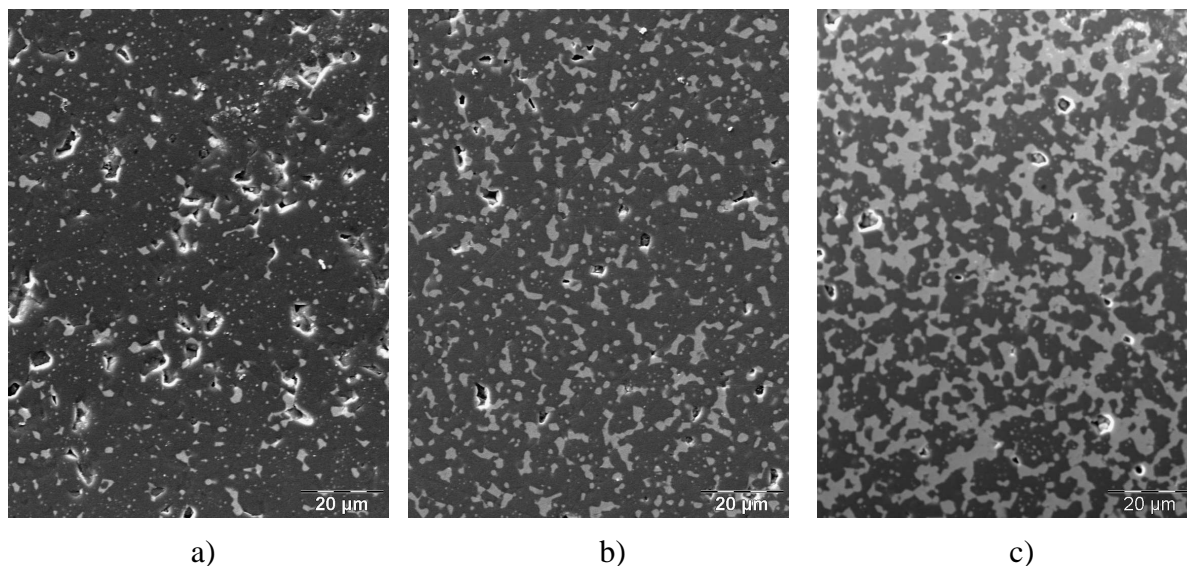


Figure 4.11.2. : Microstructure en fonction de la composition du mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  ( $R = 1,1\%$ ,  $1600^\circ\text{C}$ ) ;  
 a) 90% m - 10% m ; b) 75% m - 25% m ; c) 50% m - 50% m

La figure 4.12 montre la microstructure des sphères après frittage à  $1600^\circ\text{C}$ . La microstructure semble être formée à partir d'agglomérats purs d'alumine et de zircon. Un grain de zircon présente, majoritairement dans son environnement, d'autres grains de zircon. Les grains d'alumine se formeraient à partir de plusieurs grains d'alumine de plus petite taille appartenant aux agglomérats présents dans la suspension à pH naturel.

Les grains de zircon ont une taille plus faible que ceux de l'alumine, et une forme assez homogène, plus régulière que les grains d'alumine. Sous l'effet de la densification, les grains

d'alumine dans la structure mixte présentent donc un diamètre moyen plus important. La porosité interne est plus faible dans les sphères mixtes que dans le cas de l'alumine pure.

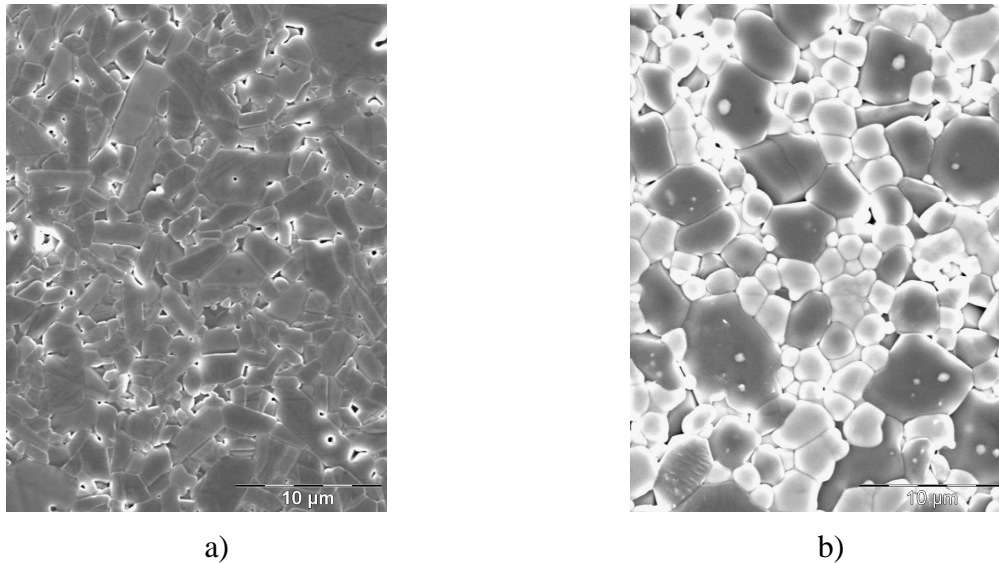


Figure 4.12 : Microstructure interne des sphères polies ; a) 100% m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; b) 50% m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 50% m  $\text{ZrO}_2$

La résistance à l'écrasement de ces sphères mixtes a été déterminée en fonction de la teneur en zircon (tableau 4.5).

<b>Echantillon</b> <b>R = 1,1 %</b>	<b>Diamètre</b> <b>(mm)</b>	<b><math>\sigma_f</math></b> <b>(MPa)</b>
100 % m $\text{Al}_2\text{O}_3$	$0,70 \pm 0,01$	$41 \pm 10$
98 % m $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2 % m $\text{ZrO}_2$	$0,73 \pm 0,02$	$58 \pm 25$
95 % m $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 5 % m $\text{ZrO}_2$	$0,76 \pm 0,04$	$60 \pm 27$
90 % m $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 10 % m $\text{ZrO}_2$	$1,03 \pm 0,05$	$54 \pm 16$
75 % m $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 25 % m $\text{ZrO}_2$	$0,76 \pm 0,03$	$100 \pm 35$
50 % m $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 50 % m $\text{ZrO}_2$	$0,47 \pm 0,01$	$314 \pm 76$

Tableau 4.5 : Diamètre et contrainte à la rupture des sphères avec différentes teneurs en zircon (R = 1,1 %), frittées à 1600°C.

La résistance mécanique des sphères obtenues par hétérocoagulation augmente avec la teneur en zircon. La résistance maximale à l'écrasement est obtenue avec le mélange 50 % m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 50 % m  $\text{ZrO}_2$  (2,8 % vol., R = 1,1 %) après frittage à 1600°C. Cet échantillon présente la plus faible porosité (figure 4.11). Ces résultats confirment les observations effectuées au MEB.

#### 4.4.2 Système mixte alumine – silice

Le système mixte alumine – silice a été examiné pour élaborer des sphères de mullite, qui est un matériau qui présente d'excellentes propriétés thermomécaniques, car il allie un faible coefficient de dilatation thermique, une faible conductivité thermique, une forte résistance à l'écrasement, et est inerte chimiquement en milieu oxydant. La mullite,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , est une des seules structures binaires stables en contact avec un liquide à hautes températures <sup>[KLE01]</sup> ce qui la classe parmi les matériaux réfractaires <sup>[ZAW01]</sup> et elle entre dans la composition de céramiques structurales et fonctionnelles.

Il a été possible d'obtenir, par hétérocoagulation d'un mélange de poudres d'alumine et de silice, des sphères de mullite.

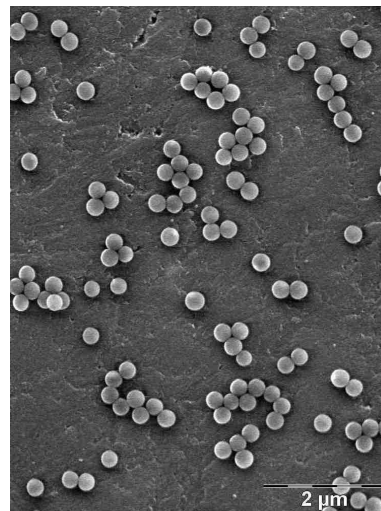
##### *La poudre de silice*

La silice de référence SP-03B est produite par Fuso Chemical Company (Japon). Ses propriétés sont présentées sur la figure 4.13.a. La micrographie (figure 4.13.b), réalisée par microscopie électronique à balayage, montre la forme sphérique et l'homogénéité en taille des grains de silice. La taille moyenne des particules est de 250 nanomètres.

La poudre de silice SP-03B en suspension aqueuse à 5,8 % en volume présente un pH naturel de 4,75, un potentiel zêta de  $-26$  mV et une faible conductivité de l'ordre de  $5\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

L'évolution du potentiel zêta en fonction du pH est présentée sur la figure 4.14. La force ionique a été fixée avec  $1 \cdot 10^{-2}$  M de NaCl. Dans la gamme de pH compris entre 5 et 12, la silice en suspension présente une charge de surface négative, de manière analogue à la suspension de silice nanométrique (chapitre 1). A des pH plus acides, le potentiel zêta s'annule par hydrogénation des groupements hydroxyyles de surface.

SiO <sub>2</sub>	SP-03B
SiO <sub>2</sub> (%m)	>99,9
H <sub>2</sub> O (%m)	<0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%m)	<1
Fe (ppm)	2,7
Masse vol. (g.cm <sup>-3</sup> )	2,2
Surface spécif. (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	12,5
Taille de grains (μm)	0,25



a)

b)

Figure 4.13 : a) Propriétés de la poudre de silice SP 03B ; b) Morphologie des grains de poudre visualisée au microscope électronique à balayage 1 : 15.000

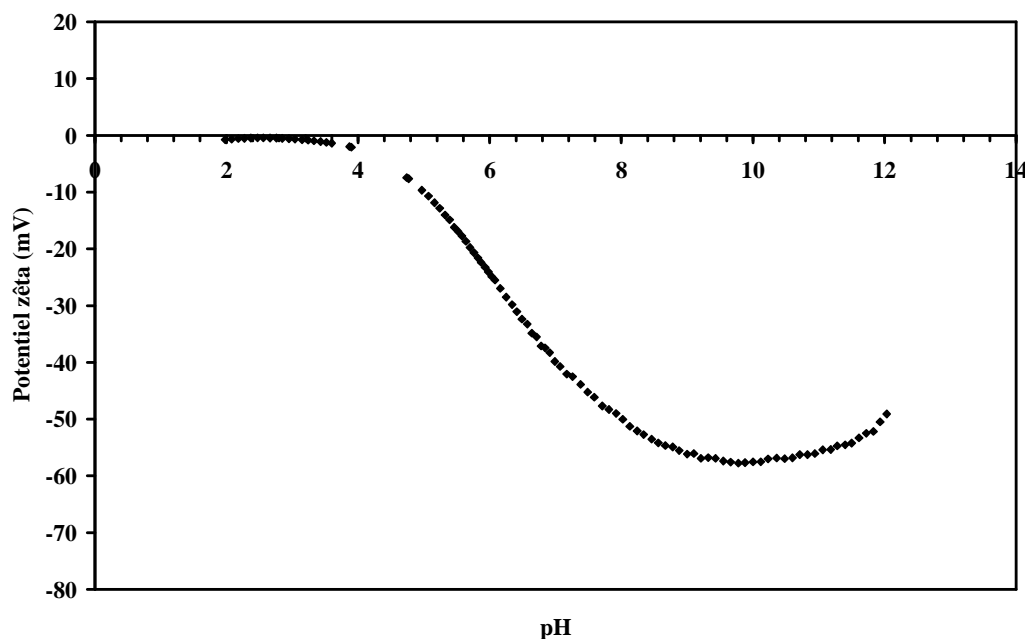


Figure 4.14 : Variation du potentiel zêta de la suspension de silice SP 03B 5.8 % vol. en fonction du pH

#### *Formation et caractérisation des sphères mixtes alumine – silice*

La suspension mixte alumine - silice SP-03B, pour des concentrations en silice inférieures à 30 % m, déplace le pH de la suspension vers des pH plus acides que celui de la suspension d'alumine pure. L'ajout de silice colloïdale (R = 1,1%) permet l'agglomération de la poudre, sous un mouvement de rotation continu, jusqu'à l'obtention de sphères. A des fortes teneurs en silice SP 03B (> 30 %), le mélange produit de sphères présentant d'autres caractéristiques (cf. 4.5.3.b, tableau 4.6, page 162).

Lors de la mise en suspension, l'hétérocoagulation entre les deux poudres se produit car ces surfaces présentent des charges opposées. Quand la silice nanométrique est ajoutée dans la suspension, ces particules interagissent préférentiellement avec les grains d'alumine. Dans ces conditions, un nombre suffisant de régions localement chargées positivement à la surface de l'alumine subsistent pour que l'agglomération avec le temps, sous un mouvement de rotation continu, soit possible.

La figure 4.15 montre le diagramme de RX pour des sphères obtenues avec un mélange contenant 79% m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 21 % m  $\text{SiO}_2$ . Après frittage, la phase majoritaire dans la structure est la mullite.

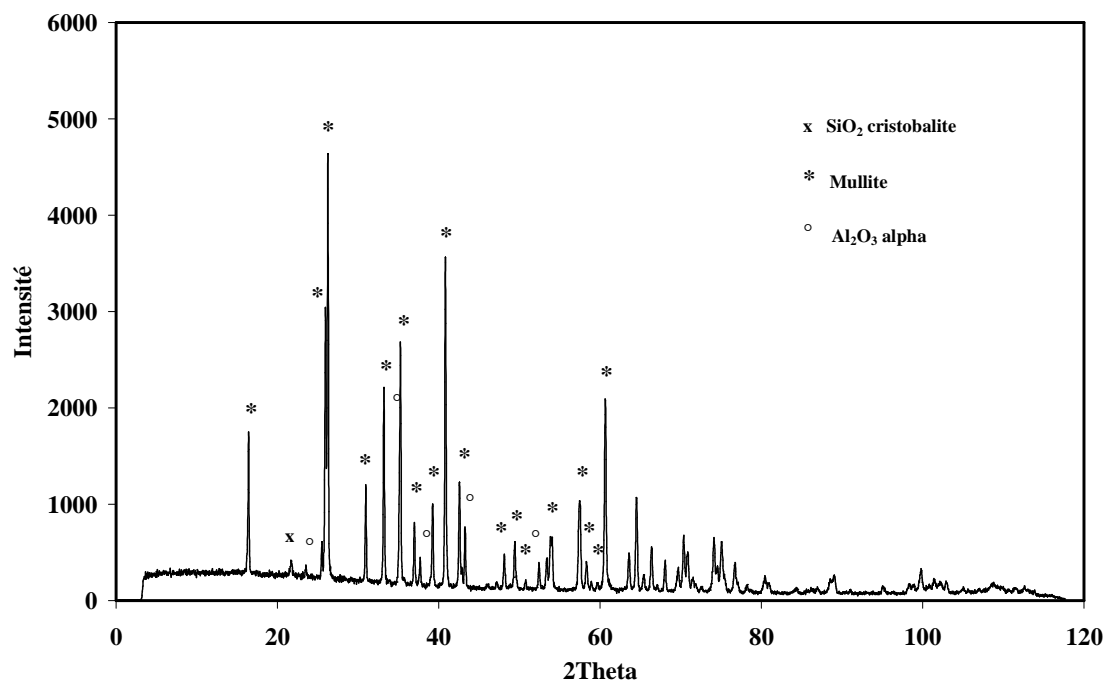


Figure 4.15 : Diagramme de diffraction des RX pour des billes obtenues avec un mélange 79% m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 21% m silice

Les objets mixtes obtenus de cette manière, et principalement le mélange stoechiométrique pour l'obtention de mullite (79% m  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21 % m  $\text{SiO}_2$ ), <sup>[KLE01]</sup> peuvent présenter des propriétés intéressantes pour certaines applications. La composition des sphères d'alumine peut être modifiée pour l'amélioration des propriétés comme la résistance mécanique.

## 4.5 Sphères creuses

Par définition, les microsphères creuses sont des coquilles sphériques remplies de gaz, généralement d'air, dont le diamètre est compris entre 1  $\mu\text{m}$  et 1 mm. Elles sont utilisées dans

plusieurs domaines en raison de leur faible masse volumique et de leur surface spécifique élevée. L'épaisseur typique de la paroi se situe dans une gamme comprise entre 1 à 10 % du diamètre de la sphère. <sup>[BER04]</sup> La paroi peut être un verre, un oxyde (silicate ou aluminosilicate), un polymère, et éventuellement un métal. En raison des nombreuses applications, la demande de sphères creuses synthétiques de la part des industriels est croissante.

#### 4.5.1 Les applications

La recherche de nouveaux procédés d'obtention de sphères céramiques creuses s'est développée au regard de leurs différentes applications. La combinaison de plusieurs propriétés (mécaniques, thermiques ou acoustiques) de ces objets de faible masse volumique permet leur utilisation dans différents domaines comme la diminution en masse d'un composite, l'absorption d'énergie d'impact, l'amélioration de l'isolation thermique ou acoustique, etc. <sup>[KAR03] [WAA00] [BER04]</sup>

Les propriétés mécaniques de ces objets améliorent l'efficacité des mousses structurales fabriquées dans le secteur automobile pour l'absorption de l'énergie lors d'un impact. <sup>[COC98]</sup> <sup>[SAN03]</sup> Des porosités supérieures à 80% peuvent être obtenues. <sup>[BER04]</sup>

Elles sont utilisées aussi dans la fabrication de produits réfractaires. Les sphères creuses d'alumine ont été conçues en particulier pour l'obtention de bétons réfractaires. Les meilleures propriétés thermiques sont obtenues avec des produits de faible masse volumique, c'est à dire, avec une faible épaisseur de couche céramique et une taille importante de sphère. Il existe d'autres applications telles que l'encapsulation de substances bioactives ou de catalyseurs et le transport de fluide dans les interstices de mousses, la filtration <sup>[MCE95]</sup> ou l'absorption sonore des lits de sphères creuses. <sup>[AHU97]</sup>

#### 4.5.2. Les procédés d'obtention de billes creuses.

Les principaux procédés de fabrication de sphères creuses sont semblables à ceux présentés dans le chapitre précédent. Que ce soit par électrofusion ou par « oil drop », la modification de la composition des gouttes permet l'obtention de sphères creuses. Elles sont obtenues à partir de poudres fines (entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ ) mises en suspension dans l'acétone, et dispersées à l'aide de polymères. Le mélange est introduit dans une buse produisant des bulles sous l'effet d'un gaz inerte. La maîtrise de la tension superficielle <sup>[P1] [P2]</sup> permet la formation des sphères



creuses par rétention des gouttes de gaz à l'intérieur. La cadence de production est estimée entre 2000 à 15000 sphères par minute.

Un procédé alternatif est la production de sphères d'alumine et de mullite de taille millimétrique en sacrifiant la partie interne, constituée de polymère, par déliantage avant le frittage. <sup>[SAR91]</sup> Une autre possibilité est la formation de la coquille externe par gélification d'un précurseur céramique et ensuite l'extraction du sol interne de la surface gélifiée avec un liquide déshydratant, <sup>[LIU95] [P3]</sup> ou bien la formation de gouttes à partir d'une émulsion obtenue par introduction d'un gaz dans le sol. <sup>[LEE03]</sup>

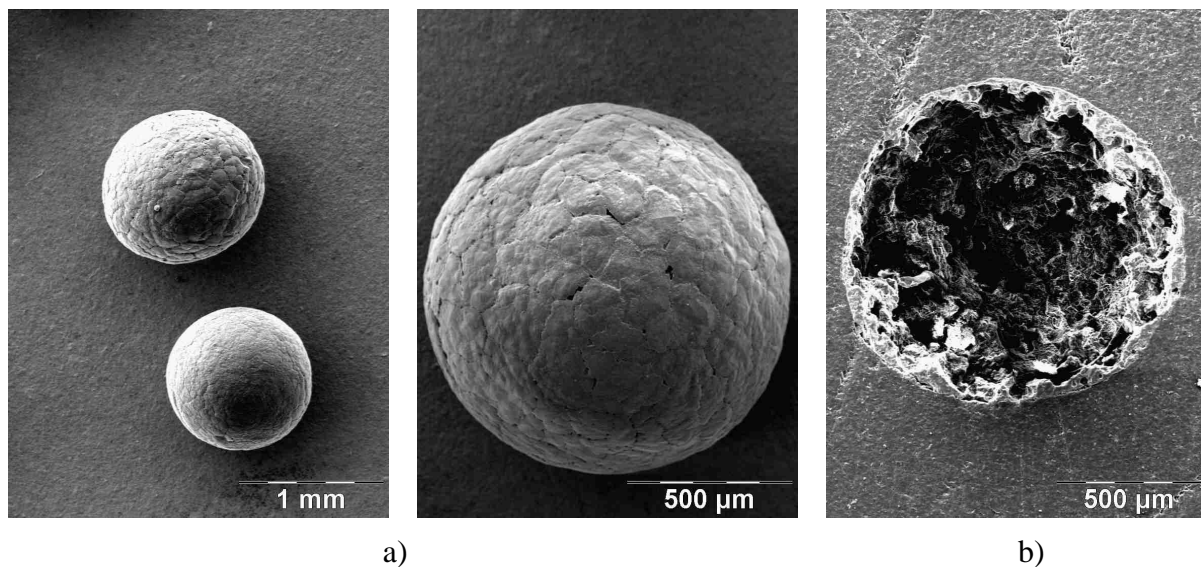


Figure 4.16 : Sphères creuses commerciales Pechiney a) aspect externe b) aspect interne

L'entreprise Pechiney Electrometallurgie commercialise des sphères creuses élaborées à partir du procédé d'électrofusion du corindon. <sup>[P4]</sup> Cette méthode produit des sphères dont le diamètre est compris entre 50µm et 5mm (majoritairement entre 0,5 et 2 mm) et dont le taux de porosité totale est compris entre 10 et 50 % en volume, la cavité interne représentant entre 80 et 98 % de la porosité totale (figure 4.16).

Ces sphères sont formées à partir d'une poudre d'alumine polycristalline de granulométrie inférieure à 50 µm. Cette phase polycristalline est particulièrement stable jusqu'à environ 1500° C. La structure de ces sphères creuses comporte une cavité interne sphérique simple centrée dans la sphère et la microstructure de la paroi présente très peu de pores ouverts sur la surface. Leur conductivité thermique est de ce fait bien plus faible que celle des billes denses.

### 4.5.3. Elaboration de sphères creuses par hétérocoagulation

Le procédé d'hétérocoagulation permet d'obtenir des sphères creuses. Deux voies différentes ont été identifiées au cours de ce travail.

- Introduction d'une étape d'homogénéisation par agitation vigoureuse de la suspension alumine / silice nanométrique (voie 1).
- Modification du rapport en taille alumine / silice (voie 2).

#### a) Voie 1. Modification de l'homogénéisation.

Le protocole de préparation des sphères par hétérocoagulation et agglomération est présenté dans l'annexe 2. Après traitement ultrasonore, le flacon est soumis à un mouvement de rotation continue à vitesse constante ( $0,06 \text{ m.s}^{-1}$ ).

L'introduction d'une étape d'agitation vigoureuse ( $0,4 \text{ m.s}^{-1}$ ) pendant un temps minimum de deux heures, entre le traitement ultrasonore et l'agitation à  $0,06 \text{ m.s}^{-1}$ , modifie la structure finale des sphères. La figure 4.17 montre l'évolution de la distribution granulométrique de la suspension (3,3 % vol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $R = 1,1 \%$ ) en fonction du temps pendant cette étape d'agitation. Celle-ci ne change pas pendant l'agitation. La taille moyenne des agglomérats reste centrée à  $2,8 \mu\text{m}$ . Cette nouvelle étape intermédiaire empêche le grossissement immédiat des agglomérats par cisaillement vigoureux de la suspension.

La figure 4.18 montre une photo des expériences de sédimentation réalisées avec trois suspensions ayant une teneur en alumine de 3 % vol telles que  $R = 0\%$  (tube a),  $R = 1,1\%$ , sans agitation intermédiaire (tube b) et  $R = 1,1\%$  avec agitation intermédiaire (tube c). Il a été déjà présenté au chapitre 2 que l'addition de silice déstabilise la suspension d'alumine.

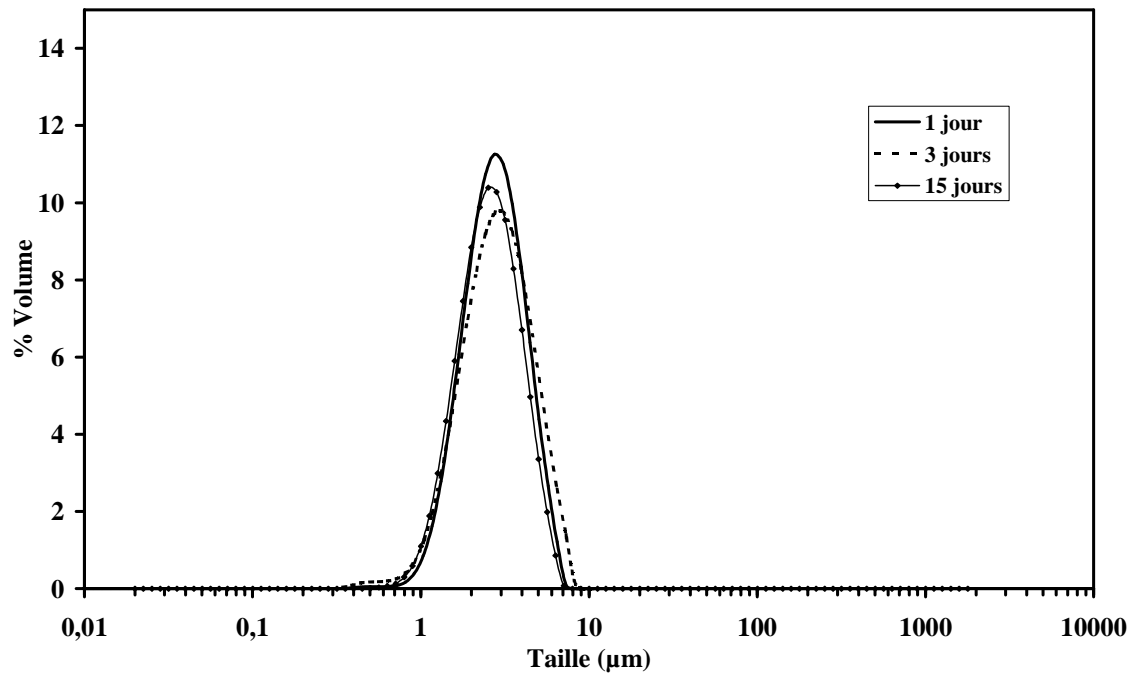
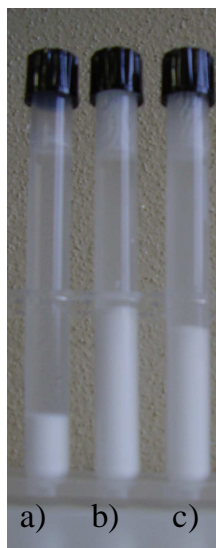


Figure 4.17 : Distribution granulométrique d'une suspension 3,3 % vol  $Al_2O_3$ ,  $R = 1,1\%$  soumise à une agitation de  $0,4 \text{ m.s}^{-1}$ , en fonction du temps



1)

<b>3,3 % vol.</b>	<b><math>Al_2O_3</math> AKP 30</b>	<b><math>Al_2O_3</math> <math>R = 1,1 \%</math></b>	<b><math>Al_2O_3</math> <math>R = 1,1 \%</math> 2 h agitation</b>
h (mm)± 1mm	26	71	56
$\Phi_s$ (%)	15,5	5,7	6,9

2)

Figure 4.18 : 1) Expérience de sédimentation des suspensions a)  $Al_2O_3$  3,3% vol ; b)  $Al_2O_3$  3,3% vol,  $R = 1,1 \%$  ; c)  $Al_2O_3$  3,3% vol,  $R = 1,1 \%$  2 h agitation; 2) hauteur du sédiment (h) et fraction volumique ( $\Phi_s$ ) après 1 mois de sédimentation pour les différentes suspensions testées

D'après ces expériences, le tube à essais c) présente une hauteur de sédiment plus faible (56 mm) que le tube b) (71 mm), qui reste néanmoins supérieure à celle du tube a) (26 mm) (tableau 4.2). Cette différence montre une variation de la structure du réseau d'agglomérats lors de leur sédimentation. Le sédiment formé après l'étape d'agitation vigoureuse présente

une compacité plus élevée. En supposant que la totalité de la silice est adsorbée, l'arrangement des particules entre elles est plus compact. L'agitation vigoureuse permettrait à la silice de pénétrer davantage au sein des agglomérats d'alumine et d'être répartie de façon plus homogène entre la surface et l'intérieur des agglomérats. L'alternance alumine – silice dans le réseau de particules se ferait avec des entités d'alumine plus petites. La modification de la structure du réseau d'agglomérats n'empêche pas leur grossissement lorsque la suspension est soumise à un mouvement plus lent ( $0,06 \text{ m.s}^{-1}$ ) mais le temps nécessaire pour que l'étape d'agglomération aboutisse à la formation de sphères est plus long (24 heures).

La figure 4.19 montre leur structure interne. Les sphères ont été séchées à température ambiante et frittées à  $1600^\circ\text{C}$  pendant trois heures.

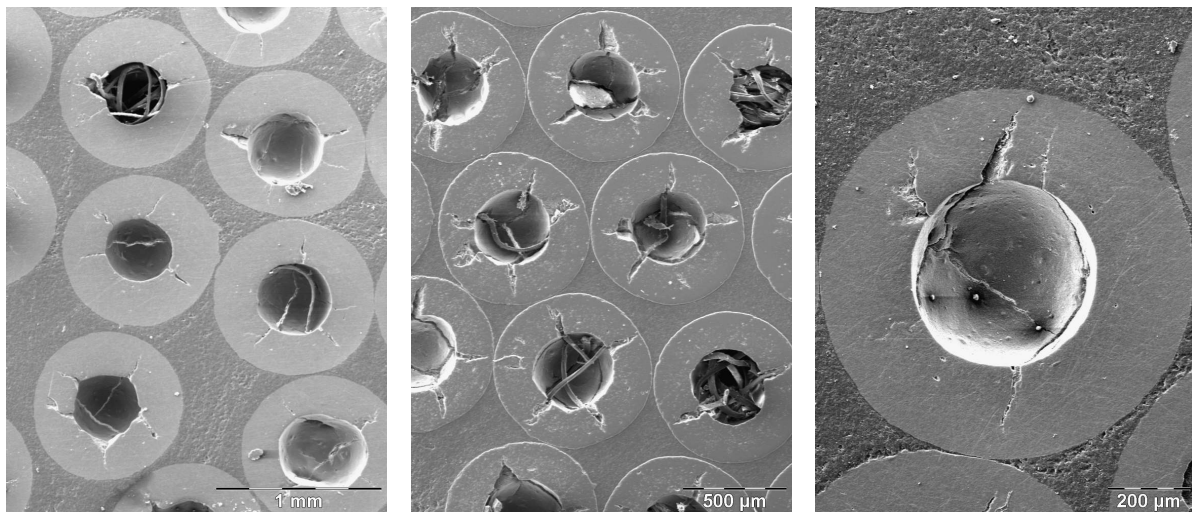


Figure 4.19 : Sphères creuses obtenues par hétérocoagulation

Les sphères présentent toujours une distribution très homogène en terme de taille et de forme mais une cavité sphérique et vide s'est formée à l'intérieur de chaque sphère. Son diamètre représente 50 % du diamètre total.

Pour déterminer le mécanisme de formation de cette cavité interne, les sphères ont été tranchées avec une fine lame à différents temps entre le séchage et le frittage (figure 4.20). L'observation d'une sphère extraite de la suspension et congelée avant séchage montre une structure poreuse, mais sans cavité interne (figure 4.20.a). Par contre lorsque la bille a été séchée, le creux interne est déjà présent (figure 4.20.b), et il s'accroît lors du frittage (figure 4.20.c). Ce phénomène avait été mis en évidence lors de l'étude du séchage des sphères (chapitre 3) pour expliquer l'apparition de fissures et les mesures de nanoindentation avait confirmé le gradient de densification dans la sphère. Le gradient d'humidité dû à l'évaporation de l'eau en surface induit la migration de la poudre d'alumine vers la surface de

la sphère. Les agglomérats étant plus petits ( $2,8 \mu\text{m}$ ) avec l'étape d'homogénéisation que sans ( $3,8 \mu\text{m}$ ), ils doivent être plus mobiles et les tests de sédimentation ont montré qu'ils formaient un réseau plus compact, ce qui expliquerait leur mode d'arrangement lors du séchage pour former une paroi dense et l'apparition de la cavité interne. Néanmoins, la masse volumique de la sphère en cru doit être plus faible que celle des objets obtenus à partir de la formulation standard. Moins de silice à la surface des agglomérats diminuerait le nombre de contacts alumine – silice entre agglomérats lors du grossissement et de ce fait leur aptitude à se compacter.

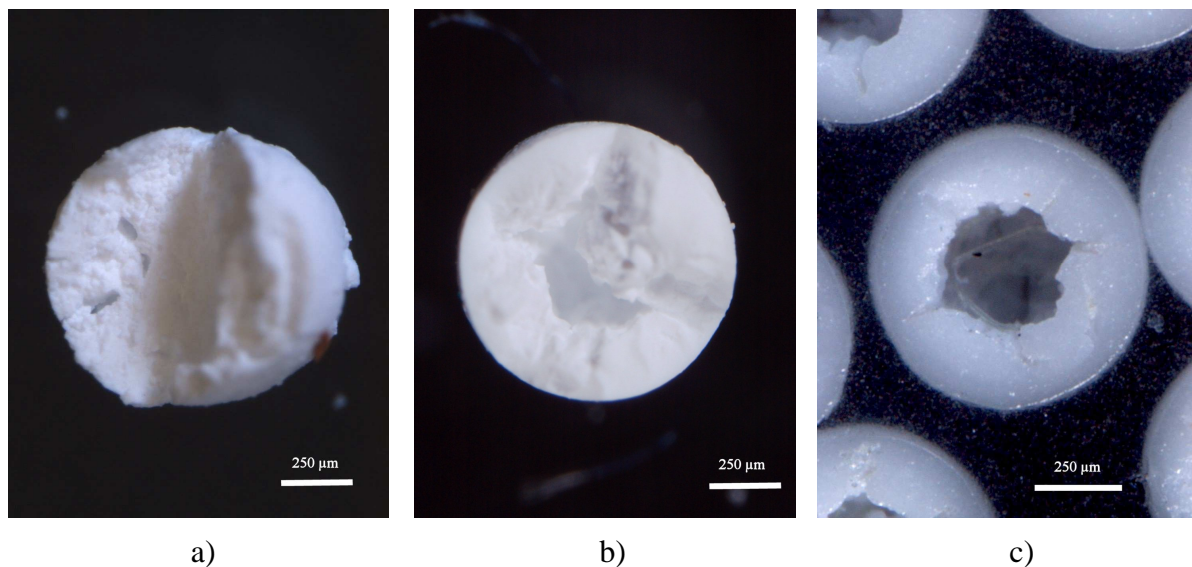


Figure 4.20 : Evolution de la structure des sphères a) sphères non séchées mais congelées à  $T = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$  b) sphères séchées à  $T$  ambiante c) sphères frittées à  $1600^\circ\text{C}$

#### b) Voie 2. Modification du rapport en taille alumine / silice.

Le protocole de préparation des sphères à partir d'un mélange alumine – silice micrométrique par hétérocoagulation et agglomération est présenté dans l'annexe 2. Après la préparation de la suspension mixte et du traitement ultrasonore, le flacon est soumis à un mouvement de rotation continue à vitesse constante ( $0,06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Les propriétés électrocinétiques du mélange des deux poudres en suspension ont été étudiées. Pour un système de poudres avec un rapport en taille très proche et en proportion équivalente, le calcul du potentiel zêta n'est pas approprié (annexe 3). Dans ce cas, la mobilité dynamique est représentée par le signal ESA. <sup>[BOR99]</sup> La figure 4.21 montre la variation du signal ESA pour la suspension d'alumine AKP 30, de silice SP-03B et pour un mélange contenant 50 % m des deux poudres.

Le mélange de poudres présente une valeur de signal ESA proche de 0 entre pH 4 et 8. L'hétérocoagulation entre les deux poudres conduit à un potentiel global du système très faible, les charges de surface de l'alumine et la silice s'annulent mutuellement. Pour des pH supérieurs à 8, le système est composé de particules dont la densité de charges négatives augmente. Les interactions entre les deux oxydes deviennent répulsives. A pH = 10, le signal ESA a une valeur intermédiaire entre celles d'une suspension d'alumine pure et de silice pure. A des pH plus acides que 4, les particules de silice ne sont pas chargées, et le mélange montre la même tendance que la suspension d'alumine pure.

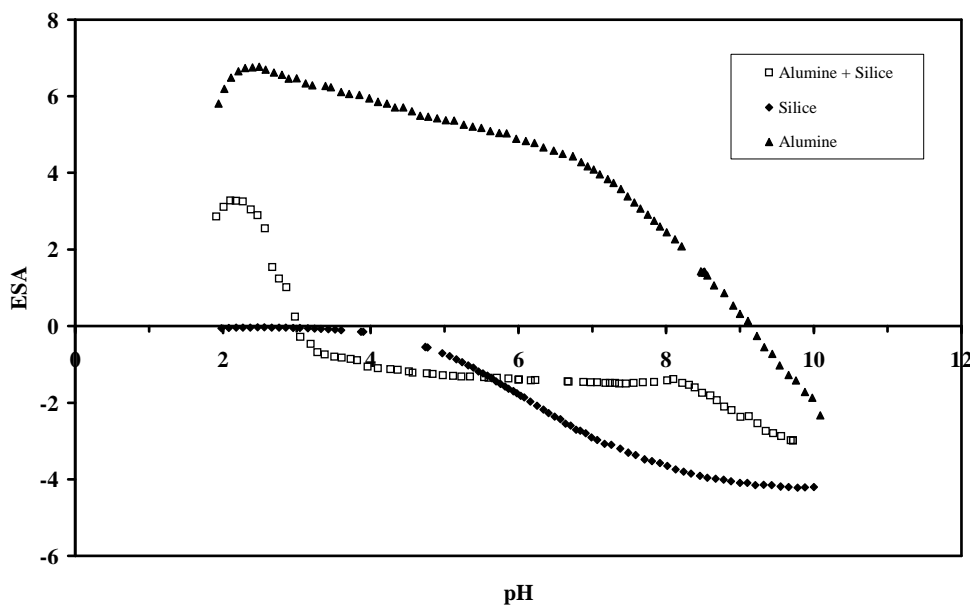


Figure 4.21 : Variation du signal ESA de la suspension de silice SP 03B 3,3 % vol, d'alumine AKP 30 3,3 % vol et du mélange 50% m alumine – 50 % m silice en fonction du pH

La figure 4.22 compare les tests de sédimentation des poudres d'alumine AKP 30 (tube a), de silice SP 03B (tube c), et d'un mélange 50 %m des deux poudres (tube b).

La silice produit un sédiment moins compact (39 mm) que l'alumine (26 mm) car sa masse volumique est plus faible. Pour une même masse, le volume occupé par les particules de silice est plus important. La hauteur élevée du sédiment obtenu avec la suspension mixte montre que le système est fortement aggloméré et que les agglomérats s'organisent au sein d'une structure très poreuse. Parce que leurs tailles sont similaires, les contacts entre les particules des deux oxydes sont moins nombreux. L'influence du rapport de taille entre les deux matériaux qui hétérocoagulent a déjà été discuté et est illustré par la figure 2.7 (chapitre 2).

[YAT05] Le rapport de hauteur du sédiment sans et avec ajout de silice nanométrique est de 2,75. Pour la silice micrométrique, il est de 3. L'ordre de grandeur de la déstabilisation est équivalent.



<i>3,3 % vol.</i>	<i>Alumine AKP 30</i>	<i>50 % m alumine AKP30 50 % m silice SP03B</i>	<i>Silice SP03B</i>
h (mm) ± 1mm	26	99	39
$\Phi_s$ (%)	15,5	4,2	5,2

1)

2)

Figure 4.22 : 1) Expérience de sédimentation des suspensions a) alumine 3,3% vol b) 50% m alumine – 50% m silice SP03B, 3,3% vol ; c) silice SP 03B 3,3% vol; 2) hauteur du sédiment (h) et fraction volumique ( $\Phi_s$ ) après 1 mois de sédimentation pour les différentes suspensions testées

La figure 4.23 montre l'évolution avec le temps du système mixte alumine – silice micrométrique. L'alumine à pH naturel est agglomérée (1,8  $\mu\text{m}$ ), par contre, la silice est naturellement dispersée (0,25  $\mu\text{m}$ ).

Lors du mélange des deux suspensions, la taille des agglomérats évaluée à 4-6  $\mu\text{m}$  est plus élevée que celle mesurée avec la silice nanométrique. L'évolution du système avec le temps sous un mouvement de rotation continu (0,06  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) présente le même comportement trimodal que dans le système alumine – silice nanométrique. Au bout de deux heures, les sphères sont formées dans le flacon.

Le tableau 4.6 résume les rapports en masse des deux oxydes testés. La gamme dans laquelle les sphères sont formées s'étend de 50 à 75 % m de silice. Les suspensions préparées avec des teneurs moindres en alumine restent stables en suspension. Pour des concentrations plus importantes (à partir de 70% en masse d'alumine), l'ajout de silice nanométrique est nécessaire pour l'agglomération sous forme de sphères, qui présentent une structure dense, sans cavité interne.

La figure 4.24 montre la structure interne des sphères frittées obtenues avec la formulation présentée (figure 4.23). La surface interne n'est pas aussi lisse que dans le cas de la méthode par modification de l'homogénéisation. Ces sphères présentent une porosité interne plus importante mais l'épaisseur de la paroi est irrégulière. La distribution en taille des sphères est moins homogène.

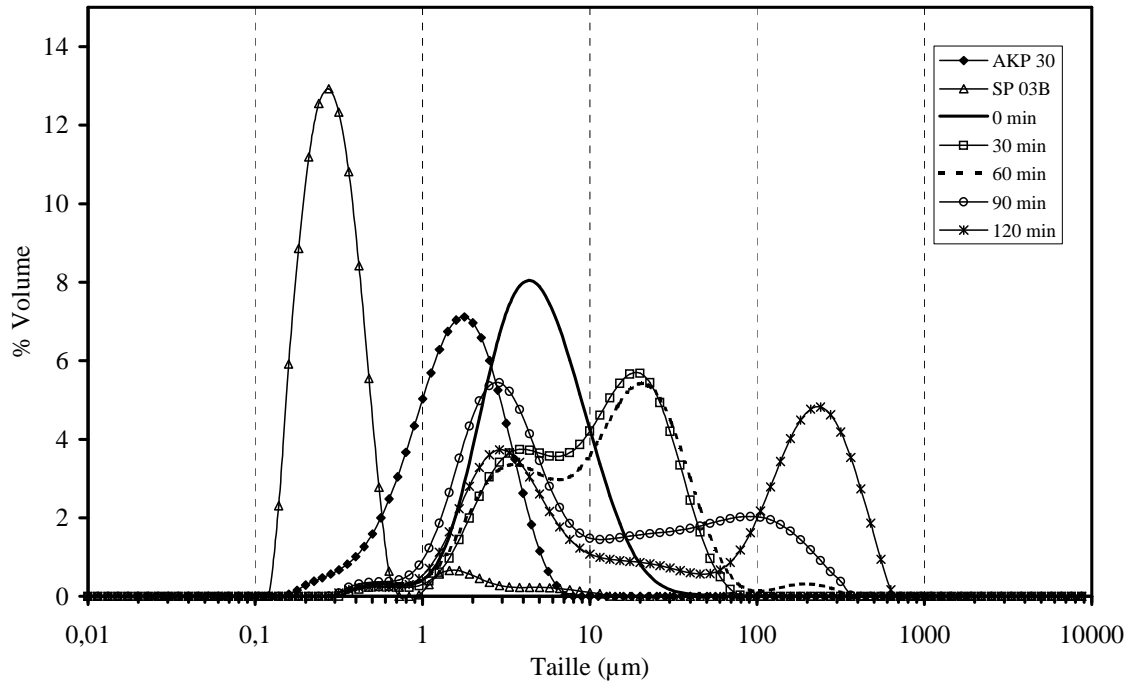


Figure 4.23 : Distribution granulométrique de la suspension 50% m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  AKP 30 - 50% m Silice SP 03B soumise à un mouvement de rotation, en fonction du temps

La taille élevée de la cavité interne dans ce système est lié à la faible compacité du réseau d'agglomérats dans la sphère. Le nombre de contacts entre les particules étant très faible que ce soit dans les agglomérats ou entre eux, leur arrangement est donc très poreux. Ils doivent suivre le même comportement de diffusion vers la surface que pour le système précédent lors du séchage.

% Alumine AKP 30	% m Silice SP 03B	Ajout de Ludox R (%)	Formation de sphères	Caractéristiques
100	0	1,1	Oui	Sphères pleines
70	30	1,1	Oui	Sphères pleines
60	40	0; 1,1	Non	-
50	50	0	Oui	Sphères creuses
25	75	0	Oui	Sphères creuses
15	85	0	Non	-

Tableau 4.6 : Formation des sphères en fonction du rapport entre les poudres d'alumine et silice



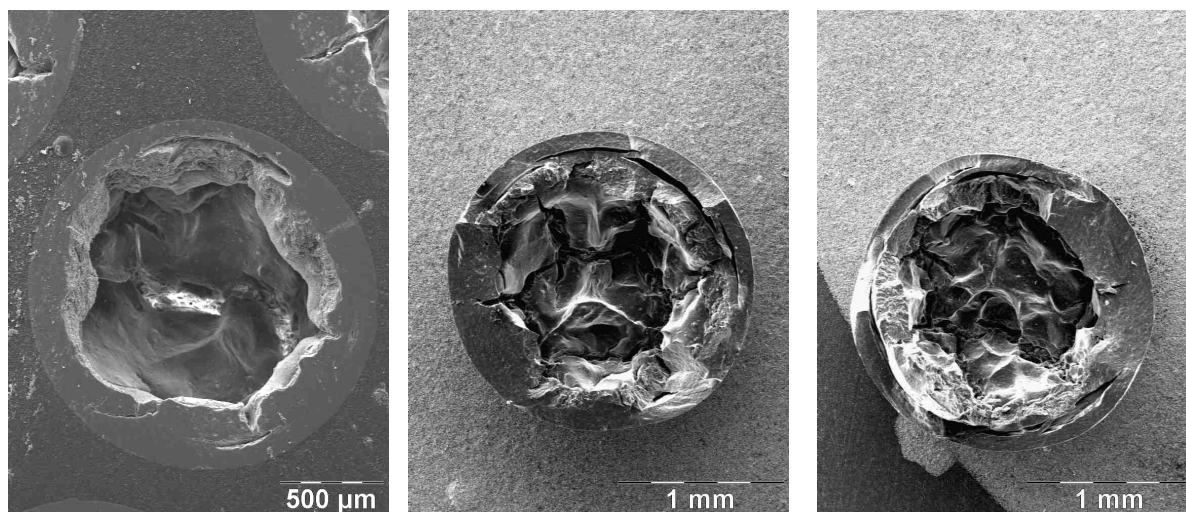


Figure 4.24 : Sphères creuses obtenues par hétérocoagulation avec les poudres AKP 30 – SP 03B

Deux modifications du procédé d'agglomération de poudres en suspension permettent l'obtention de sphères creuses d'alumine – silice. D'une part, l'application d'une étape intermédiaire d'agitation vigoureuse permet de répartir plus de particules nanométriques à l'intérieur des agglomérats d'alumine qu'à leur surface. Le paramètre « pertinent » pour augmenter la porosité dans les sphères avant leur extraction de la suspension est de contrôler le nombre des interactions entre agglomérats d'alumine et de silice. Il doit être suffisamment élevé, pour permettre le grossissement par agglomération et suffisamment faible pour limiter la compacité. Le nombre de contacts alumine - silice entre les agglomérats primaires est donc moindre, l'arrangement final après grossissement est moins compact. D'autre part, la diminution du rapport en taille entre les particules d'alumine et de silice produit un réseau très poreux après hétérocoagulation parce que les contacts alumine – silice sont également peu nombreux. Avec une tension superficielle élevée, l'eau est évacuée par des forces capillaires qui font migrer la poudre vers la surface pour former la coquille externe en cumulant la porosité au centre de la sphère sous la forme d'une cavité sphérique.

#### *Caractérisation des sphères*

Le tableau 4.7 rassemble les valeurs de contrainte à la rupture des sphères obtenues par hétérocoagulation et des sphères commerciales Pechiney. Les sphères commerciales ont été tamisées et séparées selon deux gammes de taille (1 – 1,25 mm et 1,25 – 1,6 mm). La caractérisation a été réalisée selon le protocole suivi pour les sphères denses (chapitre 3). Les sphères obtenues par modification de l'homogénéisation du système ont été frittées à 1600°C, tandis que les billes obtenues par modification du rapport en taille, à cause de leur forte teneur en silice, ont été frittées à 1500°C.

Echantillon	Diamètre (mm)	$\sigma_f$ (MPa)	Epaisseur de la paroi / diamètre de la sphère e / D (%)
B_Al_99_G 1 - 1,25 mm	1,15 ± 0,06	2,7 ± 0,9	6
B_Al_99_G 1,25 - 1,6 mm	1,5 ± 0,1	2,2 ± 0,8	6
Voie 1. Modification de l'homogénéisation	0,81 ± 0,01	28 ± 5	25
Voie 2. Modification du rapport en taille	1,77 ± 0,05	8,9 ± 1,8	12

Tableau 4.7 : Diamètre et contrainte à la rupture des sphères commerciales et des sphères obtenues par hétérocoagulation

Les valeurs obtenues montrent que la résistance mécanique dépend du pourcentage volumique de porosité interne. La couche la plus épaisse de ce type de matériaux correspond aux sphères obtenues par introduction d'une étape d'agitation vigoureuse, et la moins épaisse correspond aux sphères commerciales.

Dans le cas d'application pour des produits isolants, il est important d'obtenir des sphères qui présentent une faible épaisseur de paroi afin de garantir la conductivité thermique la plus faible possible. Pour l'instant, les billes commerciales présentent des propriétés plus intéressantes que les sphères creuses obtenues par hétérocoagulation car elles possèdent une porosité interne plus élevée. La relation épaisseur de la paroi / diamètre de sphère (e / D) est de 6 % pour les billes commerciales, de 12 et de 25 % pour les sphères obtenues par modification respectivement du rapport en taille ou de l'étape d'homogénéisation.

Le tableau 4.8 présente la distribution en taille des sphères creuses obtenues par les voies 1 et 2 et celle des sphères commercialisées. Ces résultats sont obtenus à partir d'une moyenne de 25 sphères pour chaque échantillon.

Les sphères obtenues par la voie 2, présentent la meilleure homogénéité en taille. Les sphères commercialisées ont une distribution en taille très hétérogène (entre 1 et 1,6 mm).

Les caractéristiques des sphères creuses n'atteignent pas, en terme de faible masse volumique, les performances des produits commerciaux. En particulier, l'épaisseur de la paroi est beaucoup trop élevée, pour les sphères obtenues par la voie 1. Par contre, les autres, avec un rapport e / D de 12 %, entrent pratiquement dans la famille des sphères creuses et l'intérêt du procédé réside dans le fait que la distribution des objets est beaucoup plus homogène en taille et en forme.

Echantillon	Gamme de taille (mm)	Distribution population (%)
B_Al_99_G 1 - 1,25 mm	1,00 - 1,10	20
	1,10 - 1,20	56
	1,20 - 1,30	24
B_Al_99_G 1,25 - 1,60 mm	1,30 - 1,40	20
	1,40 - 1,50	20
	1,50 - 1,60	36
	1,60 - 1,70	24
Voie 1. Modification par homogénéisation	0,75 - 0,80	8
	0,80 - 0,85	92
Voie 2. Modification du rapport en taille	1,60 - 1,70	4
	1,70 - 1,80	68
	1,80 - 1,90	28

Tableau 4.8 : Distribution en taille des sphères commerciales et des sphères obtenues par hétérocoagulation

## 4.6. Conclusion

Ce chapitre réunit les différentes variantes testées pour la mise en oeuvre du procédé d'agglomération de poudres en suspension mis au point à partir de la formulation standard alumine (AKP 30) 3,3 % vol / Ludox R = 1,1 %. Cela a permis d'élargir la gamme de produits élaborant des composites particulières et des sphères creuses.

Il a été montré que des sphères de composition et de type mixte cœur / couches, peuvent être préparées par l'ajout de poudre sur des sphères laissées dans leur milieu d'origine, d'un oxyde différent. La cohésion et la composition de ces couches dépend des propriétés de surface des différents oxydes. Ce nouveau processus de dépôt en suspension gouverné principalement par les interactions entre les surfaces des poudres et la cohésion des agglomérats permet d'obtenir des interfaces cœur - couche et des couches originales en composition.

Par ailleurs, des sphères particulières mixtes ont été produites à partir d'un mélange de poudres d'oxydes en suspension par adsorption de la silice nanométrique. En modifiant la composition chimique des sphères, quelle que soit l'architecture du composite, leurs propriétés physiques changent. Cela est dû aux propriétés intrinsèques des matériaux mais aussi à la compacité des objets densifiés et aux caractéristiques de leur microstructure notamment la taille des grains. Un des principaux résultats concerne l'amélioration de la résistance à l'écrasement lorsque la zircone est incorporée dans les sphères d'alumine.

Une autre innovation, apportée par ce procédé, réside dans l'élaboration de sphères creuses. L'introduction d'une étape supplémentaire d'homogénéisation après l'ajout de la silice

nanométrique ainsi que la diminution du rapport de taille entre les particules d'alumine et de silice modifient la structure finale des sphères en diminuant leur compacité. Pendant l'étape de séchage, l'évaporation de l'eau par des forces capillaires, induit la densification des régions proches de la surface des sphères par compaction de la poudre, et donc avec la formation d'un creux interne centré au cœur de la sphère.

Ces travaux ont permis de mettre en évidence l'influence de paramètres tels que la taille initiale des agglomérats, liée à l'état de dispersion des poudres, ou le nombre de contacts entre les particules qui s'agglomèrent sur la compacité des sphères. Ces études étoffent la compréhension du mécanisme d'agglomération des poudres en suspension.

## 4.7. Bibliographie

- [AHU97] K. K. Ahuja, J. R. Gaeta, *A New Wide-band Acoustic Liner with High Temperature Capability*, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> A/AA/CEAS Aeronautics Conference, American Institute of Aeronautics & Astronautics, 1997, p. 847-857.
- [BAR03] I. Barrios de Arenas, A. Gil, *Synthesis and Properties of in Situ Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite*, Journal of Materials Processing Technology, 2004, **143-144**, p. 838-842.
- [BER04] J. Bertling, J. Blömer, R. Kümmel, *Hollow Microspheres*, Chem. Eng. Technol., 2004, **27**, p. 829 – 837.
- [BOR99] A. Börner, R. Herbig, *ESA Measurement for Electrophoretic Deposition of Ceramic Materials*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, **159**, p. 439-447.
- [BUE04] S. Bueno, R. Moreno, C. Baudin, *Reaction Sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> Microcrack-Free Composites Obtained by Colloidal Filtration*, Journal of the European Ceramic Society, 2004, **25**, p. 2785-2791.
- [BUE05] S. Bueno, R. Moreno, C. Baudin, *Design and Processing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> Layered Structures*, Journal of the European Ceramic Society, 2005, **25**, p. 847-856.
- [BUE06] S. Bueno, C. Baudin, *Layered Materials with High Strength and Flaw Tolerance Based on Alumina and Aluminium Titanate*, Journal of the European Ceramic Society, 2006, **xx**, p. xxx-xxx.
- [CHA05] J. Chandradass, M. Balasubramanian, *Sol-Gel Processing of Alumina-Zirconia Minispheres*, Ceramics International, 2005, **31**, p. 743-748.
- [COC98] J. K. Cochran, *Ceramic Hollow Spheres and Their Applications*, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1998, **3**, p. 474-479.
- [DEA02] A. H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, R. Tordecillas, *Crack Growth Resistance of Alumina, Zirconia and Zirconia Toughened Alumina Ceramics for Joint Prostheses*, Biomaterials, 2002, **23**, p. 937-945.
- [GRE99] D. J. Green, P. Z. Cai, G. L. Messing, *Residual Stresses in Alumina-Zirconia Laminates*, Journal of the European Ceramic Society, 1999, **19**, p. 2511-2517.
- [GUT06] D. Gutknecht, J. Chevalier, V. Garnier, G. Fantozzi, *Key Role of Processing to Avoid Low Temperature Ageing in Alumina Zirconia Composites for Orthopaedic Application*, Journal of the European Ceramic Society, 2006, **xx**, p. xxx-xxx.

- [JIM00] M. Jiménez-Melendo, F. Gutiérrez-Mora, A. Dominguez-Rodriguez, *Effect of Layer Interfaces on the High-Temperature Mechanical Properties of Alumina/Zirconia Laminate Composites*, Acta Materialia, 2000, **48**, p. 4715-4720.
- [KAR03] Z. Karoly, J. Szépvölgyi, *Hollow Alumina Microspheres Formed by RF Thermal Plasma*, Powder Technology, 2003, **132**, p. 211-215.
- [KLE01] H. J. Kleebe, F. Siegelin, T. Straubinger, G. Ziegler, *Conversion of  $Al_2O_3 - SiO_2$  Powder Mixtures to 3 : 2 Mullite Following the Stable or Metastable Phase Diagram*, Journal of the European Ceramic Society, 2001, **21**, p. 2521-2533.
- [LEE03] J. S. Lee, J. K. Park, *Processing of Porous Ceramic Spheres by Pseudo-double-emulsion Method*, Ceramics International, 2003, **29**, p. 271-278.
- [LIU95] J. G. Liu, D. L. Wilcox, *Factors Influencing the Formation of Hollow Ceramic Microspheres by Water Extraction of Colloidal Droplets*, J. Material Res., 1995, **10**, p. 84-94.
- [LIU05] S. Liu, W. Tao, J. Li, Z. Yang, F. Liu, *Study on the Formation Process of  $Al_2O_3-TiO_2$  Composite Powders*, Powder Technology, 2005, **155**, p. 187-192.
- [LOW98] I. M. Low, *Synthesis and Properties of in Situ Layered and Graded Aluminium Titanate / Alumina Composites*, Materials Research Bulletin, 1998, **33**, p. 1475-1482.
- [MCE95] J. E. McEntyre, J. K. Cochran, K. J. Lee, *Permeability and Porosity of Bonded Hollow Sphere Foams for Use in Radiant Burners*, Spheres and Microspheres: Synthesis and Applications, 1995, **372**, p. 165-171.
- [P1] L.B. Torobin, *Hollow Porous Microspheres Made from Dispersed Particle Composition*, 1995, US Patent 5 397 759.
- [P2] J. K. Cochran, *Fiber Reinforced Microspheres by Sol Gel Deshydration with Improved Control over Size and Morphology*, 1989, US Patent 4 867 931.
- [P3] D. L. Wilcox, J. G. Liu, J. L. Look, *Hollow Ceramic Microspheres by Sol Gel Dehydration with Improved Control over Size and Morphology*, 1996, US Patent 5 641 282.
- [P4] F. Bourlier, F. Roquefeuil, *Refractory Material Based on Polycrystalline Alumina*, PCT/FR2003/001048.
- [SAN03] W. S. Sanders, L. J. Gibson, *Mechanics of Hollow Sphere Foams*, Material Science and Engineering, 2003, **A347**, p. 70-85.
- [SEG98] A. M. Segadaes, M. R. Morelli, R. G. K. Kiminami, *Combustion Synthesis of Aluminium Titanate*, Journal of the European Ceramic Society, 1998, **18**, p. 771-781.
- [STA04] L. Stanciu, J. Groza, L. Stoica, C. Plapcianu, *Influence of Powder Precursors on Reaction Sintering of  $Al_2TiO_5$* , Scripta Materialia, 2004, **50**, p. 1259-1262.

- [SAR91] G. K. Sargeant, *Holosphere – a Novel Ceramic Material*, Br. Ceram. Trans. J., 1991, **90**, p. 132-135.
- [VAR04] A. Vargas, J. A. Montoya, C. Maldonado, I. Hernandez-Perez, D. R. Acosta, J. Morales, *Textural Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Mixed Oxides Synthesized by the Aqueous Sol Method*, Microporous and Mesoporous Materials, 2004, **74**, p. 1-10.
- [WAA00] A. Waag, L. Schneider, P. Löthman, G. Stephani, *Metallic Hollow Spheres – Materials for the Future*, Metal Powder Report, 2000, **55**, p. 29-33.
- [WUN04] W. Wunderlich, P. Padmaja, K. G. K. Warriar, *TEM Characterization of Sol-Gel Processed Alumina-Silica and Alumina-Titania Nano-hybrid Oxide Catalysts*, Journal of the European Ceramic Society, 2004, **24**, p. 313-317.
- [YAT05] P. D. Yates, G. V. Franks, S. Biggs, G. J. Jameson, *Heteroaggregation with Nanoparticles: Effect of Particle Size Ratio on Optimum Particle Dose*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, **255**, p. 85-90.
- [ZAW01] M. F. M. Zawrah, N. M. Khalil, *Effect of Mullite Formation on Properties of Refractory Castables*, Ceramics International, 2001, **27**, p. 689-694.

## Conclusion

Le travail de recherche réalisé au cours de cette thèse s'est focalisé sur l'étude des interactions entre deux matériaux inorganiques modèles en suspension, l'alumine et la silice. Lors du mélange de ces deux suspensions partiellement dispersées, un processus d'hétérocoagulation dû à la charge de surface de polarité opposée dans une gamme de pH étendue se produit. La silice nanométrique s'adsorbe sur la surface de l'alumine submicronique.

D'abord, une attention particulière a été portée sur les conditions d'adsorption de la silice sur la surface de l'alumine en fonction de la formulation des suspensions. Ainsi, il a été constaté qu'il existe une gamme de pH ( $5,5 < \text{pH} < 8$ ) favorable au processus d'hétérocoagulation.

L'addition et donc l'adsorption d'ions de petite taille mono et bivalents modifie, par écrantage de la charge de surface, le potentiel zêta des deux oxydes. En formant des complexes à sphère externe avec les groupements hydroxyles de surface de l'alumine et de la silice, ces ions accroissent la densité de charge ( $\sigma_0$ ) mais ils diminuent l'amplitude des forces électrostatiques dues à  $\sigma_0$ . Cet effet d'écrantage est plus important dans le cas des ions bivalents et des concentrations en électrolyte élevées. La gamme de pH d'adsorption de la silice n'est néanmoins pas influencée par la présence des ces ions adsorbés de façon non spécifique. Des liaisons Al-O-Si doivent se former à l'interface des deux poudres.

Par contre, l'ajout d'une molécule telle que le catéchol ou le Tiron, qui s'adsorbe sur la surface de l'alumine en établissant un complexe à sphère interne, modifie la gamme de pH d'adsorption de la silice. Le nombre de groupements hydroxyles disponibles pour réagir avec la surface de la silice diminue. Le pH pour lequel l'attraction électrostatique est suffisamment élevée pour que la silice s'adsorbe est déplacé vers des valeurs plus acides.

En se limitant à un rapport massique entre les oxydes tels que  $0 < R < 5,5\%$  l'adsorption de la silice agglomère l'alumine et la fait sédimenter. Cela permet de former un réseau de particules d'alumine et de silice dont la porosité dépend du nombre de contacts entre les deux oxydes. Le taux de porosité est fonction de la teneur en silice mais également de la répartition des nanoparticules entre la partie externe et l'interne des agglomérats



d'alumine. L'application d'un mouvement d'agitation rotatif au flacon qui contient la suspension, provoque le grossissement des agglomérats avec le temps. Le processus provenant de l'attraction alumine / silice entre les agglomérats se poursuit. Dans ces conditions, la consolidation de la suspension conduit à une distribution de sphères très homogène en termes de taille et de forme.

Le processus d'agglomération dépend des mêmes paramètres que ceux déterminés pour l'hétérocoagulation, à savoir la concentration en silice mais aussi la concentration et la nature des électrolytes présents dans la suspension. Lorsque la concentration en silice est insuffisante ou lorsqu'une densité élevée de charges locales de surface est écrantée par les ions, l'attraction entre les particules nanométriques et submicroniques diminue et le grossissement des agglomérats est inhibé. D'autres paramètres empêchent l'agglomération, comme une viscosité trop élevée de la suspension ou une agitation rapide du flacon. A partir d'une granulométrie moyenne de  $0,4 \mu\text{m}$  pour l'alumine, des sphères ont été obtenues avec un diamètre compris entre 0,5 et 2,5 mm.

Si la formulation alumine / silice a déjà été envisagée et employée pour d'autres applications, la méthode de consolidation de suspensions diluées constitue, elle, un nouveau concept de mise en forme des céramiques. Ce dernier revêt un caractère innovant parce qu'il utilise des suspensions contenant une faible teneur en solide, sans ajout d'auxiliaire organique, et ne nécessite aucun équipement spécifique. De plus, les objets sont directement produits dans le milieu suspensif. C'est par ces nombreuses caractéristiques qu'il se distingue des autres procédés. Son développement marque une évolution de la mise en forme des céramiques par voie colloïdale qui s'appuie le plus souvent sur la recherche d'un état de dispersion maximum des poudres, obtenu à l'aide d'auxiliaires organiques avec pour objectif de préparer une suspension très concentrée.

Les sphères obtenues après séchage sont suffisamment cohésives pour être manipulables. Cependant elles présentent des défauts internes dus à leur faible compacité. Un gradient de compacité croissante dû à la migration de la matière pendant l'étape de séchage apparaît du centre vers la surface de la sphère ce qui amoindrit les propriétés de résistance à l'écrasement des sphères frittées. Pour remédier à ces défauts des formulations de suspensions contenant des teneurs en solide élevée devront être mises au point.

Ce procédé a été étendu à d'autres matières premières comme la zircone, la silice ou l'oxyde de titane. Plus précisément, l'hétérocoagulation a été exploitée pour faire évoluer la composition chimique de la surface des sphères en ajoutant une poudre d'un oxyde différent à

des sphères conservées dans leur milieu d'origine. Des composites formés d'un cœur monophasé avec des couches composées soit d'un seul oxyde, soit d'un mélange homogène de deux oxydes, soit d'un mélange avec un gradient de composition ont pu être élaborés. Les comportements différents, des matières premières mélangées en suspension augmente la difficulté de produire des composites cœur / couche cohésifs sans défaut.

Deux formulations ont permis de confirmer l'aspect innovant de ce procédé de mise en forme. D'une part, la répartition de la silice nanométrique entre la partie interne et externe des agglomérats d'alumine et d'autre part l'hétérocoagulation de l'alumine et de la silice de granulométrie similaire conduisent à la formation de sphères possédant en leur centre une cavité. Avec le deuxième système, les objets possèdent pratiquement les caractéristiques d'épaisseur de paroi des sphères commerciales proposées comme creuses.

Les propriétés des sphères obtenues au cours de cette étude, quelles soient denses ou creuses, ne les rendent pas compétitives face aux produits commerciaux. A ce stade, des paramètres pertinents ont été mis en évidence pour interpréter l'hétérocoagulation, l'agglomération et la formation des sphères mais ils n'ont pas tous été étudiés de façon approfondie.

Finalement, ce travail de thèse sur les interactions de surfaces d'oxydes en milieu aqueux a conduit à une recherche originale. Ce travail offre des perspectives intéressantes dans les domaines de la catalyse et de la filtration. Il est ainsi envisagé d'agglomérer, de façon similaire, des poudres qui présenteraient une réactivité importante ou de procéder avec des mélanges organiques / inorganiques en vue de développer des matériaux présentant une porosité interconnectée.

# Annexe 1 : Mesure de la distribution granulométrique d'une poudre en suspension

## ❖ Descriptif de l'appareil

La détermination de la distribution granulométrique des poudres en suspension a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 commercialisé par la société Malvern Instruments (UK) (figure A.1.1).

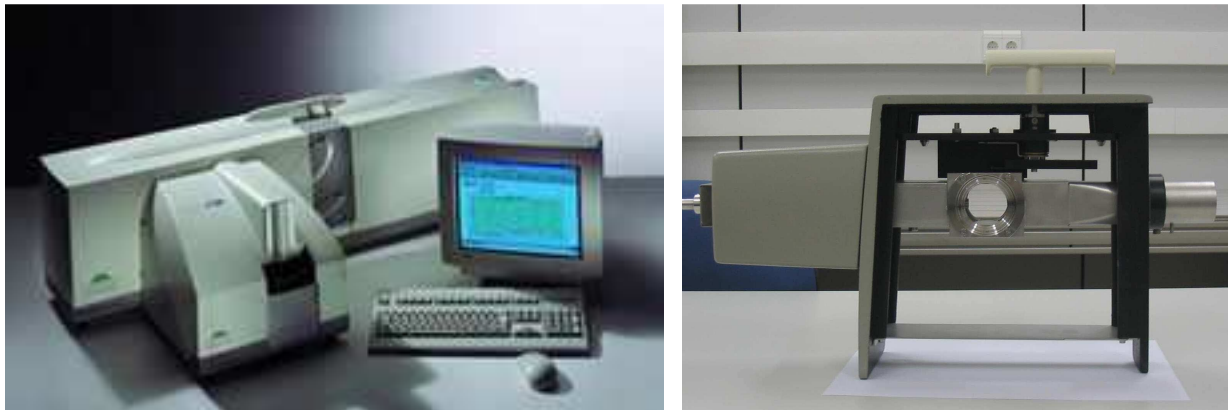


Figure A.1.1 :Photos du Mastersizer 2000 et de la cellule d'analyse

Ce système présente trois modules :

- Un banc optique, qui collecte les données brutes qui serviront à mesurer la taille des particules d'un échantillon.
- un ou plusieurs préparateurs d'échantillons, qui recueillent le matériau pour l'introduire dans le banc optique pour la mesure. Selon le type de préparateur, la mesure peut être réalisée soit par voie sèche soit par voie liquide.
- Un système informatique, dont le logiciel contrôle le banc optique, enregistre et analyse les données.

## ❖ Principe de la granulométrie laser

Le principe du Mastersizer 2000 est basé sur la manière dont les particules diffractent la lumière (figure A.1.2). Une des théories les plus simples est le modèle de Fraunhofer. Ce modèle est capable de prévoir l'image de diffraction qui est créée quand un disque solide et opaque, de taille connue, traverse un faisceau laser. Ce modèle convient pour certaines

particules mais il ne décrit pas exactement la diffraction. En effet, très peu de particules sont en forme de disque.

La théorie, qui prévoit avec précision le comportement de tous les matériaux en ce qui concerne la diffraction lumineuse, dans toutes les conditions, est désignée sous le nom de « Théorie de Mie ». Elle a été développée pour prévoir comment la lumière serait diffusée par les particules sphériques. Cette théorie tient compte du type de matière première que la lumière trouve dans le milieu. Elle est plus précise, mais elle nécessite de connaître l'indice de réfraction et d'absorption des particules.

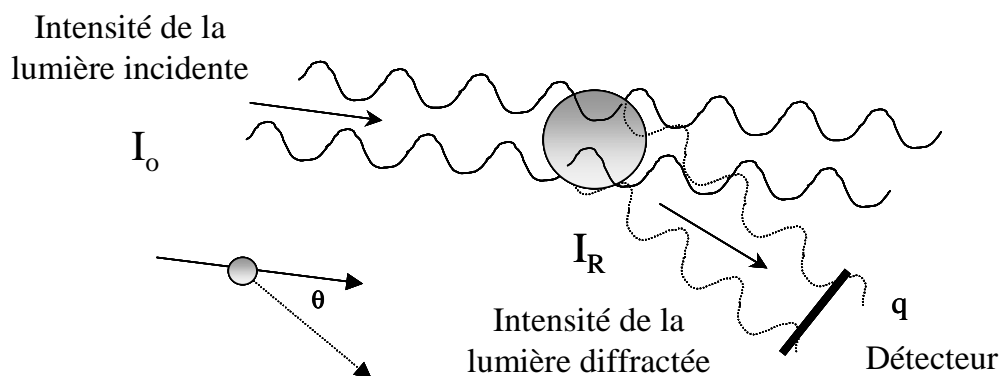


Figure A.1.2 : Schéma de la diffraction de la lumière

Pour déterminer la taille de petites particules, le granulomètre laser mesure la diffraction de la lumière aux petits angles. Si  $k_1$  et  $k_2$  sont respectivement les vecteurs de la lumière incidente et diffractée, le vecteur d'onde est défini comme : <sup>[DEL97]</sup>

$$q = k_1 - k_2$$

A faibles valeurs d'angle de réfraction  $\theta$  entre  $k_1$  et  $k_2$ , la contribution principale à l'intensité dispersée  $I$  vient des processus quasi élastiques, pour lesquels

$$|k_1| = |k_2| = k = 2 \cdot \pi / \lambda$$

Et donc,

$$|q| = q = 2 \cdot n \cdot k \cdot \sin(\theta/2) = \frac{4 \cdot n \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta/2)$$

où  $n$  est l'index de réfraction du milieu et  $\lambda$  la longueur d'onde du laser incident.

Le modèle Mastersizer 2000 est équipé de 32 détecteurs aux petites angles (Figure A.1.3). Pour chaque détecteur placé à un angle  $\theta$  différent, on obtient un vecteur d'onde  $q$ . L'intensité diffractée ( $I_q$ ) pour un agglomérat de  $N_0$  particules primaires à un vecteur d'onde  $q$  est donnée par l'expression : <sup>[TAN99]</sup>

$$I(q) = N_0 \cdot V_0^2 \cdot \Delta\rho^2 \cdot P(q) \cdot S(q)$$

où  $V_0$  est le volume d'une particule primaire,  $\Delta\rho$  la différence de masse volumique entre les particules et le solvant.  $P(q)$  correspond au facteur des particules primaires, qui dans le cas de particules sphériques monodispersées est donné par :

$$P(q) = 9 \left[ \frac{\sin(q \cdot r_0) - q \cdot r_0 \cdot \cos(q \cdot r_0)}{(q \cdot r_0)^3} \right]^2$$

où  $r_0$  est le rayon des particules primaires.

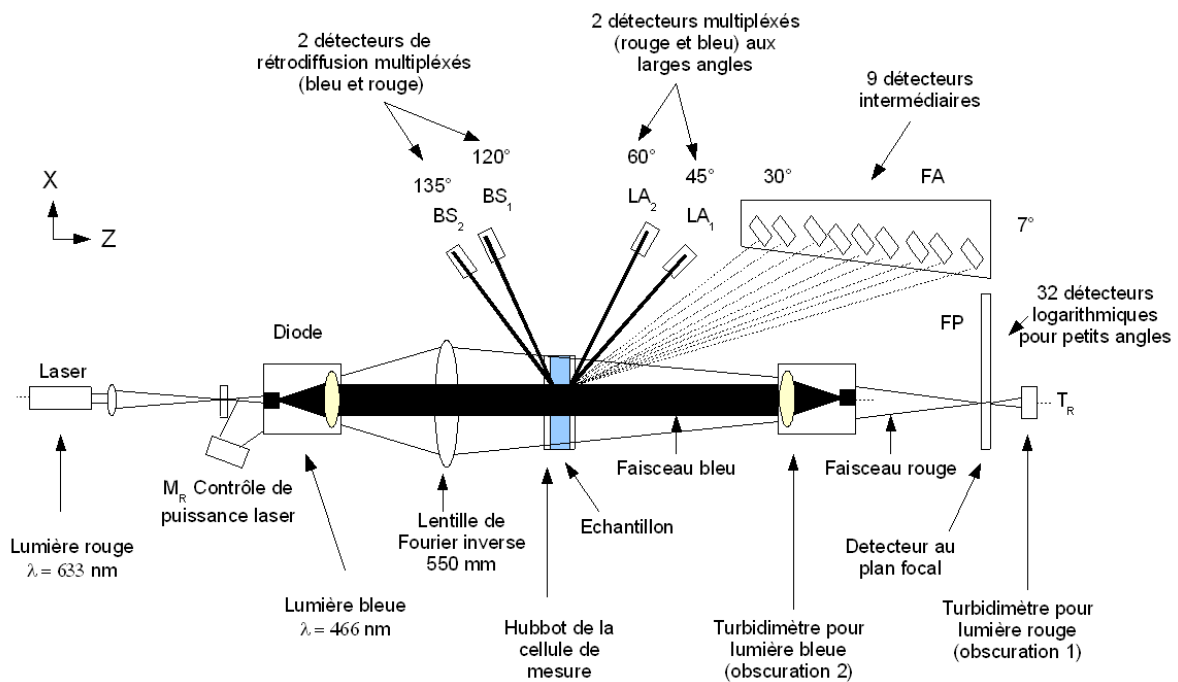


Figure A.1.3 : Synoptique du Mastersizer 2000

$S(q)$  est le facteur entre particules qui décrit la probabilité de trouver une autre particule à une distance  $r$ .  $S(q)$  est normalement décrit en terme de corrélation avec la fonction  $g(r)$ .

$$S(q) = 1 + \frac{N_0}{V} \int_0^\infty 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot g(r) \cdot \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} dr$$

où  $V$  est le volume des particules. La fonction  $g(r)$  décrit la probabilité qu'une autre particule soit à une distance  $r$ ,

$$g(r) = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{dN}{dr}$$

qui est égale à

$$g(r) = \frac{DV}{4 \cdot \pi \cdot N_0} \cdot \frac{1}{r_0^D} \cdot r^{D-3} \quad \text{quand } N(r) = \left(\frac{r}{r_0}\right)^D$$

Avec l'introduction du facteur  $\exp(-r/R)$ , ;

$$S(q) = 1 + \frac{D \cdot \Gamma(D-1) \cdot \sin(D-1) \cdot \tan^{-1}(q \cdot R)}{[1 + 1/(q \cdot R)^2]^{(D-1)/2}} \cdot \frac{1}{(q \cdot r_0)^D}$$

où R est le rayon des agglomérats et D la dimension fractale.

L'intensité de diffraction I(q) en fonction de la valeur du vecteur d'onde q peut être partagée en trois régions :

Région de Guinier	$1/R \geq q$
Région fractale	$1/r_0 \geq q > 1/R$
Région asymptotique	$q > 1/r_0$

### ❖ Mode opératoire

Deux paramètres doivent être fixés avant de commencer les mesures. Il s'agit de l'indice de réfraction et d'absorption de la poudre, et l'index de réfraction du solvant.

Une goutte de la suspension est ajoutée dans le préparateur d'échantillon qui est agité à vitesse constante. L'obscurité du système, qui mesure la quantité de lumière laser perdue à la suite de l'apparition de l'échantillon dans le chemin traversé par le faisceau du granulomètre, doit rester entre 5 et 15.

Dans ce manuscrit, les distributions granulométriques sont présentées en traçant le pourcentage en volume des particules en fonction de la taille.

Le  $d_{50}$  qui indique la taille à laquelle 50% de l'échantillon y est inférieur, permet de comparer différents échantillons. Le coefficient ( $C_v$ ) mesure la largeur de la distribution. Plus le coefficient diminue, plus la distribution est étroite.

$$C_v = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

### ❖ Analyse fractale

Il a été constaté que les agglomérats de particules formés par des processus aléatoires d'agglomération présentent une structure d'échelle invariable.

Les techniques de diffraction de la lumière sont capables d'étudier la structure des objets. Pour un agglomérat formé à partir des particules primaires et qui satisfait le critère du régime de Rayleigh-Gans-Debye (région fractale [ $1/r_0 \geq q > 1/R$ ]), il existe une loi de puissance entre l'intensité de lumière diffractée par ces structures (I) et le vecteur d'onde (q). <sup>[TE188]</sup>

$$I(q)=q^{-D}$$

ou D correspond à la dimension fractale qui informe du degré d'irrégularité dans l'espace d'un agglomérat.

Quand  $1/R \ll q \ll 1/r_0$ , où R est le rayon d'agglomérats et  $r_0$  le rayon des particules primaires, la pente d'une partie de la représentation du  $\log(I(q))$  en fonction du  $(\log q)$  est liée à la dimension fractale (D) du système (figure A.1.4).

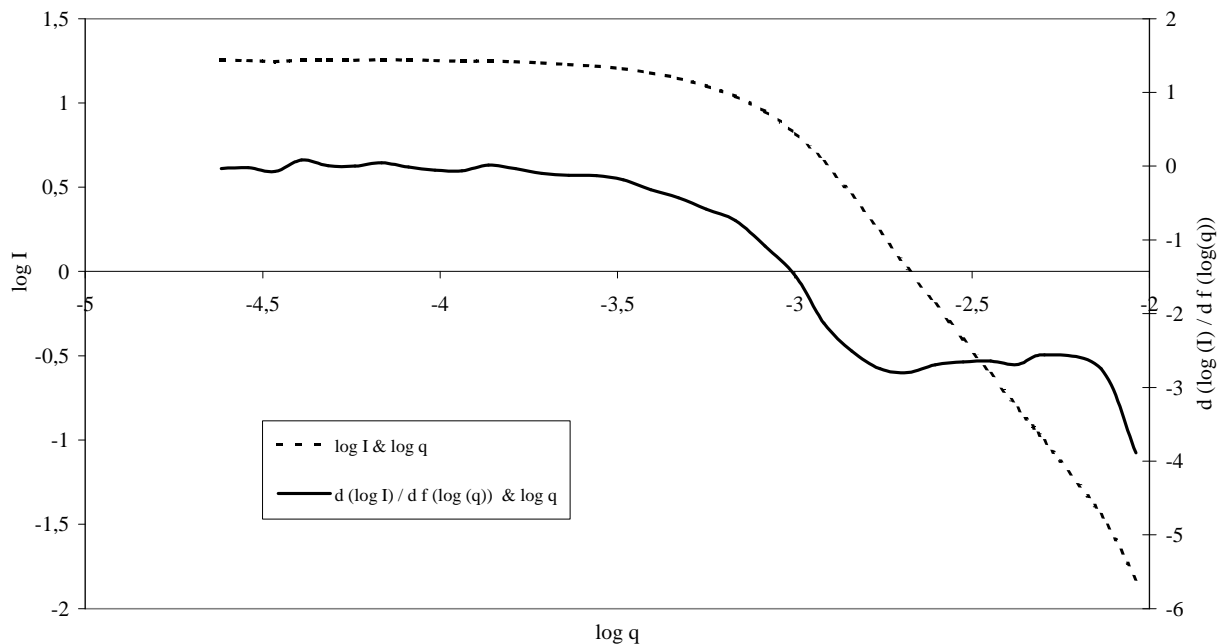


Figure A.1.4 : Exemple de représentation graphique de  $\log I(q) = f(\log q)$

La difficulté est de choisir la gamme des données pour le calcul du D. <sup>[BUS01]</sup> En particulier, l'existence d'une limite supérieure introduit une fonction de coupure dont le choix a conduit à beaucoup de discussions dans la littérature. Il a été choisi d'analyser la gamme de  $\log q$  où  $d(\log(I)) / d f(\log(q))$  reste constant. La pente des points  $\log(I(q)) / f(\log q)$  a été calculée dans cette gamme (figure A.1.4).

Ces conditions exigées sont observées après l'adsorption de la silice sur des particules d'alumine dispersées avec le Tiron. Avec les autres systèmes, il n'existe pas une gamme de valeurs de  $\log q$  telle que la dérivé soit constante.

## Bibliographie

[BUS01] G. C. Bushell, Y. D. Yan, D. Woodfield, D. Raper, *On Techniques for the Measurement of the Mass Fractal Dimension of Aggregates*, Advances in Colloid and Interface Science, 2001, **95**, p. 1-50.

[DEL97] P. Deladurantaye, C. Rioux, R. J. Slobodrian, *Effect of Gravity on the Growth of Fractal Aggregates*, *Chaos, Solitons & Fractals*, 1997, **8-10**, p. 1693-1709.

[TAN99] S. Tang, *Prediction of Fractal Properties of Polystyrene Aggregates*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, **157**, p. 185-192.

[TEI88] J. Teixeira, *Small-angle Scattering by Fractal Systems*, *J. Appl. Cryst.*, 1988, **21**, p. 781-785.



## Annexe 2 : Protocole de préparation de suspensions de poudres et de sphères.

### A) Mise en suspension des poudres.

Quelle que soit la poudre utilisée ou la concentration en solide de l'échantillon, le protocole de préparation des suspensions est identique. Seul peut varier la composition du solvant et selon le volume de la suspension, le temps de désagglomération. L'organigramme de la figure A.2.1 résume les différentes étapes de la mise en suspension.

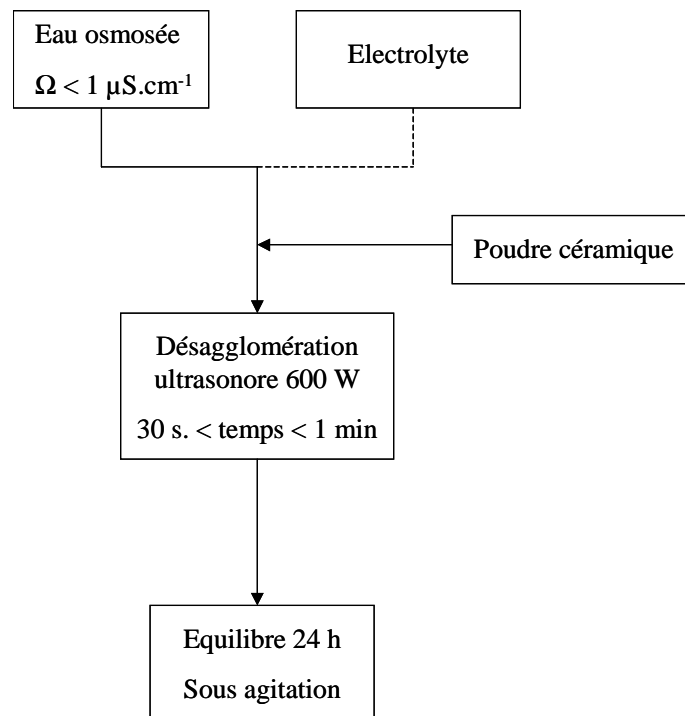


Figure A.2.1 : Protocole de mise en suspension

La désagglomération de la poudre constitue une étape cruciale dans la mise en oeuvre des procédés céramiques. La désagglomération ultrasonore a été choisie en raison de son efficacité et de la limitation du risque de pollution en comparaison avec l'utilisation de jarres à billes. Son principe repose sur la propagation d'ondes de vibration dans le liquide qui créent des micro-bulles. Ces microbulles coalescent et, en éclatant, libèrent une forte énergie capable de briser les agglomérats de la poudre. Pour des faibles volumes (50 ml) l'étape de désagglomération est de 30

secondes, pour des volumes plus importants (150 – 250 ml) le traitement d’ultrasons est appliqué pendant une minute.

Un échauffement de la suspension est observé après quelques minutes d’utilisation de la sonotrode. Il est alors nécessaire d’éviter l’évaporation du solvant en limitant la durée de désagglomération. Un temps d’équilibre de 24h à la température ambiante en agitation est ensuite nécessaire.

***B) Protocole d’ajout de la silice nanométrique dans la suspension désagglomérée monophasée ou mixte. Formation de sphères.***

La silice nanométrique est ajoutée dans la suspension d’oxyde selon le protocole présenté dans l’organigramme A.2.2.

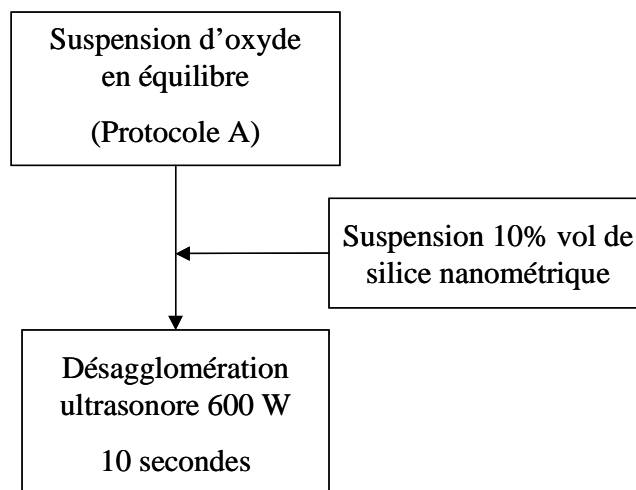


Figure A.2.2 : Protocole d’ajout de la silice

***C) Protocole expérimental d’obtention des sphères.***

Pour l’obtention de sphères, il est nécessaire ensuite de soumettre la suspension à une étape d’agitation, sous un mouvement de rotation continu. Les flacons contenant les suspensions ont été placés horizontalement sur un agitateur basculant de type rock’n roll. La rotation des tubes imprimée par les rouleaux se double d’un mouvement de balancier perpendiculaire à l’axe des tubes, à vitesse identique ( $0,06 \text{ m.s}^{-1}$ ).

La figure A.2.3. montre les photos de l'agitation pendant différentes étapes de la formation de sphères.

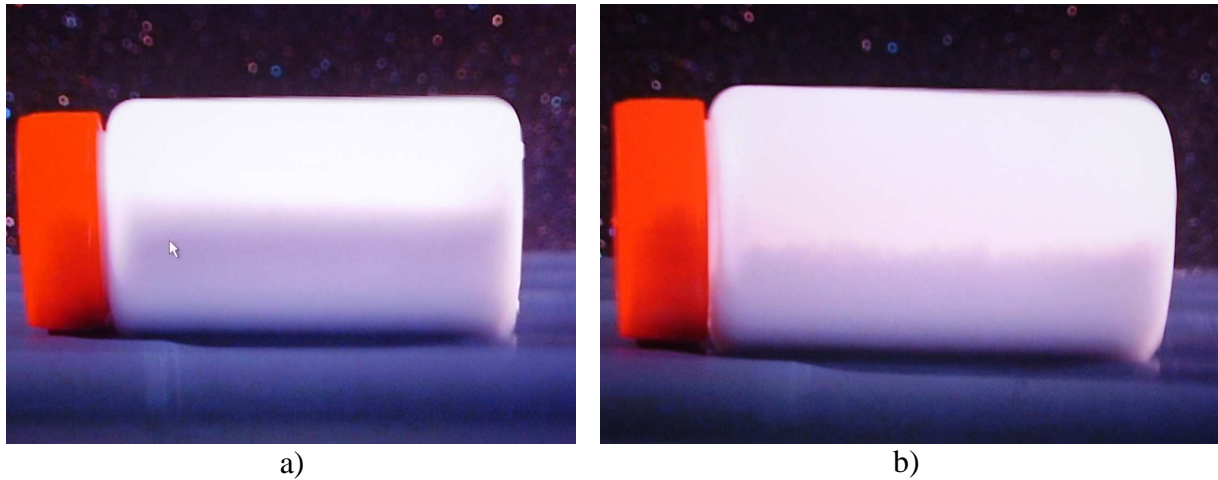
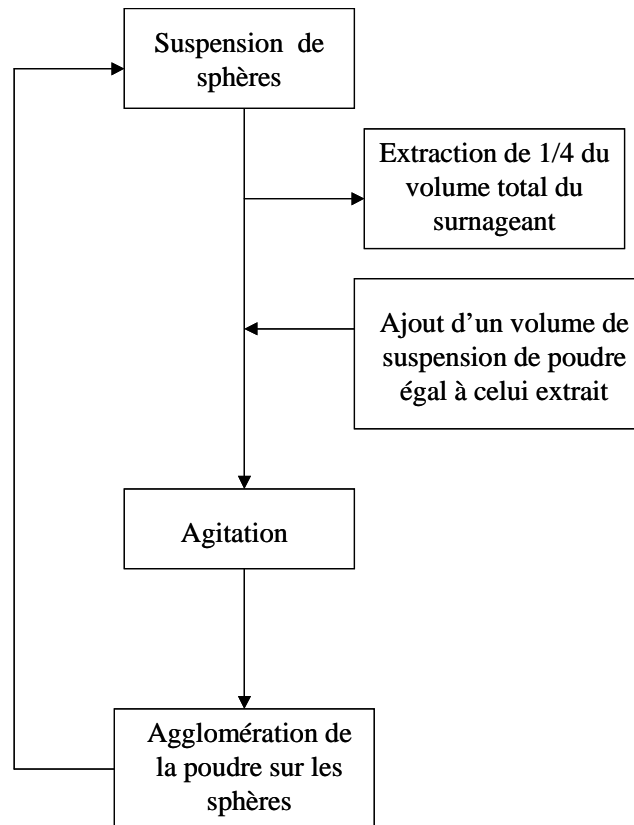


Figure A.2.3. : Flacons soumis à un mouvement d'agitation continu pour une suspension alumine-silice ( $R = 1,1\%$ ); a)  $t=0$  ; b)  $t=180$  min après formation des sphères

D) Protocole d'ajout d'une suspension de poudre dans une suspension de sphères formées préalablement. Application au grossissement de sphères d'alumine ou de formation de couches mixtes.

*Le protocole à suivre pour le grossissement des sphères ou pour la formation des couches mixtes est le même. Quelle que soit la suspension de poudre à ajouter ou l'échantillon de sphères formées sur lequel l'ajout va être réalisé, le protocole d'ajout de la suspension est identique. Il est présenté avec l'organigramme A.2.4.*

*Dans les essais présentés, cette étape est réalisée plusieurs fois pour le grossissement des billes (chapitre 4, page 3). Par contre, il a été testé une seule fois dans le cas de la formation de sphères mixtes (chapitre 4, page 5).*



*Figure A.2.4 : Protocole de mélange de la suspension de poudre avec une suspension de sphères*

## Annexe 3 : Principe de l'acoustophorèse.

### Mesure du potentiel zêta

#### ❖ Le potentiel zêta

Le potentiel  $\zeta$  est généralement assimilé au potentiel électrostatique évalué à l'OHP,  $\Psi_d$ . Il est défini comme la différence de potentiel entre ce plan et la solution quand une particule chargée est en mouvement par rapport au liquide suspensif. Il est calculé à partir de la mobilité électrophorétique expérimentalement mesurable.

#### ❖ Principe de l'acoustophorèse

Le laboratoire est équipé d'un acoustophoromètre ESA 8000, MATEC, USA. Cet appareil permet d'estimer la pression acoustique générée par des particules chargées en suspension sous l'effet d'un champ électrique alternatif.

Lorsqu'un champ alternatif de haute fréquence ( $\approx 1$  MHz) est appliqué entre deux électrodes plongées dans une suspension, les particules chargées, considérées comme des sphères, se déplacent en raison de leur potentiel  $\zeta$ . S'il existe une différence de densité suffisante entre le solide et le liquide, le mouvement oscillatoire des particules va conduire à la formation d'une onde acoustique créant ainsi une onde sonore de même fréquence que le champ électrique appliqué (figure A.3.1).<sup>[BAB89]</sup> L'amplitude de cette onde sonore est fonction de la densité de charges déplacées pour chaque particule, de la concentration en particules et de l'intensité du champ appliqué. Elle est appelée l'amplitude sonore électrocinétique, notée par la suite ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude). L'ESA, dont l'unité se mesure en  $\text{mPa}\cdot\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$ , est détectée à l'aide d'un capteur piézo-électrique qui délivre un signal électrique proportionnel à l'amplitude de l'onde sonore mesurée. Le mouvement relatif des charges de surface par rapport à la particule s'effectue au niveau du plan de glissement de la double couche électrique et dépend de la valeur du potentiel à ce niveau. La mesure ESA est donc représentative de la valeur du potentiel  $\zeta$ .

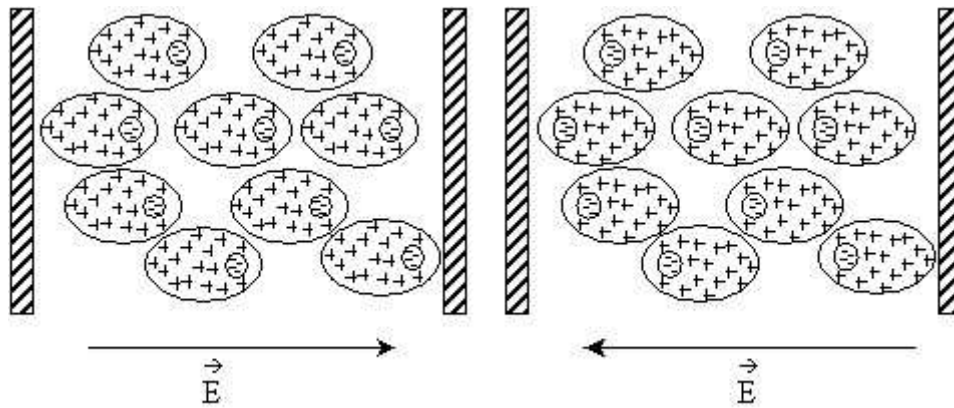


Figure A.3.1 : Déformation de la double couche électrique des particules sous l'action du champ électrique alternatif (à gauche à  $t = 0$ , à droite à  $t = T/2$ )

Cette méthode de mesure est applicable à une large gamme de suspensions préparées en milieu aqueux ou organique. Par rapport à la zétamétrie, qui consiste à évaluer la vitesse de déplacement des particules sous l'effet d'un champ électrique en les visualisant avec un microscope, les concentrations en solide des suspensions peuvent être beaucoup plus élevées. Il faut néanmoins éviter d'induire, via les ondes acoustiques, des interactions entre les particules et travailler avec une suspension fluide pour ne pas empêcher leur mouvement oscillatoire. La concentration minimale est déterminée par une valeur suffisamment élevée de l'amplitude mesurée ( $> 0,02 \text{ mPa.m.V}^{-1}$ ). Généralement la concentration en poudre dans les suspensions varie de 1 à 5 % en volume, gamme de valeurs pour laquelle l'amplitude ESA est proportionnelle à la teneur en solide. De précédents travaux ont montré que le domaine de linéarité entre le signal ESA et la concentration en particules dans une suspension d'alumine en présence d'un dispersant électrostatique est comprise entre 0 et 12 % en volume de poudre. [LAU01]

Plusieurs facteurs peuvent affecter la valeur ESA :

- Les phénomènes électrocinétiques dépendent des propriétés physiques du milieu suspensif comme la viscosité et la permittivité diélectrique du solvant. Ces paramètres dépendent fortement de la température dont le contrôle est donc nécessaire lors des mesures.
- Les ions en solution génèrent également un signal acoustique et il est préférable d'effectuer des mesures avec des suspensions dont la conductivité ionique du solvant n'excède pas  $1000 \mu\text{S.cm}^{-1}$ .
- Enfin, il est important de maintenir l'homogénéité de la suspension au cours de la mesure car l'ESA est directement fonction de la concentration en solide.

Remarque : Pour ne pas endommager le système électronique de mesure, la température de la suspension doit être comprise entre 10 et 35°C.

### ❖ Descriptif de l'appareil

L'acoustophoromètre ESA 8000 MATEC (Northborough, USA) est constitué de cinq éléments (figure A.3.2) :

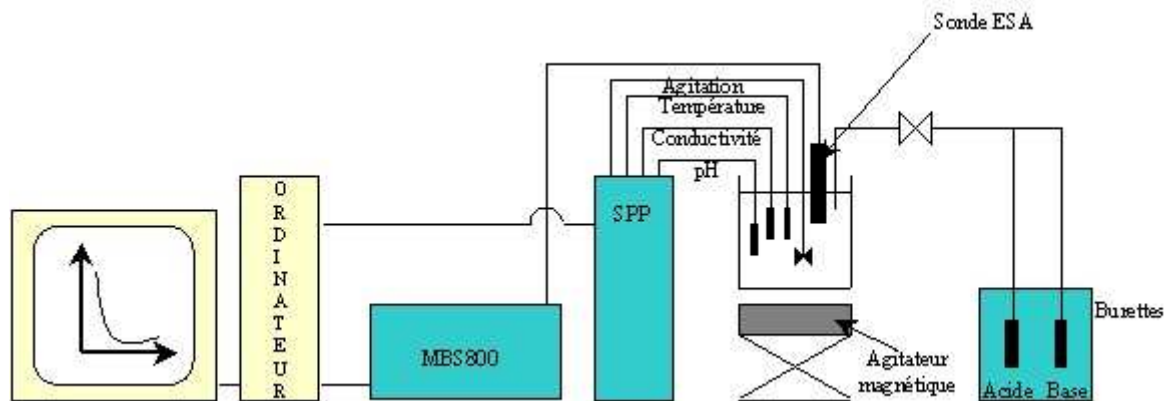


Figure A.3.2 : Schéma de l'acoustophoromètre

- Un générateur de haute fréquence (MBS 8000) délivre les signaux électriques pour effectuer la mesure et permet l'acquisition de la fréquence et de l'amplitude des ondes acoustiques générées.
- Un module (SSP) sert d'une part de support pour l'ensemble des électrodes (pH, conductivité, température et ESA) ainsi que pour le système d'agitation et, d'autre part, pour le système électronique nécessaire pour effectuer les différentes mesures.
- Une cellule en Téflon contient la suspension dans laquelle plongent les électrodes de mesure et les pipettes de titrants.
- Deux burettes automatiques peuvent délivrer un volume minimum de 1 µl de titrant.
- Un ordinateur assure l'acquisition de toutes les mesures.

### ❖ Descriptif de la sonde ESA

A l'une des extrémités de la sonde de mesure ESA (PPL-80) est placée une cellule piézo-électrique qui délivre un signal électrique proportionnel à l'amplitude de l'onde sonore. A l'autre extrémité se trouve une électrode plane en or. La seconde électrode de même nature est constituée d'une barrette fixée sur un chapeau amovible (figure A.3.3). La distance

séparant les deux électrodes est égale à  $\lambda/2$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde du signal électrique délivré par la sonde. C'est dans cet espace que la suspension circule au cours de la mesure et que l'onde sonore est créée.

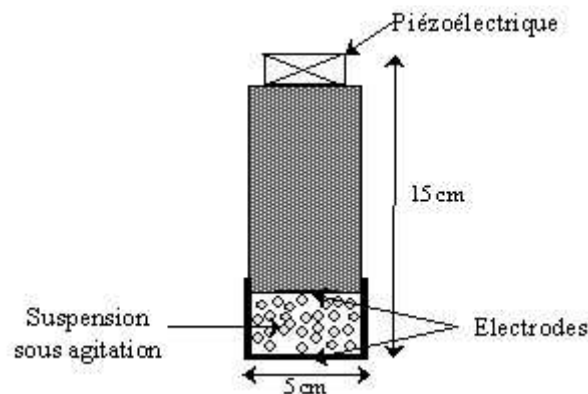


Figure A.3.3 : Schéma de la cellule de mesure ESA

#### ❖ Procédures expérimentales

Dans un premier temps, chaque électrode doit être étalonnée :

- Une solution de KCl à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , dont on connaît la conductivité en fonction de la température, permet l'étalonnage de la cellule de conductivité.
- Trois solutions de référence balayant toute la gamme de pH (4,7 et 10) sont utilisées pour la sonde pHmétrique.
- Une suspension de silice colloïdale Ludox TM DuPont, USA, ( $d_{50} = 0,025 \text{ }\mu\text{m}$ ) de concentration en silice égale à 10 % vol. est employée pour calibrer la sonde ESA. Ces caractéristiques à  $25^\circ\text{C}$  sont :

Potentiel  $\zeta = -36\text{mV}$

pH = 9,1

Conductivité =  $2100 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$

La charge électrique à la surface des particules est caractérisée d'une part par sa polarité, et d'autre part, par son amplitude. Avant de commencer toute mesure sur une suspension, il convient de déterminer le signe de la charge, puis la fréquence pour laquelle l'amplitude du signal est la plus élevée.

En fonction du paramètre étudié (pH, concentration en électrolyte, temps), différents protocoles de mesure sont proposés par le logiciel ESA Software.



➤ Evolution du potentiel  $\zeta$  en fonction du pH

Dans ce cas, l'expérience consiste à étudier la variation des différents paramètres de la suspension (potentiel  $\zeta$ , conductivité) en fonction du pH. Pour faire varier le pH, deux suspensions initiales sont préparées : l'une pour les pH variant du pH naturel aux pH acides et l'autre pour les pH variant du pH naturel aux pH basiques. Les solutions titrantes utilisées sont des solutions de NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>) et HNO<sub>3</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>). La force ionique étant fixée avec NaNO<sub>3</sub>, les mêmes contre-ions sont utilisés.

➤ Evolution des paramètres de la suspension en fonction du temps

Dans ce cas, une seule suspension est nécessaire et les paramètres (pH, potentiel  $\zeta$ , conductivité) sont enregistrés en fonction du temps.

❖ Théorie sur la conversion de l'ESA en potentiel  $\zeta$

Les système MATEC ESA utilise la théorie de O'Brien <sup>[OBR82]</sup> portant sur les effets acoustiques de particules sphériques diluées, pour calculer le potentiel  $\zeta$  à partir de la mesure ESA. Ce calcul n'est applicable que sous certaines conditions :

- Le pourcentage de phase solide  $\phi$  dans la suspension doit se situer dans le domaine de linéarité du signal ESA en fonction de la concentration de la suspension.
- L'épaisseur de la double couche électrique  $\kappa$  est considérée comme faible par rapport à la taille des particules.
- La distribution en taille des particules  $\lambda$  doit être la plus étroite possible pour que l'expression du calcul du terme de correction dû à l'inertie des particules puisse être employée.

La formule de O'Brien reliant la mobilité dynamique ( $\mu_d$ ) au potentiel  $\zeta$  s'écrit :

$$\mu_d = \frac{2 \cdot \epsilon \cdot \zeta}{3 \cdot \eta} (1+f) G(\alpha) \quad [\text{A.3.1}]$$

$$\text{où } G(\alpha) = \left[ \frac{i\alpha \left( 3 + 2 \frac{\Delta\rho}{\rho} \right)}{9 \left( 1 + (1+i) \sqrt{\frac{\alpha}{2}} \right)} \right]$$

$$\text{et } \alpha = \frac{\omega \cdot a^2 \cdot \rho}{\eta}$$

$\omega$  étant la fréquence angulaire,  $a$  et  $\rho$  le rayon et la densité des particules,  $\eta$  la viscosité du solvant et  $\varepsilon$  la constante diélectrique du solvant.

Le facteur  $f$  dans l'équation [A1.1] est assimilé à 0,5 dans la plupart des cas de mesure ESA. Lorsque la fréquence est proche de 1 MHz, que la force ionique est au moins égale à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, et que le potentiel  $\zeta$  est inférieur à 75 mV, cette équation devient :

$$\mu_d = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} G(\alpha)$$

Le terme  $G(\alpha)$  est un facteur géométrique qui, d'après O'Brien est une valeur complexe.

L'expression suivante relie l'ESA et la mobilité dynamique  $\mu_d$  :

$$\mu_d = \frac{ESA}{\Phi \cdot \Delta\rho \cdot c} \quad [\text{A.3.2}]$$

où  $c$  est la vitesse du son dans la suspension,  $\Phi$  la fraction volumique des particules et  $\Delta\rho$  la différence de densité entre les particules et le solvant.

L'expression reliant l'ESA et le potentiel  $\zeta$  s'écrit donc :

$$\zeta = \frac{ESA \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \Phi \Delta\rho \cdot c \cdot G(\alpha)} \quad [\text{A.3.3}]$$

$G(\alpha)$  peut se calculer ainsi :

Soit  $A = \sqrt{\frac{\alpha}{2}}$  et  $B = \left(3 + 2\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)$ ,  $G(\alpha)^{-1}$  peut s'écrire :

$$G(\alpha)^{-1} = \left(1 - \frac{2iA^2B}{9(1+A-iA)}\right)$$

$$G(\alpha)^{-1} = \left(1 - \frac{2iA^2B(1+A+iA)}{9[(1+A)^2 + A^2]}\right)$$

$$G(\alpha)^{-1} = \left(1 + \frac{2A^3B}{9(2A^2+2A+1)} - \frac{2iA^2B(1+A)}{9(2A^2+2A+1)}\right)$$

En définissant  $D = 9(2A^2+2A+1)$ , on obtient alors :

$$G(\alpha)^{-1} = \left(1 + \frac{2A^3B}{D} - \frac{2iA^2B(1+A)}{D}\right)$$

Soit  $X = 1 + \frac{2A^3B}{D}$  et  $Y = -\frac{2A^2B(1+A)}{D}$ , on obtient alors :

$$G(\alpha)^{-1} = X + iY \quad \text{et} \quad |G(\alpha)^{-1}| = \sqrt{(X^2 + Y^2)} \quad [\text{A.3.4}]$$

D'où l'expression finale :

$$\zeta = \frac{ESA \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \Phi \cdot \Delta \rho \cdot c} \sqrt{(X^2 + Y^2)} \quad [A.3.5]$$

❖ Cas particulier des systèmes mixtes (deux poudres d'oxydes)

La plupart des suspensions étudiées sont des mélanges de deux oxydes et plus particulièrement d'alumine submicronique et de silice nanométrique avec une concentration élevée en alumine. Pour vérifier que le signal ESA mesuré avec ce système résulte principalement des propriétés de surface des particules d'alumine, des mesures ont été réalisées sur des suspensions contenant seulement de la silice dans la gamme de concentration étudiée. Le tableau A.3.1 rassemble les résultats. Le valeur de la première colonne est le rapport masse de silice nanométrique / masse d'alumine utilisé dans les suspensions mixtes.

R (%)	% vol SiO <sub>2</sub>	ESA (mPa.M.V <sup>-1</sup> )
0,4	0,023	-0,03
0,7	0,045	-0,05
1,1	0,068	-0,06
1,8	0,114	-0,10
2,7	0,16	-0,12
3,3	0,204	-0,16
4,4	0,273	-0,20

Tableau A.3.1. : Valeurs ESA pour des suspensions de Ludox très diluées

La deuxième colonne indique la concentration de silice correspondant aux suspensions mixtes alumine / silice et la troisième colonne, le signal ESA mesuré avec une suspension contenant seulement la silice. Le potentiel zêta correspondant n'a pas été calculé parce que la théorie de O'Brien ne s'applique pas dans cette gamme de teneur en solide. Les résultats obtenus montrent que des très faibles concentrations en solide conduisent à des valeurs ESA faibles, celui d'une suspension d'alumine à pH naturel étant de 4,1 mPa.M.V<sup>-1</sup>. Il est donc raisonnable d'admettre que le signal ESA mesuré avec les systèmes mixtes (submicronique – nanométrique) est du à la phase majoritaire.

Lorsque la mesure s'effectue pour une suspension d'un mélange de deux poudres avec un rapport en taille très proche, le calcul du potentiel zêta n'est pas rigoureux parce que les valeurs de taille des particules et de la masse volumique sont différentes entre les deux oxydes. La signal ESA correspond alors à la mobilité électrophorétique globale de l'ensemble des particules dans la suspension.

## Bibliographie

- [BAB89] A. J. Babchin, R. S. Chow, R. P. Sawatsky, *Electrokinetic Measurements by Electroacoustical Methods*, *Advances in Colloids and Interface Science*, 1989, **30**, p. 111-151.
- [LAU01] R. Lacournet, *Dispersions d'Alumine en Milieux Aqueux: Préparation de Suspensions Concentrées et Mise en Forme d'Objets par Coagulation*, Thèse de doctorat de l'université, Limoges, Université de Limoges, 2001, p. 161.
- [OBR82] O'BRIEN, *Electroacoustic Effects in a Dilute Suspension of Spherical Particles*, *Journal of Fluid Mechanics* ; 1988, **190**, p 71-76.

# Annexe 4 : Analyse chimique élémentaire par ICP (Induced Coupled Plasma)

## ❖ Principe

Cette technique est une spectrométrie atomique d'émission utilisant une source plasma comme moyen d'excitation. L'appareil utilisé au laboratoire, de référence Iris, est commercialisé par la société Thermo Jarrel (Cheshire, Angleterre). Les éléments à doser peuvent être introduits à partir de solutions ou des suspensions de particules fines ( $< 1 \mu\text{m}$ ).

Les molécules sont dissociées suivant le processus d'excitation suivant (figure A.4.1) :

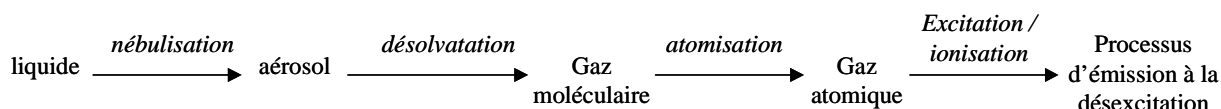


Figure A.4.1 : Processus d'excitation atomique

Les atomes libres sont excités : un ou plusieurs électrons migrent à des niveaux d'énergie supérieurs ( $E_2$ ) dans lesquels ils sont instables. Ces électrons retournent spontanément à leur niveau fondamental ( $E_1$ ), soit directement, soit par des arrêts momentanés à des niveaux d'énergie inférieurs, en libérant de l'énergie ( $E_2 - E_1$ ) sous forme de rayonnement de fréquence  $\nu$  (figure A.4.2).

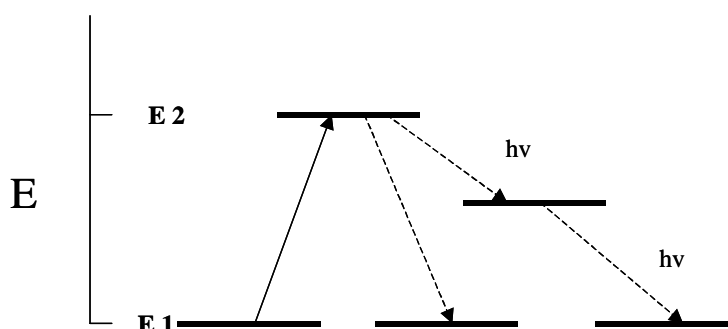


Figure A.4.2 : Diagramme d'énergie d'adsorption et émission entre un niveau fondamental et excité d'un élément

Ainsi de nombreuses longueurs d'onde spécifiques à chaque élément peuvent être émises à partir d'un niveau d'excitation donné. Certaines transitions se reproduisent plus

fréquemment que d'autres, et donnent lieu à des lignes spectrales plus intenses. Les raies sensibles pour l'analyse sont choisies en fonction de la concentration de l'élément à doser dans l'échantillon.

L'intensité des raies  $I$  est proportionnelle à la concentration  $C$  de l'élément dans le plasma. Si aux faibles concentrations  $I = f(C)$  est une droite, aux plus fortes concentrations, des écarts dus à la réadsorption de la radiation émise par les atomes dispersés dans le plasma sont observés. Les mesures sont donc effectuées avec des solutions diluées pour lesquelles la concentration de l'élément à doser est inférieure à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ .

### ❖ Mode opératoire

Dans toutes les mesures, la concentration est établie à partir de la droite d'étalonnage avec deux points expérimentaux :

- Le point zéro obtenu à partir de l'analyse du solvant.
- Le deuxième point est obtenu à l'aide d'une solution étalon commerciale de l'élément à doser à une concentration avec laquelle les valeurs des mesures sont interpolées dans l'intervalle de la droite.

#### *Mesures d'adsorption de la silice nanométrique à la surface de l'alumine*

Les isothermes d'adsorption de la silice nanométrique à la surface de l'alumine ont été établies à pH naturel en fonction de la concentration en silice. Les suspensions sont préparées avec une teneur en solide de 3 % vol et comme solvant, soit de l'eau pure, soit une solution de  $5.10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{NaNO}_3$ .

Après agglomération des particules d'alumine, les sphères sont séparées du surnageant. Le silicium contenu dans le surnageant est directement dosé car l'équipement est capable d'analyser des nanocolloïdes. La concentration est obtenue à partir de suspensions étalons contenant des quantités connues de Ludox. Parallèlement, les sphères ont été filtrées, séchées et ensuite broyées.

La mise en solution de 0,05 g de poudre est réalisée à l'aide d'un système de minéralisation de référence Mars 5 CEM Microwaves USA utilisant les micro-ondes. Les volumes d'acides employés sont 9 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et 6 ml de HF. Le mélange est porté à une température de  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  et une pression de 30 bars. L'aluminium et le silicium contenus dans la solution sont ensuite dosés.

L'alumine sous forme pulvérulente est également solubilisée en suivant la même procédure expérimentale. La solution obtenue constitue le blanc pour les autres échantillons

de façon à doser le silicium provenant uniquement des nanocolloïdes et non de la poudre d'alumine ou des solutions d'acide.

*Analyse chimique des poudres d'alumine*

Pour déterminer la composition chimique des poudres d'alumine, le même traitement de mise en solution des sphères a été appliqué mais en utilisant 10 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

## Annexe 5 : Essais de sédimentation.

### ❖ Protocole de préparation des échantillons.

Les suspensions employées pour les tests de sédimentation ont été préparées dans des flacons en suivant le protocole présenté dans l'annexe 2, telle que la concentration en solide soit de 3,3 % vol pour un volume d'eau de 15 ml.

Chaque tube à essai est ensuite rempli avec le contenu d'un flacon, hermétiquement fermé et placé sur le porte tubes. Pour une série d'expériences, une dernière agitation est réalisée avec l'ensemble des tubes pour définir le temps  $t = 0$ , début de la sédimentation.

### ❖ Mesure de la hauteur du sédiment.

Les mesures de la hauteur du sédiment ont été réalisées en fonction du temps avec une règle millimétrée. Les résultats présentés dans les tableaux ainsi que les photos correspondent à une période de sédimentation d'un mois.



## Annexe 6 : Rhéologie. Principe du rhéomètre à contrainte imposée.

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

### ❖ Descriptif de l'appareil

Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été étudiées avec un rhéomètre à contrainte imposée AR 2000 TA Instruments (UK) (figure A.6.1). Cet appareil offre la possibilité de travailler en différents modes comme l'oscillation ou le fluage avec différentes géométries.

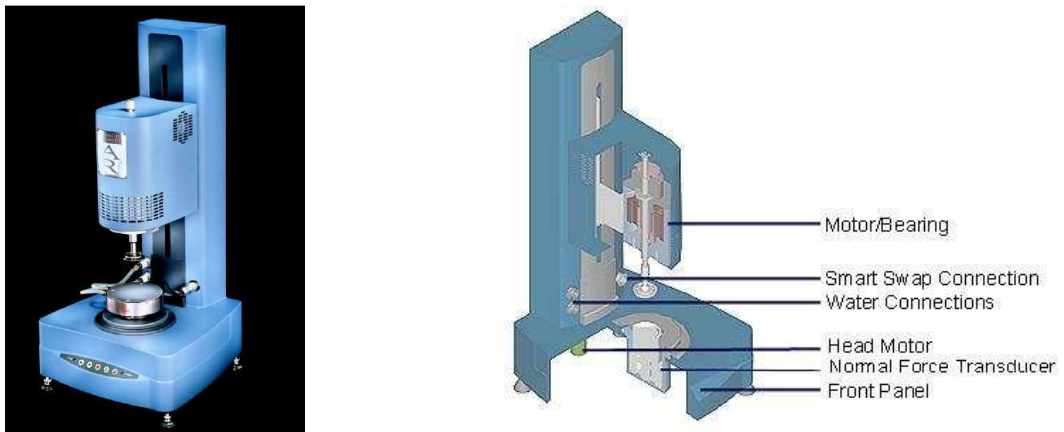


Figure A.6.1 : Rhéomètre AR 2000

Les mesures ont été réalisées en géométrie cône/plan. Le choix du cône (diamètre et angle) dépend de la viscosité de l'échantillon. Un cône de faible diamètre et d'angle élevé sera utilisé pour des échantillons visqueux. Pour des échantillons fluides, un cône de grand diamètre et d'angle faible sera choisi. Dans ce travail, le dispositif plan/cône de 20 mm de rayon, avec un angle  $1^{\circ} 59' 33''$ , avec un entrefer de  $49 \mu\text{m}$  a été utilisé. L'échantillon remplit alors l'espace situé entre le plan (fixe) et le cône (mobile). Ce dispositif présente plusieurs avantages :

- La vitesse de cisaillement est uniforme sur tout le plan et donc au sein de l'échantillon, ce qui rend le résultat représentatif de l'échantillon dans son ensemble.

- Dans une expérience à contrainte imposée, en réduisant l'angle du cône, il est possible d'atteindre des gradients de vitesse de cisaillement élevés (jusqu'à  $1400 \text{ s}^{-1}$ ).
- Une très faible quantité de suspension est nécessaire (de l'ordre de 1 ml).

### Géométrie cône-plan

Un cône à faible angle tourne contre une base plate avec la suspension entre ces deux parties. La figure A.6.2 montre ce système.

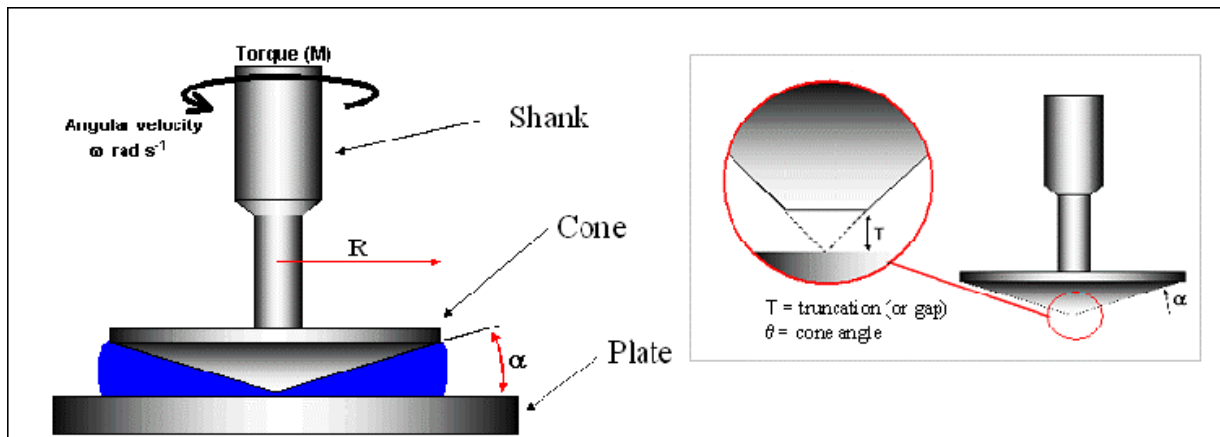


Figure A.6.2 : Géométrie cône-plan

La contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse (qui est la dérivée en fonction du temps de la déformation) pour cette géométrie sont donnés par les équations suivantes :

$$\sigma = \frac{3 \cdot M}{2 \cdot \pi \cdot R^3}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{R \cdot \omega_0}{R \cdot \tan \alpha} \approx \frac{\omega_0}{\alpha}$$

où  $\omega_0$  est la constante de vitesse angulaire,  $\alpha$  l'angle du cône,  $M$  le couple appliqué, et  $R$  le rayon du plan supérieur.

### ❖ Types des mesures

#### *Comportement stationnaire non linéaire (essai d'écoulement)*

Une rampe de couple croissant est appliquée au plateau supérieur et la valeur de la contrainte est enregistrée.

Une des courbes fréquemment utilisées pour traduire graphiquement l'équation rhéologique d'état représente  $\sigma$  en fonction de  $\dot{\gamma}$  (gradient de vitesse de cisaillement) à pression et à température constantes. La viscosité apparente  $\eta$  est le rapport de la contrainte de cisaillement  $\sigma$  sur le gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$ . Elle s'exprime en Pa.s. Une autre façon de

présenter la rhéologie du système est de représenter la viscosité apparente  $\eta$  en fonction de la contrainte de cisaillement  $\sigma$  (figure A.6.3).

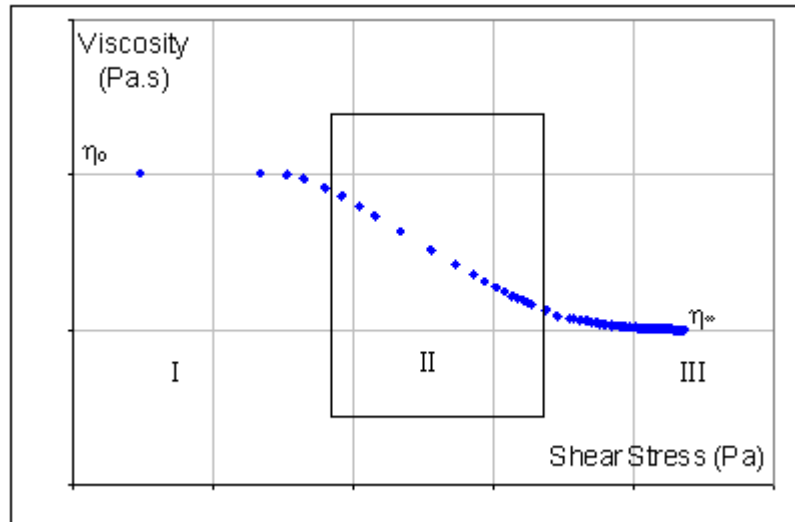


Figure A.6.3 : Comportement typique d'un fluide dans un essai d'écoulement

#### *Evolution avec le temps (essai de fluage)*

Pour connaître la dynamique du système, l'expérience la plus simple est d'appliquer une contrainte de cisaillement et d'observer la déformation en fonction du temps, ce qu'on appelle un test de fluage. [BAR00]

Le principe de cette technique consiste à appliquer une contrainte sinusoïdale à une suspension, puis à mesurer la réponse de l'échantillon, qui est une déformation également sinusoïdale, dans le domaine viscoélastique linéaire, mais avec un déplacement de phase  $\varphi$  (figure A.6.4).

Du signal sinusoïdal de la déformation est extrait le module complexe  $G$ . Il permet d'accéder au module élastique qui représente la contribution élastique de l'échantillon et au module visqueux caractéristique de la contribution plastique ou visqueuse.

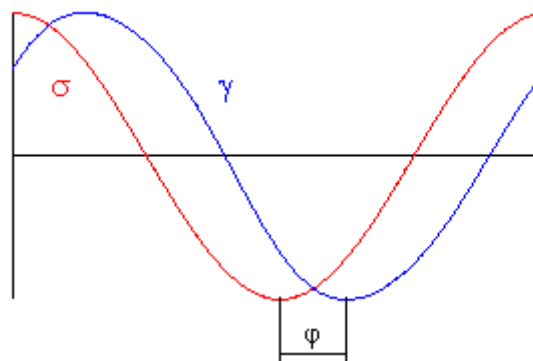


Figure A.6.4 : Exemple des variations de la contrainte et de la déformation en fonction du temps

La figure A.6.5 montre le comportement typique d'un test de fluage.

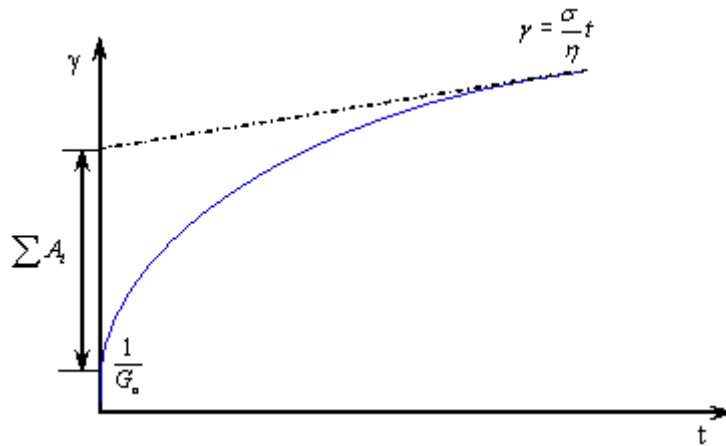


Figure A.6.5 : Test de fluage

Où les contributions  $t=0$  et  $t=\infty$ , correspondent respectivement à un comportement élastique pur et visqueux pur. Ce comportement est appelé viscoélastique.

Dans toutes les expériences réalisées, un volume de 0,6 ml a été déposé entre les deux surfaces, et une goutte d'huile a été déposée sur l'interface air suspension pour éviter l'évaporation du solvant.

## Bibliographie

[BAR00] H. A. Barnes, *A Handbook of Elementary Rheology*, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Mechanics, Aberystwyth, 2000.

[KOW05] , S. Kowalski, *Rheology based investigation of a Polymer-Mineral Powder Mix for Low Pressure Injection Moulding*, Thèse de doctorat de l'Université, Limoges, Université de Limoges, 2005.

## Annexe 7 : Analyse d'image.

### ❖ Logiciel Image J

La détermination du pourcentage de fissures observées sur les images M.E.B. d'une coupe de sphère frittée a été réalisée à l'aide du logiciel Image J dont le domaine est l'analyse et la morphologie.

La photo M.E.B. est traduite en pixels et il s'agit de déterminer la surface totale de la sphère et celle des fissures. Différentes fonctions mathématiques permettent le calcul de ces surfaces qui sont découpées en surfaces élémentaires. Pour la surface totale de la sphère, il suffit d'adapter le rayon de la figure géométrique à celui du cercle (figure A.7.1).

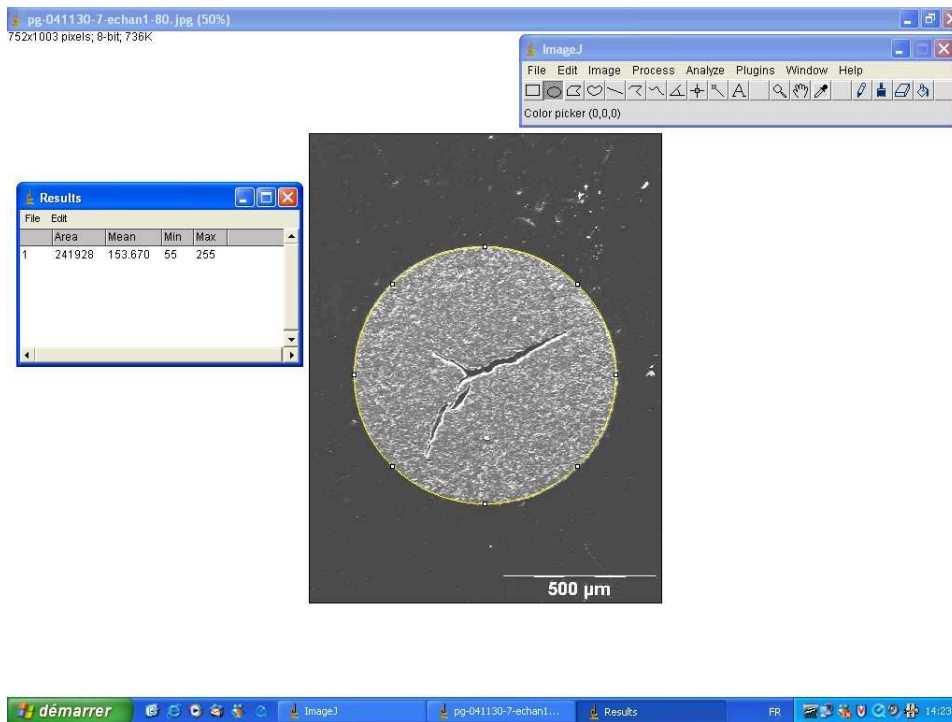


Figure A.7.1 : Exemple du calcul de la surface d'une sphère

Ensuite, la surface des fissures internes est calculée en sélectionnant la forme polygonale (figure A.7.2). Un polygone est adapté à chaque macro-fissure.

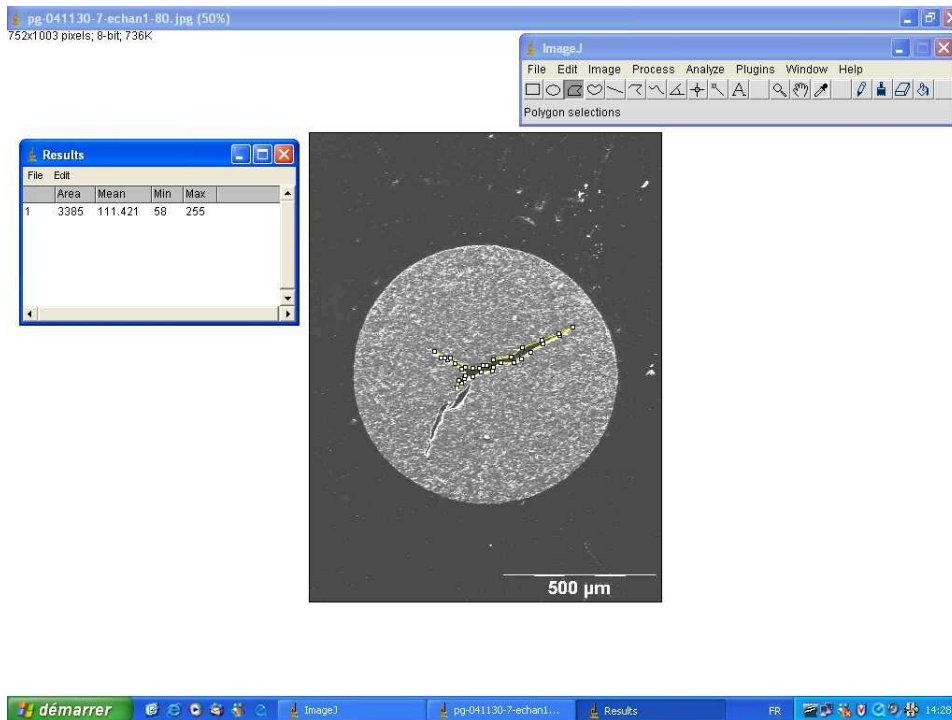


Figure A.7.2 : Exemple du calcul de la surface des fissures

En additionnant les surfaces de tous les polygones, il est possible d'établir le pourcentage de fissures par rapport à la surface totale de la sphère.

#### ❖ Logiciel Scion Image®

Pour évaluer le taux de porosité par analyse d'image (utilisation du logiciel Scion Image®), des microstructures des matériaux étudiés ont été révélées thermiquement après polissage puis observées en microscopie électronique à balayage. Les images numériques ont été enregistrées en niveaux de gris de telle sorte qu'il existe un contraste suffisant entre les pores et les grains afin de faciliter le traitement ultérieur (figure A.7.3). Ce dernier consiste d'abord à effectuer un seuillage optimisé permettant de séparer des zones de niveaux de gris différents et ainsi d'obtenir une image binaire. La fraction de surface de porosité est finalement obtenue en calculant le rapport entre la surface développée par l'ensemble des pores et la surface totale analysée (grains + joints de grains + pores). Afin que le champ d'observation analysé soit statistiquement représentatif de l'ensemble du matériau, au moins 4 images par échantillons sont analysées.

En ce qui concerne la détermination de la taille moyenne des grains, la méthode des intersections <sup>[WUR72]</sup> a été employée. Cette méthode consiste à tracer plusieurs segments de droite sur la micrographie du matériau puis à compter le nombre de grains interceptant ces

segments. Enfin, cette valeur est divisée par la longueur totale des segments à laquelle est déduite la longueur totale des pores.

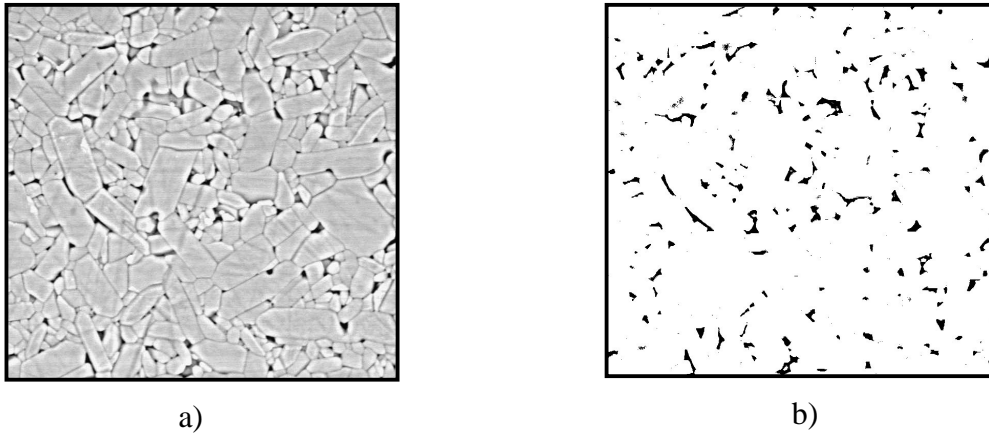


Figure A.7.3 : a) Exemple d'image MEB enregistrée en niveaux de gris, b) Résultat du seuillage

## Bibliographie

[WUR72] J. C. Wurst, *Linear Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 1972, **2**, p.109.

## Annexe 8 : Diagrammes de phases

### ❖ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

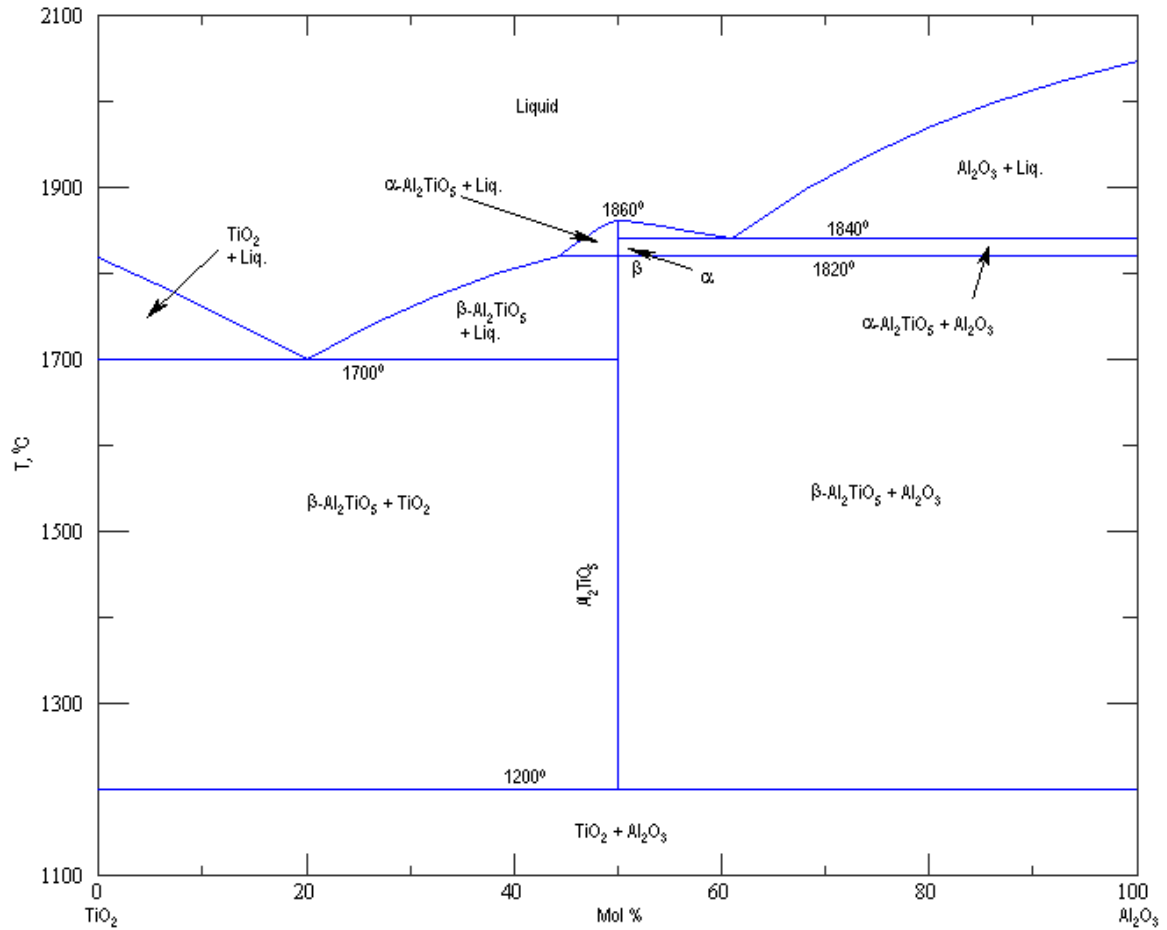


Figure A.8.1 : Diagramme de phase pour le système binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

Système  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

P. Pena and S. DeAza, *Ceramica (Florence)*, **33** [3] 23-30 (1980).



❖  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

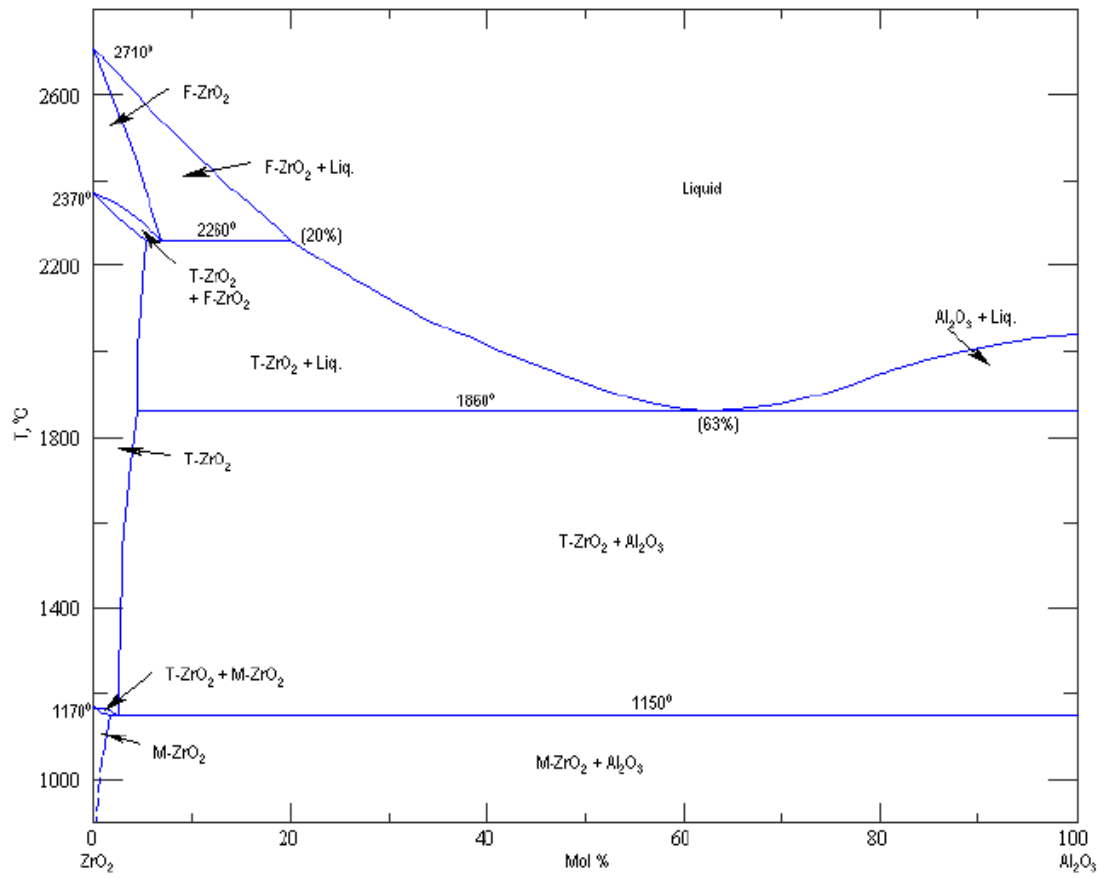


Figure A.8.2 : Diagramme de phase pour le système binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

Système  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . T = tetragonale; M = monoclinique; F = cubique - fluorite.

S. N. Lakiza and L. M. Lopato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [4] 893-902 (1997).