

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

LABORATOIRE de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

Année 2007

Thèse N° []

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue à Huis-Clos par

Wen ZHANG

Le 29 octobre 2007

**Synthèse de nanoparticules calcite-silice à structure *core-shell*
Application comme dopant au frittage d'alumines mises en forme par
coulage-coagulation pour applications orthopédiques**

Directeurs de Thèse : Thierry Chartier
 Cécile Pagnoux
 Fabrice Rossignol

Jury :

Rapporteurs : S. Guillemet : Chargé de recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse
 F. Valdivieso : Maître-assistant, EMSE, Saint-Etienne

Examineurs : J.P. Bonnet : Professeur, GEMH/ENSCI, Limoges
 T. Chartier : Directeur de recherche CNRS, SPCTS, Limoges
 F. Rossignol : Chargé de recherche CNRS, SPCTS, Limoges

 T. Rouxel : Professeur, Université de Rennes 1, Rennes

Invités : C. Chaput : Directeur, CTTC, Limoges
 C. Cueille : Directeur développement Europe, STRYKER, Caen
 C. Pagnoux : Maître de conférences, ENSCI, Limoges

*A ma famille, à ma tante Shuqin
et mon oncle Manying*

Remerciements

Ce mémoire de thèse est le résultat d'un travail effectué au laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS, UMR n°6638) à Limoges, grâce au support financier de la société Stryker Benoist Girard (Caen). Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Thierry Chartier, Directeur de Recherche CNRS, de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, de l'encadrement et du soutien qu'il m'a témoignés durant ces années de thèse.

Je remercie l'ensemble des membres du jury et spécialement Madame Sophie GUILLEMET, Chargé de recherche CNRS (CIRIMAT, Toulouse) et Monsieur François VALDIVIESO, Maître-assistant (EMSE, Saint-Etienne), qui ont accepté de juger ce manuscrit.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur Fabrice Rossignol, Chargé de Recherche CNRS, pour la qualité de son encadrement, sa grande disponibilité et son soutien. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses compétences tout au long de ces travaux.

Mes plus sincères remerciements s'adressent à Madame Cécile Pagnoux, Maître de Conférences à l'ENSCI. Ses compétences, sa disponibilité et sa gentillesse, entre autres, m'ont permis d'effectuer ces travaux de thèse dans un contexte très agréable.

Ce travail s'inscrivant dans un projet de recherche incluant plusieurs partenaires, je ne peux qu'adresser mes vifs remerciements aux personnes avec qui j'ai collaboré, à commencer par Monsieur Christophe Cueille, directeur développement Europe de la société Stryker (Caen), qui a dirigé ce projet de recherche et m'a intégré dans son équipe. Je remercie Monsieur Christophe Chaput, directeur du Centre de Transfert de Technologies Céramiques (CTTC). Je remercie également Monsieur Jérôme Claus (CTTC) et Monsieur Adrian Sun Wai (Stryker Irlande) pour leur aide.

Un grand merci également à tous mes collègues de l'ENSCI/SPCTS, enseignants, chercheurs, doctorants, techniciens... pour leur sympathie et convivialité au sein du laboratoire.

Je remercie tout particulièrement ma famille pour m'avoir encouragé et accompagné pendant ces nombreuses années et qui ont eu la patience de voir le bout de mes études. Je leur dédie tout naturellement ces travaux.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre 1 Contexte de l'étude	3
1.1 Prothèses de hanche	3
1.2 Mise en forme des céramiques et procédé de Coulage-coagulation (DCC)	5
1.3 Le procédé DCC existant pour la fabrication de prothèses de hanche	6
1.4 Introduction des ajouts de frittage – Intérêt des particules <i>core-shell</i>	8
1.5 Choix des matériaux	9
1.5.1 Propriétés rhéologiques des suspensions dopées	10
1.5.2 Observation de la microstructure des suspensions dopées	12
1.6 Conclusion	13
Chapitre 2 Synthèse de nanoparticules de calcite	15
2.1 Introduction	15
2.2 Préparation des poudres de carbonate de calcium nanométriques	16
2.2.1 Méthode utilisée	16
2.2.2 Matières premières	17
2.2.3 Procédé de synthèse	17
2.2.4 Outils d'investigation	18
2.3 Résultats et discussions	18
2.3.1 Effets de la concentration initiale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	20
2.3.2 Effets du débit de gaz de CO_2	22
2.3.3 Effets des surfactants	23
2.3.4 Effets de la température de carbonatation	27
2.3.5 Evolution des particules de carbonate de calcium en fonction du temps	34
2.4 Bilan de la synthèse et conclusion	35
Chapitre 3 Synthèse de nanoparticules calcite-silice à structure <i>core-shell</i>	37

3.1	Introduction.....	37
3.1.1	Les particules <i>core-shell</i>	37
3.1.2	Les différentes méthodes de synthèse de particules <i>core-shell</i>	38
3.1.2.1	Dispersion-polymérisation	38
3.1.2.2	Emulsion	38
3.1.2.3	Micelles inverses.....	39
3.1.2.4	Hétéro-coagulation.....	40
3.1.2.5	La méthode dite de Stöber modifiée	41
3.1.3	Fonctionnalisation des particules	43
3.1.4	Adsorption de PVP	45
3.1.5	Le procédé sol-gel	46
3.1.5.1	Principe	46
3.1.5.2	Aspects expérimentaux du procédé.....	47
3.1.5.2.1	<i>Précurseur</i>	47
3.1.5.2.2	<i>Solvant</i>	48
3.1.5.2.3	<i>pH</i>	49
3.1.5.2.4	<i>Rapport [eau]/[précurseur] : R</i>	50
3.2	Synthèse de nanoparticules de calcite-silice à structure <i>core-shell</i>	51
3.2.1	Matières premières	51
3.2.2	Paramètres expérimentaux de la méthode Stöber modifiée	51
3.2.3	Synthèse de nanoparticules de calcite-silice en système dilué.....	52
3.2.3.1	Préparation des échantillons.....	52
3.2.3.1.1	<i>L'enrobage des particules fonctionnalisées avec le MPTMS</i>	52
3.2.3.1.2	<i>L'enrobage des particules fonctionnalisées avec le PVP</i>	52
3.2.3.2	Observations de la microstructure.....	53
3.2.3.3	Conclusion.....	55
3.2.4	Synthèse de nanoparticules calcite-silice dans un système concentré	56
3.2.4.1	Dispersion de la calcite avec le PAA	57
3.2.4.2	Fonctionnalisation des particules de calcite avec le PVP et transfert des particules fonctionnalisées dans le solvant eau/éthanol	59
3.2.4.3	Enrobage avec la silice.....	60
3.2.4.4	Collecte des particules calcite-silice et mise en suspension.....	62
3.3	Caractérisation des poudres calcite-silice	62
3.3.1	Observation de la microstructure des particules	62
3.3.2	Contrôle de la composition chimique.....	64
3.3.2.1	Analyse chimique élémentaire par ICP.....	64

3.3.2.2	Analyse EDS	64
3.3.3	Caractérisation thermique	65
3.3.4	Aptitude à la dispersion.....	68
3.4	Compatibilité avec le procédé DCC	69
3.4.1	Etude rhéologique	69
3.4.2	Observation de la microstructure	70
3.5	Bilan de la synthèse et conclusion	71
Chapitre 4 Mise au point du procédé DCC		73
4.1	Rappel du procédé DCC	73
4.1.1	Mise en suspension.....	73
4.1.2	Coagulation	75
4.1.3	Séchage.....	78
4.2	Nature du contre-ion du dispersant PBTCA	79
4.2.1	Préparation des suspensions avec le PBTCA-(NH ₄) ₄	80
4.2.2	Coagulation des suspensions préparées avec le PBTCA-(NH ₄) ₄	81
4.3	Optimisation de l'introduction des poudres d'alumine et du mélange coagulant dans le solvant.....	82
4.3.1	Le mélangeur « Thinky »	82
4.3.2	Préparation des suspensions	83
4.3.3	Désaération.....	84
4.3.4	Coagulation	86
4.4	Conclusion	88
Chapitre 5 Frittage de l'alumine.....		89
5.1	Introduction.....	89
5.2	Le frittage.....	89
5.2.1	Définition	89
5.2.2	Aspects théoriques.....	90
5.2.2.1	Thermodynamique du frittage.....	90
5.2.2.2	Transport de matière	91
5.2.2.3	Frittage en phase solide.....	94
5.2.2.4	Frittage en phase liquide	96
5.2.2.4.1	<i>Les paramètres du frittage en phase liquide.....</i>	<i>97</i>

5.2.2.4.2	<i>Les étapes du frittage en phase liquide</i>	98
5.2.3	Aspects expérimentaux du frittage.....	100
5.2.3.1	Les procédés de frittage	100
5.2.3.2	Les paramètres de frittage	103
5.3	Le frittage de l'alumine- α et le dopage	103
5.3.1	La diffusion atomique dans l'alumine- α	103
5.3.2	Le dopage	104
5.3.2.1	Les dopants en solution solide	104
5.3.2.2	Les dopants ségrégués aux joints de grains.....	105
5.3.3	Les effets des différents dopants sur le frittage de l'alumine- α	105
5.3.3.1	L'oxyde de magnésium (MgO).....	106
5.3.3.2	L'oxyde de calcium (CaO).....	107
5.3.3.3	La silice (SiO ₂).....	109
5.3.3.4	L'oxyde d'yttrium (Y ₂ O ₃).....	111
5.3.3.5	L'oxyde de zirconium (ZrO ₂).....	113
5.3.3.6	Le co-dopage CaO-SiO ₂ et CaO-SiO ₂ -MgO.....	113
5.3.3.6.1	<i>Le co-dopage CaO-SiO₂</i>	113
5.3.3.6.2	<i>Le co-dopage CaO-SiO₂-MgO</i>	115
5.4	Partie expérimentale.....	117
5.4.1	Frittage de l'alumine préparée avec PBTCA-Na ₄	117
5.4.2	Frittage de l'alumine préparée avec le PBTCA-(NH ₄) ₄	119
5.4.2.1	Densification	121
5.4.2.2	Microstructure	122
5.4.3	Frittage de l'alumine en présence de dopants	123
5.4.3.1	Introduction de dopants dans le procédé DCC.....	123
5.4.3.2	Frittage en présence de MgO seul.....	124
5.4.3.3	Frittage en présence de MgO-SiO ₂	126
5.4.3.4	Frittage en présence de MgO-CaO-SiO ₂	128
5.5	Conclusion sur le frittage	132
	Conclusion générale	133
	Bibliographie.....	137

Introduction

Les composants céramiques trouvent de nombreuses applications dans des domaines de haute technologie aussi divers que l'opto-électronique, les bio-technologies, la mécanique, etc. Parmi les matériaux céramiques utilisés, l'alumine alpha polycristalline présente à la fois de bonnes propriétés mécaniques dans un large domaine de température (*i.e.* résistance à la rupture élevée, faible coefficient de frottement) et une grande stabilité chimique. Ces caractéristiques ont notamment été exploitées pour la fabrication d'implants orthopédiques. Récemment, un procédé de mise en forme de pièces en alumine par coulage-coagulation (*Direct Coagulation Casting* : DCC) a ainsi été développé au laboratoire SPCTS et adapté à la réalisation d'implants prothétiques constituant le couple de frottement tête/insert d'une prothèse totale de hanche [1]. Ce procédé consiste à mettre en forme une pièce 3D massive directement à la géométrie désirée par coagulation d'une suspension concentrée d'alumine dans un moule non poreux. Il est à noter que le procédé DCC permet d'obtenir des empilements granulaires optimisés en termes quantitatif (compacité en cru supérieure à 60 %) et qualitatif (défauts d'empilement limités).

Le frittage de l'alumine alpha ultra-pure (>99,99 %) jusqu'à sa densité théorique (3,98) s'accompagne généralement d'un grossissement anormal des grains qui pénalise les propriétés mécaniques finales du matériau. Pour améliorer la cinétique de densification et par là-même limiter le grossissement des grains, l'utilisation de dopants, souvent combinés les uns aux autres, tels que l'oxyde de magnésium (MgO) [2-5, 12], la silice (SiO₂) [5-7, 9-10], l'oxyde de calcium (CaO) [7-10, 13] ou encore l'oxyde de yttrium (Y₂O₃) [14], pour ne citer qu'eux, est nécessaire. Les influences de ces dopants sur les microstructures des céramiques denses (morphologie et taille des grains, phases inter-granulaires...) ont été très largement étudiées [2-14]. Le mode d'introduction des dopants a également fait l'objet d'études exhaustives avec comme dénominateur commun la recherche d'une distribution homogène d'une faible quantité de dopant dans le volume. Cette distribution conditionne en effet les propriétés mécaniques finales des céramiques qui obéissent à la statistique de Weibull.

Dans le cas particulier du procédé de mise en forme par DCC, l'utilisation de suspensions très concentrées (de l'ordre de 60% en volume de solide) rend l'introduction des dopants problématique. Ces derniers doivent en effet avoir une chimie adaptée car toute modification du pH et/ou de la force ionique, même faible, peut conduire à la déstabilisation prématurée de la suspension.

L'objectif de ce travail de thèse est de synthétiser des particules nanométriques présentant deux caractéristiques complémentaires :

- Une structure cœur-coquille (*core-shell* en anglais) leur conférant une chimie de surface qui permet de les introduire dans les suspensions concentrées d'alumine destinées au DCC sans déstabilisation,
- Une composition globale spécifique qui fait qu'elles sont utilisables comme dopants pour le frittage des aluminés alpha.

Nous avons ainsi choisi la calcite CaCO_3 (au lieu de CaO pour des raisons de réactivité avec l'eau) comme matériau de cœur, enrobée *a posteriori* par une couche de silice.

Cette thèse CIFRE s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS/CNRS UMR 6638, Limoges) et la Société Benoist Girard (Caen), filiale française du groupe Stryker Orthopaedics (Mahwah, New Jersey, USA). Le manuscrit s'articule de la façon suivante :

- Le premier chapitre présente le contexte de l'étude et le procédé DCC existant qui a servi de base, donc implicitement de cadre restrictif, à notre travail.
- Le second chapitre décrit la synthèse dans le système $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ d'une poudre de calcite nanométrique. Les caractéristiques de la poudre obtenue y sont discutées en fonction des paramètres de synthèse.
- La présentation du protocole d'enrobage des cœurs de calcite par une couche nanométrique de silice et des propriétés physico-chimiques des nano-composites *core-shell* ainsi élaborés fait l'objet du troisième chapitre. La compatibilité effective de ces dopants originaux avec les suspensions concentrées d'alumine est démontrée et leur influence sur les cinétiques de coagulation est évaluée.
- Le quatrième chapitre est dédié à la mise au point du procédé DCC : changement de la nature du contre-ion du dispersant PBTCA ; introduction d'un mélangeur dans le procédé.
- Enfin, dans le cinquième chapitre, une étude complète du frittage de l'alumine en présence de ces nano-composites est menée.

Chapitre 1 Contexte de l'étude

1.1 Prothèses de hanche

Les premières prothèses de hanche sont apparues en Grande-Bretagne dans les années 60. Elles étaient en alliage chrome-cobalt. La pose était effectuée par le chirurgien anglais Sir John Charnley [15]. De façon classique, une Prothèse Totale de Hanche (PTH) est constituée de quatre parties [16] (figure 1.1) :

- La tige fémorale porteuse de la tête fémorale est généralement en alliage métallique. Elle pénètre le canal médullaire à l'extrémité supérieure du fémur et peut y être liée par un ciment (résine polyacrylique qui polymérise *in situ*). Si la prothèse est non cimentée, le composant fémoral, introduit en force dans le fût fémoral, a une surface irrégulière favorisant la fixation par le tissu osseux. Certaines prothèses sans ciment peuvent être recouvertes d'hydroxyapatite pour favoriser la liaison avec l'os.

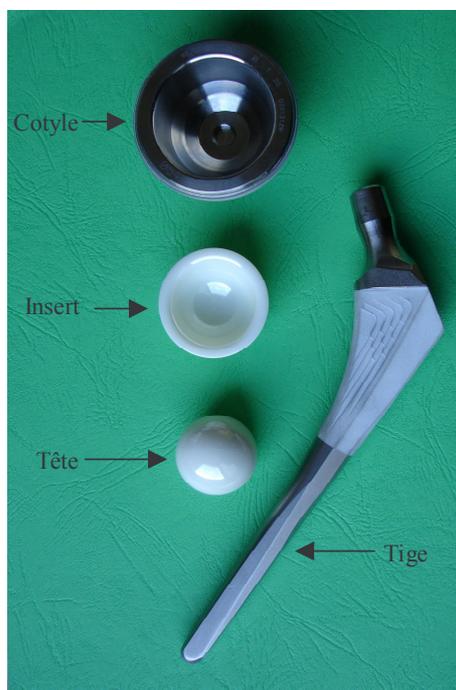


Figure 1.1 : Prothèse de hanche.

- La tête fémorale est située à l'extrémité de la tige fémorale et permet l'articulation. Elle y est fixée en force par l'intermédiaire d'un cône morse.

- L'insert correspond à la partie dans laquelle vient s'insérer la tête et forme avec elle l'articulation.
- Le cotyle, ou cupule vient s'insérer dans la cavité naturelle du bassin. Il peut également être fixé à la hanche par un ciment ou recouvert d'hydroxyapatite pour une meilleure liaison avec l'os.

Les différentes familles de prothèses sont définies par le couple de frottement entre la tête fémorale et l'insert [17]. Trois principaux couples de frottements se distinguent :

- une tête métallique face à un insert métallique (inox, chrome-cobalt). L'insert est placé dans une cupule en polyéthylène qui joue le rôle d'amortisseur,
- une tête métallique ou céramique (alumine, zircone) face à un insert en polyéthylène,
- une tête céramique face à un insert céramique.

Les couples de frottement en céramique ont été développés en France dès le début des années 70 par la Société CERAVÉR [18]. Depuis lors, quatre types de céramiques ont été mis sur le marché pour ces applications spécifiques : l'alumine, la zircone, les zircons renforcés par de l'alumine (*Alumina Toughened Zirconia* : ATZ) et les alumines renforcées par de la zircone (*Zirconia Toughened Alumina* : ZTA). A l'heure actuelle et bien que la zircone et les ATZ/ZTA présentent potentiellement de meilleures propriétés mécaniques que l'alumine, cette dernière demeure le choix stratégique des industriels du secteur. Le déficit en terme d'image de la zircone auprès des chirurgiens lié à un taux de rupture anormalement élevé sur certains lots commercialisés à la fin des années 90 n'est pas étranger à ce choix, même si l'alumine présente aussi, par ailleurs, de nombreux avantages :

- Elle est parfaitement inerte biologiquement.
- C'est un matériau plus mouillable que le métal ce qui, dans l'environnement liquide du corps humain, contribue à réduire la friction entre les composants.
- Sa dureté (9,2, contre 10 pour celle du diamant selon l'échelle de MOHS) lui confère une bonne résistance à l'abrasion. Les essais récents ont relevé des taux d'usure linéaire inférieurs à un micron par an. Ce taux est 2000 fois inférieur à celui des couples Co-Cr/polyéthylène ou céramique/polyéthylène.
- Des études d'anatomopathologie montrent que les particules d'alumine ($\Phi > 500$ nm) ne donnent pas lieu à des réactions produisant des corps étrangers.

1.2 Mise en forme des céramiques et procédé de Coulage-coagulation (DCC)

La mise en forme des céramiques est une étape critique pour l'obtention de compacts granulaires présentant un minimum de défauts tels que les défauts d'empilement. Les procédés *via* la voie colloïdale récemment apparus, et qui utilisent la prise en masse de la suspension pour la consolider, sont à ce titre très prometteurs pour la fabrication de pièces massives, en trois dimensions et de formes complexes [19-22]. Le coulage-coagulation, introduit par Gauckler *et al* [23], s'appuie sur la rupture de l'équilibre ionique obtenu lors de l'étape de dispersion et ne fait pas appel à la formation d'un réseau organique rigide comme dans les méthodes classiques de la mise en forme telles que l'injection [24-25] ou la gélification [26-27]. En effet, d'après la théorie D.L.V.O., la dispersion d'une suspension dépend essentiellement de deux paramètres qui sont le pH et la force ionique [28-29]. La coagulation consiste donc à déplacer le pH de la suspension concentrée et/ou à augmenter la force ionique du milieu, afin de minimiser les forces électrostatiques répulsives (figure 1.2). Pour permettre de couler correctement la suspension encore liquide dans le moule, le phénomène menant à la déstabilisation/coagulation (*i.e.* réaction chimique [30] ou enzymatique [23,31], élévation de température [32]...) doit être retardé dans le temps. Après consolidation, la pièce est séchée sous atmosphère contrôlée puis frittée. Le DCC offre la possibilité de réaliser des pièces de formes complexes avec une microstructure homogène et une densité en cru optimale [33-34].

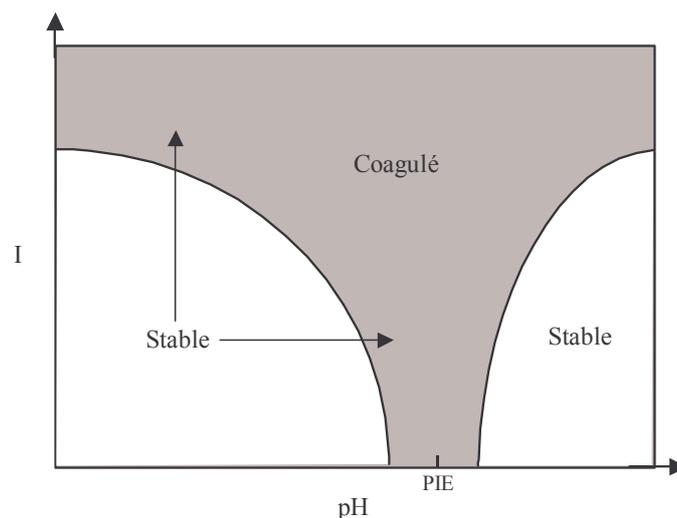


Figure 1.2 : Les domaines de stabilité d'une suspension en fonction du pH et de la force ionique notée I .

1.3 Le procédé DCC existant pour la fabrication de prothèses de hanche

La fabrication de composants en alumine pour un couple de frottement tête/insert d'articulation d'une prothèse totale de hanche est une activité industrielle du domaine biomédical qui implique des exigences particulières au niveau des matériaux et des procédés, liées à une norme (cahier des charges, réglementation sanitaire) très stricte. Un procédé DCC obéissant à ces exigences a déjà été mis au point et breveté [35] dans le cadre d'une thèse CIFRE précédente menée en collaboration avec Benoist Girard SA.

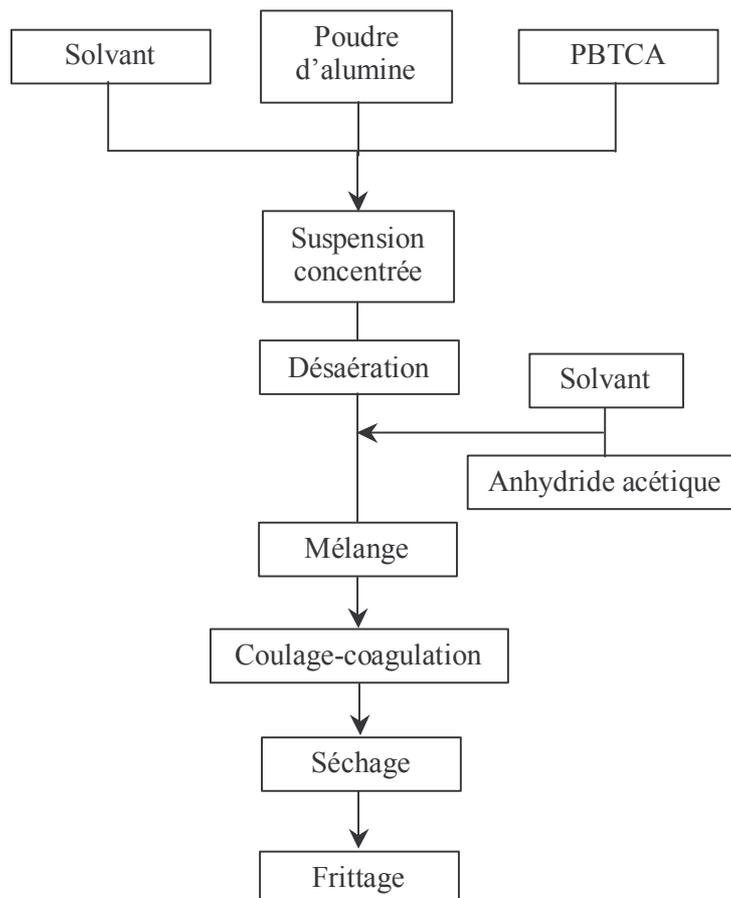


Figure 1.3 : Synoptique du procédé de DCC breveté [1].

La formulation des suspensions du procédé DCC breveté est quasiment figée et constitue le *squelette* de notre étude [1, 35]. Les étapes de ce procédé (figure 1.3) peuvent être résumées comme suit. Une poudre d'alumine de référence AKP30 (Sumitomo, Japon) est mise en suspension aqueuse concentrée en utilisant, comme dispersant à pH naturel, le sel de sodium de l'acide 2-phosphonobutanate-1,2,4-tricarboxylique [36]. Après désaération, un mélange coagulant constitué d'anhydride acétique et d'éthylène glycol est ajouté à la suspension. La suspension est alors rapidement coulée dans un moule non-poreux et la

réaction chimique thermoactivée d'hydrolyse de l'anhydride acétique libère de l'acide acétique qui conduit à une prise en masse *in situ* en quelques minutes [37]. Après séchage, des pièces céramiques consolidées (en cru) sont obtenues (figure 1.4 et figure 1.5). Elles présentent des compacités généralement supérieures à 60%, résultat d'empilements granulaires très uniformes. En outre, la coagulation s'accompagnant d'un retrait limité à quelques ‰, la géométrie et l'état de surface du moule sont généralement très bien reproduits.

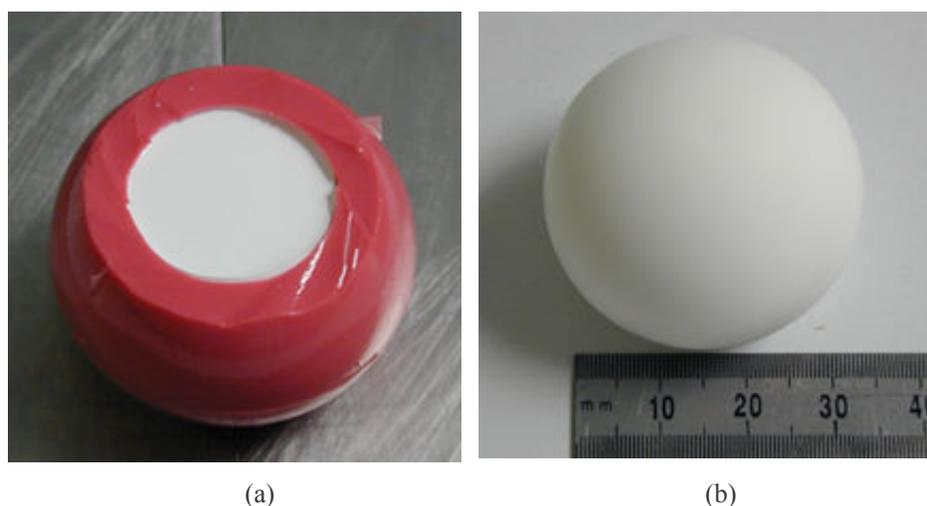


Figure 1.4 : Coagulation dans un moule en résine silicone (a) et pièce en cru obtenue (b).

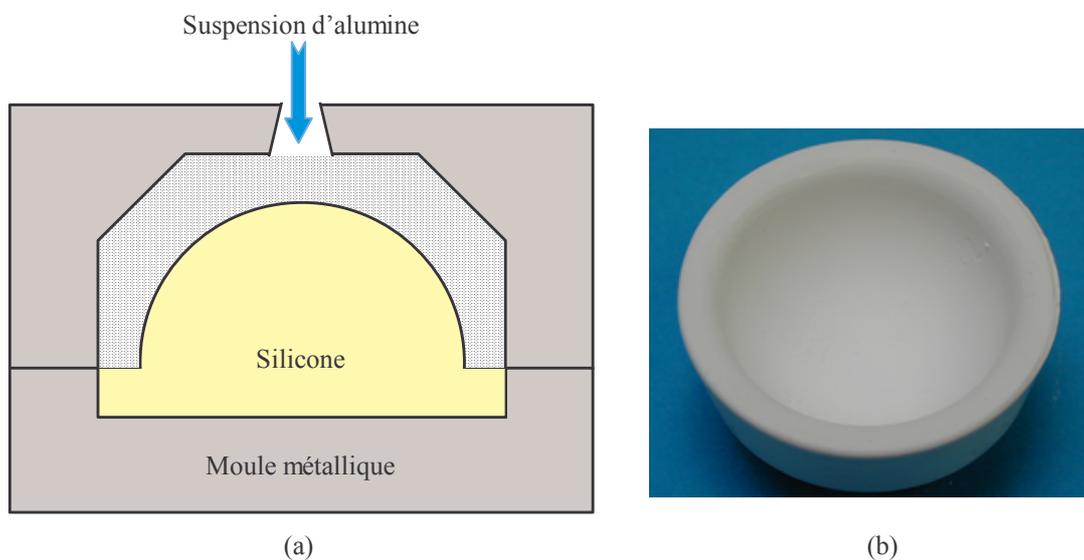


Figure 1.5 : schéma du moule de l'insert (a) et pièce en cru obtenue (b).

L'objectif de ce travail de thèse consiste à optimiser l'étape de densification qui donne au matériau ses propriétés mécaniques. Le principal challenge est ici d'atteindre les niveaux

de densification requis par la norme, à savoir au minimum 99,8% de la densité théorique de l'alumine, tout en conservant une microstructure sub-micronique homogène, c'est à dire si possible sans autres défauts critiques que les grains ou les joints de grains eux-mêmes. Cette microstructure spécifique permettrait d'améliorer les propriétés mécaniques (résistance à la rupture, module de Weibull, dureté). Elle nécessite l'utilisation d'ajouts de frittage dont la nature chimique et la morphologie sont conditionnées non seulement par le matériau visé mais aussi par le procédé de mise en forme DCC imposé.

1.4 Introduction des ajouts de frittage – Intérêt des particules *core-shell*

Dans la fabrication des céramiques dites traditionnelles, les ajouts de frittage sont souvent introduits à l'état pulvérulent par simple mélange mécanique. L'un des inconvénients de cette méthode est que les dopants ne sont pas toujours distribués de manière parfaitement homogène dans la matrice. Ces derniers perdent alors de leur efficacité et leur introduction en quantités importantes est nécessaire. Une méthode alternative d'introduction des ajouts est l'enrobage des poudres principales. Cette voie dite « chimique » est divisée en deux groupes. Dans un premier groupe, l'enrobage est effectué par précipitation d'hydroxyde *via* des sels inorganiques dans une solution aqueuse, ou des alcoxydes dans un solvant non aqueux [38-42]. Dans un deuxième groupe, le procédé d'enrobage est basé sur une interaction (*i.e.* attraction électrostatique) contrôlée entre les particules principales et les ajouts qui sont des surfactants organométalliques ou des particules ultrafines [43-45].

Il a été montré que la méthode d'enrobage par précipitation améliore la densification en comparaison des techniques conventionnelles [38-40]. En revanche, cette méthode spécifique présente deux difficultés majeures :

- L'enrobage uniforme des particules principales est délicat à contrôler.
- Des agglomérats sont susceptibles de se former durant l'étape de précipitation, mais surtout pendant l'étape de séchage qui suit cette précipitation. Ces agglomérats sont très difficiles à redisperser. De plus, la précipitation conduit *de facto* à un changement des propriétés physico-chimiques des poudres principales (morphologie, taille, chimie de surface, etc.) qui est susceptible de modifier leur aptitude à la mise en forme par le procédé DCC.

La technique basée sur les interactions électrostatiques permet au contraire un meilleur contrôle des couches d'enrobage. Le phénomène étant essentiellement surfacique, il permet de limiter la quantité d'espèces introduites en comparaison des autres techniques mentionnées

précédemment. Mais tout comme pour la technique de précipitation, les surfactants ou les particules ultrafines adsorbées sur les poudres principales peuvent modifier les propriétés de surface de ces dernières au point de les rendre incompatibles avec le procédé DCC. En effet, les suspensions utilisées pour le DCC sont très concentrées. Leur dispersion peut être facilement affectée par de faibles variations de pH ou de force ionique (figure 1.2) et conduire à une coagulation prématurée et non contrôlée.

Les techniques d'enrobage massif décrites précédemment ne sont donc pas celles que nous avons retenues. L'introduction directe, par mélange mécanique, des dopants sous forme de poudres est aussi problématique pour les suspensions de DCC. En effet, pour augmenter statistiquement les chances d'obtenir une distribution uniforme des dopants dans le volume, il est préférable de les ajouter sous forme de poudres nanométriques (*i.e.* typiquement d'un diamètre d'une dizaine de nanomètres). Outre les difficultés spécifiques liées à la dispersion de poudres nanométriques [46-48], l'introduction de telles poudres s'accompagne toujours de la création de nouveaux équilibres chimiques surfaciques, tels que les équilibres de dissolution, qui peuvent conduire globalement à des variations de pH et/ou de force ionique. Ces équilibres dépendent de la nature intrinsèque (*i.e.* de la nature chimique) des matériaux introduits, mais aussi de la surface totale introduite. En conséquence, et conscients que notre propos doit être modulé en fonction de la nature chimique des matériaux, l'ajout direct de dopants sous forme de poudres nanométriques, même en faible quantité (quelques centaines de ppm), est susceptible de déstabiliser prématurément les suspensions concentrées.

La voie originale que nous développons dans ce travail de thèse consiste à introduire les ajouts sous forme des colloïdes nanométriques protégés par une « coquille » les rendant compatibles avec les suspensions de DCC. Globalement, les colloïdes vont donc avoir une structure dite *core-shell*, avec une partie *core* constituée du ou des ajouts de frittage, et une partie *shell* composée d'un matériau de nature différente, compatible avec le procédé DCC et actif dans le frittage de l'alumine.

1.5 Choix des matériaux

Le choix du matériau d'enrobage, tout comme celui des ajouts de frittage, obéit à plusieurs critères. Tout d'abord, la réalisation d'implants chirurgicaux en alumine de haute pureté est soumise à un cadre réglementaire très précis défini par la norme ISO6474. Cette norme régit notamment la composition chimique des implants telle qu'elle est donnée dans le tableau 1.1. Le second critère à prendre en compte concerne la nature physico-chimique des

différents matériaux. Enfin, un troisième critère, probablement aussi important, est celui du coût et de la faisabilité industrielle du procédé dans son ensemble.

Composants	Composition chimique (% massique)
Al ₂ O ₃	≥ 99,5
MgO	≤ 0,3
Impuretés (SiO ₂ + CaO + oxydes alcalins)	≤ 0,1

Tableau 1.1 : Composition chimique standard selon la norme ISO 6474.

Notre choix s'est porté sur la calcite CaCO₃, au lieu de CaO pour des raisons de réactivité avec l'eau, comme matériau de cœur, et sur la silice comme matériau d'enrobage. Outre le fait qu'elle est également un ajout de frittage potentiel, la silice présente de nombreux avantages. Sa synthèse est aisée et facile à contrôler [49]. Elle peut être fonctionnalisée par différentes molécules organiques [50-51] et inorganiques [52]. Le point isoélectrique de la silice est voisin de 2, ce qui signifie que des particules de silice devraient logiquement être dispersées dans la suspension d'alumine dont le pH naturel est voisin de 8.

L'influence de l'introduction de nanoparticules de silice pure (Ludox[®] AS, $\Phi = 30$ nm, 40,0% massique dans l'eau, pH=9,1 Sigma-Aldrich, Allemagne) sur les suspensions d'alumines concentrées a été déterminée en effectuant des mesures de viscosité et en observant directement la structuration des suspensions ainsi dopées par microscopie électronique à balayage en mode cryogénique.

1.5.1 Propriétés rhéologiques des suspensions dopées

Les procédés de mise en forme par voie liquide, tel que le DCC, utilisent des suspensions très concentrées (> 50% volumique). De telles concentrations nécessitent l'emploi de dispersants spécifiques. Dans notre cas, le dispersant sélectionné est le PBTCA qui permet d'atteindre des teneurs en solide pouvant aller jusqu'à 57,5 % volumique, tout en conservant une viscosité acceptable pour le coulage, c'est-à-dire typiquement inférieur à 1,0 Pa.s (pour un gradient de vitesse de cisaillement : 100 s⁻¹). La viscosité de ces suspensions ne doit pas être perturbée par l'introduction de particules de silice.

Les propriétés rhéologiques ont été caractérisées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (CSL 100, Carri-Med, Angleterre). Différentes quantités de silice ont été ajoutées à des suspensions d'alumines (57,5 % volumique, pH=9,4) sous forme d'une suspension colloïdale (Ludox[®] AS). La figure 1.6 (courbe a) montre l'évolution de la viscosité (pour un gradient de vitesse de cisaillement : 100 s^{-1}) des suspensions d'alumine en fonction de la quantité de silice colloïdale ajoutée. Pour distinguer l'effet propre aux particules de silice de celui d'une simple dilution, des mesures ont été effectuées sur des suspensions d'alumine, sans silice, avec des quantités équivalentes d'eau (courbe b).

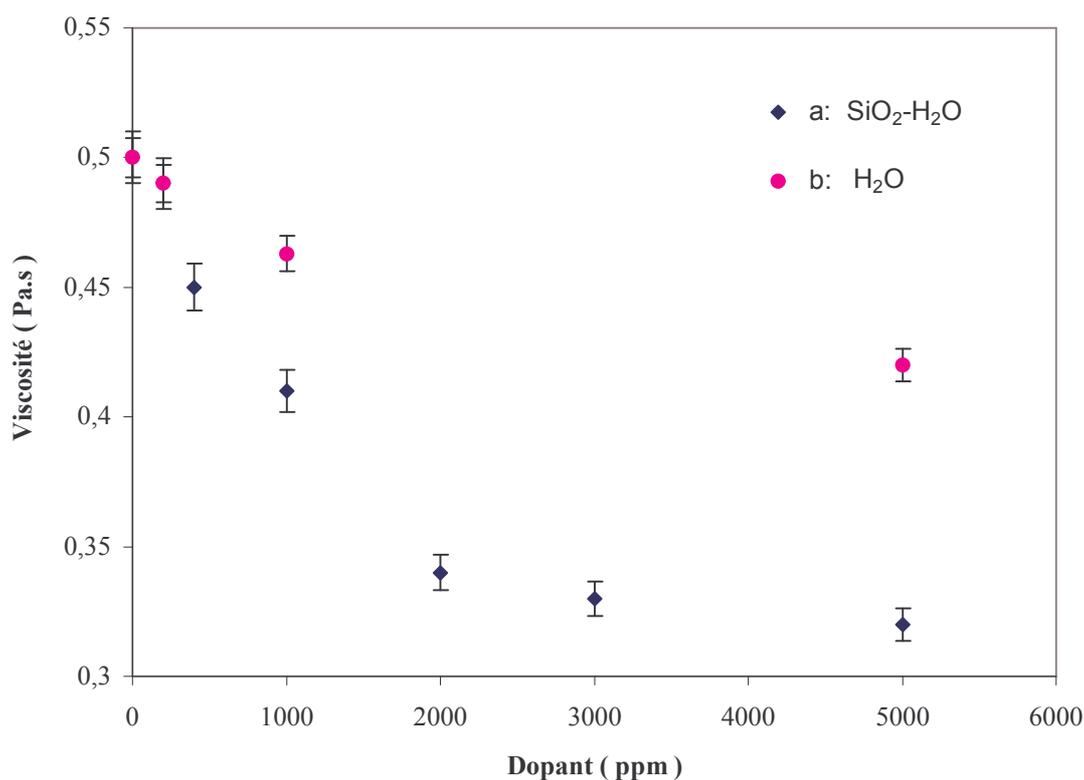


Figure 1.6 : Evolution de la viscosité (gradient : 100 s^{-1}) en fonction des quantités de dopants.

L'ajout de Ludox ($\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$) provoque une diminution de la viscosité des suspensions d'alumine d'autant plus importante que la quantité de Ludox introduite est grande, au moins jusqu'à un ajout de 5000 ppm. Cette diminution ne peut pas être uniquement imputée à une simple dilution. Si nous considérons que, plus la viscosité d'une suspension est faible, meilleure est sa dispersion, ce qui est généralement le cas pour les suspensions concentrées, l'introduction de particules de silice améliore donc la dispersion des suspensions destinées au DCC, du moins dans la gamme de pH et de force ionique testée. Le mécanisme mis en jeu est probablement de type structural [53]. Les nanoparticules de silice de très petite taille s'intercalent entre les grains d'alumine et créent une barrière entre eux ce qui facilite l'écoulement. Dans tous les cas, il apparaît que la silice est parfaitement compatible, voire

bénéfique, avec les suspensions de DCC et peut donc être à ce titre utilisée comme matériau d'enrobage des ajouts de frittage.

1.5.2 Observation de la microstructure des suspensions dopées

L'observation des arrangements de particules en suspension permet de compléter, de manière qualitative, les connaissances sur l'état de dispersion acquises par les mesures rhéologiques. Un MEB-FEG haute résolution (Jeol 7400, Japon) équipé d'une cellule cryogénique (Gatan Alto 2800, USA) a permis l'observation directe de la structuration des suspensions congelées d'alumine dopées avec de la silice colloïdale.

Une goutte de suspension est congelée par des jets d'azote liquide (EM-Pact, Leica-Allemagne) sous haute pression (2000 bars). La vitesse de refroidissement très rapide, de l'ordre de 10^5 K.s^{-1} , et l'augmentation de la viscosité de l'eau due aux fortes pressions conduisent à la formation de glace amorphe. Les phénomènes de ségrégation habituellement associés à la croissance des cristaux de glace sont supprimés. On réalise ensuite, sans briser la chaîne du froid, une fracture de la surface puis une sublimation de l'eau superficielle de façon à révéler les empilements de grains. Les suspensions étant très concentrées, elles sont auto-porteuses et ne s'effondrent pas sur elles-mêmes lors de la sublimation. Au final, l'arrangement des particules est conservé et correspond bien à celui de la suspension initiale.

La figure 1.7 montre des photos de suspensions concentrées à 57,5 % volumique d'alumines pure (b) et dopée avec 5000 ppm de silice (c). Il n'existe pratiquement pas de différences entre les deux suspensions. L'homogénéité des espacements inter-grains d'alumine traduit l'absence d'agglomération et la stabilité des suspensions. Par opposition, une suspension mal dispersée aurait une structuration présentant des espacements beaucoup plus hétérogènes avec des zones lacunaires et d'autres zones où, au contraire, les grains d'alumine sont quasiment au contact (figure 1.7a). En ce qui concerne la suspension dopée, la répartition des particules de silice est très homogène et sans agglomérat visible. Ces résultats sont cohérents avec les mesures de viscosité et confirment que la silice possède une bonne compatibilité avec les suspensions d'alumines concentrées et peut effectivement être utilisée comme matériau d'enrobage pour les ajouts de frittage. Il nous faut également préciser que la silice est un ajout de frittage potentiel pour l'alumine à condition que la quantité introduite réponde à la norme relative aux implants chirurgicaux à base d'alumine de haute pureté (tableau 1.1).

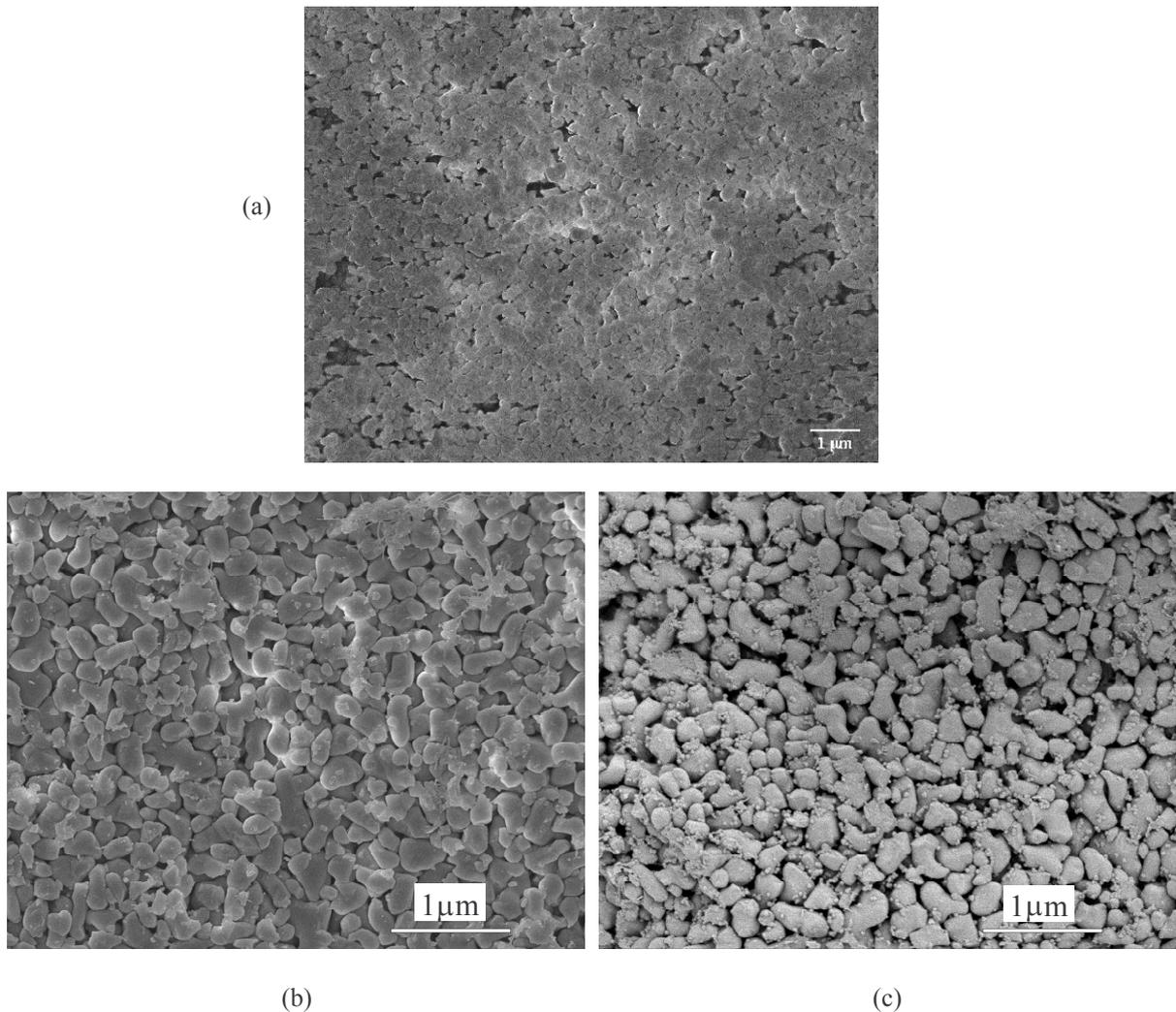


Figure 1.7 : Photos Cryo-MEB des suspensions d'alumine pure : a) partiellement dispersée ; b) dispersée ; c) dispersée et dopée avec 5000 ppm de silice.

1.6 Conclusion

L'objectif de notre étude est de densifier à 100% des pièces de forme massive en alumine tout en préservant une microstructure aussi fine que possible, constituée de grains submicroniques. L'un des moyens pour atteindre cet objectif est d'effectuer le frittage à basse température en présence d'ajouts. Notre travail consiste à préparer ces ajouts en s'accommodant de deux contraintes principales :

- une contrainte réglementaire sur la nature et la quantité des ajouts liée à la norme en vigueur pour ce type de matériaux à usage bio-médical,
- une contrainte en terme de procédé lié au fait que celui sélectionné pour la mise en forme des pièces est figé (*i.e.* procédé DCC breveté).

Pour répondre au premier critère, le choix des ajouts s'est porté sur une combinaison par ailleurs déjà étudiée d'oxyde de calcium (CaO) et de silice (SiO₂) [54-55]. Pour des raisons de réactivité dans l'eau, l'oxyde de calcium est remplacé par le carbonate de calcium (CaCO₃) sachant que l'élimination du dioxyde de carbone devra se faire préalablement au traitement thermique de densification des pièces. Pour satisfaire au second critère, la chimie de surface du carbonate de calcium est adaptée au procédé DCC en l'enrobant dans une coquille de silice. Il en résulte un ajout composite à structure *core-shell*.

Chapitre 2 Synthèse de nanoparticules de calcite

2.1 Introduction

Pour la synthèse des nanoparticules de calcite-silice à structure *core-shell* (diamètre total inférieur à 100nm), nous avons tout d'abord besoin de cœurs de calcite présentant une distribution granulométrique très étroite, un diamètre moyen aussi faible que possible (typiquement de quelques dizaines de nm), une morphologie adaptée à l'enrobage (*i.e.* le plus proche possible d'une sphère) et surtout des propriétés de surface adaptées, propriétés qui sont notamment liées à leur pureté. Les poudres commerciales de calcite ne présentent généralement pas toutes les caractéristiques mentionnées ci-dessus. Un des premiers objectifs de notre travail a donc été la synthèse de particules de calcite adaptées en développant un procédé spécifique.

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est un composé très étudié. Il est utilisé, entre autres, comme renfort/pigment dans l'industrie des plastiques, du caoutchouc, des papiers et peintures, mais aussi comme abrasif dans les dentifrices [56-61]. Plus spécifiquement, dans le domaine bio-médical, les nanoparticules de CaCO_3 sont déjà développées pour des utilisations comme « véhicules » de distribution de médicaments (*drug delivers*) [62-64]. En fonction des conditions de préparation, le carbonate de calcium se présente sous différentes phases cristallines telles que la vaterite, l'aragonite et la calcite [56, 65-66]. La calcite est probablement la plus intéressante. D'une part, elle possède une bonne stabilité à température ambiante. D'autre part, la morphologie des grains de calcite peut être adaptée dans une large gamme en utilisant des surfactants lors de la synthèse [67-70].

Ce chapitre décrit en détails le procédé de synthèse de cœurs de calcite nanométriques, adaptés à l'enrobage, que nous avons mis au point.

2.2 Préparation des poudres de carbonate de calcium nanométriques

2.2.1 Méthode utilisée

La synthèse de carbonate de calcium (CaCO_3) a fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques [56-61, 65-70]. La figure 2.1 montre les procédés les plus courants [56]. Ainsi, la méthode de carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium, basée sur des systèmes liquide-gaz, est une méthode typiquement industrielle [70-71]. Le monde académique s'oriente aussi sur des méthodes de synthèse en voie liquide en utilisant des réactions chimiques entre des composés contenant des ions calcium et des ions carbonates ($\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3$ par exemple). Il est important de noter que la variété cristalline et/ou la morphologie des particules (*i.e.* leurs propriétés physiques) ainsi synthétisées varient selon les conditions de préparation. Dans la méthode de *kraft pulping*, on obtient plus de calcite que d'aragonite si l'addition de Na_2CO_3 est relativement rapide [72]. En revanche, dans le cas du mélange de solutions, la structure cristalline et/ou la morphologie dépendent à la fois de la température de précipitation et du pH [73-74]. Des additifs macromoléculaires sont aussi utilisés pour contrôler la morphologie des particules de CaCO_3 [75].

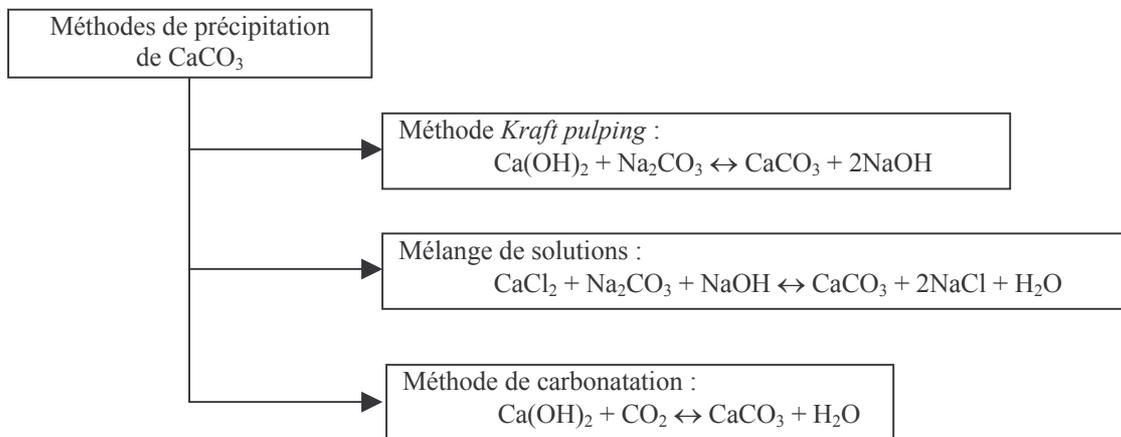


Figure 2.1 : Différentes méthodes de précipitation de poudres de CaCO_3 [56].

Parmi les différentes méthodes de précipitation, la voie « carbonatation » d'une suspension d'hydroxyde de calcium a été privilégiée dans cette étude pour les raisons suivantes :

- Il s'agit d'un procédé *a priori* facile à contrôler.
- La possibilité d'obtenir des particules ultra-fines a déjà été démontrée [56, 61, 67, 69-70].

- Le carbonate de calcium ainsi précipité l'est généralement sous forme de calcite, ce qui lui procure une bonne stabilité à température ambiante et autorise une grande variété morphologique.
- La force ionique peut être contrôlée lors de l'étape de synthèse. En particulier, il est possible de s'affranchir d'ions tels que le sodium qui pourraient être *a posteriori* néfaste pour le frittage des alumines [76-77].

2.2.2 Matières premières

La matière première nécessaire à la synthèse du carbonate de calcium, soit l'oxyde de calcium (CaO – 99,9%), est fournie par la Société Sigma-Aldrich (Allemagne), de même que l'acide polyacrylique (PAA, 50,0% massique dans l'eau) et le polyvinyl-pyrrolidone (PVP, masse molaire : 40 000) utilisés comme surfactants. Un autre surfactant, le sel de tétra-sodium de l'acide 2-phosphonobutanate-1,2,4-tricarboxylique (noté PBTCa-Na₄) est fourni par la Société Bayer (Allemagne).

Le dioxyde de carbone gazeux, pur à 99,7%, est fourni par Air Liquide (France). L'eau utilisée dans toutes les préparations est une eau osmosée.

2.2.3 Procédé de synthèse

La précipitation de CaCO₃ est effectuée dans un système solide/liquide/gaz :



La poudre de CaO est ajoutée à de l'eau osmosée portée à 80°C dans un bécher en Pyrex et est maintenue pendant 10 mn sous agitation magnétique. Le lait de chaux obtenu est alors placé dans un bain thermostaté à la température choisie pour la réaction de carbonatation (typiquement entre 10°C et 80°C). Le phénomène de carbonatation intervient lorsque l'on vient faire buller du CO₂ dans ce lait de chaux par le fond du bécher sous agitation magnétique vigoureuse (figure 2.2). Des mesures en temps réel de pH et de conductivité ionique (σ) permettent de suivre la réaction. Quand le pH atteint une valeur proche de 8 et que dans le même temps σ chute brutalement, on estime que la réaction de carbonatation est terminée. Le flux de CO₂ est arrêté [78-79]. La suspension de CaCO₃ ainsi précipité est maintenue sous agitation magnétique à température ambiante.

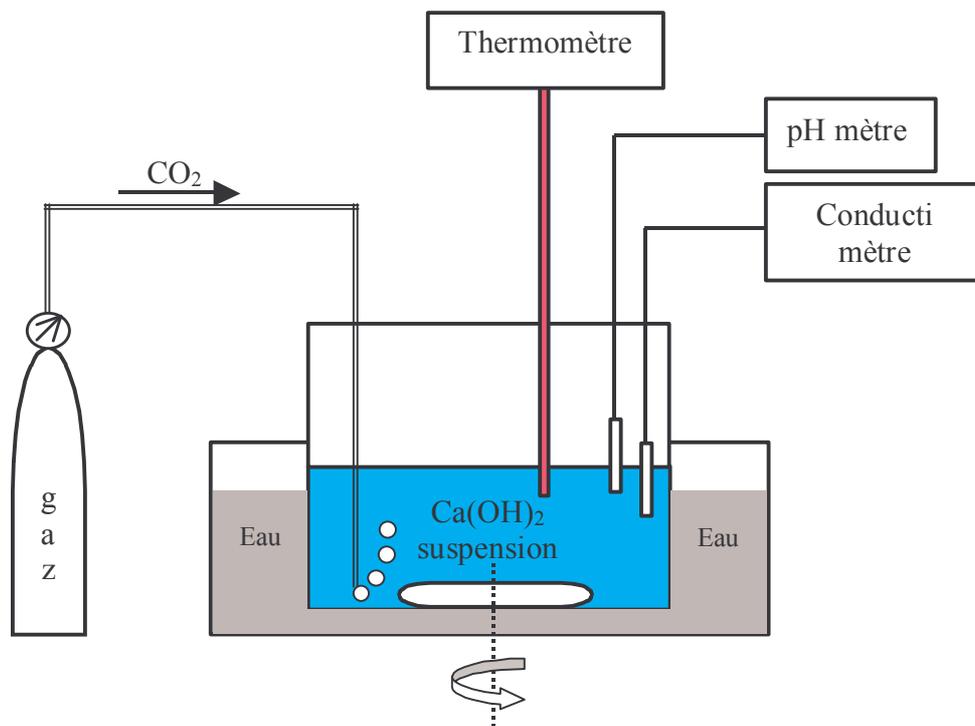


Figure 2.2 : Représentation schématique du montage de synthèse des poudres de CaCO₃.

2.2.4 Outils d'investigation

La surface spécifique des poudres de CaCO₃ synthétisées est mesurée par la méthode B.E.T.(Brunnauer-Emmett-Teller) en utilisant un dispositif FlowSorb 2300 II (Micrometrics, USA). La distribution en taille des particules est déterminée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Angleterre). L'observation des poudres synthétisées est réalisée par microscopie électronique à balayage classique (MEB) et haute résolution (MEBFEG), respectivement sur des microscopes S-2500 (Hitachi, Japon) et 7400F (Jeol, Japon). L'identification des phases cristallines est effectuée par diffraction des rayons X (DRX) sur lit de poudres en utilisant un appareil de type Debye-Scherrer.

2.3 Résultats et discussions

D'un point de vue phénoménologique, la réaction de carbonatation est suivie en mesurant les variations du pH et de la conductivité ionique en cours de réaction. L'allure des courbes permet de distinguer les grandes étapes réactionnelles (figure 2.3). Ces variations peuvent être décomposées trois zones :

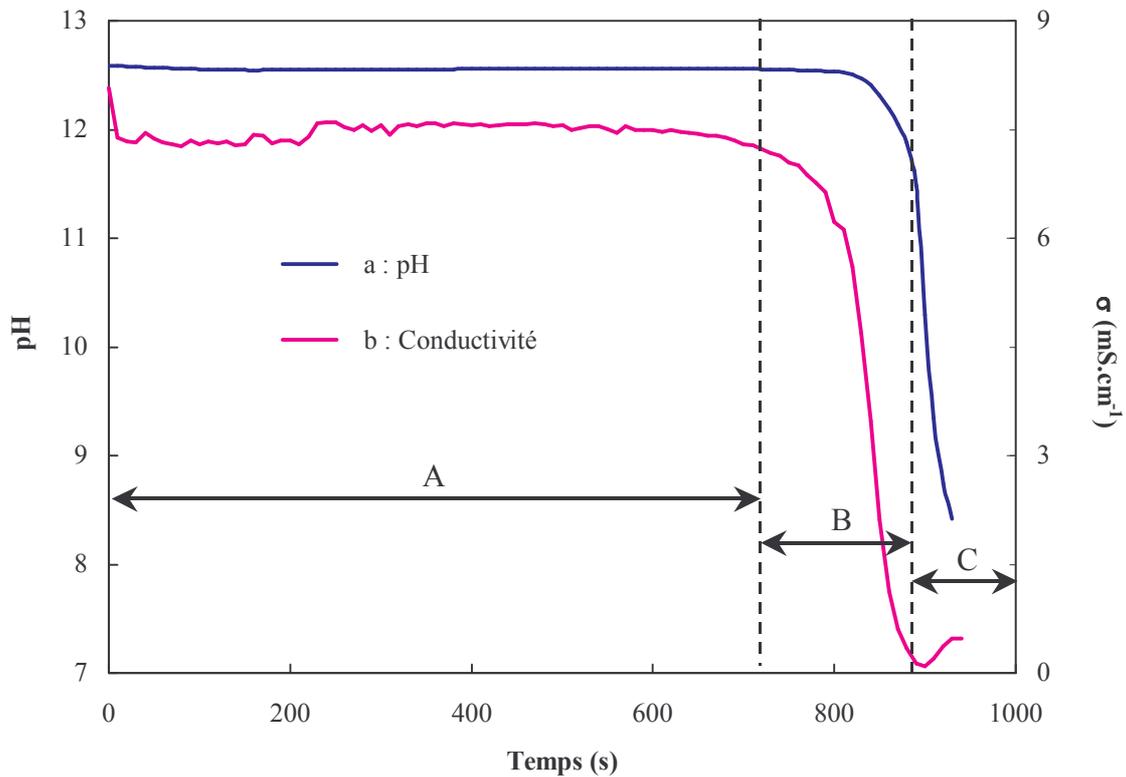


Figure 2.3 : Variations typiques du pH et de la conductivité ionique lors de la carbonatation.

- Zone A : les valeurs de pH et de σ sont quasiment constantes. En effet, au cours de la carbonatation, les nouveaux ions Ca^{2+} et OH^- résultant de la dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solide sont aussitôt neutralisés respectivement par les ions CO_3^{2-} et H^+ , ces derniers provenant de l'équilibre en solution du CO_2 . Par conséquent, il n'y a pas d'accumulation de nouveaux ions qui pourraient modifier le pH ou σ .
- Zone B : le pH et σ chutent brutalement, ce qui indique la dissolution totale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solide. Le gaz CO_2 va réagir avec le reste des ions Ca^{2+} présents dans la solution et contribuer ainsi à diminuer le pH et σ .
- Zone C : le pH continue à chuter avec la dissolution du gaz CO_2 qui forme des ions H^+ . En revanche, σ remonte après un minimum correspondant à la fin du processus de précipitation. L'augmentation de σ est due à la dissolution du CaCO_3 formé qui produit des ions Ca^{2+} et HCO_3^- selon l'équation [2.2] et [2.3] :



Un grand nombre de paramètres est susceptible d'influer de manière plus ou moins importante sur la réaction de carbonatation, et donc sur la distribution en taille, la taille

moyenne, la morphologie des poudres synthétisées et leur état d'agglomération [69, 80-81]. A ce titre, l'influence des paramètres suivants est évaluée :

- la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le lait de chaux,
- le débit de CO_2 (gaz),
- l'introduction de surfactants,
- la température,
- le phénomène de vieillissement après carbonatation.

2.3.1 Effets de la concentration initiale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Pour déterminer l'influence de la concentration initiale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, une série de précipitations est réalisée à température ambiante ($25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) en faisant varier cette concentration de 0,17 % massique à 7,4 % massique. Le débit de CO_2 est quant à lui fixé à $60 \text{ ml}\cdot\text{mn}^{-1}$ et aucun surfactant n'est ajouté. Comme indiqué précédemment, la carbonatation est supposée finie quand la conductivité chute brutalement. Le temps de carbonatation est donc différent en fonction de la concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Typiquement, ce temps varie de 3 à 30 minutes dans la gamme de concentrations explorée.

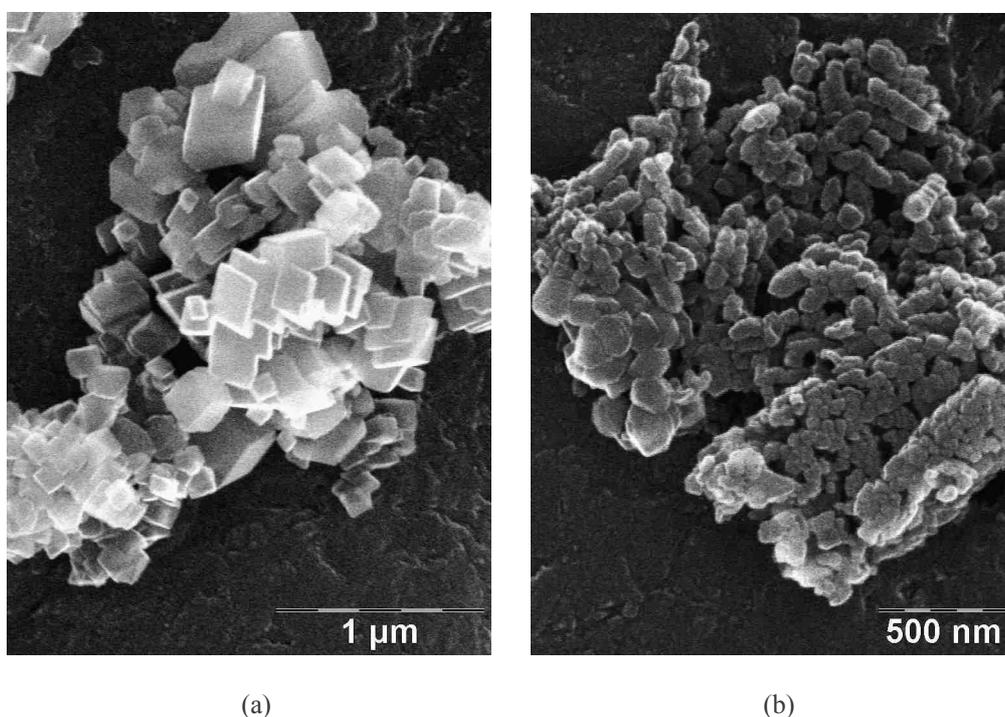


Figure 2.4 : Photos MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 25°C pour un débit de CO_2 de $60 \text{ ml}\cdot\text{mn}^{-1}$ et une concentration initiale en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de : a) 0,17 % massique, b) 3,7 % massique.

Les photos MEB des particules de CaCO_3 obtenues sont représentées sur la figure 2.4. Il apparaît que la morphologie et la taille des particules sont très sensibles à la variation de la concentration de Ca(OH)_2 . Pour des faibles concentrations telles que 0,17 % massique de Ca(OH)_2 , des particules rectangulaires avec une taille moyenne de 0,3 μm sont formées (figure 2.4a). La taille de ces particules rectangulaires peut même aller jusqu'à quelques μm lorsque la concentration de Ca(OH)_2 est 0,10 % massique comme l'ont montré Wen *et al.* [80]. A l'opposé, pour des fortes concentrations telles que 3,7 % massique (figure 2.4b), des particules équiaxes avec un diamètre d'environ 80 nm sont formées. Au delà, pour une concentration encore plus importante de 7,4 % massique de Ca(OH)_2 , la morphologie et la taille des particules de CaCO_3 synthétisées ne varient pratiquement plus. De plus, l'utilisation de ce lait chaux trop fortement concentré présente des inconvénients majeurs :

- la viscosité élevée rend difficile l'agitation magnétique pendant la carbonatation,
- la réaction n'est plus homogène dans la suspension,
- la suspension a tendance à gélifier après carbonatation.

Ces évolutions de la morphologie et de la taille des grains ont déjà fait l'objet de plusieurs publications dans la littérature [69, 80]. Elles sont dues à deux phénomènes qui interviennent en parallèle, à savoir la dissolution du Ca(OH)_2 et la précipitation du CaCO_3 . Initialement, dans le lait de chaux, il existe un équilibre chimique entre les particules de Ca(OH)_2 solide, les cations Ca^{2+} et les anions OH^- selon la réaction [2.4] :



Pour qu'il y ait précipitation de CaCO_3 selon la réaction [2.5], il faut que la solution soit saturée en ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} .



Dans les suspensions à faible concentration initiale de Ca(OH)_2 , pour atteindre cette saturation, il est nécessaire de dissoudre entièrement les particules de Ca(OH)_2 . La précipitation de CaCO_3 se fait alors initialement en solution par un mécanisme de nucléation homogène qui favorise ultérieurement la croissance de particules micrométriques et rectangulaires de CaCO_3 . En revanche, dans les suspensions de Ca(OH)_2 concentrées, la saturation de la solution est obtenue avant que les particules de Ca(OH)_2 soient entièrement dissoutes, et la précipitation de CaCO_3 peut intervenir directement à la surface des particules de Ca(OH)_2 restantes qui forment alors des « germes » pour une nucléation hétérogène. La

quantité et la taille de ces « germes » conditionnent la distribution en taille, la taille moyenne et la morphologie des particules de CaCO_3 au final. La nucléation hétérogène favorise ainsi l'obtention de particules de CaCO_3 fines, présentant une distribution en taille étroite et une morphologie plutôt équiaxe. D'un point de vue pratique, nous avons choisi de fixer par la suite la concentration initiale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 3,7 % massique pour l'évaluation de l'influence des autres paramètres sur la synthèse de CaCO_3 .

2.3.2 Effets du débit de gaz de CO_2

Bien qu'une quantité importante de CO_2 puisse être absorbée dans l'eau en comparaison avec d'autres molécules tel que le N_2O [82], il est primordial que pendant la carbonatation, ce CO_2 gazeux soit « soufflé » dans le lait de chaux sans interruption pour alimenter la réaction et éviter qu'elle ne s'arrête. En pratique, le débit de CO_2 doit donc être relativement élevé.

Pour déterminer le débit optimum qui permet la formation de particules nanométriques à distribution de taille étroite, le tout si possible dans un temps réduit, une série de précipitations à température ambiante est réalisée pour des débits de CO_2 allant de 30 à 120 $\text{ml}\cdot\text{mn}^{-1}$. La concentration initiale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est fixée à 3,7 % massique (Cf. §-2.3.1). Les photos MEB des particules de CaCO_3 synthétisées sont représentées sur la figure 2.5.

Globalement, la morphologie des particules est la même sur toute la gamme de débits explorée. Elle est régulière et équiaxe. Une réduction du débit de 120 à 60 $\text{ml}\cdot\text{mn}^{-1}$ rend les particules de CaCO_3 à la fois plus uniformes et plus fines (figure 2.5). Une réduction supplémentaire en dessous de 60 $\text{ml}\cdot\text{mn}^{-1}$ n'a en revanche plus d'effets notables sur la taille des particules.

Nos observations vont à l'encontre de celles faites par Carmona *et al.* et Domingo *et al.* dans des conditions similaires qui mentionnent une stagnation de la taille pour les débits élevés [56, 70]. D'après Carmona *et al.*, la mobilité intrinsèque des molécules de CO_2 serait plus importante que celle de l'eau et une grande partie du gaz CO_2 serait perdue avant d'être adsorbé et transformé en ions CO_3^{2-} . La mobilité de l'eau deviendrait alors un facteur limitant le contact entre les espèces ioniques intervenant dans la réaction de carbonatation. Nous émettons au contraire l'hypothèse que l'augmentation de taille observée avec celle du débit pour les forts débits est due au taux de dissolution de CO_2 élevé. Ceci conduit à une accumulation d'espèces ioniques (*i.e.* H^+ , HCO_3^- et CO_3^{2-}) disponibles pour la carbonatation,

et par voie de conséquence conduisant à la formation de particules plus volumineuses et moins homogènes.

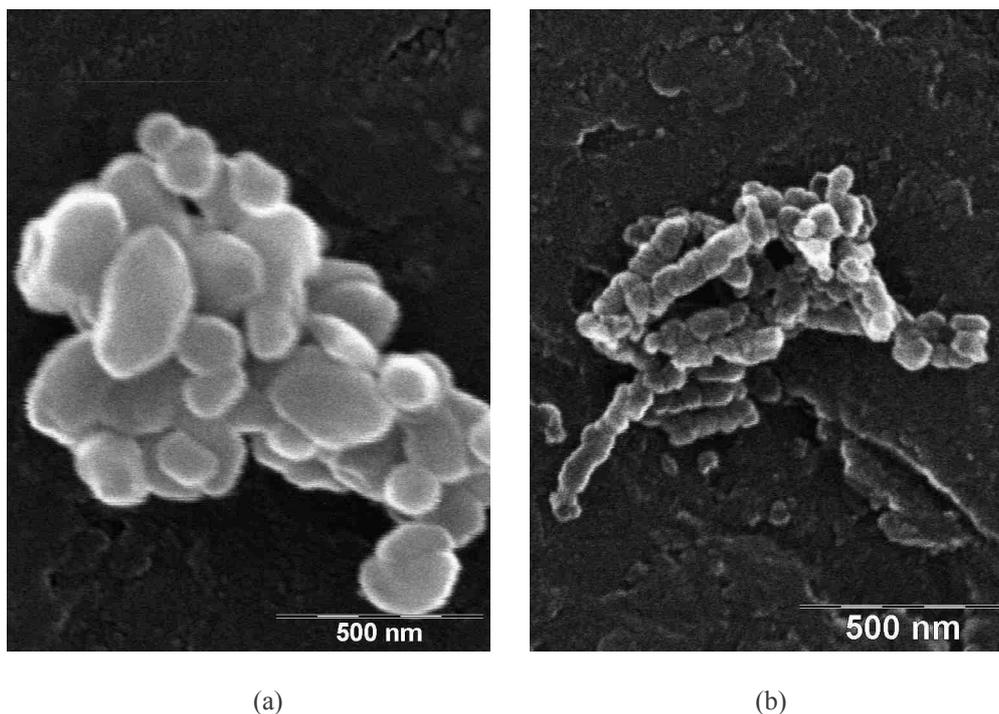


Figure 2.5 : Photos MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 25°C pour une concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 3,7 % massique et un débit de CO_2 de : a) $120\text{ml}\cdot\text{mn}^{-1}$, b) $60\text{ml}\cdot\text{mn}^{-1}$.

En conclusion, dans la suite de l'étude, le débit de CO_2 est fixée à $60\text{ ml}\cdot\text{mn}^{-1}$ dans le but d'obtenir une suspension homogène de particules nanométriques de CaCO_3 . Bien qu'un débit de CO_2 de $30\text{ ml}\cdot\text{mn}^{-1}$ aurait aussi permis d'atteindre cet objectif, cette solution n'a pas été retenue car la réaction aurait duré deux fois plus longtemps.

2.3.3 Effets des surfactants

Afin de les utiliser comme matériau de cœur pour la synthèse de particules CaCO_3 - SiO_2 à structure *core-shell*, les particules de CaCO_3 doivent être nanométriques (*i.e.* 30-50 nm) et surtout monodisperses. Avec une concentration initiale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et un débit de gaz CO_2 optimisés respectivement à 3,7 % massique et $60\text{ ml}\cdot\text{mn}^{-1}$, nous avons obtenu pour une température de synthèse de $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ des particules homogènes et équiaxes d'un diamètre moyen d'environ 80 nm. Ce diamètre, même s'il est nanométrique, est toutefois largement supérieur à celui escompté. De plus, ces nanoparticules sont très fortement agglomérées.

Pour contrôler à la fois la taille et la dispersion des particules, des surfactants ont été introduits dans le lait de chaux avant la carbonatation. En effet, il a déjà été montré que, pour la synthèse de particules de CaCO_3 par carbonatation, certains additifs comme l'acide citrique (CTA), le phosphate d'octadecyl di-hydrogène (ODP) ou encore l'acide éthylènediamine-tétraacétique (EDTA), pour ne citer qu'eux, ont des influences significatives sur la morphologie, la taille et la phase cristalline des précipités de CaCO_3 [67, 75, 83-85]. Dans cette étude, deux types d'additifs ont été testés comme surfactants : l'acide polyacrylique (PAA, figure 2.6a) et le sel de sodium de l'acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique (PBTCA- Na_4) (figure 2.6b). Il est à noter que le PAA en forte concentration a tendance à dissoudre le CaCO_3 , mais il est couramment employé comme dispersant à faible concentration (<1%) pour les suspensions aqueuses de CaCO_3 nanométriques [86-87]. En ce qui concerne le PBTCA- Na_4 , le choix de le tester comme surfactant résulte d'une analogie entre son groupement phosphonate $-\text{PO}_3\text{H}-\text{Na}$ et le groupement fonctionnel $-\text{PO}_3\text{H}_2$ de l'ODP, ce dernier ayant déjà été utilisé comme surfactant pour contrôler la taille des particules de CaCO_3 pendant la précipitation [83]. Le choix du PBTCA est également motivé par le fait qu'il est déjà un élément du procédé de DCC autour duquel nous développons notre étude (Cf. §-1.3).

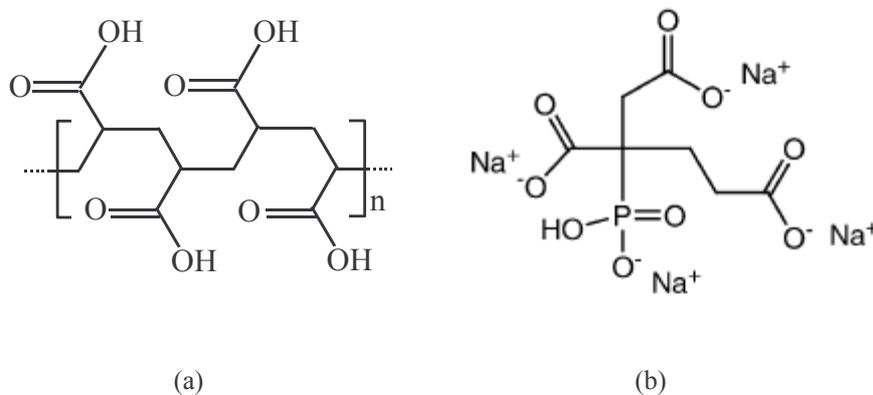


Figure 2.6 : Formules chimiques de deux surfactants utilisés: a) PAA, b) PBTCA- Na_4 .

Les photos MEB des particules de CaCO_3 précipitées sans surfactant (a), en présence de 0,5 % massique de PBTCA- Na_4 par rapport à la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (b) et de 0,5 % massique de PAA par rapport à la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (c) sont comparées dans la figure 2.7. Cette comparaison est établie sur la base de synthèses faites à $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ et non à $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ comme cela était le cas dans le paragraphe précédent, ce qui explique que la taille et la morphologie des particules obtenues sans surfactant sont différentes de celles évoquées dans le §-2.3.2 (Cf. §-2.3.4 pour l'effet de la température). A l'exception de la température, les

autres conditions de synthèse sont celles définies auparavant en termes de débit de CO_2 et de concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

L'expérience menée sans surfactant conduit à l'obtention d'agglomérats composés de particules microniques ovoïdes. Les ajouts de PBTCA- Na_4 et de PAA conduisent, quant à eux, à la formation d'agglomérats constitués par des alignements de particules nanométriques élémentaires équiaxes. Ces particules élémentaires présentent des diamètres moyens de l'ordre de 30 nm avec le PBTCA et 50 nm avec le PAA. D'un point de vue morphologique, les alignements ressemblent exactement, dans leurs détails, à ceux montrés sur la figure 2.12 qui correspondent à d'autres conditions expérimentales (Cf. §-2.3.4).

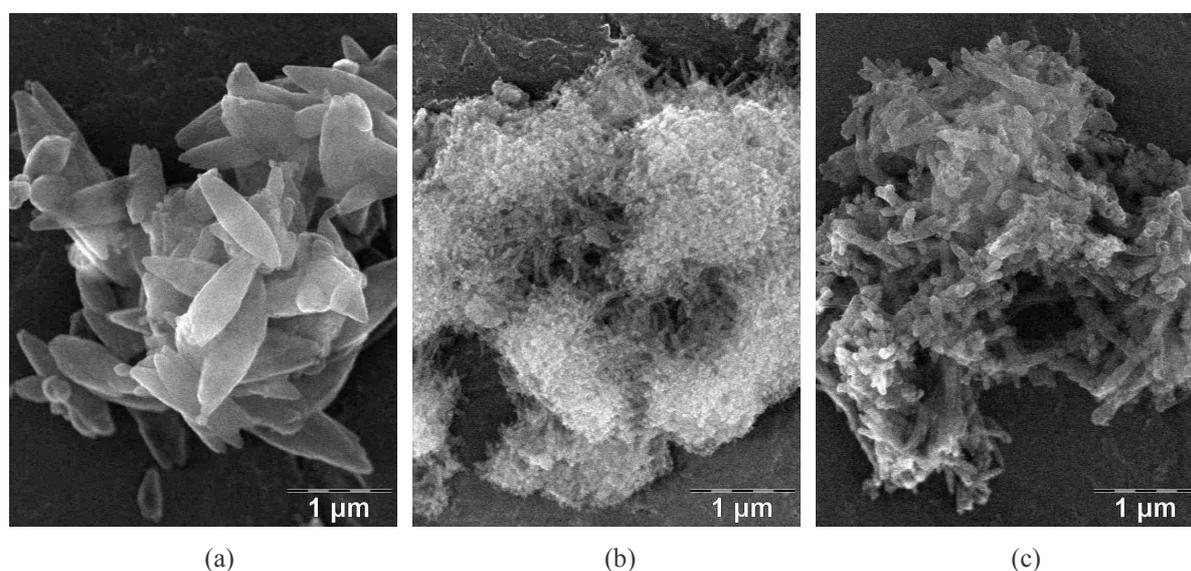


Figure 2.7 : Photos MEB des particules de CaCO_3 : a) sans additif, b) 0,5 % massique PBTCA, c) 0,5 % massique PAA. (Conditions de synthèse : $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, $60 \text{ ml} \cdot \text{mn}^{-1}$ de CO_2 , 3,7 %massique de $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Afin de rendre compte de ces évolutions morphologiques et de taille, nous proposons l'hypothèse correspondant aux différentes étapes schématisées sur la figure 2.8.

- Au début de la réaction (Etape A), le PBTCA ou le PAA, s'adsorbent à la surface des particules de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La chaux est très peu chargée en surface à son pH naturel, soit 12,5, et l'adsorption des surfactants se fait, soit *via* des interactions de type stériques, soit par complexation des ions Ca^{2+} de la surface de la chaux avec le PAA. A ce même pH (12,5), les molécules de PBTCA ($\text{pK}_a \approx 10$) et de PAA ($\text{pK}_a \approx 5$) sont entièrement ionisées. Ces molécules génèrent donc, suite à leur adsorption, une charge négative à la surface de la chaux. Il en résulte une accumulation par effets électrostatiques d'ions Ca^{2+} ,

et par effet de cascade d'ions CO_3^{2-} , en couches successives au voisinage de la surface de la chaux.

- Dans ces conditions (Etape B), la sur-saturation en Ca^{2+} et CO_3^{2-} engendre localement un taux de nucléation et un nombre de nuclei plus importants, qui entraînent la formation de précipités de CaCO_3 dans cette zone interfaciale [92] entourant les particules de chaux. Cette précipitation pourrait aussi avoir lieu à la surface de la chaux elle-même.

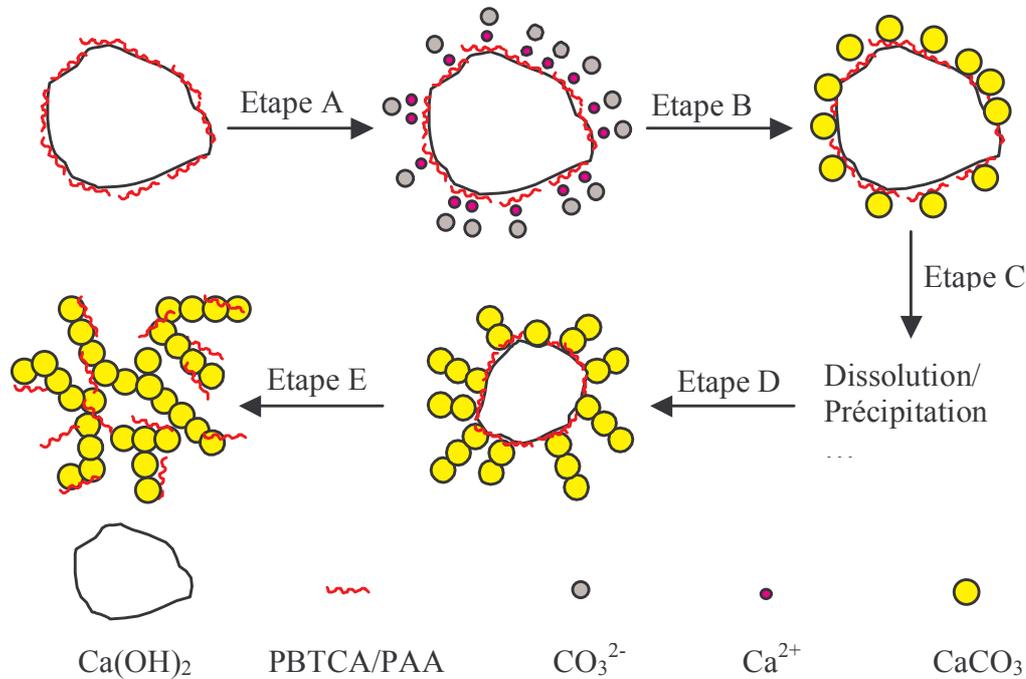


Figure 2.8 : Les différents étapes de la précipitation de CaCO_3 à la surface de la chaux en présence de surfactants.

- Au cours de l'étape C, un régime d'équilibre s'établit avec deux phénomènes intervenant en parallèle :
 - la formation et la croissance de précipités de CaCO_3 ,
 - la dissolution de la chaux pour alimenter en Ca^{2+} la zone interfaciale réactionnelle et compenser la perte des ions calcium liée à la précipitation.

Etant données les tailles respectives des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} , les derniers étant les plus volumineux, il est probable que la diffusion du calcium à travers la zone interfaciale est plus aisée et que la précipitation se fait plutôt à l'interface externe. L'uniformité de la taille des précipités observée au final est potentiellement liée à la présence de cette zone interfaciale en état de sur-saturation que l'on peut réguler par la présence du surfactant [67, 83].

- L'alignement des précipités (Etape D) est probablement dû à des interactions dipolaires, par ailleurs mentionnées dans la littérature pour les carbonates de calcium [67, 88]. Les interactions dipolaires amènent les précipités au contact les uns des autres (*i.e.* établissement d'un joint de grains). Ce contact est renforcé par la précipitation

préférentielle de CaCO_3 sur la couronne externe au joint de grains qui forme alors un pont solide entre particules alignées.

- Finalement (Etape E), lorsque tout le Ca(OH)_2 est consommé, les surfactants s'adsorbent à la surface des particules de CaCO_3 alignées/pontées et bloquent leur transformation en particules colloïdales élémentaires. A la fin de la carbonatation, nous obtenons donc du carbonate de calcium composé de particules élémentaires alignées et très agrégées.

En conclusion, la présence de PBTCA et de PAA dans le lait de chaux pendant la carbonatation peut modifier la morphologie et la taille des particules précipitées. La taille des particules ainsi synthétisées est dans la gamme désirée pour la synthèse des *core-shell*, mais leur forte agrégation ne permet pas de les utiliser en l'état. En revanche, ces particules pourraient avoir, de part leur arrangement spécifique, des applications, par exemple, dans le domaine de la reconstruction osseuse, la fabrication de catalyseurs ou encore d'aéro-gels [89-90].

2.3.4 Effets de la température de carbonatation

La carbonatation du lait de chaux est une réaction exothermique qui peut potentiellement entraîner une augmentation de température de l'ordre de 2 à 5 °C lors de la précipitation. Or, il a été montré que la morphologie et la taille des particules de CaCO_3 dépendent fortement de la température de carbonatation [69-70, 88]. Une série de synthèses est donc réalisée à différentes températures, contrôlées avec une précision de $\pm 0,2^\circ\text{C}$ à l'aide d'un bain thermostaté. Les autres conditions expérimentales sont l'absence de surfactants et des optima de débit de CO_2 et de concentration en Ca(OH)_2 déterminés précédemment.

Le pH et la conductivité ionique (σ) des suspensions sont enregistrés au cours de la carbonatation. Le suivi en parallèle du pH et de σ est une méthode efficace pour distinguer les différentes étapes de la carbonatation. Un intervalle de 5 secondes entre chaque mesure est nécessaire pour suivre certains phénomènes *quasi* instantanés. Les variations de pH et de σ à 10, 15, 20, 25 et 30 °C sont montrées sur la figure 2.9 et la figure 2.10, respectivement. Les allures des courbes pH- σ peuvent être divisées en deux groupes en fonction de la température :

- quand la température est supérieure ou égale à 25°C, le pH et σ sont quasiment constants jusqu'à ce que la consommation de Ca(OH)_2 soit totale et entraîne une chute brutale du pH et de σ indiquant la fin de la carbonatation,

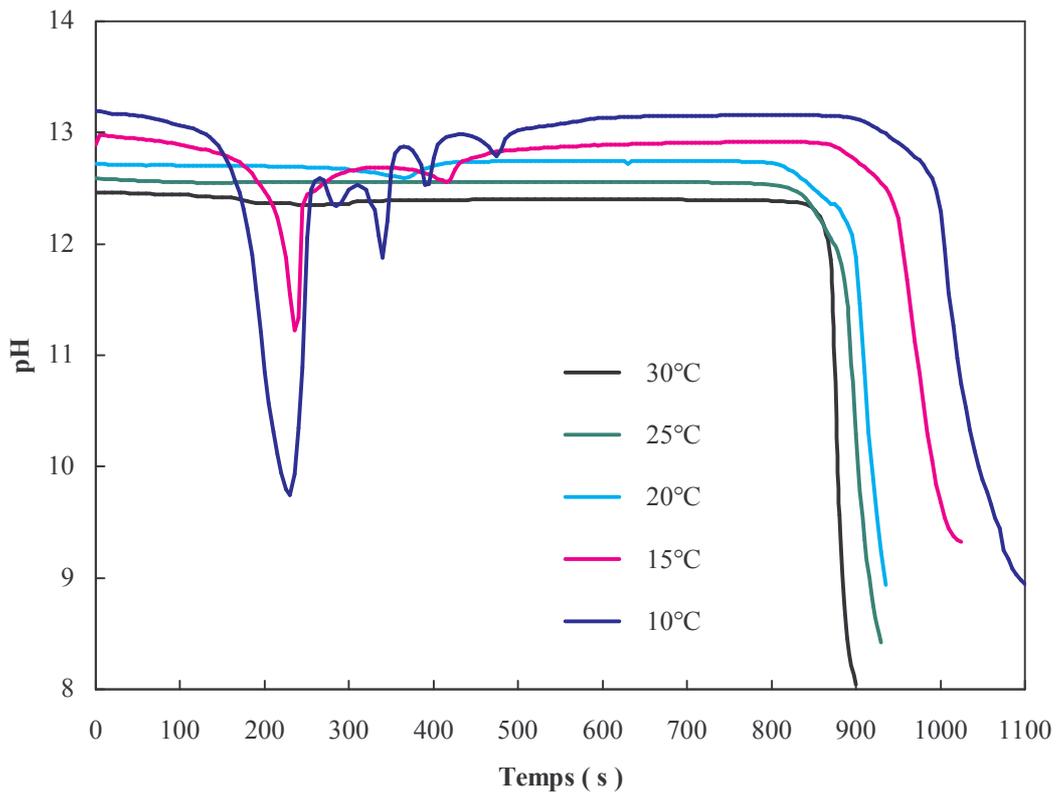


Figure 2.9 : Evolution du pH en fonction du temps de carbonatation à différentes températures. Avec $V_{\text{total}} = 100\text{ml}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 3,7\%$ massique, $V_{\text{CO}_2} = 60\text{ ml}\cdot\text{mn}^{-1}$, pas d'ajout de surfactants.

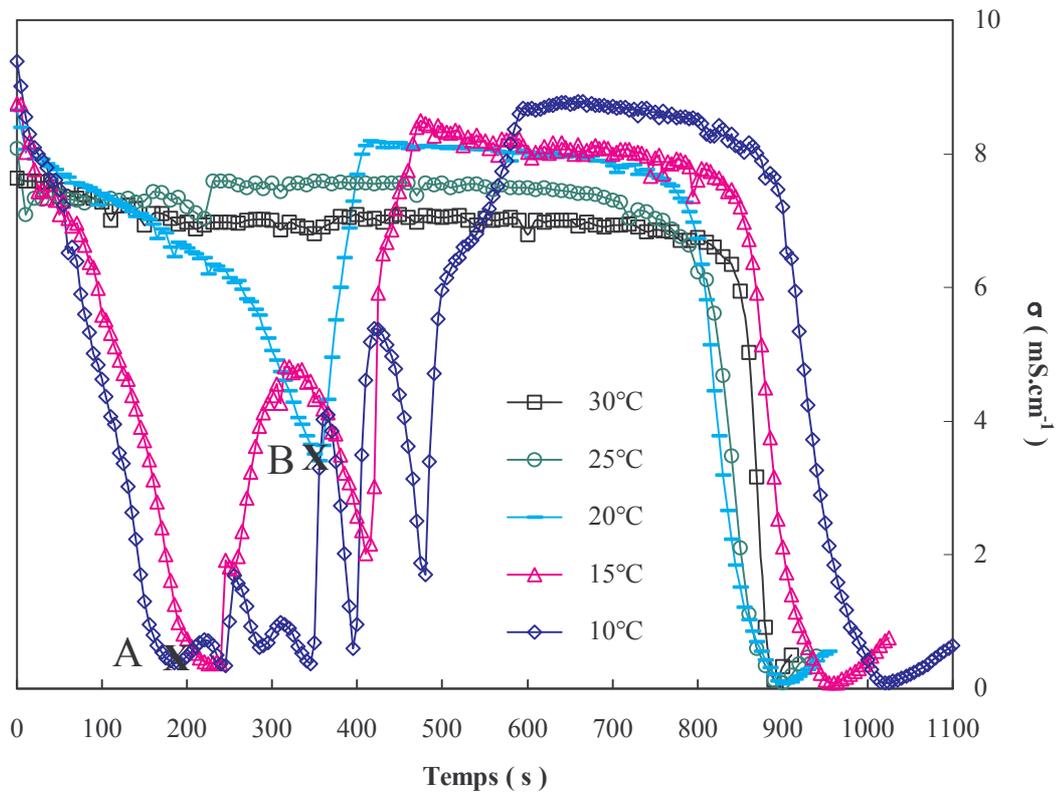


Figure 2.10 : Evolution de σ en fonction du temps de carbonatation à différentes températures. Avec $V_{\text{total}} = 100\text{ml}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 3,7\%$ massique, $V_{\text{CO}_2} = 60\text{ ml}\cdot\text{mn}^{-1}$, pas d'ajout de surfactants.

- quand la température est inférieure ou égale à 20 °C, des minima de pH et de σ , d'autant plus intenses et d'autant plus nombreux avec la baisse de température, se succèdent au cours de la carbonatation.

Le pH naturel et la conductivité naturelle des suspensions à l'instant t_0 de la carbonatation chutent avec l'augmentation de la température (figure 2.11), car celle-ci favorise la forme Ca(OH)_2 dans l'équilibre chimique :



La disparition d'ions OH^- se traduit par une diminution du pH et la consommation des Ca^{2+} et des OH^- provoque la diminution de la conductivité.

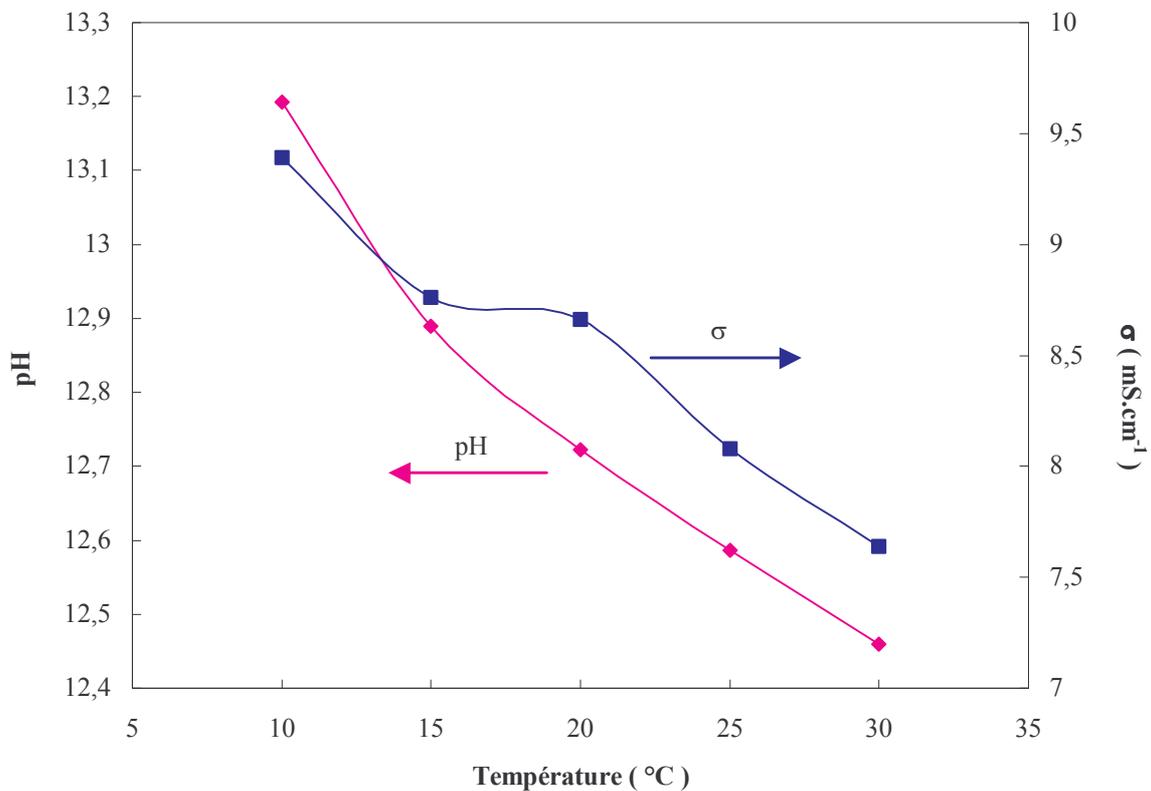


Figure 2.11 : Evolution du pH et σ initiaux en fonction de la température avant carbonatation. Avec $V_{\text{total}} = 100\text{ml}$, $[\text{Ca(OH)}_2] = 3,7\%$ massique, $V_{\text{CO}_2} = 60\text{ ml.mn}^{-1}$, pas d'ajout de surfactants.

Des travaux antérieurs sur la synthèse de particules CaCO_3 alignées et nanométriques ont montré des courbes de conductivité ionique présentant des minima tels que ceux obtenus dans notre étude [69-70, 88]. Les auteurs de ces travaux ont émis l'hypothèse suivante. Quand la température est inférieure ou égale à 20°C, les particules de CaCO_3 amorphes et ultra-fines précipiteraient, dans un premier temps, sur la surface du Ca(OH)_2 solide. Ces précipités de

CaCO_3 bloqueraient progressivement la dissolution du Ca(OH)_2 par effet d'écran. Ensuite, les précipités de CaCO_3 alignés et agrégés se détacheraient brutalement et massivement provoquant une reprise soudaine de la dissolution du Ca(OH)_2 et par voie de conséquence une augmentation de la conductivité. La carbonatation continuerait alors jusqu'à épuisement du Ca(OH)_2 .

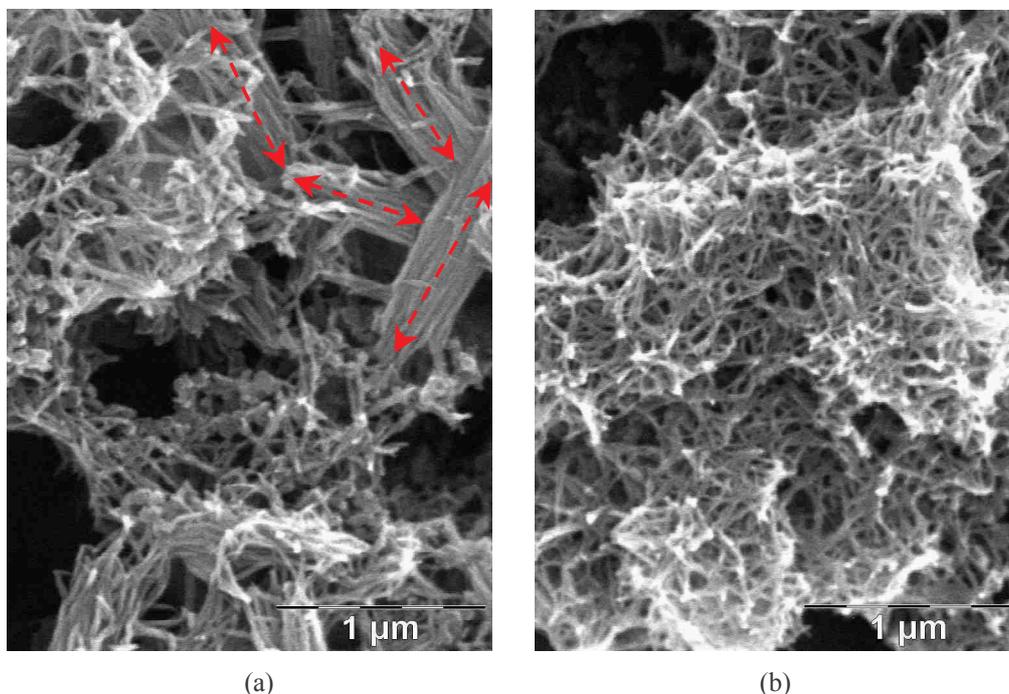


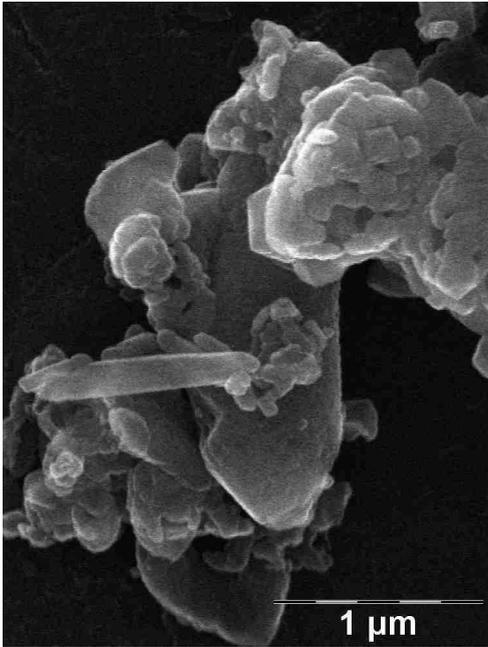
Figure 2.12 : Photos MEB des échantillons prélevés aux points A et B (Cf. figure 2.10) correspondant aux valeurs minima du pH et de σ au cours de la précipitation à : (a) 10 °C ; (b) 20°C.

Nous pouvons également invoquer l'hypothèse décrite précédemment pour expliquer l'évolution en fonction de la température du nombre et de la profondeur des minima, et de la variation du temps au bout duquel apparaissent ces derniers. En effet, des échantillons ont été prélevés en cours de carbonatation à 10°C et à 20°C, correspondant aux premiers minima (points A et B) sur les courbes de conductivité (figure 2.10). Les clichés MEB de ces échantillons (figure 2.12a et figure 2.12b) montrent, qu'à ce stade de la réaction qui est encore incomplète, les particules de CaCO_3 formées sont déjà entièrement alignées. Il existe toutefois une différence majeure entre les deux échantillons, à savoir l'apparition de superstructures (figure 2.12a : le long des lignes pointées), probablement dues à des interactions dipolaires, pour la carbonatation effectuée à 10°C. Ces superstructures se traduisent effectivement par l'apparition d'un gel transitoire au cours de la carbonatation.

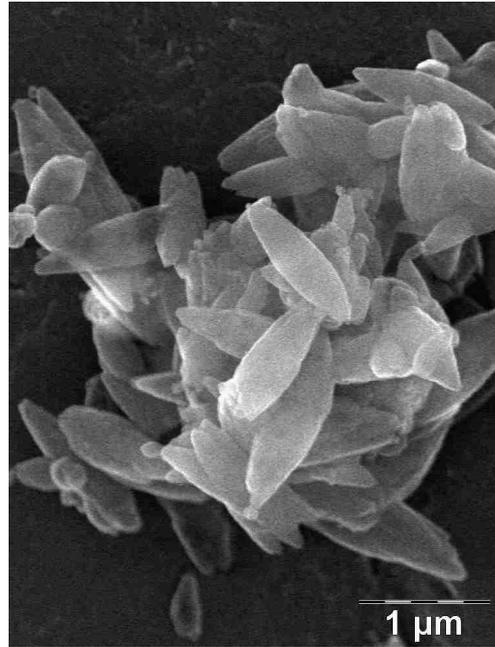
- A 10°C, la précipitation à la surface du Ca(OH)₂ non dissout est favorisée. Localement, le nombre et la taille des précipités disponibles permet de recouvrir plus rapidement et plus facilement la surface et de former des alignements de CaCO₃. Ceci autorise également la formation des superstructures qui peuvent se détacher très aisément et conduire à des remontées brutales de pH et de σ . Ce processus précipitation/détachement se reproduit jusqu'à épuisement du Ca(OH)₂ conduisant à plusieurs minima successifs. L'intensité des pics de minima diminuent avec le temps, car la taille et le nombre des particules de Ca(OH)₂ restantes baissent au fur et à mesure de la carbonatation. En d'autres termes, la couverture de la surface du Ca(OH)₂ en précipités est atteinte plus rapidement.
- A 20°C, la couverture surfacique des particules de Ca(OH)₂ par les précipités de CaCO₃ se fait plus lentement. Les précipités de CaCO₃ sont toujours alignés localement mais les superstructures ne peuvent plus se former. Le détachement des alignements locaux de CaCO₃ est donc retardé dans le temps. En revanche, il conduit toujours à une remontée brutale de pH et de σ lorsqu'il intervient (Cf. figure 2.9 et figure 2.10). Un seul minimum, correspondant à un large pic, est observé. En effet, même si la carbonatation est incomplète à la fin de ce minimum unique, il ne reste plus assez de réactifs pour conduire de nouveau à un processus de précipitation/détachement.

Lorsque la carbonatation est effectuée à « haute » température (> 25°C), en absence de surfactants, la précipitation se produit plutôt en suspension que directement à la surface des particules de Ca(OH)₂. Il s'établit un équilibre permanent entre dissolution et précipitation sans que jamais la précipitation ne vienne bloquer la dissolution. Ceci explique l'existence d'un plateau sur les courbes du pH et de σ , ce plateau se prolongeant jusqu'à épuisement du Ca(OH)₂ solide. Cette précipitation de CaCO₃ en solution est reconnue comme étant un processus de nucléation et de croissance homogène par certains auteurs [69-70, 88]. Dans ces conditions, des particules de CaCO₃ agglomérées sont obtenues. Ces particules possèdent des tailles grandissantes et des formes de plus en plus irrégulières avec l'augmentation de la température de synthèse (figure 2.14a et figure 2.14b).

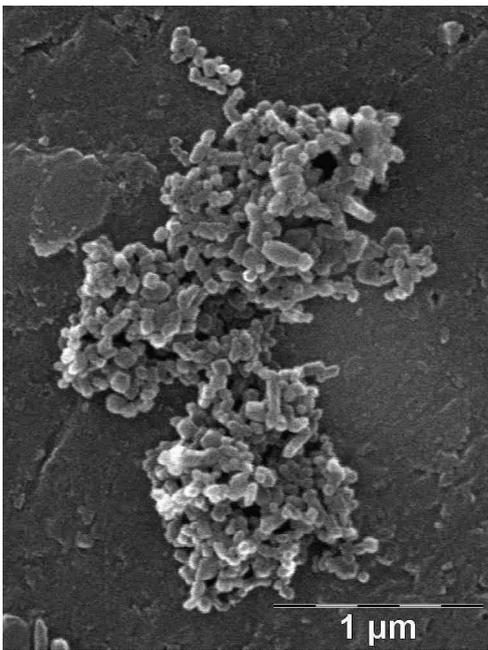
Lorsque la température de synthèse est fixée à 20°C ou en dessous, la précipitation de CaCO₃ devient un processus d'hétéro-nucléation et croissance : les particules de Ca(OH)₂ solide peuvent alors être considérées comme des *templates* et la précipitation a lieu sur leur surface [69, 88, 91]. Ce mécanisme de précipitation favorise la formation de nanoparticules de CaCO₃ *quasi* sphériques et présentant une distribution en taille étroite (figure 2.14d, 2.14e et 2.14f).



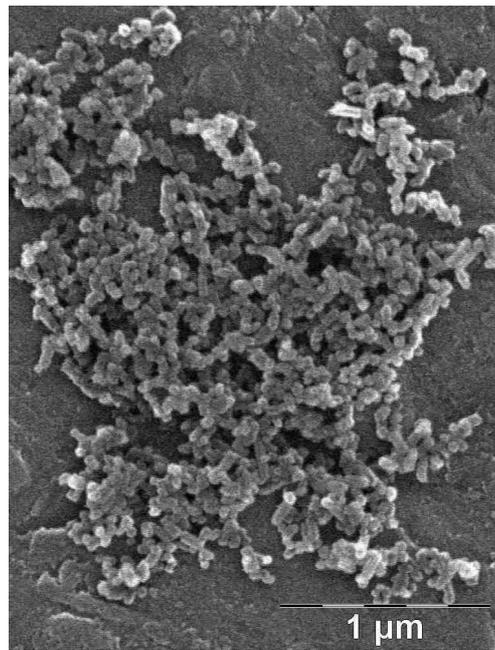
(a)



(b)



(c)



(d)

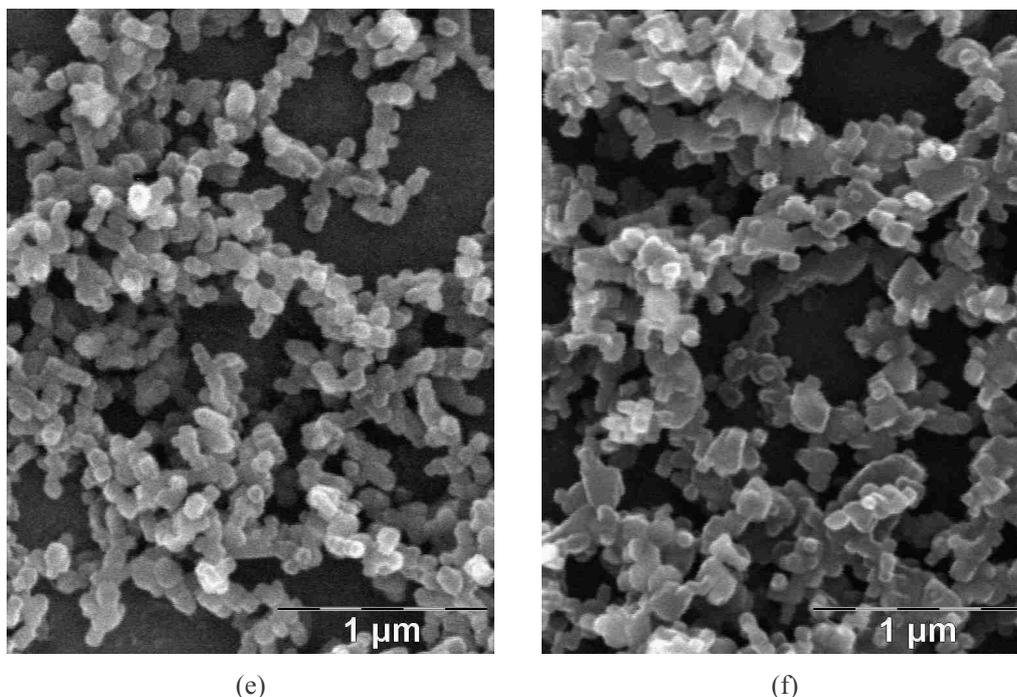


Figure 2.14 : Photos MEB de particules de CaCO_3 précipitées à : a) 80°C ; b) 30°C ; c) 25°C , d) 20°C ; e) 15°C ; f) 10°C . Avec $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 3,7\%$ massique, $V_{\text{CO}_2} = 60 \text{ ml}\cdot\text{mn}^{-1}$, pas d'ajout de surfactants.

Température de précipitation ($^\circ\text{C}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
10	11,1
15	11,9
20	16,4

Tableau 2.1 : les surfaces spécifiques des particules de CaCO_3 précipitées à différentes températures.

L'apparition d'un gel, correspondant à la formation des superstructures mentionnées précédemment, est clairement observée au cours de la carbonatation à 10°C et à 15°C . Ce phénomène de gélification est beaucoup moins intense à 20°C . Ce gel n'est en fait que transitoire, mais il influence la taille et l'état d'agglomération des particules de CaCO_3 au final. Ainsi, à la fin de la carbonatation, il subsiste pour 10°C et 15°C un réseau bien structuré de particules de CaCO_3 interconnectées moins homogènes et de taille moyenne supérieure aux particules observées au final pour une température de synthèse de 20°C (figure 2.14d). Cette évolution de la taille moyenne entre 10°C et 20°C est confirmée par les mesures de surface spécifique (tableau 2.1).

Enfin, les poudres issues des précipitations aux différentes températures ont été analysées par DRX (figure 2.15). Les diagrammes ont été obtenus à l'aide d'un montage de

diffraction des rayons X 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°). La seule phase cristalline observée est la calcite, et ce quelle que soit la température de carbonatation.

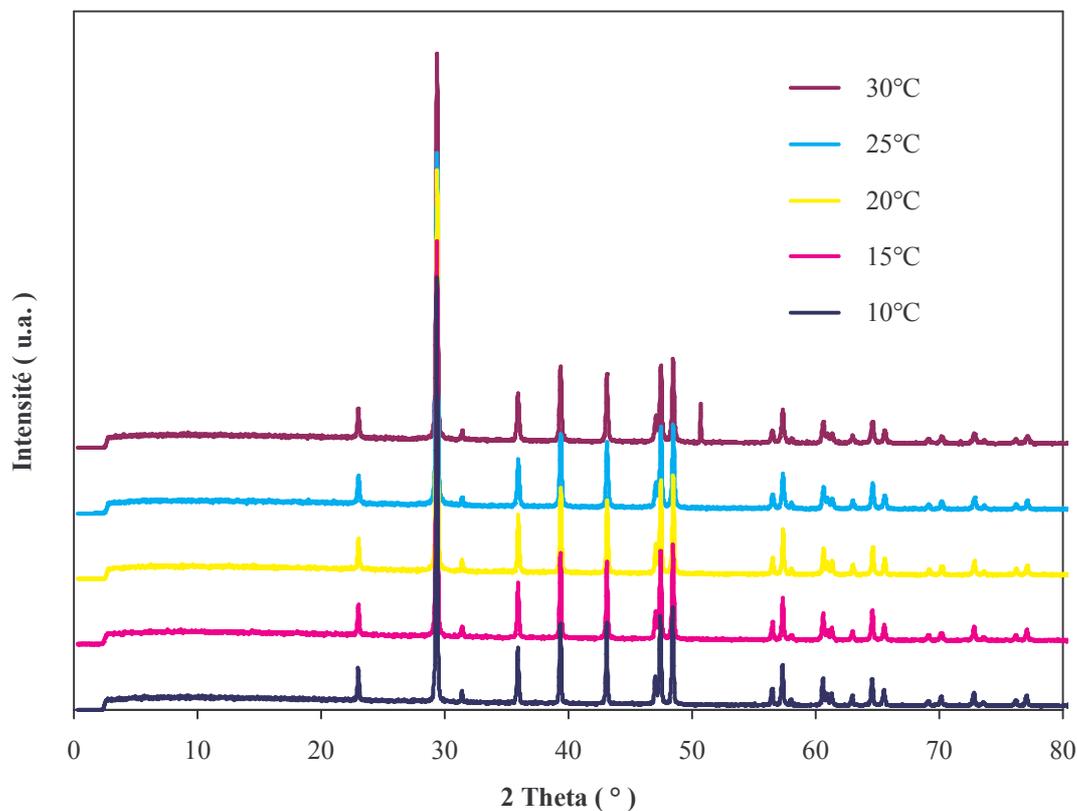


Figure 2.15 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudres de CaCO₃ synthétisées à différentes températures.

2.3.5 Evolution des particules de carbonate de calcium en fonction du temps

Pour éviter toute agglomération éventuelle des particules due au séchage, la calcite est maintenue en suspension après carbonatation. L'évolution de la morphologie et de la taille de ces particules a été suivie en fonction du temps de vieillissement à l'aide d'un MEB-FEG. La figure 2.16 montre des particules de calcite précipitées à 20°C et prélevées à 0h, 24h et 5 jours après la fin de la carbonatation. En général, les particules sont sphériques et présentent une distribution en taille étroite. Elles sont mieux dispersées (*i.e.* moins agglomérées) après 24 heures de vieillissement. En revanche, leur taille moyenne a légèrement augmenté. Elle varie de 20nm à 40nm en 24h en raison de phénomènes de diffusion et/ou de coalescence. Au-delà de 24h, le grossissement des grains est très ralenti. Les particules présentent une taille

moyenne de 50nm après 5 jours de vieillissement et ne sont toujours pas agglomérées. Cette évolution avec le vieillissement peut être exploitée pour ajuster précisément la taille des particules de calcite.

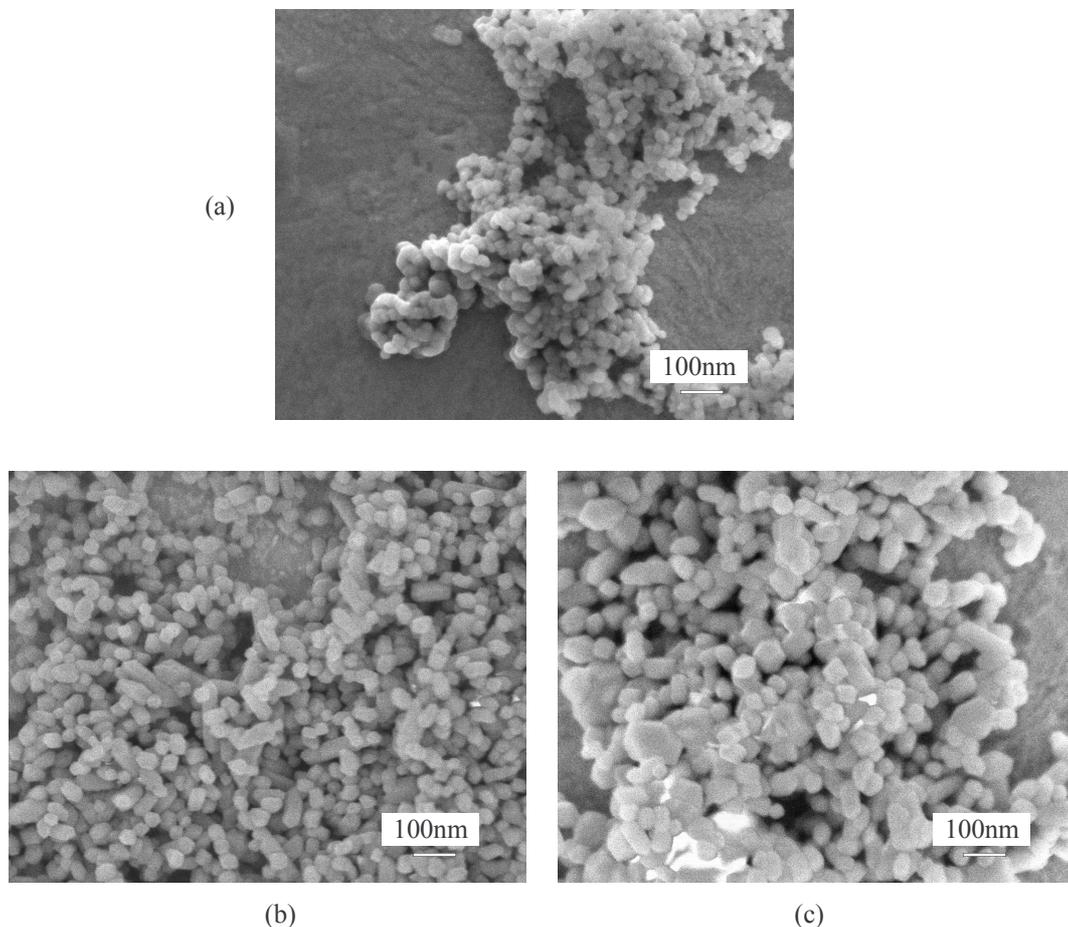


Figure 2.16 : Photos MEB-FEG de particules CaCO_3 avec un temps de vieillissement après carbonatation de :

a) 0 h b) 24 h c) 5 jours

2.4 Bilan de la synthèse et conclusion

La synthèse de nanoparticules de CaCO_3 par carbonatation d'un lait de chaux est contrôlée par un ensemble de paramètres (débit de CO_2 , concentrations...) dont le plus important est la température. Cette dernière doit être fixée avec une précision de l'ordre du degré Celsius, sous peine d'une dérive rapide en termes de taille moyenne, morphologie et/ou état d'agglomération.

La température « charnière » est 20°C . Au dessus de cette température, le phénomène de nucléation homogène conduit à des particules agglomérées et/ou grossières. En dessous, de 20°C , l'activation d'une nucléation hétérogène, permet d'atteindre les objectifs en termes de

taille et morphologie, mais l'apparition aux basses températures d'un gel transitoire lié à une super-structuration est un facteur aggravant l'état d'agglomération. Finalement, le meilleur compromis pour nos futures particules *core-shell* consiste à utiliser les cœurs monodisperses de CaCO₃ de 40nm de diamètre obtenus par synthèse à 20°C suivie d'un temps de vieillissement de 24h.

La présence de certains surfactants tels que le PBTCA et le PAA dans le lait de chaux pendant la carbonatation conduit à la formation d'agglomérats constitués de particules élémentaires nanométriques et alignées. Ces particules ne sont pas adaptées à la synthèse des *core-shell*, mais elles pourraient avoir, de part leur arrangement spécifique, d'autres applications comme il a été mentionné précédemment.

Chapitre 3 Synthèse de nanoparticules calcite-silice à structure *core-shell*

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps, les particules *core-shell* et leurs méthodes de synthèse, notamment la méthode dite de Stöber modifiée. Il est montré que la formation de la coquille nécessite une adaptation :

- Des particules de calcite de cœur à l'enrobage par la silice sur plusieurs plans :
 - Ceux de leur morphologie et de leur taille au travers des conditions expérimentales d'obtention des cœurs,
 - Celui de leur chimie de surface de part l'utilisation d'agents de couplage *core-shell* spécifiques.
- Des paramètres liés au procédé d'enrobage lui-même (pH, solvant...).

Enfin, les formulations sont spécifiquement adaptées pour l'obtention de quantités importantes de particules calcite-silice.

3.1.1 Les particules *core-shell*

Les particules *core-shell* sont des composites à structure spécifique. Elles sont constituées de particules de cœur enrobées avec un ou plusieurs composants de nature différente. La présence d'un deuxième matériau couvrant les particules de cœur peut considérablement affecter leurs propriétés physico-chimiques [93], au premier rang desquelles les propriétés liées à la surface (dispersibilité [94-95], fluidibilité [96], réactivité [97-98], solubilité, morphologie [99]). Les interactions aux interfaces internes cœur-coquille et/ou le confinement du cœur par la coquille peuvent également modifier les propriétés en volume (aptitude au frittage [100], propriétés optique [101-103], magnétique [104-105], électronique [106]...). Les applications des particules *core-shell* sont aujourd'hui très nombreuses dans les domaines scientifiques et technologiques [101-110]. Dans certains cas, les cœurs peuvent être éliminés, soit par dissolution, soit par décomposition thermique pour produire des capsules. L'adaptation de la taille des cavités des capsules et de leur perméabilité permet d'envisager leur application comme véhicules de distribution de médicaments (*drug delivers*) [111-113].

De nombreuses recherches ont été effectuées sur l'enrobage de différentes particules fines avec de la silice. Les avantages de la silice sont la facilité avec laquelle sa cinétique de formation et sa structure peuvent être contrôlées [114-117], ainsi que la possibilité de la fonctionnaliser avec des molécules organiques et/ou inorganiques [50-52,117-119]. La silice présente aussi l'avantage d'être dispersée à l'état naturel dans une large gamme de pH (Point Iso-électrique de la silice autour de 2). Dans notre cas spécifique (Cf. §-1.5), il a aussi été démontré que la présence de silice dans les suspensions d'alumine concentrées ne perturbe pas la dispersion de ces dernières.

3.1.2 Les différentes méthodes de synthèse de particules *core-shell*

Différentes méthodes de synthèses des particules *core-shell* ont été proposées dans la littérature. Elles diffèrent selon la nature des particules à enrober, la nature du matériau d'enrobage et aussi les propriétés physico-chimiques désirées au final.

3.1.2.1 Dispersion-polymérisation

La méthode d'encapsulation par dispersion-polymérisation est généralement utilisée pour la synthèse de particules composées d'un cœur organique/inorganique (*i.e.* carbone, silice, alumine) et d'une coquille en polymère (*i.e.* poly (méthyle méthacrylate), polystyrène). En pratique, il s'agit de polymériser un monomère sur la surface de particules dispersées dans un solvant mixte [120-122]. Des agents de couplage sont souvent utilisés pour renforcer le lien entre le polymère et les particules inorganiques et éviter la formation de particules de polymères pures [122]. Ce type de particules *core-shell* est utilisé dans le cadre d'applications très diverses (peintures, encres, textiles, produits cosmétiques et pharmaceutiques...) [120-123].

3.1.2.2 Emulsion

Une émulsion est un mélange hétérogène de deux substances liquides non miscibles (*i.e.* eau et huile). Une substance est dispersée dans la seconde sous forme de petites gouttelettes grâce à l'utilisation d'un troisième ingrédient appelé émulsifiant. La formation de particules *core-shell* par émulsion est schématisée dans la figure 3.1 : la phase B contenant le précurseur de la coquille (représenté par les petits points rouges) est d'abord dispersée dans la phase A par émulsion. Le précurseur est ensuite transformé en coquille par réaction interfaciale (précipitation, polymérisation...). Cette technique permet de former directement

des particules creuses ou emprisonnant un liquide [124-125]. Le liquide prisonnier pouvant contenir un principe actif, les particules ainsi préparées ont des applications très prometteuses dans le domaine pharmaceutique.

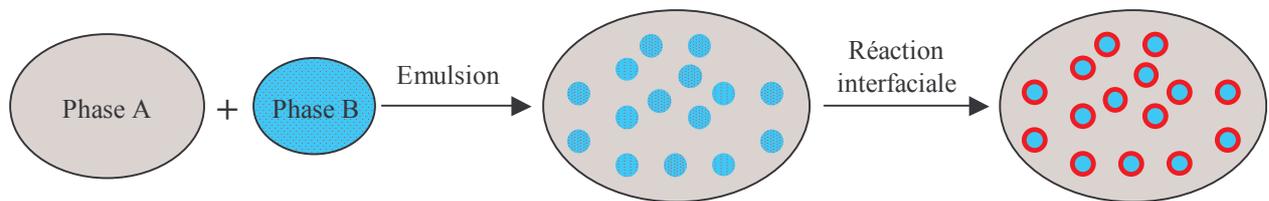


Figure 3.1 : Procédure schématique de la formation des particules *core-shell* par émulsion.

3.1.2.3 Micelles inverses

Les micelles inverses sont des gouttelettes d'eau dispersées dans l'huile à l'aide d'un surfactant possédant une partie polaire (hydrophile) et une partie apolaire (hydrophobe). La formation d'une particule *core-shell* par micelle inverse est schématisée sur la figure 3.2 : le précurseur de cœur est introduit dans le micelle inverse et forme une particule par précipitation. Ensuite, le précurseur de la coquille est à son tour ajouté dans le micelle inverse et précipite sur la surface du cœur. La particularité de cette méthode est la possibilité de synthétiser des particules *core-shell* très fines (*i.e.* < 10 nm) [126-127] par un simple contrôle de la taille des micelles inverses.

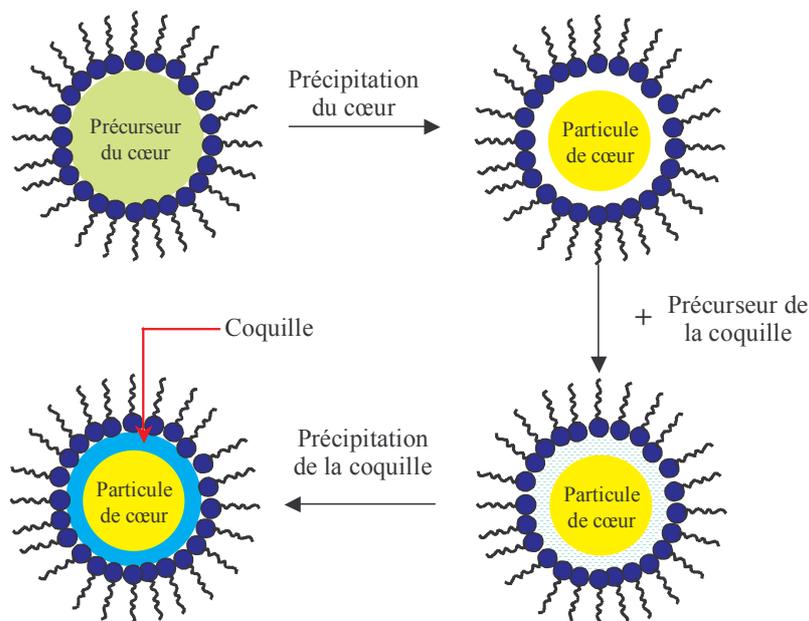


Figure 3.2 : Procédure schématique de la formation d'une particule *core-shell* dans un micelle inverse.

3.1.2.4 Hétéro-coagulation

L'hétéro-coagulation est un procédé d'assemblage hétérogène de particules colloïdales de compositions et de tailles différentes [128-130]. La formation de particules *core-shell* est obtenue en maîtrisant les charges de surface relatives de différents types de particules selon le schéma de principe illustré dans la figure 3.4. En mélangeant les suspensions, les plus petites particules s'adsorbent à la surface des plus grosses et les couvrent partiellement ou totalement [130]. C'est une voie de synthèse étudiée par ailleurs au laboratoire SPCTS pour l'élaboration de nouveaux matériaux (sphères minérales micro et millimétriques [131]) ou la fabrication de revêtements. Le principe de l'hétéro-coagulation est déjà appliqué dans des domaines variés comme le traitement de l'eau (procédés de floculation/clarification...), les opérations d'épaississement utilisant des charges minérales (formulation de peinture, de toner [132], d'encre, de produits pharmaceutiques ou encore la fabrication du papier).

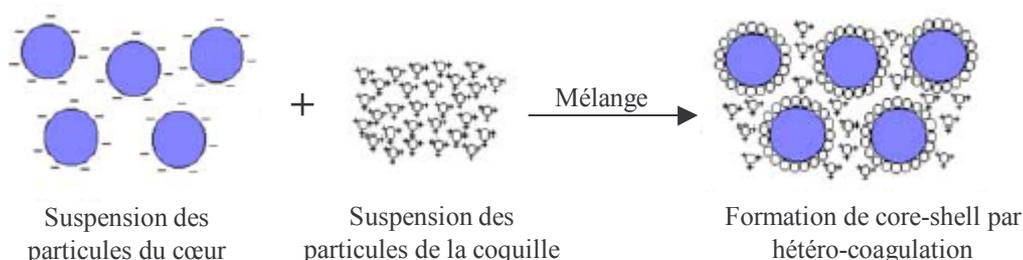


Figure 3.4 : Procédure schématique de la formation des particules *core-shell* par hétéro-coagulation.

Une voie dérivée de l'encapsulation par hétéro-coagulation est la technique couche par couche. Elle a été inventée pour la fabrication de couches minces sur des surfaces de substrats plans ou sphériques [133-135]. Cette technique a ensuite été adaptée à la synthèse de particules *core-shell* (figure 3.3), notamment mésoporeuses [133,135].

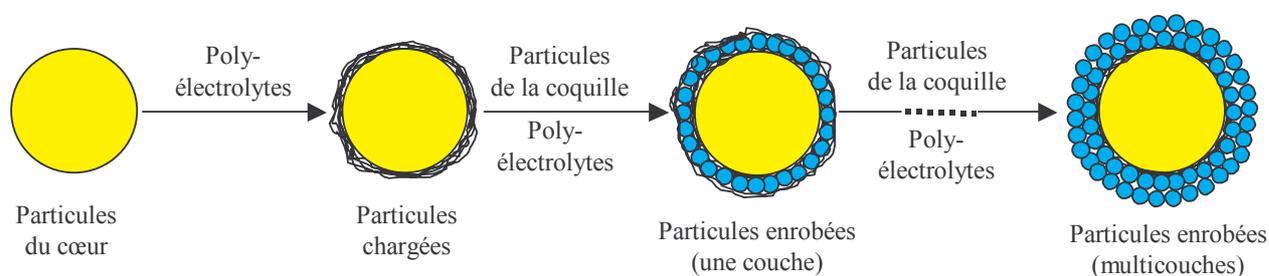


Figure 3.3 : Procédure schématique de la formation des particules *core-shell* via une technique couche par couche.

Comme l'hétéro-coagulation, la force motrice de cet auto-assemblage est l'attraction électrostatique entre particules de charges opposées et/ou les liaisons hydrogènes. Par rapport

à d'autres méthodes de synthèse, la méthode couche par couche a de nombreux avantages : la possibilité de maîtriser la composition chimique de la coquille, de contrôler son épaisseur ainsi que le taux de couverture de la surface des particules de cœur.

3.1.2.5 La méthode dite de Stöber modifiée

La méthode de Stöber a été étudiée pour la première fois par W. Stöber en 1968 pour la synthèse de sphères de silice colloïdales (figure 3.5) [116]. Ce protocole de synthèse simple comprend une seule étape. Il est basé sur l'hydrolyse et la condensation de Tétrahydroxyorthosilicate (TEOS) dans une solution mixte d'éthanol, d'eau et d'ammoniaque à température ambiante. Il s'agit d'un processus de nucléation et de croissance homogènes de la silice. En utilisant la méthode de Stöber, il est possible de contrôler parfaitement la taille, la distribution de taille et la morphologie des particules de silice synthétisées. Récemment, cette méthode a été modifiée et adaptée par certains groupes de recherche pour la synthèse de particules *core-shell*.

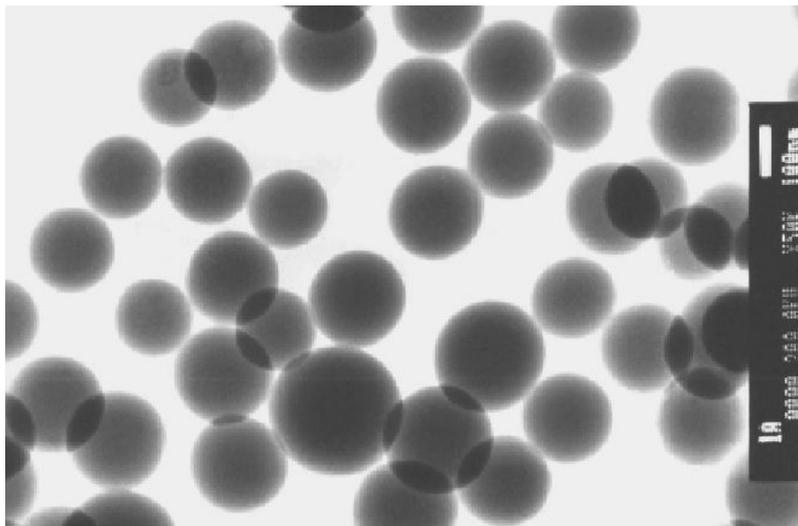


Figure 3.5 : Nanoparticules de silice synthétisées par la méthode Stöber [116].

La méthode Stöber dite modifiée consiste à utiliser le même principe d'hydrolyse-condensation, mais à localiser cette réaction, en utilisant des agents de couplage, à la surface de particules solides présentes dans le solvant initial (figure 3.6). Elle permet de fabriquer des particules à structure *core-shell* selon un processus de nucléation et de croissance hétérogènes.

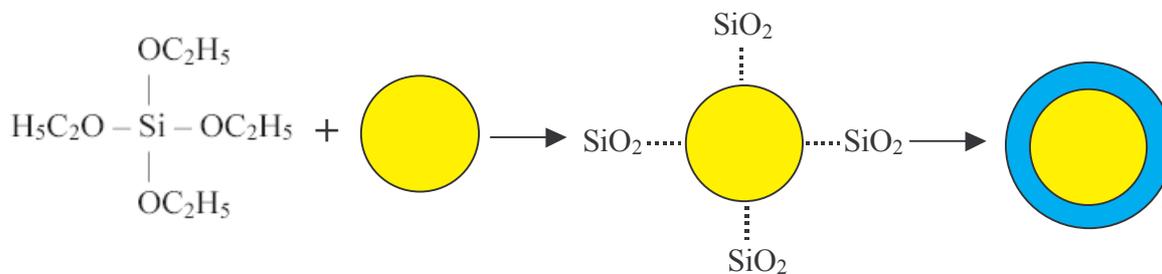


Figure 3.6 : Formation de particules *core-shell* par la méthode Stöber modifiée.

La méthode de Stöber modifiée a été utilisée pour la synthèse de différents types de particules à structure *core-shell* : Au-SiO₂ [136-137], AgI-SiO₂ [138], FePt-SiO₂ [105] et gibbsite-SiO₂ [137].... Les particules issues de ce type de synthèse sont généralement sphériques et bien dispersées. Leurs distributions de taille sont étroites et contrôlées. Leurs coquilles sont homogènes.

L'enrobage des particules par des matériaux inorganiques peut donc être effectuée par voie colloïdale comme nous l'avons montré aux §-3.1.2.4. L'autre possibilité consiste à précipiter la silice sur la surface des particules de cœur à partir de précurseurs. Ces précurseurs peuvent être soit des alkoxydes métalliques (*i.e.* méthode de Stöber [105,116,136-138]), soit des sels métalliques (Na₂SiO₃ [78] par exemple).

En fait, le choix de la technique d'enrobage dépend des matériaux utilisés et des propriétés désirées (porosité, uniformité et épaisseur de la coquille). Pour notre étude, nous privilégions la voie « précipitation d'alkoxydes » pour deux raisons principales :

- Nos particules *core-shell* seront utilisées dans le cadre d'un procédé DDC. Sachant que la silice a une meilleure compatibilité avec les suspensions d'alumine élaborées pour le DCC, il est indispensable d'avoir des coquilles de silice présentant à la fois un bon recouvrement des cœurs et une faible porosité afin que les propriétés de surface correspondent bien à celles de la silice. En comparaison, les particules *core-shell* obtenues par les voies colloïdales sont généralement macroporeuses.
- Nos particules *core-shell* seront utilisées comme ajouts de frittage. Il est donc important d'éviter l'apport d'impuretés. Dans ce cadre, la voie d'enrobage par précipitation de sels métalliques n'est pas souhaitable, car elle conduit à l'introduction, parallèlement au précurseur de silice, de cations métalliques tels que le sodium qui est connu pour favoriser le grossissement anormal des grains d'alumine au cours du frittage. De plus, les épaisseurs des coquilles élaborées en utilisant des sels métalliques sont généralement limitées à quelques nanomètres et les cinétiques de précipitation sont lentes.

3.1.3 Fonctionnalisation des particules

L'un des inconvénients de la méthode de Stöber modifiée est son rendement qui est insuffisant pour l'application industrielle visée. En effet, des études antérieures ont montré que, au cours de la synthèse de particules colloïdales par hydrolyse/condensation d'alcoxydes, une concentration en solide supérieure à 0,1 % massique est susceptible d'entraîner une importante agglomération en relation avec le mouvement brownien [139]. Il en va de même pour la synthèse de particules *core-shell* à coquille de silice par la méthode Stöber modifiée.

De plus, il est souvent nécessaire d'améliorer l'affinité entre le matériau de cœur et la silice pour éviter que des sphères de silice pures ne se forment par nucléation/croissance homogène en parallèle des particules *core-shell*.

Pour résoudre le problème d'affinité, des surfactants, aussi appelés agents de couplage, sont utilisés. Kobayashi *et al.* [138] ont ainsi modifié la surface de particules d'AgI à l'aide de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPS). La présence de ce silane inhibe la formation de sphères de silice pures et améliore l'homogénéité des particules *core-shell*. Gu *et al.* [140] ont fonctionnalisé des particules de silice avec du Methacryloxy-PropylTriMéthoxySilane (MPTMS) pour la synthèse des particules présentant une succession de couches concentriques silice/polystyrène/oxyde de titane. Graf *et al.* [137] ont réussi à enrober des particules d'or, d'argent, de boehmite et de gibbsite avec de la silice en utilisant un polymère amphiphilique et non ionique comme surfactant. En général, les agents de couplage peuvent être divisés en deux catégories en fonction des molécules qui les constituent :

- **Les silanes liés à des groupes fonctionnels « aminos » ou « thiols »** comme le 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS, formule chimique: $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) et le mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS, formule chimique: $\text{SHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$) ...

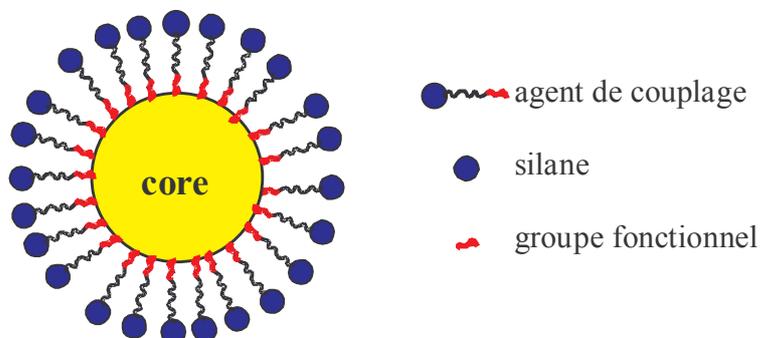


Figure 3.7 : Fonctionnalisation de particules par des agents de couplage actifs.

Ces agents de couplage sont actifs. D'une part, grâce aux groupes fonctionnels, ils sont solidement ancrés à la surface des particules de cœur et s'étendent perpendiculairement à

cette surface dans le solvant. D'autre part, les terminaisons silane alors présentes à la surface des particules de cœur permettent d'amorcer la formation de la coquille de silice (figure 3.7).

- **Les polymères amphiphiliques et non-ioniques** comme le nonylphenol poly(oxyethylene) (NPh₃₀EO) et le polyvinylpyrrolidone (PVP) [137,141]. Ce dernier est largement utilisé dans la recherche comme dans l'industrie. Grâce à leurs propriétés non ionique et/ou amphiphilique, ces polymères peuvent être adsorbés sur différents matériaux tels que les métaux, les oxydes et les celluloses [137,142-152]. Leur adsorption engendre un double effet :
 - un effet stérique qui stabilise les suspensions aqueuses et/ou organiques,
 - une meilleure affinité cœur-coquille et donc une plus grande homogénéité des composites obtenus.

Au contraire des agents de couplage actifs, les polymères non ioniques n'ont pas d'orientation préférentielle sur la surface. En générale, leur adsorption n'est pas localisée sur les sites chargés. Elle est contrôlée par des mécanismes d'adsorption plus *délocalisés* comme ceux liés aux interactions de Van Der Waals et/ou aux liaisons hydrogènes [142].

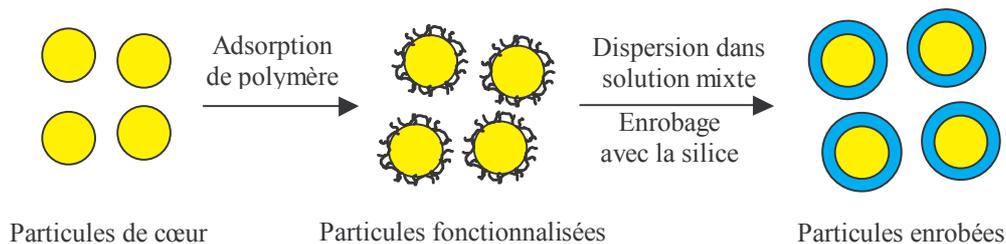


Figure 3.8 : Procédure générale pour l'enrobage de nanoparticules avec de la silice.

La figure 3.8 montre les différentes étapes d'enrobage de particules de cœur avec une couche de silice en utilisant un polymère non ionique comme surfactant. Le polymère est tout d'abord physiquement et/ou chimiquement adsorbé sur les cœurs. Ensuite, ces particules fonctionnalisées sont transférées dans une solution mixte de solvant et de catalyseur. La formation des coquilles de silice est finalement initialisée par l'addition d'un précurseur de silice (*i.e.* TEOS).

Pour améliorer la rendement de la synthèse par la méthode de Stöber modifiée, nous devons augmenter la teneur en solide des suspensions au cours de la synthèse tout en évitant la formation d'agglomérats et/ou de sphères de silice pures. Ceci est possible si les particules de cœur restent, avant et pendant l'enrobage, indépendantes.

Comme il a déjà été mentionné, sans ajout de surfactant, une concentration en solide supérieure à 0,1 % massique est problématique [139]. De plus, le fait que la solution utilisée pour la synthèse des particules *core-shell* ait une forte concentration ionique (*i.e.* NH_4^+) accroît la tendance à la déstabilisation et donc à l'agglomération. En conséquence, il est indispensable de disperser les particules de cœur en utilisant certains surfactants avant l'enrobage.

Dans ce travail, nous avons étudié plusieurs surfactants avec un double objectif : disperser les suspensions de particules de cœur (CaCO_3) et renforcer leur affinité avec la silice. Le surfactant PVP, de type polymère amphiphilique et non-ionique, a donc été privilégié. Le PVP n'induit généralement pas de réaction dans les suspensions, au contraire des agents de couplage actifs qui peuvent, avec leurs groupes silanes, réagir comme des précurseurs de silice si leurs quantités sont trop importantes et venir « cimenter » les particules de cœur au lieu de les enrober individuellement.

3.1.4 Adsorption de PVP

L'adsorption du PVP sur les matériaux tels que l'oxyde de titane [142-144], l'alumine [143,145-146], l'oxyde de fer [143], la kaolinite [143,147-148], la cérine [149], la silice [150], le carbure de silicium [151] ou encore le graphite [144] a été étudiée pour différentes applications. La quantité et le mode d'adsorption de ce polymère peuvent varier en fonction de sa masse molaire, de sa concentration, du type de solvant utilisé, de la chimie de surface des matériaux adsorbant, du pH, du temps et aussi de la présence d'autres surfactants. En général, l'adsorption de PVP est dominée par les liaisons hydrogènes, que ce soit dans des suspensions aqueuses, organiques ou mixtes. Cependant, dans les systèmes aqueux de grande pureté, la quantité de PVP adsorbée est souvent limitée voire négligeable, ce qui pourrait affaiblir son rôle de dispersant et/ou d'agent de couplage. Certains groupes de recherche ont essayé d'améliorer cette adsorption en utilisant un solvant organique et/ou en ajoutant des surfactants complémentaires. Par exemple, Sato *et al.* [142] et Esumi *et al.* [144] ont utilisé des solvants binaires (eau + alcool) pour augmenter la quantité de PVP adsorbée sur des particules d'oxyde de titane et de graphite et ainsi améliorer leur dispersion. Szaraz *et al.* [146] ont ajouté de l'acide azélaïque dans la suspension pour renforcer l'adsorption de PVP sur la surface d'une alumine γ . Quant à l'adsorption de PVP sur l'alumine α , elle peut être considérablement renforcée par la présence d'acide polyacrylique [145]. Récemment, Wijnhoven a pu améliorer l'adsorption de PVP sur des particules de gibbsite par une augmentation de la concentration initiale de ce polymère et l'utilisation d'un procédé

spécifique de centrifugation faible énergie permettant d'éviter les phénomènes d'agglomération irréversibles [153].

3.1.5 Le procédé sol-gel

La formation des coquilles de silice par la méthode de Stöber modifiée pour la synthèse des particules *core-shell* est un procédé de type sol-gel. Il comprend deux étapes : une première d'hydrolyse d'un précurseur (*i.e.* TEOS) et une seconde de condensation. A ce stade, il est important de bien comprendre l'ensemble du processus de transformation du précurseur en particules inorganiques, afin de mieux contrôler la formation des coquilles de silice.

3.1.5.1 Principe

- *Hydrolyse*



La première réaction 3.1 fait intervenir les groupements alcoxydes du précurseur. Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH. Cette réaction est réalisée en présence de l'alcool R-OH afin d'homogénéiser la solution, car l'alcoxyde n'est pas soluble dans l'eau. La solution ainsi obtenue est appelée *sol*. Dans le cas où le précurseur est le TEOS, l'eau introduite dans une solution alcoolique de TEOS hydrolyse les groupements éthoxy en groupements silanols (Si-OH) et produit de l'éthanol (figure 3.9).

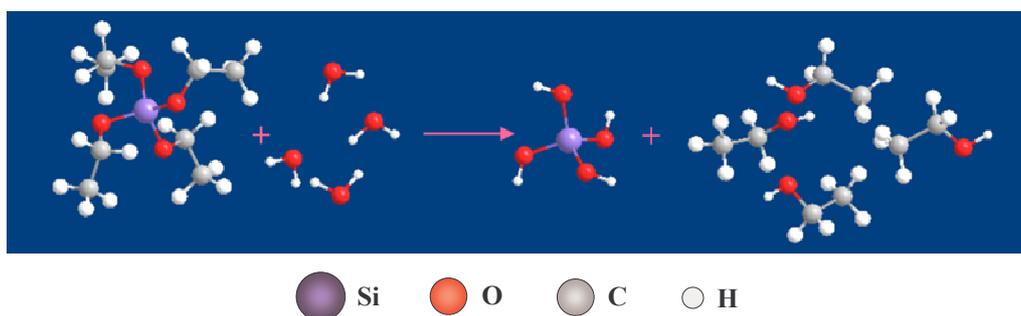
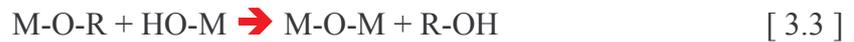


Figure 3.9 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse du Si-(OR)₄.

- *Condensation*





Ces réactions peuvent conduire à *i*) la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M, gel dont la viscosité augmente au cours du temps et qui contient encore du solvant et la partie du précurseur qui n'a pas réagi ; ou *ii*) la formation d'une suspension colloïdale de particules inorganiques. Toujours dans le cas où le précurseur est le TEOS, la formation de ponts siloxanes (Si-O-Si) peut se faire de deux façons : soit à partir de la condensation de deux groupements silanols avec libération d'une molécule d'eau (équation 3.2, figure 3.10), soit par réaction entre un groupement éthoxy et un groupement silanol avec libération d'une molécule d'éthanol (équation 3.3). Ces ponts siloxanes sont les unités de base du polymère inorganique.

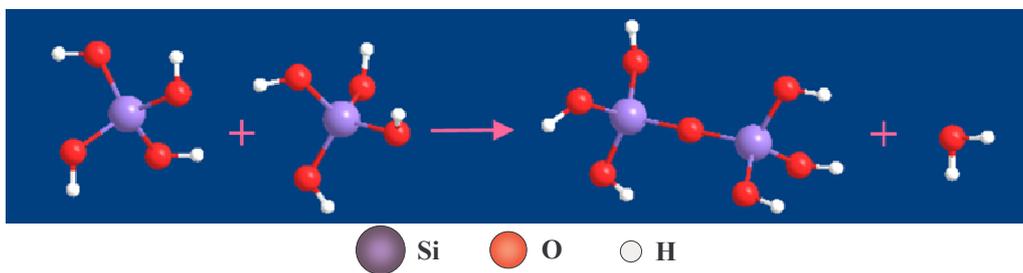


Figure 3.10 : Schéma réactionnel de la condensation de deux groupements silanols.

3.1.5.2 Aspects expérimentaux du procédé

Le procédé sol-gel s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures proches de l'ambiante. La température n'est donc pas un paramètre influençant grandement la réaction d'hydrolyse-condensation. En revanche, ce paramètre deviendra essentiel pour les étapes de séchage et/ou de calcination qui suivent l'hydrolyse-condensation. Il conduira à des propriétés finales très différentes en fonction du type de matériaux (aérogels, couches minces, fibres, poudres ou matériaux denses).

Les principaux paramètres à considérer pour la maîtrise de l'hydrolyse-condensation sont en fait la nature du précurseur et du solvant, le pH, les concentrations des réactifs (*i.e.* rapport $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{précurseur}]$) et/ou des sels.

3.1.5.2.1 Précurseur

Le tableau 3.1 donne une liste des formules chimiques et de propriétés des organoalcoxysilanes couramment utilisés pour la synthèse de silice. Parmi ces précurseurs, le TMOS et le TEOS sont les plus intéressants de part une température de réaction relativement faible, une mise en œuvre aisée et une bonne homogénéité des produits obtenus. Les

Type	Nom	formule chimique	M	D	T _v
protique	eau	H ₂ O	18,01	1,000	100,0
	méthanol	CH ₃ OH	32,04	0,791	64,5
	éthanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	0,785	78,3
	2-éthoxyéthanol	C ₄ H ₁₀ O ₂	90,12	0,930	135,0
	formamide	CH ₃ ON	45,04	1,129	193,0
aprotique	diméthylformamide	C ₃ H ₇ NO	73,10	0,945	152,0
	1,4-dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	88,12	1,034	102,0
	Tétrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	72,12	0,889	66,0

M: masse molaire

d: densité à 20°C

T_v: température de vaporisation (°C)

Tableau 3.2 : Propriétés physiques de solvants typiques du procédé sol-gel.

3.1.5.2.3 pH

Le pH est l'un des paramètres les plus influents dans le procédé sol-gel. La figure 3.11 montre l'évolution morphologique de particules de silice obtenues à différentes valeurs de pH et en présence ou non de sels. Les réactions d'hydrolyse et/ou de condensation peuvent être plus rapides, donc aussi plus complètes dans une plage de temps donnée, en présence de certains composés, nommés abusivement « catalyseurs » (*i.e.* acides minéraux, ammoniacque, amines), qui ont en fait pour but de fixer le pH. En effet, un pH acide accélère généralement l'hydrolyse et ralentit la condensation. Un taux d'hydrolyse élevé favorise la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Un taux d'hydrolyse faible favorise la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Pour des pH élevés, la réversibilité de la réaction (*i.e.* re-dissolution) peut devenir importante. Dans le cas particulier du TEOS, la réaction d'hydrolyse est accélérée en milieu basique et en milieu acide, sa vitesse est minimale à pH 7 ; la réaction de condensation présente une vitesse minimale pour un pH de 2 ou 3.

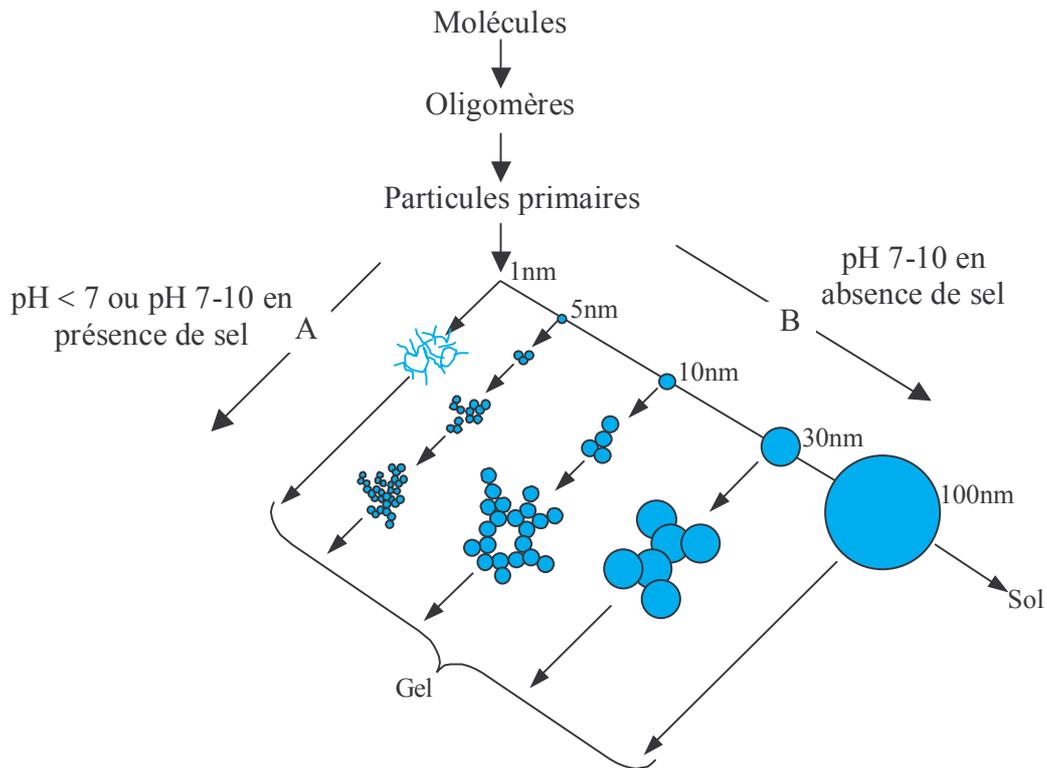


Figure 3.11 : Evolution morphologique lors de la formation de la silice par sol-gel [114].

En absence de sel et dans une solution plutôt basique où le temps nécessaire pour former un gel est relativement long, les réactions de condensation s'effectuent sans pour autant qu'il y ait gélification. Dans cette zone de pH, des particules colloïdales sont formées. Après avoir atteint une taille critique, elles deviennent stables et ne peuvent plus être gélifiées de part les phénomènes de répulsion mutuelle. Cette zone correspond typiquement à celle de la méthode de Stöber [115-116].

3.1.5.2.4 Rapport $[eau]/[précurseur]$: R

L'eau présente dans la solution, ou plutôt le rapport $[eau]/[précurseur]$ R , est un paramètre critique du procédé sol-gel. L'équation 3.1 montre, qu'en milieu acide, le taux d'hydrolyse est proportionnel à R . En revanche, quand l'hydrolyse est accélérée en milieu basique, la réaction est indépendante de la concentration en eau [101,107]. Ceci est probablement lié à la production de monomères par les réactions d'hydrolyse des liaisons siloxanes mais aussi au phénomène de re-dissolution aux valeurs élevées de pH [115]. D'une manière générale, l'effet le plus évident du paramètre R reste l'accélération des réactions d'hydrolyse. Quant à la condensation, les réactions de l'équation 3.2 sont privilégiées si $R \geq 2$, tandis que les réactions de l'équation 3.3 sont privilégiées si $R \ll 2$ [108]. Avec la méthode de Stöber, les particules de silice monodisperses sont obtenues pour des $R > 50$ [116].

3.2 Synthèse de nanoparticules de calcite-silice à structure *core-shell*

3.2.1 Matières premières

Le précurseur TEOS (99.0%), le mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS), l'acide polyacrylique (PAA, 99.0%) et le polyvinylpyrrolidone (PVP, masse molaire: 40 000) sont fournis par Sigma-Aldrich (Allemagne). Le solvant utilisé est l'éthanol absolu (très haute pureté). Le « catalyseur » est une solution aqueuse d'ammoniaque (28 %volumique). Le solvant et le « catalyseur » sont fournis par Pro-labo. Enfin l'eau utilisée dans toutes les préparations est de l'eau osmosée (conductivité de l'ordre de $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

3.2.2 Paramètres expérimentaux de la méthode Stöber modifiée

Dans un premier temps et afin de restreindre notre domaine expérimental, nous nous sommes appuyés sur des travaux antérieurs publiés sur la synthèse de particules à structure *core-shell* par le procédé Stöber [105,116,136-138]. Bien qu'en théorie, la formation de coquilles de silice puisse être réalisée dans des solvants très divers et dans une gamme étendue de concentration en « catalyseur » et de température, les particules obtenues en termes d'homogénéité, de taille et d'état de dispersion sont très sensibles aux conditions de synthèse. Nous avons donc dû adapter ces conditions à notre problématique. Le cheminement expérimental conduisant à l'ajustement des paramètres d'hydrolyse-condensation n'est pas décrit dans ce manuscrit. Seules les valeurs ajustées sont reportées dans le tableau 3.3.

Paramètres	Composants	Concentration
Solvant	Ethanol	Solvant de base
Réactif	Eau	5,0 M
Catalyseur	Ammoniaque	0,6 M
Particules de cœur	Calcite	A déterminer
Précurseur	TEOS	A déterminer

Tableau 3.3 : Les paramètres expérimentaux de la méthode Stöber modifiée.

La concentration en TEOS dépend de notre objectif en termes de fraction massique de particules de calcite à recouvrir et de l'épaisseur de coquille désirée. L'épaisseur de la coquille varie en fonction du rapport Ca/Si recherché qui est typiquement de l'ordre 1. Quant à la fraction massique de calcite, notre objectif est d'être capable de traiter des suspensions concentrées (*i.e.* jusqu'à 10 g/l). Pour cela, nous avons développé deux approches pour la synthèse qui sont fonction de la concentration des suspensions :

- Une approche en système dilué : $[\text{CaCO}_3] \approx 0,015 \text{ g/l}$
- Une approche en système concentré : $[\text{CaCO}_3] > 1 \text{ g/l}$

En effet, la plupart des références bibliographiques concernent des systèmes dilués. Or l'extrapolation aux systèmes concentrés pour augmenter le rendement de la synthèse se heurte à certaines limites liées à des phénomènes concomitants d'agglomération, ce qui nécessite des approches spécifiques.

3.2.3 Synthèse de nanoparticules de calcite-silice en système dilué

3.2.3.1 Préparation des échantillons

3.2.3.1.1 L'enrobage des particules fonctionnalisées avec le MPTMS

Après 24h de vieillissement, 50 μl de nanoparticules de calcite à 54 g/l dispersées dans 10 ml d'éthanol sont fonctionnalisées avec le MPTMS ($4,6 \times 10^{-6} \text{ M}$ [138,140]) pendant 15 mn sous agitation magnétique à température ambiante. Ensuite, la suspension est mélangée avec une solution mixte d'éthanol, d'eau et d'ammoniaque. La formation de coquilles de silice est initialisée par l'addition d'une solution de TEOS dans l'éthanol. Le volume total du mélange est de 200 ml. La suspension ainsi préparée est agitée vigoureusement et continuellement pendant 24h à température ambiante. Les concentrations initiales de CaCO_3 , TEOS, H_2O et $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont respectivement de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 5 M et 0,6 M.

3.2.3.1.2 L'enrobage des particules fonctionnalisées avec le PVP

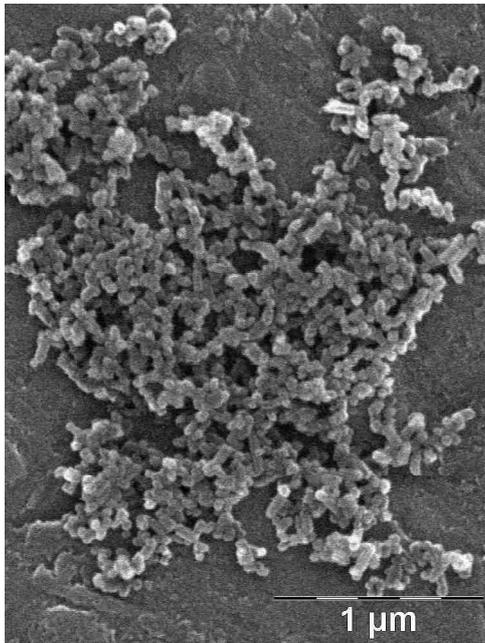
10 % massique (par rapport à la masse de la suspension – calcite + solvant) de PVP est dissous dans une suspension de calcite (issue de l'étape de vieillissement) pendant 15 minutes aux ultrasons. Ensuite, la suspension est mélangée sur l'agitateur à rouleaux en rotation lente

pendant 24h à température ambiante. Les nanoparticules de calcite ainsi fonctionnalisées avec le PVP sont collectées par centrifugation et re-dispersées dans l'eau. Les conditions de l'enrobage de ces nanoparticules de calcite avec la silice sont similaires à celles utilisées pour la fonctionnalisation avec le MPTMS. Pour comparer les effets de ces agents de couplage, un enrobage est aussi effectué sur des particules de calcite pures avec les mêmes conditions de préparation.

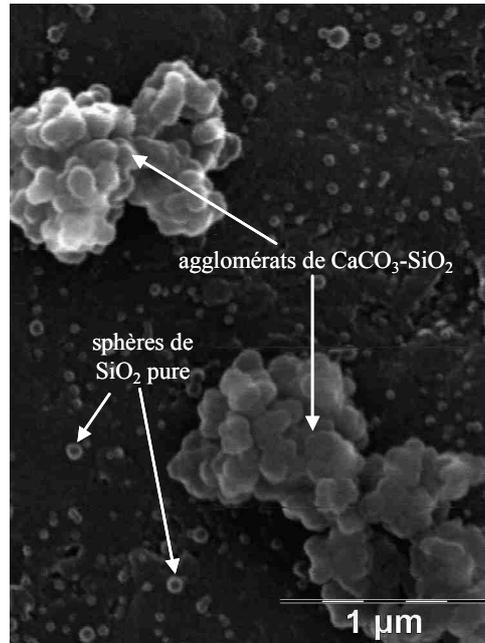
3.2.3.2 Observations de la microstructure

L'observation directe de la microstructure permet de connaître la morphologie et la taille des particules *core-shell* de calcite-silice. Elle permet aussi d'évaluer, de manière qualitative, les interactions entre le matériau de cœur et celui de la coquille, ainsi que l'influence des agents de couplage.

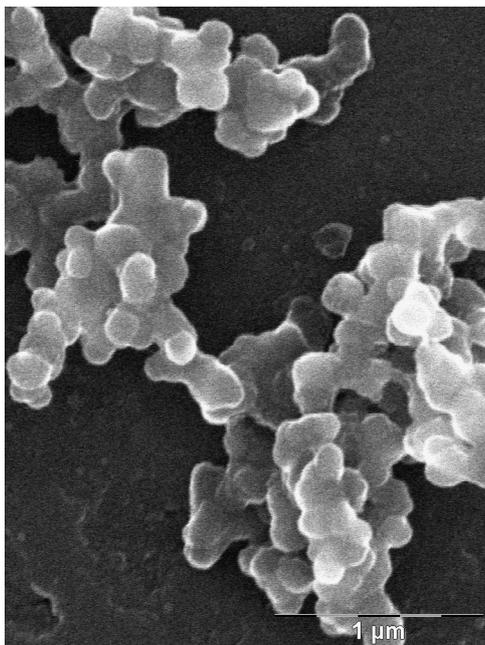
Ces observations ont été effectuées à l'aide d'un MEB (Hitachi, S-2500) sur des échantillons faiblement métallisés (pulvérisation cathodique d'or-palladium pendant 35 secondes sous 15 mA). La figure 3.12 montre des particules de calcite pures (a) et enrobées (b) et celles de calcite-silice obtenues en fonctionnalisant préalablement la surface de la calcite (c-d). Toutes conditions de préparations égales par ailleurs, quand l'enrobage est effectué sur des particules de calcite pures, un mélange mixte d'agrégats de calcite-silice et de sphères de silice pure est obtenu (figure 3.12b). Ceci est dû à la faible affinité entre les deux matériaux à l'état naturel. En revanche, une fonctionnalisation des particules de calcite par le MPTMS avant l'enrobage a pu considérablement améliorer l'affinité entre le cœur et la coquille (figure 3.12c). La formation de silice amorphe sur la surface des particules de calcite est privilégiée. Si les sphères de silice pures ont été éliminées grâce à l'emploi du MPTMS, ce dernier n'empêche pas pour autant la formation d'agrégats de calcite-silice. En effet, la présence du MPTMS ne permet pas d'engendrer une force répulsive suffisante entre les nanoparticules initiales de calcite avant hydrolyse-condensation du TEOS. En conséquence, les nanoparticules de calcite ont été « cimentées » par des couches de silice. La réduction de la quantité de TEOS dans une large proportion (*i.e.* divisé par 2) ne permet pas de s'affranchir du phénomène. Seule l'utilisation de PVP comme surfactant permet de réaliser l'enrobage individuel des cœurs (figure 3.12d). Dans ce cas, il subsiste peu d'agglomérats ou de sphères de silice dans la suspension issue de la synthèse.



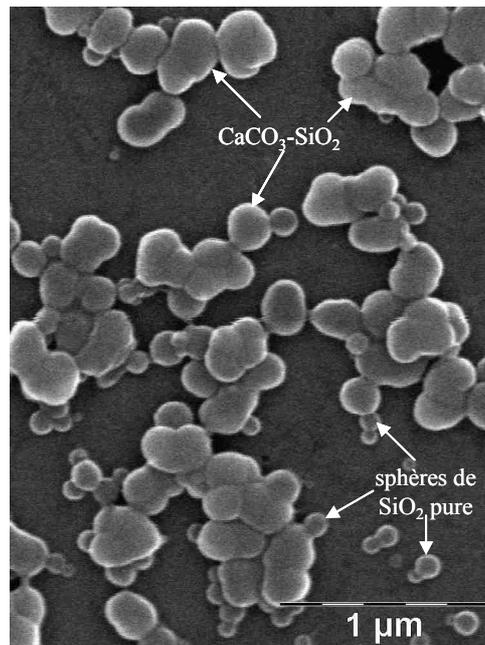
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.12 : Photos MEB de particules de : a) CaCO_3 pur ; b) CaCO_3 pur enrobé avec de la silice ; c) CaCO_3 fonctionnalisé avec du MPTMS et enrobé avec de la silice ; d) CaCO_3 fonctionnalisé avec du PVP et enrobé avec de la silice.

Les effets bénéfiques du PVP sont attribués aux propriétés physiques de ce polymère. Les molécules de PVP adsorbées sur les surfaces de calcite ont deux effets significatifs :

- d'une part, cette couche de polymère augmente la stabilité des nanoparticules de calcite grâce à un effet stérique,
- d'autre part, l'existence de cette couche de surfactant amphiphilique et non ionique augmente l'affinité entre les deux matériaux et permet la croissance d'une coquille homogène sur la surface de chaque particule de calcite.

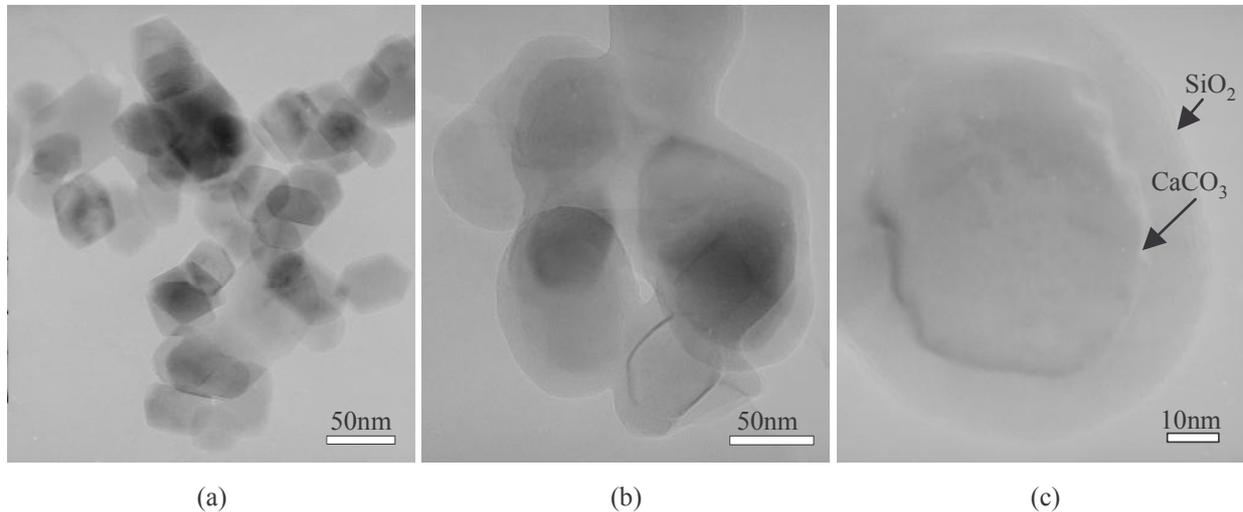


Figure 3.13 : Photos MET des particules de : a) calcite, b et c) : calcite-silice à structure *core-shell*.

La structure *core-shell* de ces particules calcite-silice obtenues avec du PVP est confirmée par les photos MET (figure 3.13). Pour faciliter la transmission des électrons au travers de la coquille de silice et donc la visualisation des cœurs, des particules de calcite-silice ont été synthétisées spécifiquement pour le MET avec une concentration de TEOS trois fois moins importante que celle indiquée au §-3.2.3.1.1 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ M au lieu de $4,5 \cdot 10^{-4}$ M). La résolution des images MET présentées ici montre des coquilles très homogènes ainsi qu'une excellente cohésion entre les coquilles et les cœurs. Cette résolution est toutefois insuffisante pour mettre en évidence une quelconque porosité nanométrique des coquilles qui au demeurant doit exister au regard de la littérature [159-160]. Le diamètre moyen des particules *core-shell* ainsi synthétisées est inférieur à 100 nm.

3.2.3.3 Conclusion

La synthèse de nanoparticules de calcite-silice nécessite l'utilisation de surfactants dont le rôle d'agents de couplage consiste à stabiliser les particules de cœur dans les suspensions à force ionique élevée et parallèlement à améliorer l'affinité entre le matériau de cœur et celui de la coquille. Comme agent de couplage, le MPTMS ne possède qu'une seule des deux qualités requises. Il augmente effectivement l'affinité entre les deux matériaux mais

conduit à une cémentation de la calcite par la silice. Le PVP remplit lui ces deux qualités de part ses propriétés amphiphiliques et nonioniques. Une coquille de silice homogène et lisse est formée sur chaque particule de calcite. Il y a très peu d'agglomérats ou de sphères de silice dans la suspension issue de la synthèse.

3.2.4 Synthèse de nanoparticules calcite-silice dans un système concentré

La synthèse de *core-shell* en système dilué permet effectivement d'obtenir des nanoparticules de calcite-silice présentant des coquilles lisses, homogènes et relativement denses. La rentabilité de la méthode est toutefois loin d'être suffisante pour une application industrielle. En effet, seul 0,01 g de poudre par litre de solvant est ainsi synthétisé. L'idée pour rendre le procédé viable est d'augmenter la concentration de calcite ($\geq 1\text{g/l}$) pendant la synthèse. Mais, si nous utilisons sans l'adapter le procédé tel qu'il a été décrit qualitativement et quantitativement dans le §-3.2.3, l'enrobage résulte systématiquement dans la formation d'agglomérats par cémentation comme le montre la figure 3.14. Ceci est dû à l'effet de dispersion insuffisant du PVP.

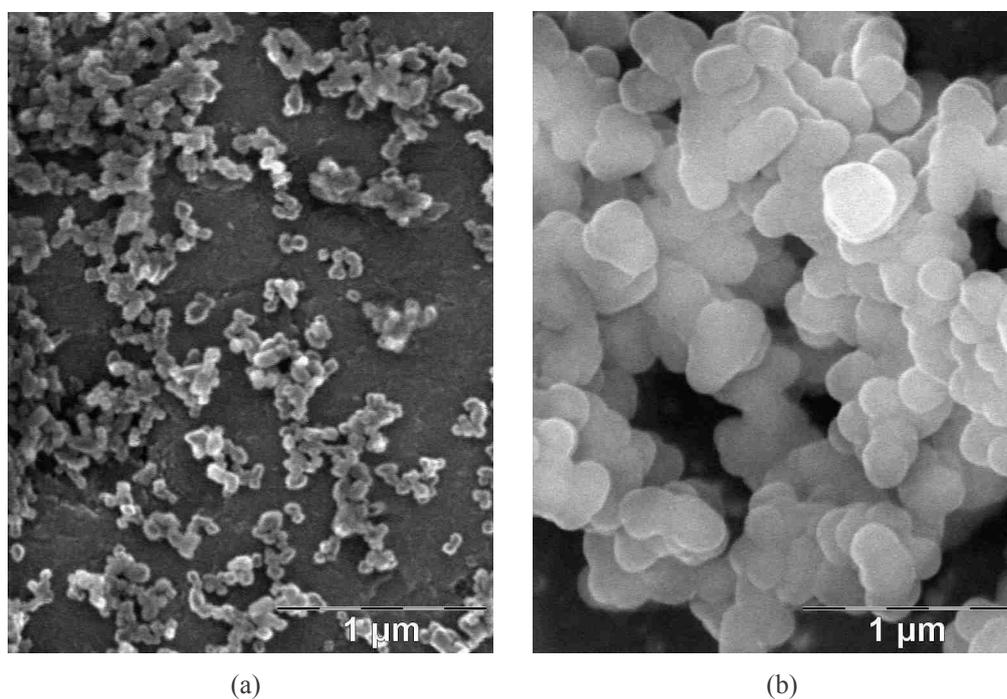


Figure 3.14 : Photos MEB de particules de : a) CaCO_3 fonctionnalisées avec le PVP ; b) CaCO_3 fonctionnalisées et enrobées avec de la silice ; $[\text{CaCO}_3] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et $[\text{TEOS}] = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

En effet, il a été démontré que l'adsorption du PVP sur certains types de particules inorganiques est limitée par les propriétés de surface de ces dernières [142,144-148]. Par conséquent, l'effet stérique de ce polymère n'est pas suffisamment efficace pour séparer les nanoparticules préalablement à l'enrobage dans les suspensions concentrées. L'ajout d'un polymère complémentaire est donc nécessaire. Ce nouveau polymère doit à la fois contribuer à la dispersion de la calcite et renforcer l'adsorption de PVP [145-146,148]. Parmi les surfactants proposés dans la littérature, nous avons choisi l'acide polyacrylique (PAA) pour ces deux raisons.

La synthèse de particules de calcite-silice dans un système concentré a été appréhendée de la manière suivante. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du PAA sur la dispersion des nanoparticules de calcite issues de la carbonatation (Cf. §-2). Ensuite, ces nanoparticules de calcite ont été doublement fonctionnalisées avec le PAA et le PVP. Enfin, un enrobage avec la silice a été effectué et les effets du « double surfactant (PAA/PVP) » ont été examinés.

3.2.4.1 Dispersion de la calcite avec le PAA

D'un point de vue pratique, le PAA pourrait être ajouté aux différents stades de la carbonatation lors de la synthèse des particules de calcite (*i.e.* avant, pendant ou à la fin du processus de carbonatation). Malheureusement, les études que nous avons menées ont montré que, dans tous ces cas, l'ajout de PAA bloque la transformation des particules de calcite (figure 3.15a et figure 3.15b), initialement agglomérées sous formes de particules élémentaires alignées (Cf. §-2.3.3), en particules colloïdales (le PAA bloque aussi leur coalescence ce qui est dans notre cas positif). Il est très difficile de disperser ces agglomérats, que ce soit par US ou par attrition. Cet effet négatif peut toutefois être évité si le PAA est ajouté dans les suspensions de calcite 24h après la fin de la carbonatation (figure 3.15c). Dans ce cas, les nanoparticules de calcite sont plus stables et le PAA peut enfin jouer son rôle de véritable dispersant.

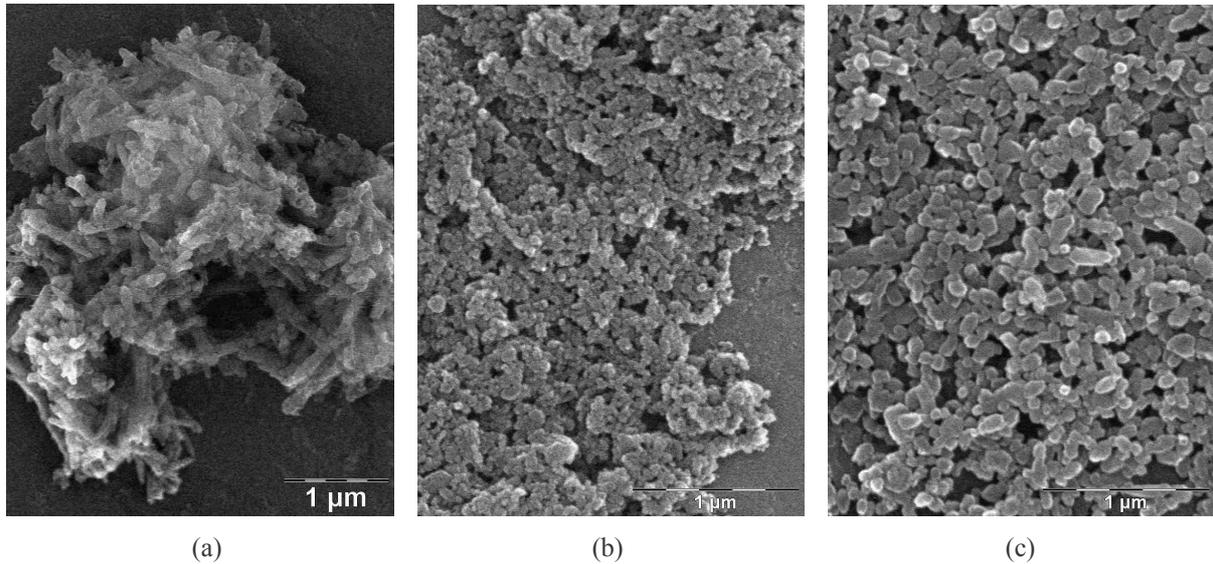


Figure 3.15 : Photos MEB de particules CaCO_3 avec 0,5 % massique de PAA ajouté :
 a) avant la carbonatation, b) à la fin de la carbonatation, c) 24 h après la fin de la carbonatation.

Pour ajouter le PAA, 24 h après la fin de la carbonatation, une suspension aqueuse de calcite est tout d'abord concentrée à 16 % massique par centrifugation (8000 tpm, 15 mn). Ensuite, 70 ml de cette suspension est broyée par attrition à l'aide d'une pâle de diamètre 5 cm en rotation à 400 tpm pendant 3 h en présence de 0,5 % massique de PAA par rapport à la masse de calcite. L'attrition est obtenue par ajout de 200 grammes de billes d'alumine denses de diamètre $300\mu\text{m}$ fournies par la Société Brace GmbH (Allemagne). La suspension est finalement filtrée pour éliminer les billes d'attrition. La fraction massique de solide dans la suspension de calcite fonctionnalisée avec le PAA est réajustée par ajout d'eau osmosée (la concentration finale est vérifiée par titration avec HCl). L'évolution de la distribution en taille des particules est déterminée par granulométrie laser (Malvern Instruments, Mastersizer 2000).

La figure 3.16 montre que, en l'absence de PAA, aucun des traitements, que ce soit le bain d'ultrasons, la sonotrode forte puissance ou l'attrition, n'a d'effet significatif sur le D_{90} de la distribution en taille (courbe a) des particules de CaCO_3 (24h après la fin de la carbonatation). En revanche, l'addition de PAA dans les suspensions permet de diminuer considérablement le D_{90} (courbe b). Il est possible d'obtenir une suspension présentant des particules *quasi* monodisperses, uniquement après attrition en présence de PAA ($D_{90} < 0,3 \mu\text{m}$ et $D_{50} < 0,15 \mu\text{m}$). Le PAA est donc un dispersant adapté pour améliorer l'état de dispersion des nanoparticules de calcite en suspension aqueuse. Ce type de traitement par attrition en

présence de PAA a donc été appliqué systématiquement sur toute les suspensions de calcite avant fonctionnalisation avec le PVP puis enrobage.

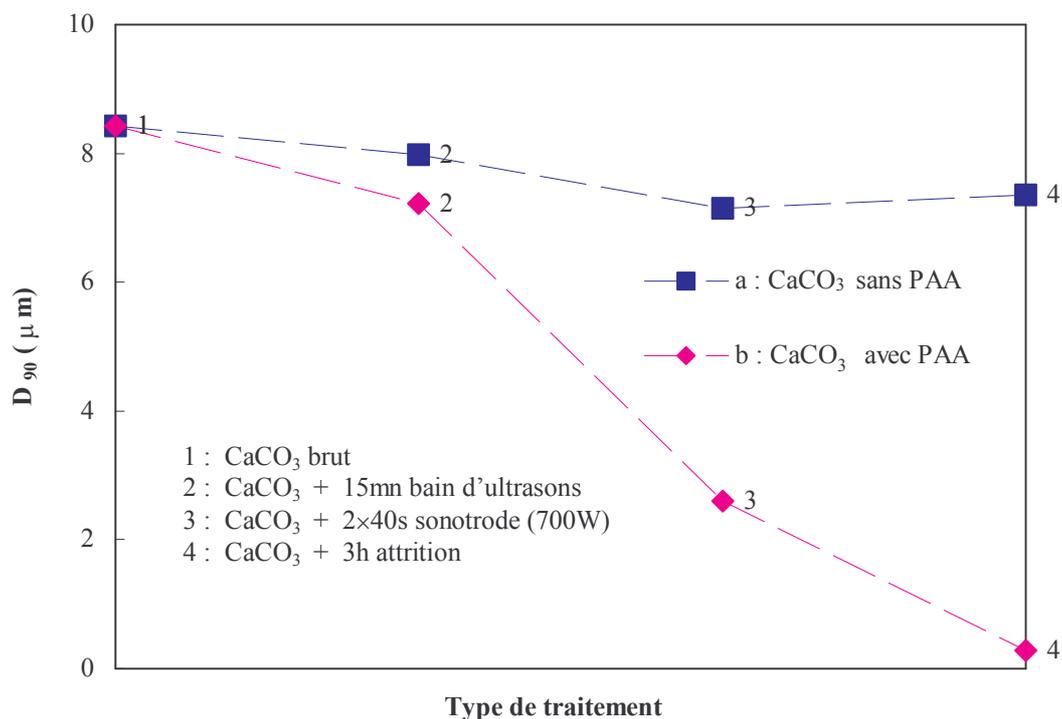


Figure 3.16 : D_{90} des poudres de calcite (24 h après la fin de la carbonatation) en fonction de différents traitements : a) en absence de PAA ; b) en présence de PAA.

3.2.4.2 Fonctionnalisation des particules de calcite avec le PVP et transfert des particules fonctionnalisées dans le solvant eau/éthanol

Une quantité de PVP équivalente à 10% en masse de quantité de suspension de calcite est dissoute, par traitement au bain d'ultrasons pendant 15 minutes, dans les suspensions aqueuses de calcite attritées en présence de PAA. Les suspensions sont ensuite homogénéisées sur un agitateur à rouleaux en rotation lente pendant 7 jours (ou plus) à température ambiante.

Avant enrobage, les nanoparticules de calcite dispersées dans l'eau présentent « une double fonctionnalisation ». Pour leur appliquer l'enrobage par la méthode Stöber, il faut préalablement les collecter et les transférer dans l'éthanol. La collecte des nanoparticules de calcite est effectuée par centrifugation en plusieurs étapes successives et progressives (1000 tpm-60mn, 5000 tpm-15mn puis 8000 tpm-10mn) pour éviter les phénomènes irréversibles d'agglomération due à la force centrifuge. Les particules de calcite doublement fonctionnalisées sont recueillies et lavées deux fois à l'eau osmosée pour éliminer les

molécules de PVP non adsorbées. Finalement, les particules sont redispersées très facilement dans un solvant mixte éthanol/eau pour l'étape d'enrobage avec la silice.

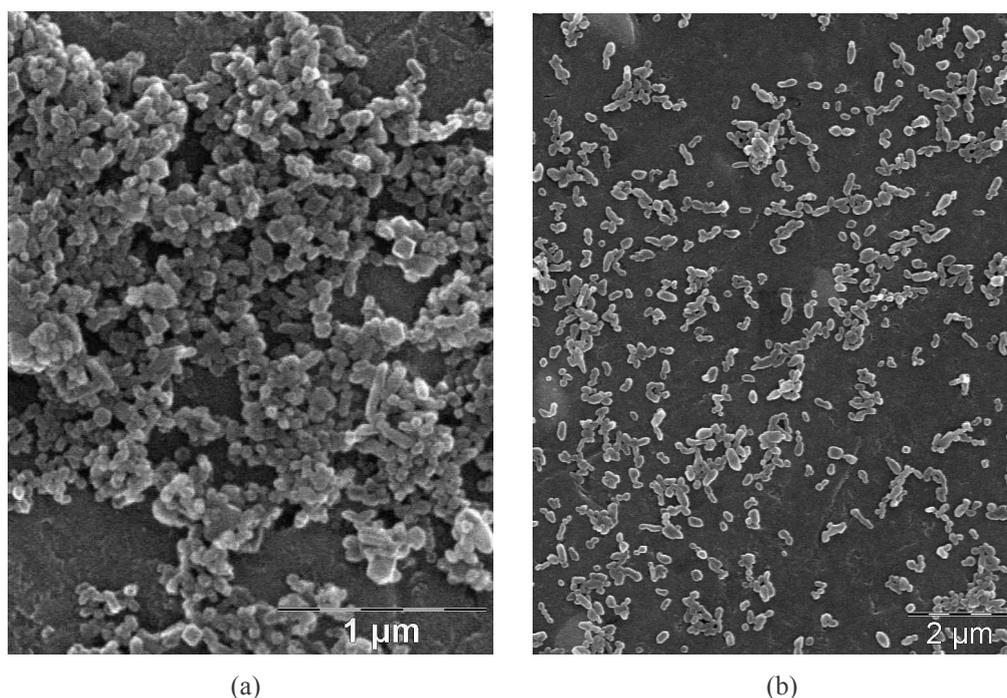


Figure 3.17 : Photos MEB des particules de : a) CaCO₃ pures ; b) CaCO₃ fonctionnalisées avec le PAA et le PVP.

La figure 3.17 met en évidence la qualité effective de la dispersion liée à la double fonctionnalisation (PAA+PVP). Il est à noter que la dispersion est bien meilleure que celle obtenue en présence de PAA seul (figure 3.15c) ou de PVP seul (figure 3.14a). PAA et PVP sont donc parfaitement complémentaires. Le PAA améliore l'adsorption du PVP et renforce ainsi les phénomènes de répulsion stérique liés au PVP.

3.2.4.3 Enrobage avec la silice

Les particules doublement fonctionnalisées avec le PAA et le PVP sont redispersées dans l'éthanol dans un bécher en téflon. Le téflon est utilisé pour éviter la nucléation et la croissance de la silice sur les parois du bécher pendant la réaction de formation de la silice. Ensuite, une solution de TEOS dans l'éthanol, avec une concentration en TEOS variant typiquement entre 1,5 et 20% (TEOS/éthanol), est progressivement ajoutée à la suspension. La concentration en TEOS fixe la quantité de silice finale (*i.e.* épaisseur moyenne des coquilles et le rapport Ca/Si). La réaction d'hydrolyse-condensation est alors déclenchée par l'ajout rapide d'eau (5M) et d'ammoniaque (0,6M) dans la suspension sous agitation magnétique vigoureuse. La suspension ainsi préparée est agitée continuellement à température ambiante

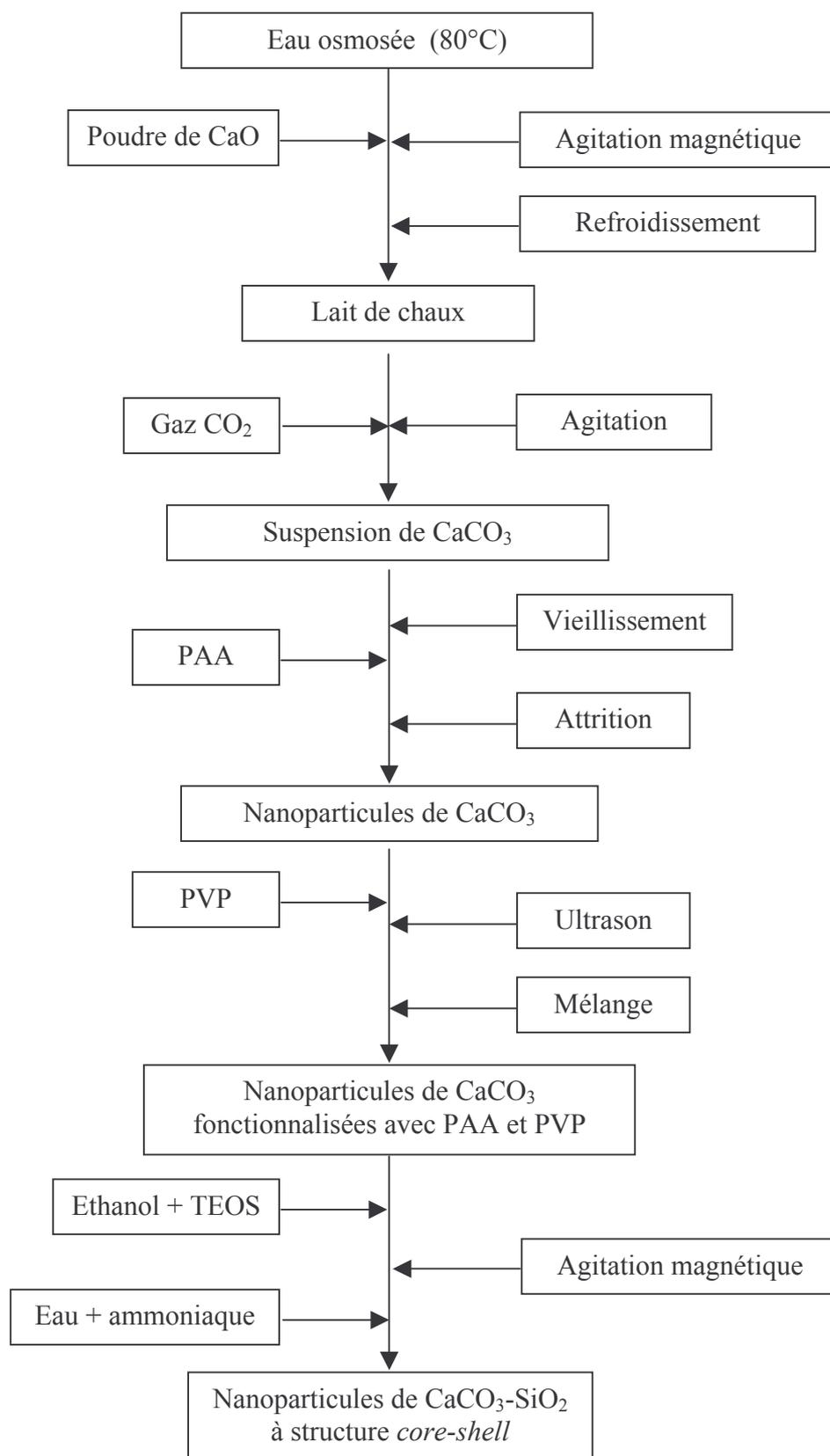


Figure 3.18 : Synoptique du procédé de synthèse de nanoparticules de $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ à structure core-shell.

pendant 24 h. Pour éviter la formation de sphères de silice pure de part un excès de précurseur au début de la réaction, le TEOS est introduit en deux étapes : 10 % de la masse totale est ajouté

au début de la réaction et les 90% restants sont ajoutés 4 h plus tard. Il est à noter que la quantité de calcite utilisée au départ est calculée pour qu'au final, c'est à dire après ajout de l'ensemble des réactifs, elle corresponde à une fraction massique de 7,5 g par litre de suspension. La figure 3.18 résume les différentes étapes de ce procédé de synthèse (de CaO à CaCO₃-SiO₂).

3.2.4.4 Collecte des particules calcite-silice et mise en suspension

A la fin de la synthèse, les particules de calcite-silice sont collectées par centrifugation et lavées à l'eau osmosée. Dans le cas favorable où les cœurs de calcite nanométriques sont enrobés individuellement par la silice, les particules *core-shell* demeurent isolées en suspension sous forme colloïdale et conservent une taille nanométrique. Il est alors difficile de les séparer du surnageant sans application d'une force centrifuge conséquente. La vitesse de centrifugation est fixée à la vitesse maximale de l'appareil (10000 tpm) pendant 15 à 30 mn. De plus, le lavage des *core-shell* revêt une grande importance vis à vis de l'application visée, car il est garant de l'élimination de toutes sortes d'impuretés (*i.e.* ammoniacque, molécules organiques). En général, les suspensions sont lavées à l'eau osmosée puis centrifugées à 5 reprises. Après lavage, les particules de calcite-silice sont re-dispersées dans l'eau et prêtes à être introduite comme ajouts de frittage dans le cadre du procédé DCC mis au point par ailleurs.

3.3 Caractérisation des poudres calcite-silice

Les résultats de la caractérisation des poudres calcite-silice présentés ci-après correspondent aux échantillons préparés dans le système concentré et avec un ratio [CaCO₃] : [TEOS] égale à 1 : 1.

3.3.1 Observation de la microstructure des particules

La figure 3.19 compare des photos MEB de particules de calcite (a) et de calcite-silice (b). Rappelons que la fraction massique de calcite dans les suspensions est de 7,5 g par litre. Les photographies mettent en évidence un enrobage individuel des particules élémentaires de calcite, ainsi qu'une cémentation très limitée. Les conditions d'enrobage sont donc bonnes et l'action combinée du PAA et du PVP est efficace. Dans les conditions spécifiques de synthèse correspondant aux photographies ci-après, il apparaît que l'enrobage s'accompagne d'une augmentation du diamètre moyen des particules qui passe de 40 nm pour les cœurs à une centaine de nanomètres pour les *core-shell*. En outre, l'enrobage conserve le caractère

monodisperse des particules, signe de l'affinité de la silice pour les cœurs doublement fonctionnalisés et de l'homogénéité des coquilles synthétisées (confirmées par les observations au MET, figure 3.20).

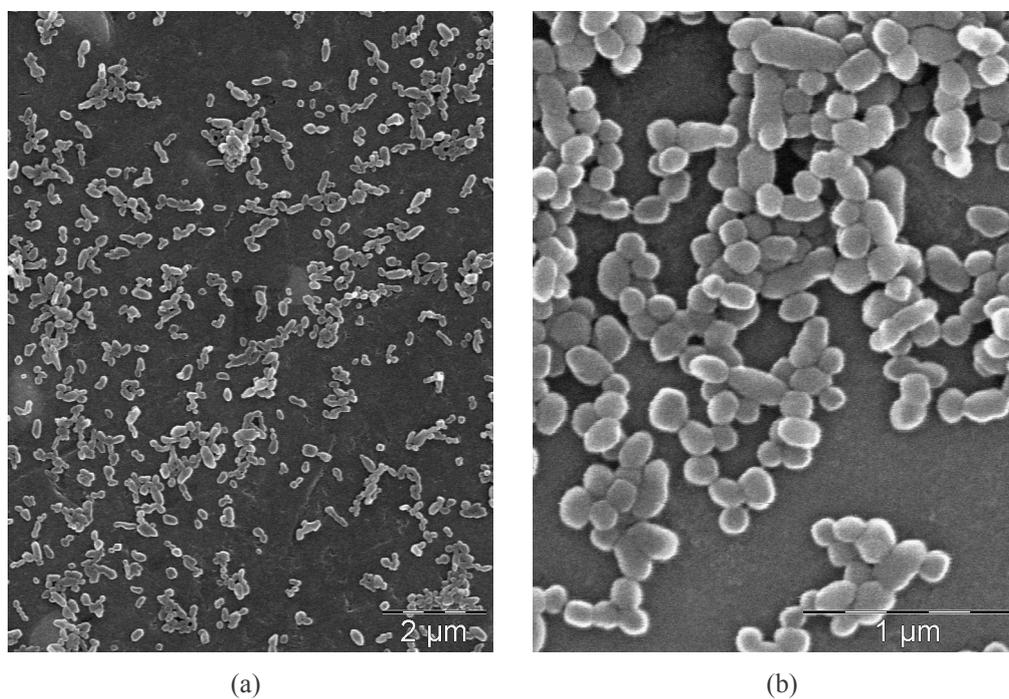


Figure 3.19 : Photos MEB des particules de : a) CaCO_3 fonctionnalisées avec le PAA et le PVP, b) CaCO_3 enrobées avec de la silice - $[\text{CaCO}_3] = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et $[\text{TEOS}] = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

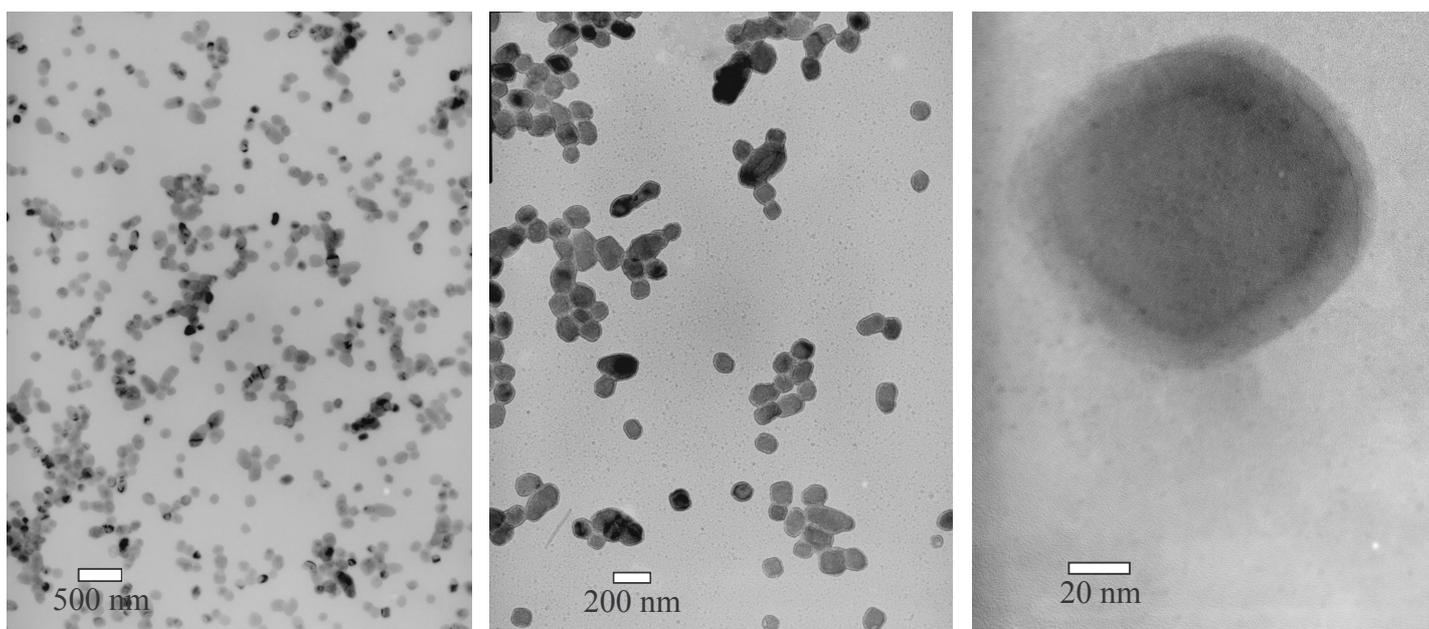


Figure 3.20 : Photos MET des particules de calcite-silice à structure *core-shell*.

3.3.2 Contrôle de la composition chimique

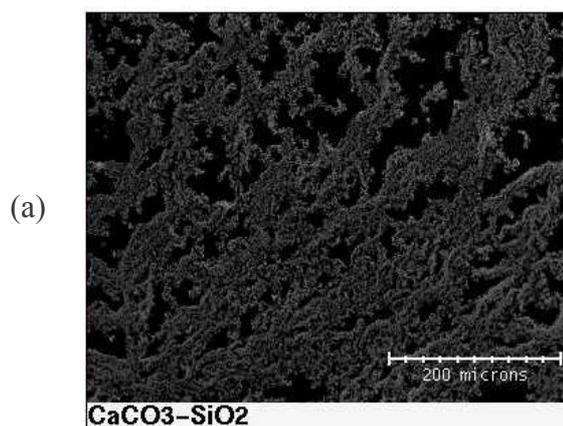
3.3.2.1 Analyse chimique élémentaire par ICP

Le Plasma à Couplage Inductif (Induced Coupled Plasma, ICP) est une spectrométrie atomique d'émission utilisant une source plasma comme moyen d'excitation. La technique ICP est particulièrement intéressante pour l'analyse élémentaire de traces jusqu'au ppm. L'utilisation d'étalons permet l'analyse quantitative. Dans notre cas, l'ICP est un moyen de déterminer avec une grande précision le ratio Ca:Si des poudres *core-shell*.

La mise en solution des poudres calcite-silice avant analyse est effectuée par attaque HF puis complexation avec une solution saturée d'acide borique H_3BO_3 [161]. L'analyse par ICP montre que cette méthode de préparation évite la formation de résidus fluorés peu solubles. Elle est utilisée de manière itérative pour ajuster le ratio initial $[CaCO_3]:[TEOS]$ qui conduit à des caractéristiques finales correspondant à un ratio Ca:Si égal à 1:1 (*i.e.* un ratio initial $[CaCO_3]:[TEOS]$ égal 1:1 conduit à un ratio final Ca:Si égal à 5:3). Cet ajustement empirique est nécessaire, car il est impossible de prévoir précisément les pertes liées au processus réactionnel et à la méthodologie expérimentale.

3.3.2.2 Analyse EDS

Comme l'ont montré les analyses MEB et MET précédentes (figure 3.19 et figure 3.20), les particules *core-shell* synthétisées sont monodisperses et isométriques. Il est toutefois important de vérifier l'homogénéité chimique macroscopique de ces nanocomposites. La spectrométrie X par dispersion en énergie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) a été utilisée à cet effet. Les cartographies EDS du silicium et du calcium se superposent totalement et montrent donc que ces deux éléments sont distribués de manière très homogène (figure 3.21). Ce résultat confirme les observations MEB/MET.



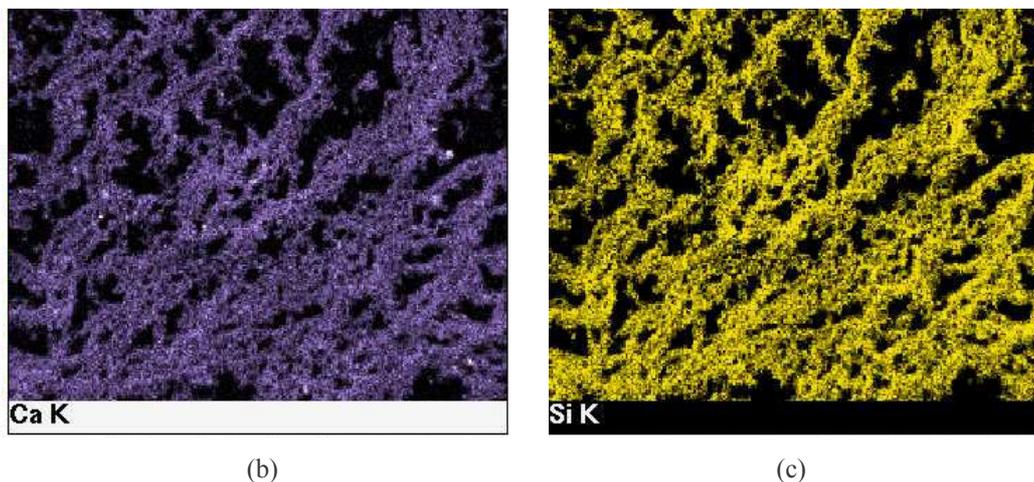


Figure 3.21 : Cartographies de la distribution du silicium et du calcium dans la poudre calcite-silice.

3.3.3 Caractérisation thermique

Le suivi du comportement thermique de la poudre *core-shell* calcite-silice est réalisé par analyse thermique différentielle (ATD) couplée à la thermogravimétrie (TG) (figure 3.22). La vitesse de montée en température est fixée à $10^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$. Des essais comparatifs sont aussi effectués sur :

- la poudre de calcite pure synthétisée au laboratoire et correspondant aux particules de cœur,
- ces mêmes particules de cœur fonctionnalisées avec le PAA et le PVP,
- un simple mélange (*i.e.* pas d'architecture *core-shell*) des cœurs de calcite ci-dessus avec de la silice colloïdale de diamètre 30 nm (Ludox[®] AS). Ce mélange est effectué en voie aqueuse en présence d'ultrasons (sonotrode - 500 Watts, 15 mn).

La figure 3.22 met en évidence des pics successifs au cours de la montée en température. La transformation des matériaux s'accompagne en effet de phénomènes endo et exothermiques associés à des pertes de masse ou à des changements de phase.

Sur les courbes de TG, les pics les plus caractéristiques sont ceux correspondant à la décomposition de la calcite : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Pour la calcite pure (a), la calcite-PAA-PVP (b) et le mélange simple calcite-silice (c), ces pics de décomposition sont *quasi* superposables. La décomposition commence typiquement à 640°C et atteint un maximum à 850°C . Elle est en cela conforme à ce qui est attendu au regard de la bibliographie [162-163]. L'observation faite que le mélange simple calcite-silice se comporte comme la calcite pure dans la gamme de température considérée, confirme qu'il n'y a pas de réaction spécifique

entre la silice et le CaCO_3 . Les deux matériaux sont indépendants jusqu'à ce que la calcite soit transformée en CaO [162]. La réaction de la silice avec le CaO peut alors intervenir dès 1436°C en fonction de la composition (Cf. diagramme de phase CaO-SiO_2 : figure 5.15) en formant un eutectique.

En ce qui concerne la poudre de calcite-PAA-PVP (b), le pic de décomposition est précédé d'un pic de perte de masse localisé autour de 400°C . Ce pic, relativement étalé en température, correspond à la décomposition des deux additifs organiques PAA et PVP.

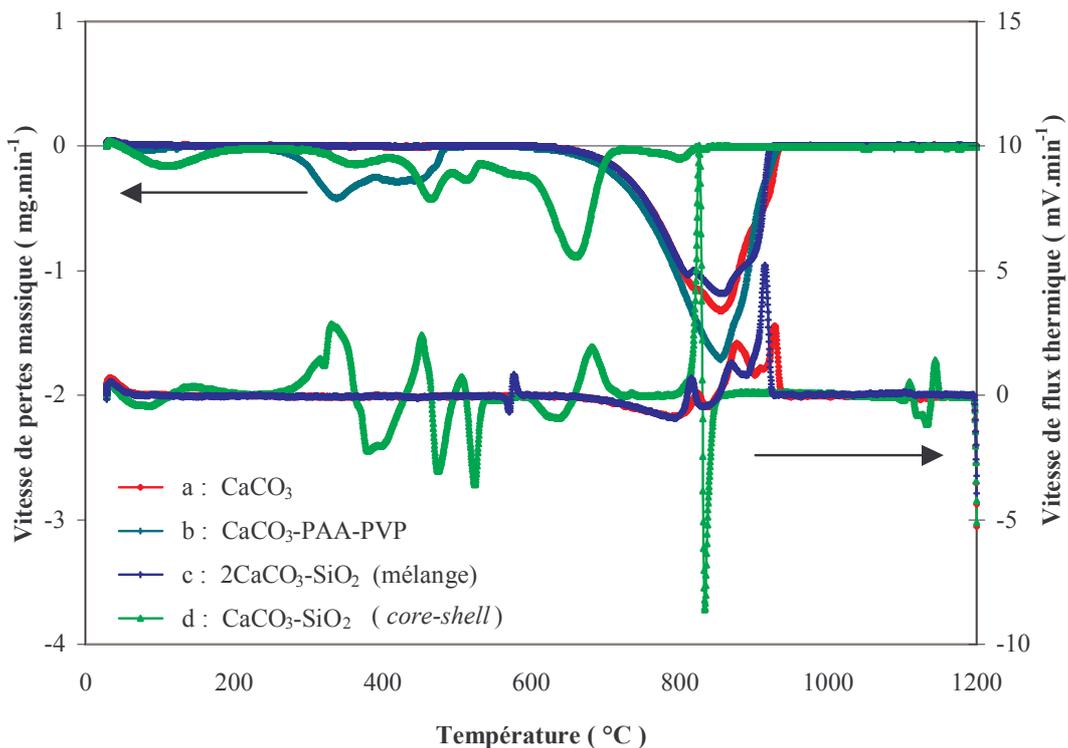


Figure 3.22 : Comportements thermiques des différentes poudres suivi sous balayage d'air par ATD/TG.

Le comportement de la poudre de calcite-silice à structure *core-shell* est fondamentalement différent de celui des autres poudres ou de leur mélange. La perte de masse s'effectue dans ce cas en quatre étapes (figure 3.22 et figure 3.23) :

- i). $100-150^\circ\text{C}$:
Cette première perte de masse correspond à l'élimination de l'eau physisorbée.
- ii). environ 400°C :
Cette deuxième perte de masse est caractéristique de la décomposition des organiques PAA et PVP.

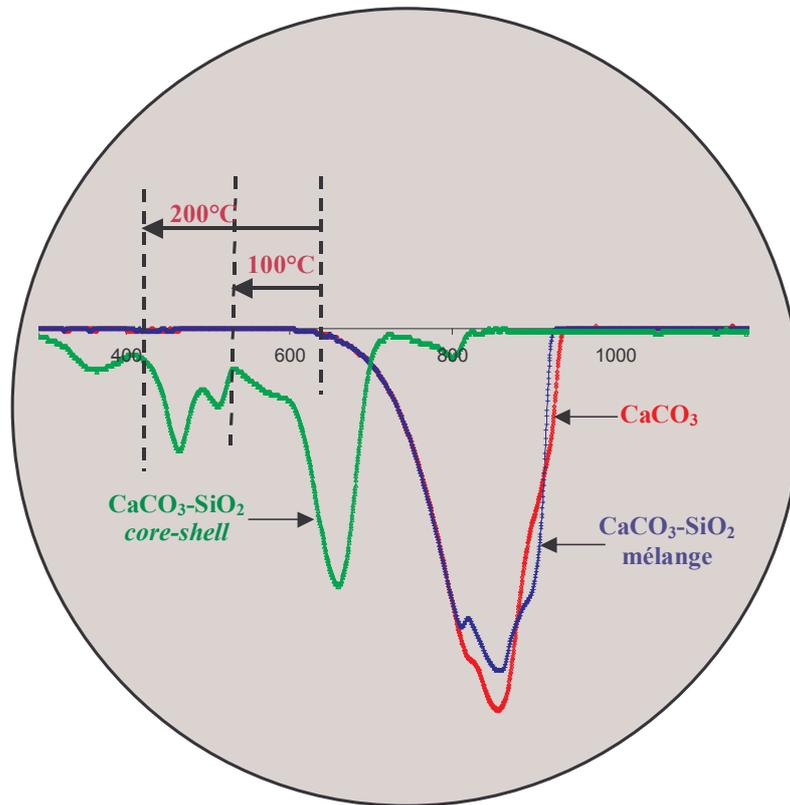
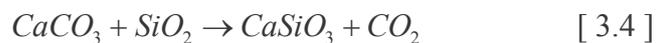


Figure 3.22 : Comportements thermiques des différentes poudres suivi sous balayage d'air par ATG.

iii). 420-520°C :

Cette perte de masse est associée à la réaction de « décomposition » de la calcite. Cette réaction intervient à une température de 200°C inférieure à la normale (figure 3.23) car il ne s'agit pas d'une décomposition au sens strict du terme, mais d'un processus réactionnel spécifique conduisant à l'élimination de CO₂ et à l'apparition d'un silicate de calcium



Cette réaction d'interface est favorisée par la liaison intime, à l'échelle nanométrique, entre les cœurs de calcite et leurs coquilles de silice.

iv). 720°C :

Considérant que le ratio atomique Ca:Si des particules composites est initialement de 5:3 (Cf. §-3.3.2.1), la calcite n'est pas complètement consommée par la silice lors de la réaction $CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$. Il doit probablement subsister de la calcite enfermée dans des capsules de silicate de calcium. La décomposition de cette calcite résiduelle commence alors à une température plus haute (720°C) que la température de décomposition normale de la calcite (640°C).

En conclusion, le comportement thermique des particules calcite-silice à structure *core-shell* est spécifique. La décomposition de la calcite intervient selon un mécanisme réactionnel différent de la calcite pure, voire des mélanges simple de calcite et de silice. Ce comportement particulier est lié à la fois à l'architecture des particules composites et à leur faible taille qui génère un mélange intime des constituants (*i.e.* grande interface réactionnelle). La réaction entre la calcite et la silice a alors lieu à une température de 200°C plus basse que la normale. Un phénomène similaire a déjà été observé dans une poudre composite de calcite-silice obtenue par co-précipitation [163].

Finalement, nous avons observé la microstructure de la poudre *core-shell* de calcite-silice après le test d'ATD/TG. Le matériau est complètement vitreux alors que la température maximale atteinte au cours du test n'a été que de 1200°C. Nous en concluons qu'une phase liquide apparaît probablement à une température inférieure à la température eutectique minimale (*i.e.* 1436°C) prédite par le diagramme de phase CaO.SiO₂ pour une composition molaire CaO:SiO₂ voisine de 1:1. L'apparition à basse température de la phase liquide pour les particules *core-shell* résulterait d'un mécanisme réactionnel complexe qui ne serait pas uniquement un changement d'état de la matière. Ce mécanisme, que nous n'avons pas étudié en détail, pourrait faire intervenir, de manière transitoire, des silicates de natures diverses (CaO.SiO₂, 3CaO.2SiO₂, 2CaO.SiO₂, 3CaO.SiO₂). La succession de petits pics endo et exothermiques observés uniquement sur la courbe ATD des particules *core-shell* entre 1110 et 1150°C pourrait effectivement refléter l'apparition de cette phase liquide. Il est à noter que cette apparition ne s'accompagne d'aucune perte de masse, attestant du fait que tout le CO₂ a été préalablement éliminé et que les réactions potentielles se produisent entre des silicates de calcium en phase solide et/ou liquide.

L'abaissement de la température d'apparition de la phase liquide de part l'utilisation de nanoparticules *core-shell* représente un avantage certain pour le frittage de l'alumine. Il permet d'envisager de décaler les mécanismes de densification, notamment ceux résultant de phénomènes de réarrangement, vers les basses températures et ainsi de retarder le grossissement anormal des grains d'alumine.

3.3.4 Aptitude à la dispersion

Après synthèse, les particules *core-shell* sont « lavées » et collectées en effectuant 5 cycles lavage/centrifugation successifs pour diminuer la concentration des ions en solution. Elles sont finalement re-dispersées dans l'eau à pH naturel (Cf. §-3.2.4.4). La suspension est

ensuite observée au MEB en mode cryogénique. Les photos MEB-cryo (figure 3.24) permettent de comparer la structuration d'une suspension de calcite pure (10% massique) et de calcite-silice (10% massique). Dans la suspension de calcite-silice, la répartition des particules est homogène et sans agglomérat visible. Il est important de noter que cette suspension sans dispersant est stable dans le temps. En effet, les particules *core-shell* ont des propriétés de surface similaires à celles de la silice pure [94,164]. Comme mentionné dans le chapitre 1, les particules de silice sont dispersées à l'état naturel dans une large gamme de pH grâce à leur charge de surface fortement négative qui assure la répulsion électrostatique entre particules (Point Isoélectrique de la silice proche de pH 2). En conséquence, l'introduction homogène des particules *core-shell* dans la suspension d'alumine est favorisée de part leur stabilité et leur dispersibilité.

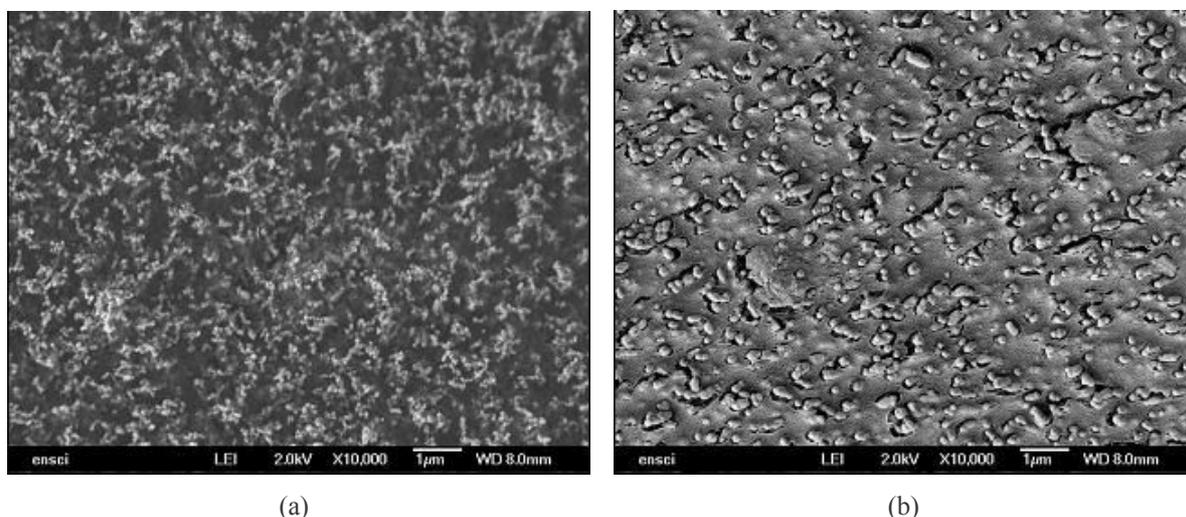


Figure 3.24 : Photos MEB-cryo de suspensions 10% massique de : a) calcite pure ; b) calcite-silice.

3.4 Compatibilité avec le procédé DCC

3.4.1 Etude rhéologique

La figure 3.25 permet de comparer l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement d'une suspension d'alumine AKP30 pure concentrée à 57,5 % volumique de matière sèche, et la même suspension dans laquelle 400 ppm molaires de CaCO_3 et 400 ppm molaires de SiO_2 sont introduits sous forme de particules *core-shell*. Cette quantité introduite correspond typiquement au besoin en terme d'ajouts pour le frittage (Cf. chapitre 5). La mesure est effectuée sur un rhéomètre cône-plan avec un cône d'angle au sommet égal à 4° et un entrefer de 55 microns. L'influence de l'eau introduite en même temps que les particules

core-shell est pris en compte comme expliqué dans le §-1.5.1. L'introduction des particules *core-shell* en quantité limitée n'a aucune influence sur l'évolution de la viscosité avec le gradient de cisaillement (*i.e.* caractère rhéo-fluidifiant). Sachant que les propriétés rhéologiques sont très sensibles à la dispersion des suspensions concentrées, ceci confirme l'absence de déstabilisation et par voie de conséquence, l'excellente compatibilité des *core-shell* avec notre procédé de mise en forme DCC.

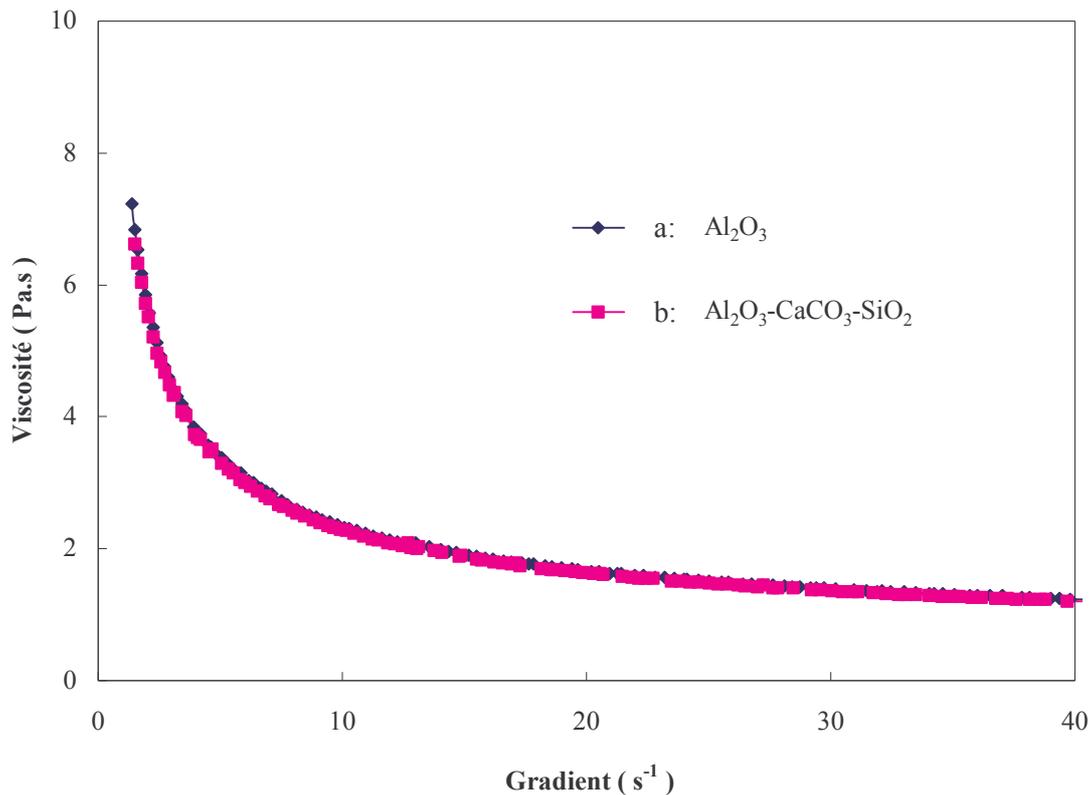


Figure 3.25 : Evolution de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement de suspensions d'alumine AKP30 chargées à 57,5% volumique et préparées sans (a) et avec 400 ppm molaires de CaCO₃ et 400 ppm molaires de SiO₂ introduits sous forme de particules *core-shell* (b).

3.4.2 Observation de la microstructure

Dans le §-1.5.2, nous avons montré que la structuration de suspensions d'alumine dopées avec de la silice colloïdale peut être observée de manière qualitative au MEB-cryo. Cet outil peut être utilisé de la même manière pour observer la suspension d'alumine dopée avec les *core-shell* calcite-silice.

La figure 3.26 montre les photos MEB-Cryo d'une suspension d'AKP30 pure concentrée à 57,5% volumique (a) et la même suspension dopée avec 2000 ppm molaire de calcite et 2000 ppm molaire de silice introduits sous forme de particules composites à

structure *core-shell* (b). Aucune différence significative n'est observée entre les deux suspensions, chacune ayant une structuration très homogène. En revanche, il est difficile de distinguer les dopants *core-shell* des particules d'alumine de part leur ressemblance en termes de taille et de morphologie. De plus, la résolution en analyse élémentaire EDS est insuffisante pour distinguer correctement les particules *core-shell* isolées dans le volume. Dans tous les cas, la présence du dopant ne perturbe pas la stabilité des suspensions d'alumine concentrées.

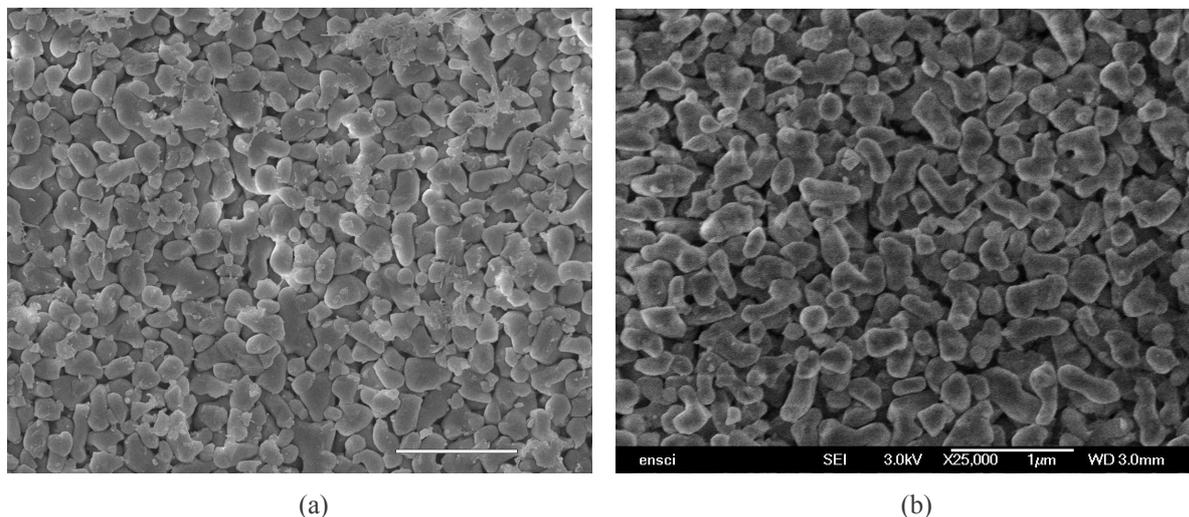


Figure 3.26 : Photos MEB-cryo d'une suspension d'AKP30 concentrée à 57,5% volumique, pure (a) et dopée avec 2000 ppm molaires de CaCO_3 et 2000 ppm molaires de SiO_2 introduits sous forme de particules *core-shell* (b).

3.5 Bilan de la synthèse et conclusion

La problématique de la synthèse de nanoparticules *core-shell* est beaucoup plus complexe que celle liée à l'élaboration d'un composite simple de type alliage. En effet, le pré-requis architectural, nécessite d'adapter le procédé de synthèse de manière spécifique, c'est-à-dire typiquement en suivant une approche nommée *bottom-up*. Dans notre cas, la nécessité de suivre une telle approche est confortée par le fait que le critère de taille implique une maîtrise des phénomènes physico-chimiques aux petites échelles. Il en découle une extrême criticité de certains paramètres qui doivent être fixés de manière très précise :

- La température et le temps de vieillissement qui contrôlent la qualité des cœurs
- La chimie de surface des cœurs qui représente « l'élément structurant » permettant d'obtenir l'architecture recherchée.

Chapitre 4 Mise au point du procédé DCC

4.1 Rappel du procédé DCC

Le DCC est un procédé de mise en forme de pièces en cru basé sur la prise de suspensions concentrées. Il implique trois étapes distinctes : la mise en suspension, la coagulation et le séchage. Ces étapes conditionnent la qualité des empilements en cru et sont susceptibles de conduire à une dérive de la composition en fonction des formulations nécessaires au DCC. Avant d'aborder la mise à point des différentes étapes DCC, nous allons faire quelques rappels en liaison avec les études antérieures menées par Anne-Laure PENARD [1].

4.1.1 Mise en suspension

Les poudres d'alumine ultrafines AKP30 sont mises en suspension concentrées en présence d'un dispersant, le PBTCA (sel de sodium de l'acide 2-phosphonobutanate-1,2,4-tricarboxylique). La quantité optimale de dispersant peut être déterminée en se basant sur les propriétés rhéologiques des suspensions. En effet, la valeur du minimum de consistance (Cf. définition de la consistance [165]) est généralement considérée comme représentative de la suspension la plus dispersée. Dans ces conditions, la quantité optimale de PBTCA a été déterminée à 10^{-6} mol.m⁻² de surface de poudre d'alumine introduite (figure 4.1). Une quantité inférieure de dispersant ne permet pas d'assurer des forces de répulsion électrostatiques suffisantes pour obtenir l'état optimum de dispersion. A l'opposé, si la concentration en PBTCA est trop importante, la surface des particules d'alumine est saturée en dispersant et les molécules ajoutées en excès restent dans le solvant, accroissant ainsi la force ionique ce qui diminue les forces de répulsion en raison de la compression de la double couche. Par conséquent, la suspension devient moins stable et cela se traduit par une augmentation de la consistance.

Remarque : la concentration élevée des suspensions contraint à introduire la poudre dans le solvant, qui contient déjà le dispersant, en deux étapes. 70% de la poudre est introduite dans un premier temps et la désagglomération est effectuée à l'aide d'une sonotrode (500 watts pendant 40 secondes, en mode pulsé à la fréquence de 1Hz pour éviter les phénomènes

d'échauffement). Le reste de poudre (30%) est ensuite introduit dans le mélange initial et soumis une seconde fois à la sonotrode dans les mêmes conditions que précédemment.

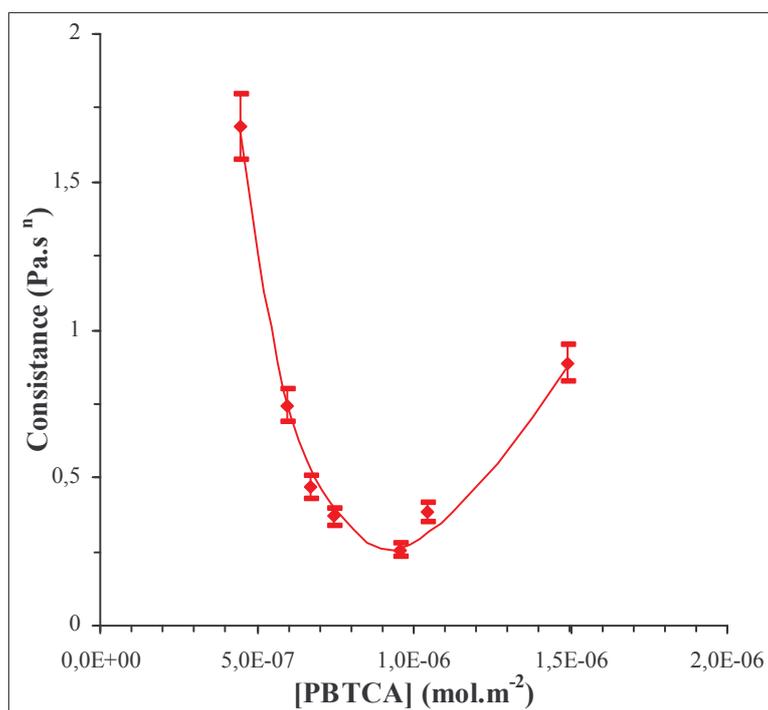


Figure 4.1 : Variation de la consistance en fonction de la concentration en PBTCA [1].

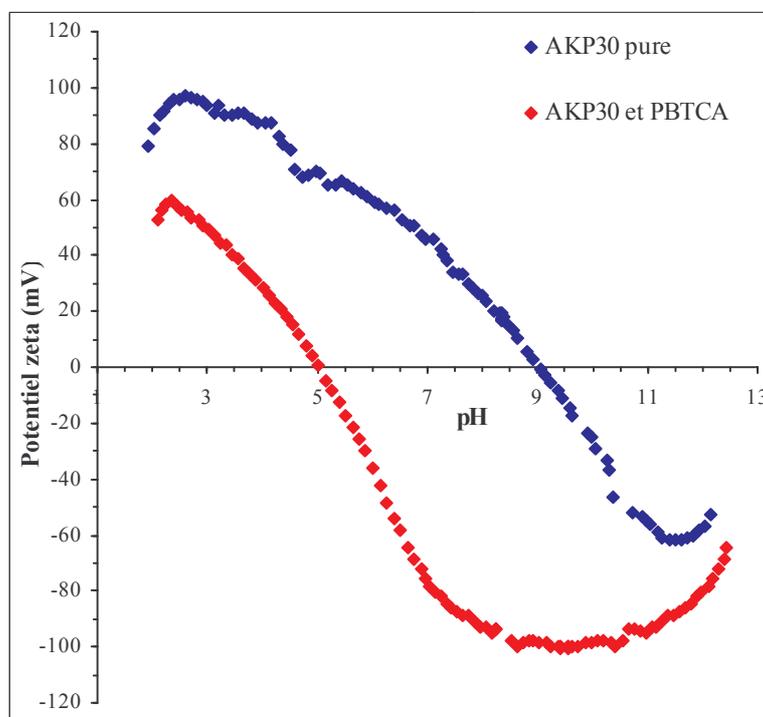


Figure 4.2 : Variation de potentiel ζ en fonction du pH en présence de 10^{-6} mol.m⁻² de PBTCA [1].

Les mesures de propriétés électrocinétiques montrent que l'ajout de PBTCA (10^{-6} mol.m⁻²) provoque une modification du PIE (point iso-électrique) ainsi que du potentiel ζ , du

fait de son adsorption à la surface de l'alumine (figure 4.2). C'est ce potentiel élevé (-100 mV) au pH naturel en présence de PBTCA (pH 9,5) qui permet d'atteindre une bonne dispersion des poudres d'alumine, même en milieu concentré.

L'étude des propriétés électrocinétiques et rhéologiques a permis de mieux comprendre l'action spécifique du PBTCA, mais aussi de proposer un mécanisme d'adsorption de celui-ci à la surface de l'alumine (dans une suspension avec un pH proche de 9). D'après Pénard *et al.*[1], l'adsorption du PBTCA peut s'expliquer par un échange de ligands entre un groupement OH de surface et la molécule pour former un complexe à sphère interne entre les groupements hydroxyles du « pied phosphore » du PBTCA et l'aluminium à la surface de l'alumine (figure 4.3). Les groupements carboxyliques ionisés à pH 9, créent une forte densité de charges négatives à la surface de l'alumine développant ainsi un potentiel répulsif entre les particules.

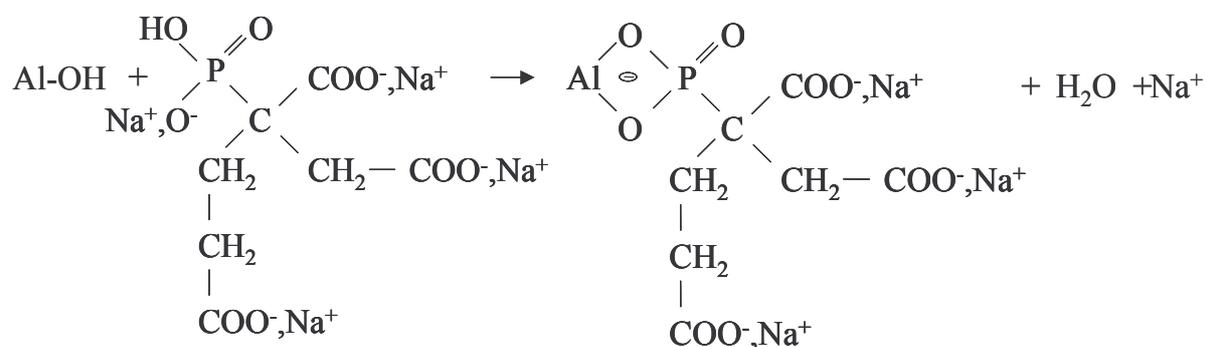


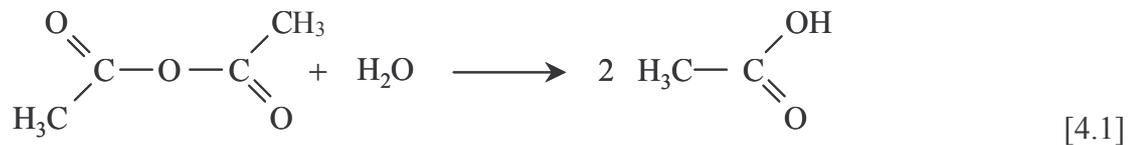
Figure 4.3 : Mécanisme d'adsorption du PBTCA à la surface de l'alumine par formation d'un complexe à sphère interne [1].

4.1.2 Coagulation

La coagulation consiste à déplacer le pH de la suspension concentrée vers le PIE et/ou à augmenter la force ionique du milieu, et ainsi à minimiser les forces électrostatiques répulsives (Cf. §-1.2). Dans le cas de la dispersion de l'alumine par le PBTCA, la charge négative de surface est créée par les groupements COO^- puisqu'au pH naturel, l'adsorption de PBTCA se fait via le pied phosphonate. En présence de PBTCA, le PIE est décalé vers les pH acides (environ 5,1), alors que le pH naturel des suspensions dispersées en présence de PBTCA est proche de 9,5.

L'agent coagulant qui a été retenu dans le cadre de la thèse d'Anne-Laure PENARD est l'anhydride acétique. Il permet, selon un mécanisme d'hydrolyse au contact de l'eau, de produire de l'acide acétique (équation [4.1]) qui conduit à une diminution du pH vers le PIE

permettant de passer de l'état dispersé à l'état coagulé. Il a également été montré que la coagulation résultait presque exclusivement d'une évolution du pH et que l'influence de l'évolution de la force ionique était négligeable.



Afin d'avoir le temps d'homogénéiser et de couler la suspension avant coagulation, la réaction d'hydrolyse doit toutefois être retardée dans le temps. Le ralentissement de la cinétique d'hydrolyse est obtenu en abaissant la température de coagulation à 5°C et en ajoutant à l'anhydride acétique un co-solvant, l'éthylène glycol. Il a été montré qu'un taux d'anhydride acétique de 0,20% massique par rapport à la quantité d'alumine, introduit sous la forme d'un mélange [coagulant/co-solvant] en proportion volumique [1/7], constitue le meilleur compromis entre homogénéisation, coulage et prise en masse rapide (figure 4.4).

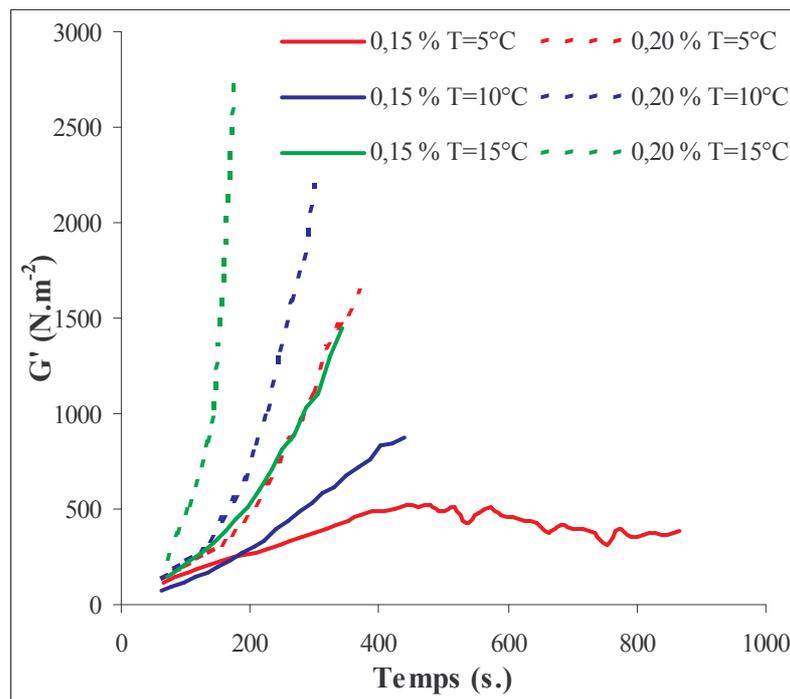


Figure 4.4 : Variation du module élastique G' d'une suspension d'alumine (57,5 % vol.) en fonction du temps pour différentes températures et pour différents taux massiques de coagulant (anhydride acétique) par rapport à la masse de poudre [1].

Le rôle de l'éthylène glycol est en fait triple :

- il ralentit la cinétique de coagulation (*i.e.* limite le contact direct entre l'eau et l'anhydride acétique),

- il favorise la miscibilité du coagulant dans la suspension concentrée, permettant ainsi une coagulation plus homogène,
- il joue le rôle de lubrifiant entre les joints de grains dans les compacts granulaires en cru après séchage, ce qui est favorable *a posteriori* à une amélioration de la densité en cru par compaction isostatique à froid (CIF) et donc à l'homogénéité du système.

Les observations au MEB-cryo (figure 4.5) permettent de suivre l'évolution de la structuration de la suspension d'AKP30 (57,5 % vol.) au cours de la coagulation pour 0,20 % massique d'anhydride acétique ajouté.

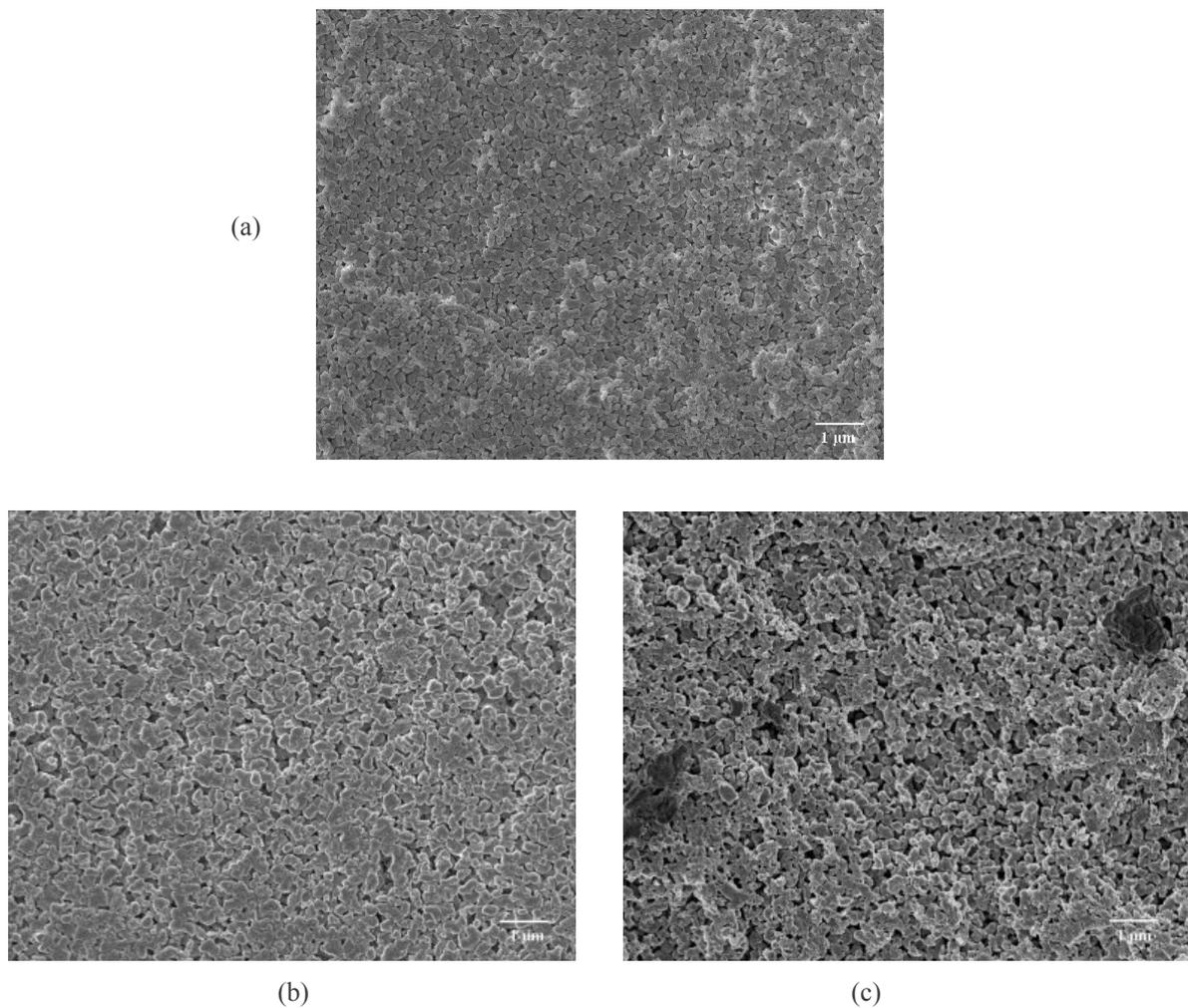


Figure 4.5 : Evolution de la microstructure de la suspension d'AKP30 (57,5% volumique) au cours de la coagulation pour 0,20 % massique d'anhydride acétique ajouté : (a) 0 mn ; (b) 1 mn ; (c) 2,5 mn [1].

La figure 4.5a montre que la distribution des particules est parfaitement homogène avant l'ajout du coagulant. En revanche, la structure de la suspension évolue dès les premiers instants suivant l'ajout du coagulant (figures 4.5b et 4.5c) : les particules se rapprochent les unes des autres pour former de petits clusters. L'apparition de ces clusters s'effectue de façon

très homogène dans tout le matériau. Ceci atteste d'un phénomène de coagulation qui permet de conserver des empilements granulaires d'excellente qualité, en rapport avec la qualité initiale de la dispersion.

4.1.3 Séchage

Les pièces obtenues après coagulation doivent être séchées. Ce séchage est une étape d'autant plus critique que les empilements granulaires obtenus par DCC sont très compacts. Il est à noter que les effets capillaires lors du séchage conduisent à une consolidation au même titre que le DCC (*i.e.* la compacité des empilements après séchage est plus grande que celle après DCC). Cette consolidation s'accompagne d'un retrait qui est au final de l'ordre de 2% linéaire. Afin de limiter les contraintes au cours du séchage, contraintes qui peuvent conduire à l'apparition de fissures immédiatement ou *a posteriori* lors de l'étape de frittage, il est préférable de « lisser » le retrait dans le temps jusqu'à la fin de la consolidation et ainsi d'éviter des vitesses de retrait trop rapides. Il s'agit de ne pas dépasser une vitesse critique de retrait conduisant à la fissuration. Le cycle de séchage est donc défini dans cette optique à l'aide d'une enceinte climatique réglée en température et en hygrométrie (figure 4.6).

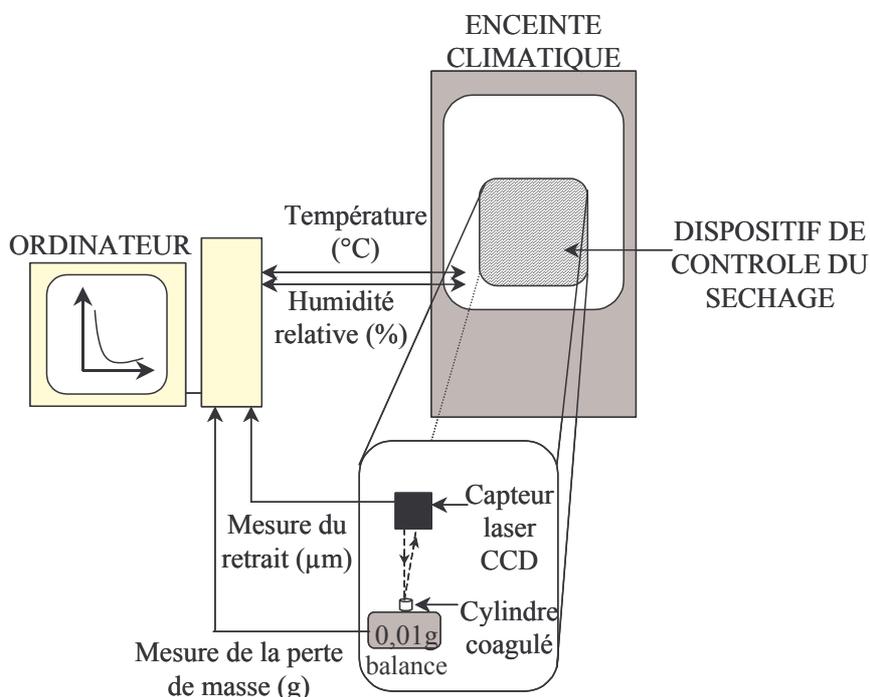


Figure 4.6 : Représentation schématique du dispositif de contrôle du séchage [1].

Le cycle optimum est schématisé sur la figure 4.7 : l'atmosphère est maintenue 8 heures à 10°C et 60 % d'humidité relative (HR), afin de limiter les contraintes pendant les premiers instants du séchage, et surtout lors de la transition entre le régime de séchage

contrôlé par l'évaporation en surface et celui contrôlé par la diffusion au sein des pores, transition qui correspond généralement au pic de contraintes attribué aux forces capillaires. La température est ensuite augmentée très lentement ($0,0625^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$) jusqu'à 45°C . Enfin, quand la température atteint 45°C , l'humidité relative est progressivement réduite ($0,071\% \cdot \text{mn}^{-1}$) de 60 % à 20 %.

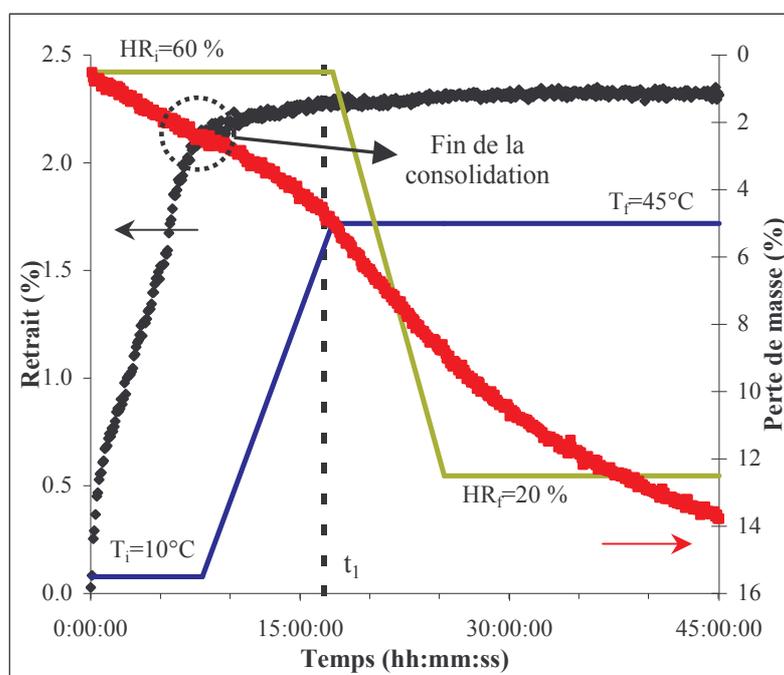


Figure 4.7 : Evolution du retrait et de la perte de masse au cours du séchage pour le cycle optimum [1].

4.2 Nature du contre-ion du dispersant PBTCA

Dans notre procédé de mise en forme par DCC, le dispersant PBTCA est ajouté sous forme d'un sel de tétra-sodium pour la préparation de la suspension d'alumine concentrée. Il a été montré que le PBTCA est un dispersant efficace et adapté au procédé DCC [1,36]. Cependant, les contre-ions sodium du PBTCA (figure 4.8) constituent potentiellement une impureté défavorable pour le frittage de l'alumine. En effet, associé à la silice ou au calcium, le sodium est susceptible de conduire à l'apparition d'une phase liquide à relativement basse température (*i.e.* vers 1300°C) qui favorise la croissance anormale des grains [76-77]. Or, la quantité optimale de dispersant nécessaire à la stabilité des suspensions concentrées correspond à l'ajout de 1700 ppm atomique de sodium par rapport à l'aluminium. Cette quantité de sodium ajoutée est non négligeable. Pour éviter les effets négatifs liés au sodium, nous avons remplacé ce dernier par de l'ammonium comme contre-ion du PBTCA (figure 4.8). La synthèse du « nouveau » dispersant PBTCA- $(\text{NH}_4)_4$ est effectuée par une réaction acido-basique entre le PBTCA (forme acide) et l'ammoniaque (équation [4.2]).

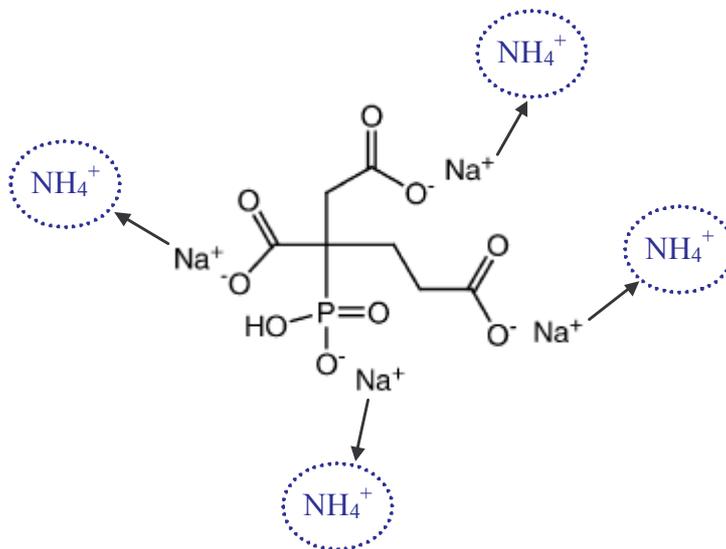
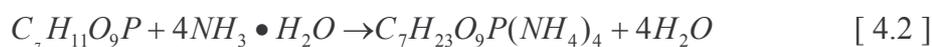


Figure 4.8 : Remplacement des contre-ions sodium par de l'ammonium.



4.2.1 Préparation des suspensions avec le PBTCA-(NH₄)₄

Les effets des contre-ions sur les propriétés rhéologiques des suspensions d'alumine concentrées (57,5% volumique) sont examinés à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (CSL 100, Carri-Med, Angleterre), selon une géométrie cône-plan avec un cône d'angle au sommet égal à 2° et un entrefer de 55 microns. Quelle que soit la nature du contre-ion, les suspensions sont préparées avec la concentration optimale de dispersant, c'est à dire 10⁻⁶ mol.m⁻² de la surface totale des poudres d'alumine.

Les mesures rhéologiques (figure 4.9) semblent indiquer une légère baisse de la viscosité, quand NH₄⁺ est utilisé comme contre-ion à la place de Na⁺. Ce phénomène est en fait lié à une concentration massique du PBTCA-(NH₄)₄ synthétisé dans l'eau (34,6%) plus basse que celle du PBTCA-Na₄ (42%). Ceci implique, pour une quantité de moles donnée de dispersant ajouté, un volume d'eau ajouté plus élevé pour le PBTCA-(NH₄)₄, d'où une contribution à la baisse de la viscosité observée. Pour distinguer l'effet intrinsèque des contre-ions de celui de l'eau, une quantité équivalente d'eau est ajoutée dans la suspension d'alumine préparée avec le PBTCA-Na₄. Les courbes de viscosité sont alors parfaitement superposables, quel que soit le gradient de cisaillement. On peut donc conclure que le dispersant PBTCA-(NH₄)₄ ne modifie pas la stabilité des suspensions d'alumine et peut être utilisé pour le DCC.

En fait, la taille de l'ion ammonium, peu différente de celle de l'ion sodium, n'entraîne pas de grandes variations au niveau de l'écrantage des charges de surface de l'alumine.

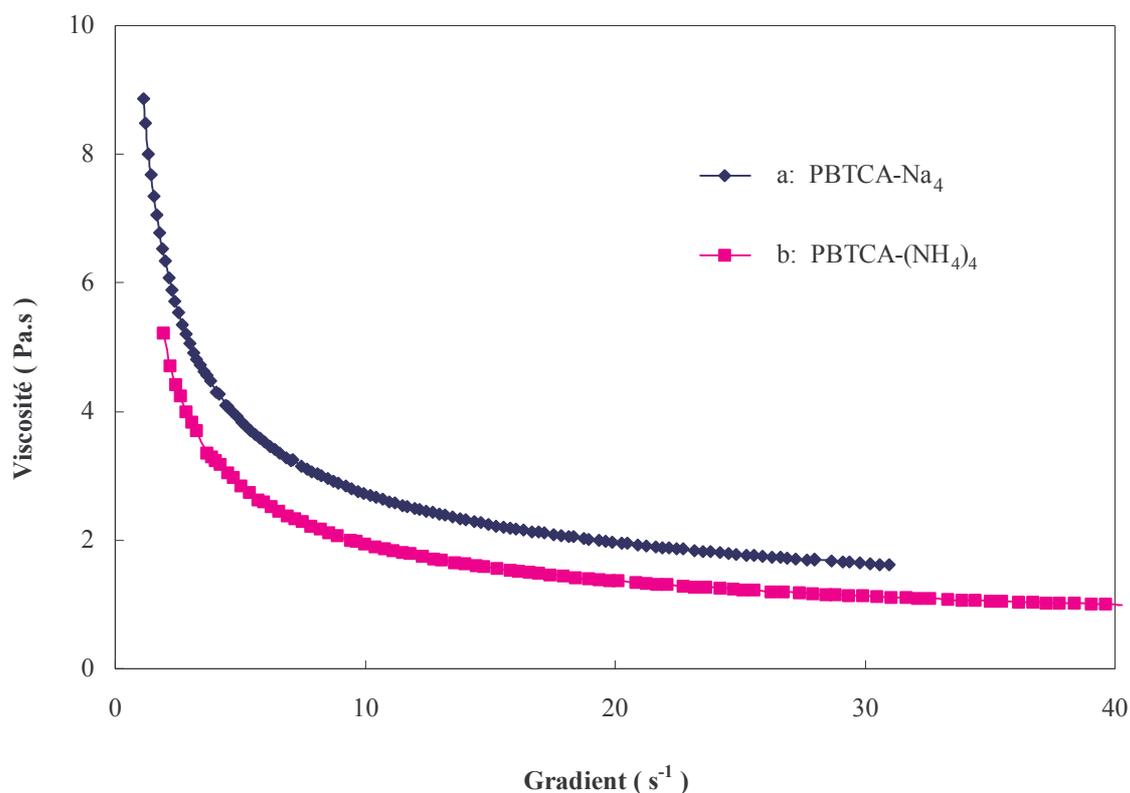


Figure 4.9 : Evolution de la viscosité des suspensions préparées avec : a) PBTCa-Na₄ ; b) PBTCa-(NH₄)₄ .avec le gradient de cisaillement.

4.2.2 Coagulation des suspensions préparées avec le PBTCa-(NH₄)₄

Le procédé DCC a été optimisé au cours de la thèse d'Anne-Laure PENARD [1]. En utilisant des méthodes similaires, nous avons adapté la quantité d'anhydride acétique (coagulant) nécessaire et le ratio volumique entre anhydride acétique et éthylène glycol (co-solvant) pour nos suspensions stabilisées avec PBTCa-(NH₄)₄ (tableau 4.1). Il apparaît ainsi que :

- la quantité de coagulant nécessaire est de 3 à 4 fois plus importante que pour une suspension stabilisée avec PBTCa-Na₄. Ceci est probablement dû à une réaction de neutralisation de l'acide acétique, produit par l'hydrolyse de l'anhydride acétique, par l'hydroxyde d'ammonium présent dans la suspension. Typiquement, 1300 µl de mélange ([coagulant/co-solvant] = [1/3]) est introduit pour 60g de poudre AKP30 dispersée dans une suspension aqueuse chargée à 57,5% volumique.

- le ratio volumique [anhydride acétique/éthylène glycol] passe de [1/7] dans le cas du PBTCA-Na₄ à [1/3] pour le PBTCA-(NH₄)₄. Ceci permet de limiter l'introduction d'une trop grande quantité de co-solvant qui entraînerait une diminution de la densité des pièces en cru.

Dispersant	[Acide anhydre/EG] (ratio volumique)	Quantité du mélange (μl)
PBTCA-Na ₄	[1/7]	720
PBTCA-(NH ₄) ₄	[1/3]	1300

Tableau 4.1 : Quantités optimisées de mélange coagulant/co-solvant pour 60g de poudre AKP30 dispersée dans une suspension aqueuse chargée à 57,5% volumique avec les dispersants PBTCA-Na₄ et PBTCA-(NH₄)₄.

4.3 Optimisation de l'introduction des poudres d'alumine et du mélange coagulant dans le solvant

4.3.1 Le mélangeur « Thinky »

L'introduction de la poudre dans l'eau pour l'élaboration des suspensions et, *a posteriori*, l'introduction du mélange coagulant dans ces mêmes suspensions sont des étapes clés du procédé qui doivent garantir une structuration homogène dans tout le volume et reproductible d'une expérience à l'autre (*i.e.* robustesse du procédé). Les mélanges manuels sont donc prohibés. Un mélangeur de type Are-250 (Thinky, Japon) est utilisé. Ce type de mélangeur de dernière génération est adapté au mélange rapide de produits à forte viscosité. Il permet en même temps une désaération partielle. Le mécanisme de mélange est représenté sur la figure 4.10. Il présente l'avantage de n'utiliser aucune pâle et donc aucun élément tournant en contact avec le liquide et/ou la pâte et donc d'éviter les pollutions. Le flacon contenant les différents produits à mélanger est fixé à 45°. La force centrifuge créée par les deux mouvements simultanés de rotation et de révolution non concentrique (*i.e.* effet de type planétaire) permet de mélanger les suspensions/pâtes sans séparation des différents produits. La force centrifuge générée peut atteindre plus de 400G, ce qui explique que parallèlement au mélange, l'élimination des bulles d'air est possible.

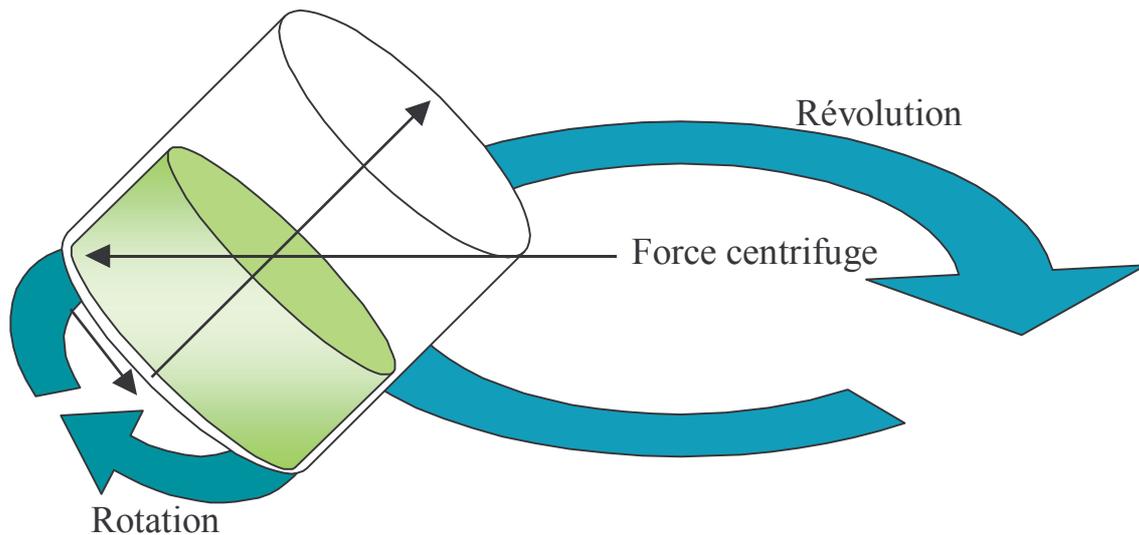


Figure 4.10 : Représentation schématique du mode de fonctionnement de mélangeur « Thinky ».

En fait, même si les fonctions mélange et désaération peuvent être activées en même temps, pour plus d'efficacité dans l'une ou l'autre de ces fonctions, il existe deux modes d'opération spécifiques du « Thinky ». Le premier mode est focalisé sur la fonction mélange. Il correspond à une vitesse de rotation (du flacon) plus importante, ce qui ramène les produits vers le centre du flacon pendant le mouvement de révolution et favorise le mélange. Le second mode correspond à la fonction désaération pour laquelle c'est le mouvement de révolution qui domine augmentant ainsi la force centrifuge qui permet d'évacuer les bulles d'air.

4.3.2 Préparation des suspensions

Dans le cadre des études antérieures, la mise en suspension nécessitait un temps de préparation et d'homogénéisation relativement long (*i.e.* 24h) [1]. Pour réduire ce temps de préparation, le mélangeur « Thinky » est utilisé dès cette étape du procédé. Les conditions de mélange dépendent de la composition des suspensions :

- En l'absence d'ajout de frittage :
 - L'eau déionisée contenant la quantité de dispersant nécessaire est introduite dans le flacon
 - La poudre est ajoutée pour atteindre la cible en terme de fraction volumique de matière sèche (57,5 %)
 - Le mélange est effectué pendant 4 mn à 1500 tpm

- En présence d'ajouts de frittage :
 - L'eau déionisée contenant la quantité de dispersant nécessaire est introduite dans le flacon
 - 1/3 de la poudre d'alumine est ajoutée
 - Les dopants pour le frittage sont ajoutés forme sous de nanopoudres (MgO, CaO) ou de suspensions colloïdales (silice, *core-shell* calcite-silice)
 - Un premier mélange est effectué pendant 1 mn à 1000 tpm
 - Le reste de la poudre est ajouté pour atteindre la cible en terme de fraction volumique de matière sèche (57,5 %)
 - Le mélange final est effectué pendant 4 mn à 1500 tpm

4.3.3 Désaération

Habituellement, la désaération est effectuée dans une enceinte sous vide (pendant une dizaine de minutes). L'inconvénient de cette méthode est l'assèchement de la surface de la suspension pendant le dégazage qui génère une croûte solide. Selon le fournisseur du mélangeur « Thinky », le mode désaération de cet appareil permet d'éliminer les bulles d'air tout en préservant l'homogénéité. Malheureusement, nos essais montrent que, même avec une vitesse de révolution maximale (2200 tpm) et donc une force centrifuge maximale, il reste toujours une quantité importante de bulles d'air emprisonnées dans la suspension. De plus, l'utilisation d'un cycle alternatif « mélange-désaération-mélange-désaération... » n'améliore pas le dégazage.

En fait, les bulles d'air emprisonnées sont de très petite taille. Elles ne sont pas systématiquement visibles à l'œil nu et c'est seulement lors des étapes suivantes du procédé (CIP et frittage) que leur influence néfaste se révèle. La figure 4.11 montre des pièces en cru (*i.e.* séchées), élaborées initialement en utilisant une suspension désaérée dans le mélangeur « Thinky », avant (a) et après (b) le CIP. Nous pouvons constater que la surface de la pièce après CIP présente de larges défauts de surface qui correspondent à l'affaissement de la structure à l'emplacement des bulles d'air emprisonnées (*i.e.* trous) sous l'action de la forte pression externe appliquée (*i.e.* 200 MPa).



(a)



(b)

Figure 4.11 : Photos de pièces en cru élaborées à partir de suspensions désaérées dans le mélangeur : a) avant le CIP ; b) après le CIP (NB : coagulant introduit à l'aide du mélangeur « Thinky » Cf. §-4.3.4).

Ces bulles d'air inhérentes au procédé doivent être éliminées. En effet, elles peuvent constituer pour le frittage des défauts difficiles à résorber, même à haute température (*i.e.* 1600°C). La figure 4.12a montre la surface de fracture d'un échantillon préparé avec une suspension désaérée dans le mélangeur puis fritté sous air à 1600°C pendant 2h. La densité relative est de 95,8 % de la densité théorique. De nombreux pores, d'une taille de quelques dizaines de microns demeurent à l'intérieur de l'échantillon. Il apparaît au regard de la figure 4.12b que l'utilisation d'une enceinte sous vide en complément et à la suite du mélangeur est nécessaire. Cette enceinte sous vide, quand elle est employée préalablement au mélangeur, ne donne pas satisfaction dans la mesure où ce dernier a certes tendance à éliminer et/ou casser les bulles d'air les plus volumineuses, mais peut également en créer de nouvelles de taille modeste.

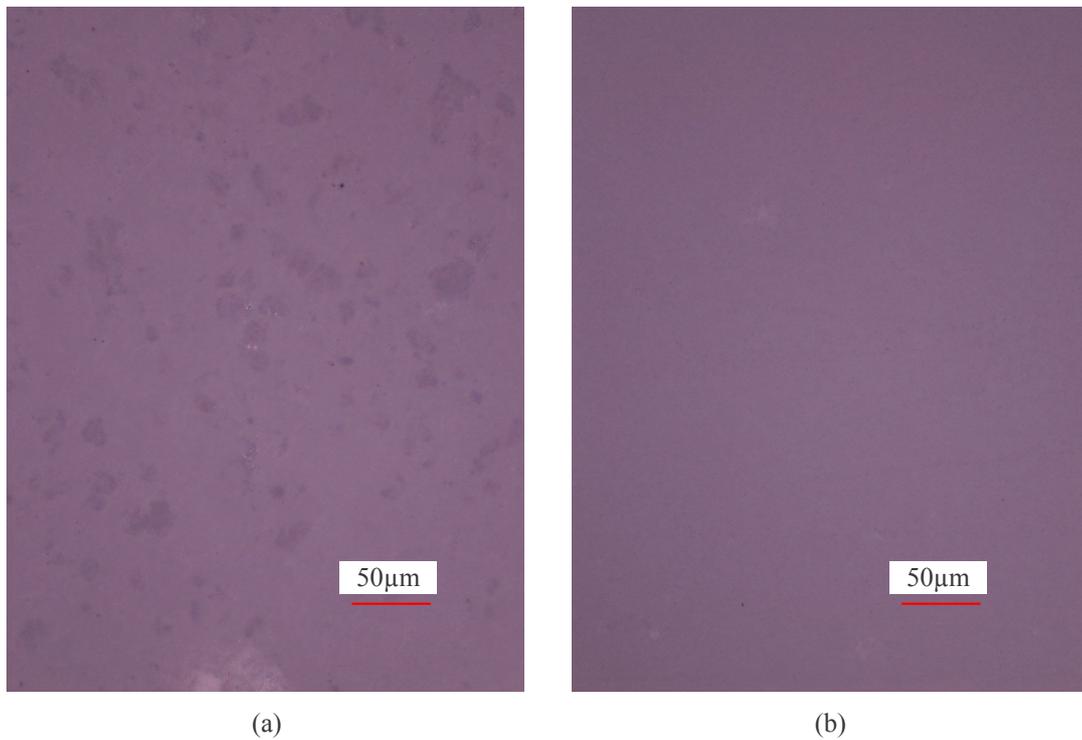


Figure 4.12 : Photos au microscope optique d'un plan de fracture d'échantillons frittés sans ajout à partir de suspensions initialement : a) désaérées uniquement dans le mélangeur ; b) désaérées sous vide en complément du mélangeur (NB : coagulant introduit à l'aide du mélangeur « Thinky » Cf. §-4.3.4).

En conclusion, la fonction désaération du mélangeur n'est pas totalement efficace pour éliminer toutes les bulles d'air, et particulièrement les plus petites présentes dans nos suspensions qui sont au demeurant relativement visqueuses. Le cycle de désaération choisi consiste donc à désaérer les suspensions sous vide après les avoir préparées et pré-désaérées dans le mélangeur. Dans ces conditions, un temps additionnel de 12h est nécessaire pour homogénéiser de nouveau les suspensions après désaération sous vide. Un agitateur à rouleaux en rotation lente à 20 tpm est utilisé à cet effet.

4.3.4 Coagulation

Le mélange entre le coagulant et la suspension peut être effectué manuellement (*i.e.* mélange à la spatule). La figure 4.13 montre l'état de surface en cru après séchage d'une pièce initialement préparée de cette manière (a), ainsi que l'intérieur du massif après frittage à 1600°C pendant 2 heures (b). Sur l'échantillon en cru, les bulles d'air *quasi* millimétriques observées ont probablement été introduites lors du mélange manuel du coagulant avec la suspension visqueuse. Parallèlement, le manque d'homogénéité de la répartition du coagulant, voire une coagulation localisée et/ou anticipée dans certaines régions du massif, conduit à

l'apparition de nombreuses fissures après frittage (frittage différentiel en liaison avec la compacité locale des empilements, relaxation de contraintes...)

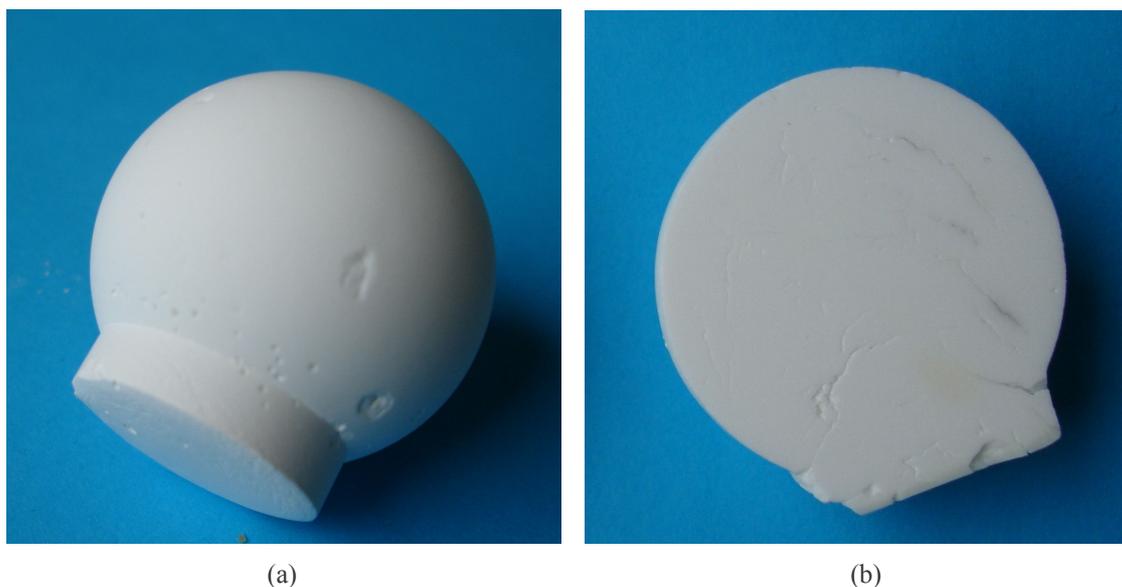


Figure 4.13 : Photos de pièces préparées avec une introduction du coagulant par mélange manuel : a) pièce en cru ; b) pièce frittée sous air à 1600°C (2h). (NB : suspensions préparées avec le mélangeur et désaérées dans une enceinte sous vide).

Au contraire, lorsque le mélange entre le coagulant et la suspension est effectué à l'aide du mélangeur « Thinky », la coagulation est beaucoup plus homogène et aucun défaut de types bulles ou fissures n'est observé dans les matériaux en cru (figure 4.14a) et après frittage (figure 4.14b). Des temps de mélange très courts suffisent pour obtenir de tels résultats attestant de l'efficacité du mélangeur. Typiquement, ces temps sont de l'ordre de 10 secondes à 1500 tpm. Ils répondent en cela à une double nécessité :

- Conduire à un mélange homogène,
- Etre suffisamment courts pour :
 - minimiser la formation de bulles d'air,
 - éviter que la coagulation ne se produise au cours du mélange, dans la mesure où la fenêtre temporelle entre introduction du coagulant et prise en masse a été volontairement limitée à quelques minutes pour réduire les « temps-process » (intérêt économique, rendement...). Il faut donc être capable d'effectuer le mélange du coagulant à la suspension concentrée, les transferts et le coulage dans cette fenêtre temporelle réduite.

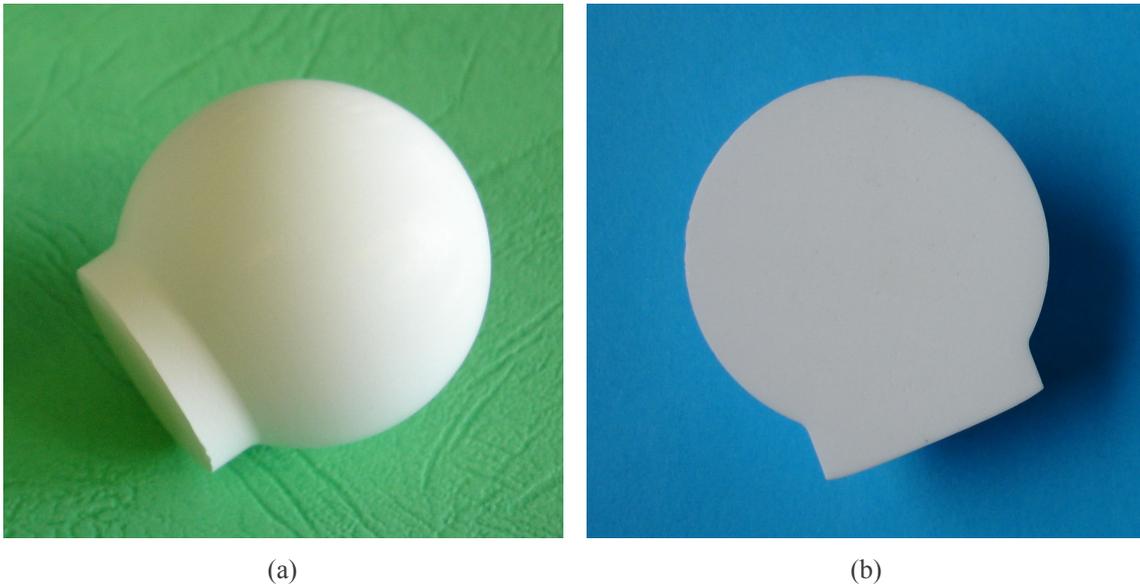


Figure 4.14 : Photos de pièces obtenues avec introduction de coagulant à l'aide du mélangeur « Thinky » : a) pièce en cru ; b) pièce fritté sous air à 1600°C (2h). (NB : suspensions préparées avec le mélangeur et désaérées dans une enceinte sous vide).

4.4 Conclusion

- Les contre-ions Na^+ du dispersant PBTCA peuvent être remplacés par des contre-ions NH_4^+ . Ceci ne modifie pas la dispersion des suspensions d'alumine. Cependant, il faut alors logiquement réajuster à la hausse la quantité de coagulant nécessaire pour coaguler les suspensions. Ceci est probablement dû à une réaction de neutralisation de l'acide acétique, produit par l'hydrolyse de l'anhydride acétique, par l'hydroxyde d'ammonium présent dans la suspension.
- L'utilisation du mélangeur « Thinky » a permis d'améliorer la « robustesse » de notre procédé DCC en :
 - minimisant le temps de préparation et en assurant une meilleure reproductibilité de l'étape de mélange pour l'élaboration de suspensions concentrées homogènes.
 - désaérant partiellement les suspensions, désaération qui nécessite toutefois un complément dans un enceinte à vide *a posteriori*.
 - assurant un mélange très homogène du coagulant dans la suspension avant coulage et prise en masse.

Chapitre 5 Frittage de l'alumine

5.1 Introduction

Parmi les trois principales étapes d'un processus d'élaboration d'une pièce céramique (poudres → mise en forme → traitement thermique), le frittage est une étape déterminante. En effet, la microstructure et par conséquent les propriétés de la pièce finale sont très étroitement liées aux conditions de frittage. Dans cette étude, notre objectif est de densifier complètement les pièces en alumine tout en conservant une taille moyenne des grains submicronique, ainsi qu'une distribution en taille la plus resserrée possible. Pour améliorer la densification, nous avons co-dopé l'alumine avec de l'oxyde de magnésium et les nanoparticules $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ *core-shell* précédemment synthétisées. Ces ajouts peuvent former une phase liquide à basse température (Cf. §-3.3.3). Le but final est de maximiser la résistance à la rupture des implants (seuil de contraintes admissibles, résistance à l'initiation et à la propagation sous-critique des fissures) ainsi que leur module de Weibull.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux aspects théoriques du frittage, notamment le frittage en phase liquide. La deuxième partie est une revue bibliographique des travaux menés jusqu'à aujourd'hui sur le frittage de l'alumine en présence de différents dopants. Enfin, ces travaux antérieurs sont comparés à nos travaux menés sur l'ajout original de nanoparticules $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ *core-shell*.

5.2 Le frittage

5.2.1 Définition

G. Cizeron de l'Institut de Céramique Française donne une définition du frittage [166] :

« Le **frittage** est un processus faisant évoluer par traitement thermique un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie du système. Le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment

pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré ».

Une autre définition a été proposée lors d'une série de conférences prononcées en 1968 à l'Institut de Céramique Française et à l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle [167] :

*« Le **frittage** est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants ».*

Ces définitions peuvent généralement se résumer ainsi : le frittage est la consolidation obtenue par activation d'un matériau, sans fusion d'au moins l'un des constituants, dans le but de minimiser l'énergie du système. L'activation peut être obtenue par exemple, l'action de contraintes superficielles et de la température [168]. Suivant le mécanisme de transfert de matière, le frittage conduira à une simple consolidation du milieu, ou à une consolidation accompagnée d'une densification mise en évidence par un retrait volumique. En fait, le terme de frittage regroupe trois phénomènes, qui se développent parallèlement et entrent souvent en concurrence :

- consolidation : développement de ponts (ou cols, ou cous) qui « soudent » les grains entre eux,
- densification : réduction de la porosité, donc contraction d'ensemble de la pièce (retrait de frittage),
- grossissement granulaire : grossissement des grains.

Remarque : dans le cas où une réaction physico-chimique intervient, un quatrième phénomène s'y ajoute, d'abord au sein de la poudre, puis au sein du matériau en cours de consolidation.

5.2.2 Aspects théoriques

5.2.2.1 Thermodynamique du frittage

Un système dispersé tend toujours à abaisser son énergie superficielle. Macroscopiquement, le moteur thermodynamique à l'origine du frittage est la réduction de l'excès d'énergie associée aux surfaces d'un empilement granulaire. La diminution d'énergie du système peut se faire par deux types d'évolutions morphologiques (figure 5.1) :

- la coalescence et croissance des grains (mûrissement d'Oswald) : le système tend à diminuer l'aire globale des interfaces solide-gaz par la diminution du nombre de grains, ce qui revient à faire croître les grains,
- la densification : les particules conservent leur taille originelle, le système tend à diminuer les interfaces solide-gaz en les remplaçant par des interfaces solide-solide (joints de grains), avec modification de forme des particules. En effet, l'énergie de surface des interfaces solide-solide est inférieure à celle des interfaces solide-gaz.

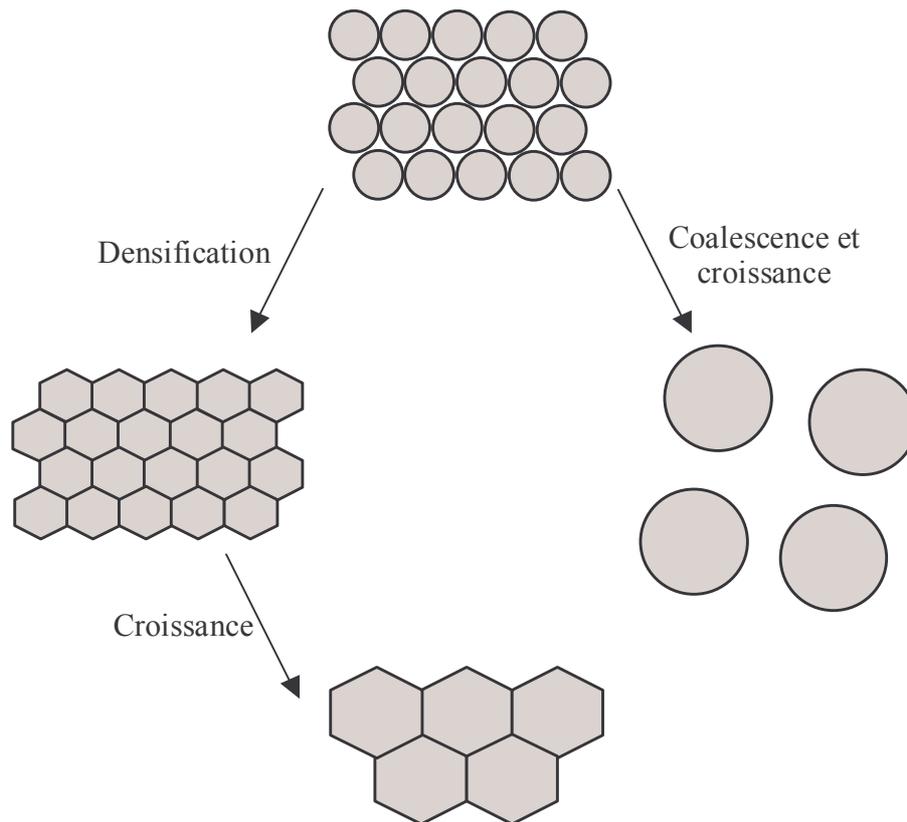


Figure 5.1 : Evolutions morphologiques possibles liées à la minimisation de l'énergie de surface au cours du frittage d'un milieu granulaire [169].

Globalement, une pièce crue et poreuse constituée d'une masse m de poudre présente un excès d'énergie de surface par rapport à une pièce dense de même masse. Au cours du frittage, le système va tendre à éliminer cet excès d'énergie en favorisant le grossissement de grains et/ou en transformant les interfaces solide-gaz en joints de grains (interface solide-solide) puis en diminuant l'aire des joints de grains.

5.2.2.2 Transport de matière

Le frittage n'est possible que si la matière peut être transférée pour établir des ponts qui soudent les grains entre eux. **En phase solide**, le transport de matière pour établir ces

ponts se fait par des processus de diffusion (figure 5.2). Il existe ainsi six grands chemins de diffusion : 1,2) diffusion en surface ou en volume à partir de la surface ; 3,4) diffusion aux joints de grains ou en volume depuis les joints de grains ; 5) transport en phase vapeur depuis la surface (évaporation-condensation) ; 6) diffusion en volume depuis les dislocations contenues dans le grain. En diffusion, le mouvement de matière est toujours effectué depuis les régions de potentiel chimique élevé (régions « sources de matière ») vers les régions de potentiel chimique bas (régions « puits de matière »). La plupart des mécanismes sont activés thermiquement. Ces gradients potentiels chimiques sont liés aux courbures de différentes surfaces dans l'empilement granulaire. La variation de potentiel chimique d'une espèce i ($\Delta\mu_i$) générée par ces courbures est donnée par la loi de Thomson :

$$\Delta\mu_i = \gamma V_i \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

où γ représente la tension interfaciale, V_i est le volume molaire partiel de l'espèce i dans le solide, r_1 et r_2 sont les deux rayons de courbures principaux définissant le courbure de la surface au point considéré. Lorsque la courbure est convexe (matière à l'intérieur de la courbure), le rayon est positif ; lorsqu'il est concave (matière à l'extérieur de la courbure), le rayon est négatif. Ce qui explique pour accélérer le frittage, il est souhaitable d'avoir de forte courbure, donc des tailles réduites.

Remarque : cette diminution de taille est limitée par la nécessité d'obtenir un empilement suffisamment compact de la pièce crue.

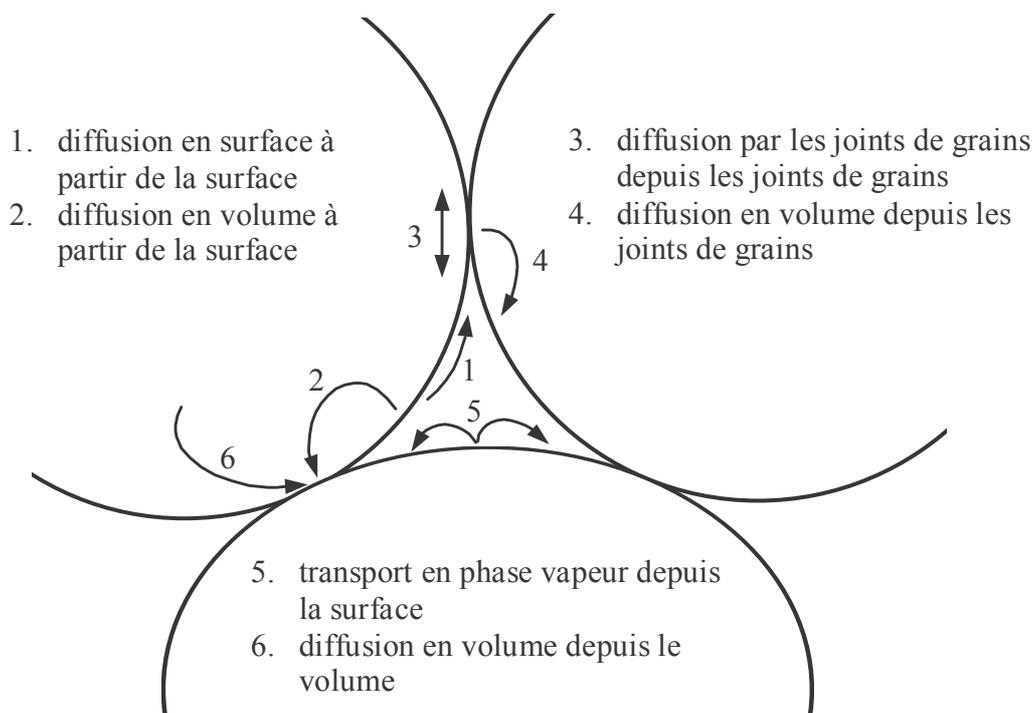


Figure 5.2 : Phénomènes de transport de matière par diffusion lors du frittage entre trois particules.

Pour améliorer la cinétique de frittage, il peut être intéressant de faire intervenir une phase liquide, transitoire ou non, par fusion d'une partie des constituants (*i.e.* $T > T_{\text{solidus}}$). On parle alors de **frittage en phase liquide**. Dans ce cas précis, de nouveaux mécanismes de transport de matière sont susceptibles d'être activés : les mécanismes de dissolution-reprécipitation et de réarrangement par écoulement visqueux.

Il faut distinguer deux cas, selon la localisation de la source de matière transportée (tableau 5.1) :

- Quand la source de matière est localisée à la surface des grains, le mécanisme est dit non-densifiant. Les sphères prennent une forme ellipsoïdale sans rapprochement de leurs centres. En conséquence, il n'y a pas de retrait macroscopique et la porosité du compact granulaire évolue peu. La minimisation de l'énergie du système se fait essentiellement par **croissance granulaire**.
- Quand la source de matière est localisée à l'intérieur des grains (dans les joints de grains ou sous forme de défauts en volume), il y a **densification**, c'est à dire retrait par rapprochement des centres des grains et réduction de la porosité.

Chemin en Fig.5.2	Chemin de diffusion	Source de matière	Puits de matière	Consolidation	Densification
1	Diffusion en surface	Surface des grains	Surface des ponts	oui	non
2	Diffusion en volume	Surface des grains	Surface des ponts	oui	non
3	Diffusion par les joints de grains	Joints de grains	Surface des ponts	oui	oui
4	Diffusion en volume	Joints de grains	Surface des ponts	oui	oui
5	Transport en phase vapeur	Surface des grains	Surface des ponts	oui	non
6	Diffusion en volume	Défauts en volume	Surface des ponts	oui	oui

Tableau 5.1 : Effets sur la consolidation et sur la densification des différents mécanismes de transport de matière au cours du frittage en phase solide.

Dans la réalité, la densification seule n'est jamais observée et est toujours accompagnée par une croissance granulaire. Simplement, en jouant sur la nature des ajouts et le cycle de

température en frittage naturel, il est possible de favoriser, dans un domaine de température, l'un ou l'autre des phénomènes.

5.2.2.3 Frittage en phase solide

Le frittage en phase solide correspond au cas où tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage. Il est généralement admis que le frittage en phase solide se déroule en trois étapes qui sont fonction de l'évolution de la densité relative ρ : le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final (figure 5.3). Dans quelques cas, une étape « zéro » est ajoutée : il s'agit du stade de formation presque instantanée des cous (ou des ponts de raccordement) lors du chauffage des contacts entre grains.

Un stade de frittage représente un intervalle de temps ou de densité pour lequel la microstructure est relativement bien définie en termes de diamètre relatif des ponts et des grains, de porosité ouverte ou fermée et de taille de grains. La figure 5.4 illustre par des structures géométriques schématiques les différents stades successifs du frittage.

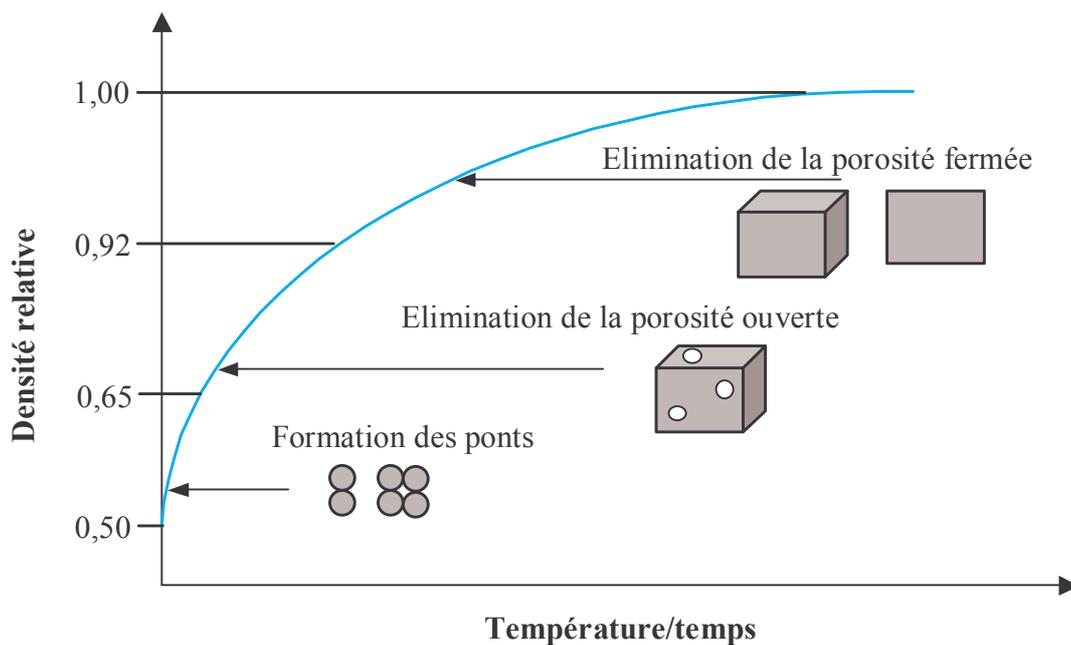


Figure 5.3 : Evolution de la porosité au cours des différents stades du frittage en phase solide.

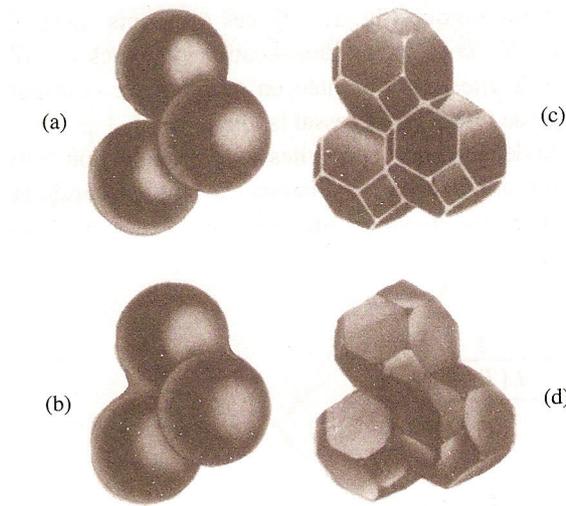


Figure 5.4 : Microstructures schématisées au niveau des différents stades du frittage : (a) étape zéro, formation des cous aux points de contact entre les grains de poudre ; (b) stade initial, croissance des ponts entre les particules ; (c) stade intermédiaire, grains de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) stade final, fermeture de la porosité et grossissement des grains [170].

Le stade initial ($0,5 < \rho < 0,65$) : ce stade correspond à la croissance relativement rapide des ponts entre les particules par les phénomènes de transport de matière par diffusion (figure 5.2). On considère généralement que ce stade initial se termine quand le rayon des ponts ou des cous atteint 40 à 50% du rayon des particules. Pour une pièce avec une densité en cru comprise entre 50 et 60% de la densité théorique, cela correspond à un retrait linéaire de 3 à 5% ou à un accroissement de la densité jusqu'aux environs de 65% de la densité théorique.

Le stade intermédiaire ($0,65 < \rho < 0,92$) : au début du stade intermédiaire, les grains ont déjà pris une forme polyédrique (figure 5.4) et les pores leur forme d'équilibre le long des arêtes des grains. La porosité est encore continue et ouverte jusqu'à la fin de ce stade. On considère généralement que la densification intervient par réduction de la section des canaux poreux situés le long des arêtes des grains. Vers la fin de ce stade, les pores peuvent devenir instables et se rétrécir localement pour devenir isolés. Cet effet conduit à la fermeture de la porosité. Il intervient pour une densité correspondant à environ 92% de la densité théorique. Le stade intermédiaire de frittage couvre ainsi la majeure partie du processus de densification.

Stade final ($0,92 < \rho < 1,0$) : la microstructure pendant le stade final peut évoluer de différentes manières avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire. En général, on considère que les pores, une fois isolés, rétrécissent continûment jusqu'à leur disparition plus ou moins complète. Le contrôle de la microstructure durant ce stade est essentiel. En effet, étant donnée la densité relative élevée, la compétition entre croissance

granulaire et densification devient défavorable à cette dernière. En d'autres termes, il se produit systématiquement un grossissement des grains. Dans la plupart des cas, le challenge est d'éviter que ce grossissement ne se produise de manière anormal (coalescence exagérée de certains grains), ce qui, dans certains cas, peut même conduire à des phénomènes de dé-densification. En pratique, il faut éviter la séparation des pores d'avec les joints de grains et tout différentiel local d'énergie de surface dans le volume du matériau considéré. Les paramètres permettant la densification finale qui conduisent à une densité totale sont :

- une diminution de la taille des grains (sans perte de la compacité en cru) ;
- une distribution étroite de la taille des pores : il est important d'éviter la présence de pore de taille significativement supérieure à celle des grains [171] ;
- une compacité en cru homogène en tous points de la pièce pour éviter des différentiels de retrait favorables à la fissuration et/ou coalescence des pores ;
- une distribution homogène des éventuels ajouts pour éviter des différences de vitesse de densification favorable à la fissuration et/ou coalescence des pores.

5.2.2.4 Frittage en phase liquide

Quand un au moins des constituants est en phase liquide et un au moins reste en phase solide, on parle de frittage en phase liquide. En général, la présence de cette phase facilite le frittage. Cette méthode est donc utilisée couramment pour divers matériaux traditionnels et techniques. La phase liquide est obtenue à partir de minéraux (ajouts de frittage) que l'on désigne sous le nom générique de « fondants ». Le fondant peut être un matériau qui, par auto-fusion, donne un liquide. Dans ce cas, il n'y a pas de réaction chimique entre ce liquide et la phase solide. Ce liquide non-réactif favorise certes la densification par réarrangement granulaire dans les premiers stades du frittage mais peut ensuite s'avérer plus ou moins défavorable à la densification. Il est donc rare que le frittage en phase liquide n'implique pas de réactions chimiques entre le matériau à fritter (phase majoritaire) et les ajouts de frittage. C'est le cas classique de Al_2O_3 avec des ajouts tels que MgO , CaO ou encore SiO_2 qui réagissent entre eux et/ou avec l'alumine pour former un eutectique dont la température est inférieure à la température de fusion du matériau à densifier. En adaptant la composition de l'eutectique, il est possible d'abaisser la température d'apparition de la phase liquide réactive, et donc la température de frittage, à un niveau plus faible que celui requis pour activer les mécanismes de densification en phase solide.

5.2.2.4.1 Les paramètres du frittage en phase liquide

La quantité de phase liquide : quand une grande quantité (de l'ordre de 40 % volumique) de phase liquide est présente dans les espaces inter-particulaires, on parle de vitrification. Cette dernière est la règle pour les céramiques silicatées, où les réactions entre les constituants de départ forment une abondante quantité de liquide visqueux à relativement basse température [7, 13, 172]. Cependant, pour limiter les effets négatifs d'une phase amorphe éventuelle aux joints de grains sur les propriétés mécaniques après frittage, les céramiques techniques sont frittées en présence d'une quantité de phase liquide limitée (en dessous de quelques % volumiques).

La viscosité : elle décroît rapidement quand la température de frittage augmente. La viscosité du liquide ne doit être ni trop faible pour éviter les variations dimensionnelles anisotropes de la pièce en cours de frittage sous l'effet du fluage, ni trop élevée pour faciliter le réarrangement des grains.

La mouillabilité : la mouillabilité d'un solide par un liquide est déterminée par l'équilibre thermodynamique des interfaces entre les phases liquide, solide et vapeur. Cet équilibre peut être représenté par l'équation suivante :

$$\gamma_{LV} \cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \quad [5.1]$$

où γ_{LV} est l'énergie interfaciale liquide-vapeur, γ_{SV} l'énergie interfaciale solide-vapeur et γ_{SL} l'énergie interfaciale solide-liquide. θ est l'angle de contact entre les interfaces solide-liquide et liquide-vapeur. Le liquide est mouillant si cet angle de contact est inférieur à 90° . Une mouillabilité complète correspond à un angle de contact de zéro. Au contraire, si l'angle de contact est supérieur à 90° , le système est dit non-mouillant (figure 5.5). L'obtention d'un liquide mouillant est favorable pour le frittage. Il favorise la répartition du liquide dans les interstices intergranulaires (*i.e.* le réarrangement) et tous les transports de matière par diffusion qui transitent par ce liquide.

Les caractéristiques de la mouillabilité du couple solide-liquide peuvent être fortement influencées par la solubilité du solide dans le liquide, la diffusion et la présence des impuretés, que ce soit dans la phase liquide ou à l'interface solide-liquide [173]. Par exemple, dans le frittage de Si_3N_4 dopé avec MgO , la présence d'impuretés alcalines ou alcalino-terreuses, en particulier le calcium conduit à une réduction de γ_{SL} et donc à la formation d'une phase liquide avec une plus grande mouillabilité [174].

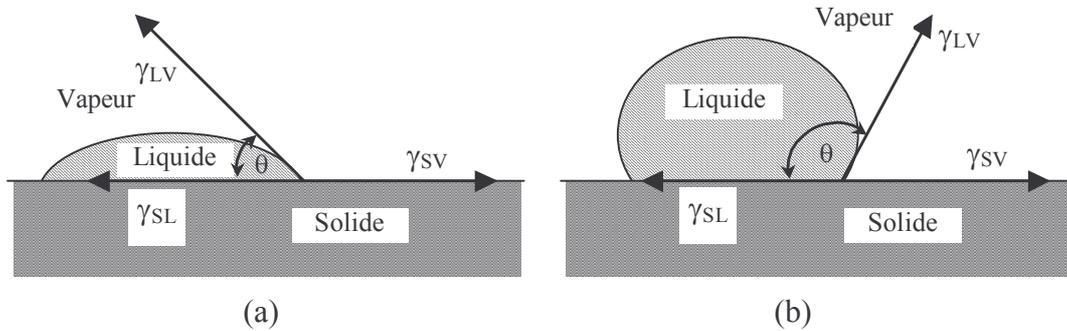


Figure 5.5 : Equilibres entre les énergies interfaciales dans un système solide-liquide-vapeur. La valeur de θ caractérise la mouillabilité : a) $\theta < 90^\circ$ système mouillant, b) $\theta > 90^\circ$ système non-mouillant.

La solubilité du solide dans le liquide et du liquide dans le solide : le tableau 5.2 montre les effets de la solubilité respective du solide dans le liquide et du liquide dans le solide sur le frittage.

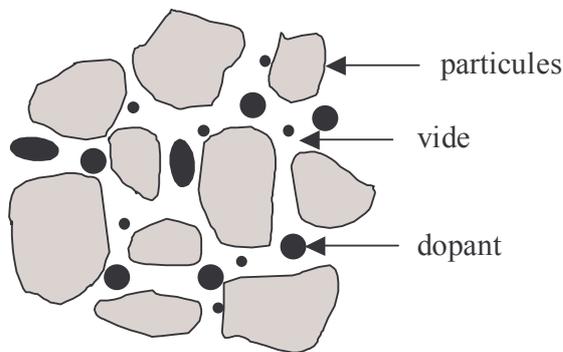
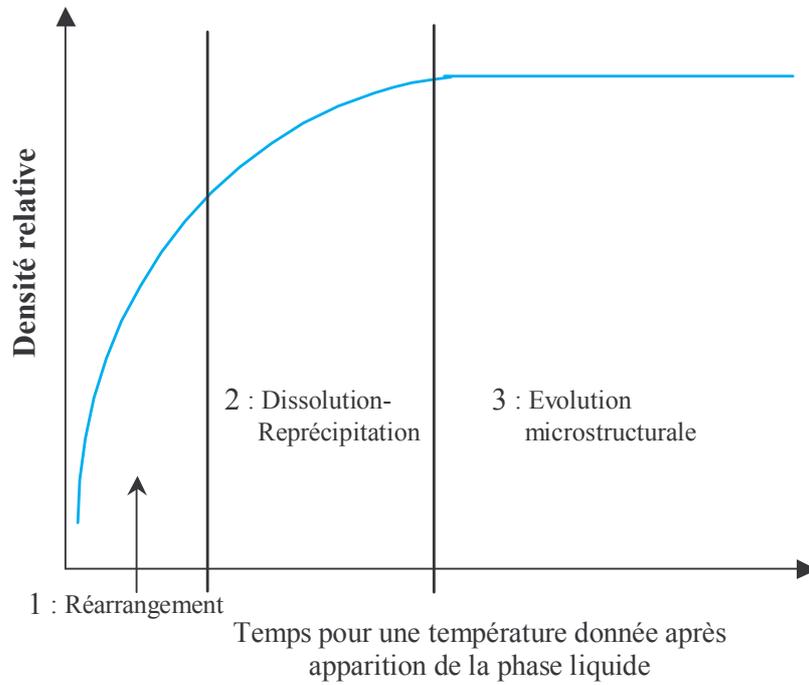
	Faible solubilité du solide dans le liquide	Forte solubilité du solide dans le liquide
Faible solubilité du liquide dans le solide	Faible assistance à la densification	Forte assistance à la densification
Forte solubilité du liquide dans le solide	Gonflement, liquide transitoire	Gonflement et/ou densification en fonction de la cinétique

Tableau 5.2 : Effets des solubilités mutuelles solide-liquide sur le frittage [175].

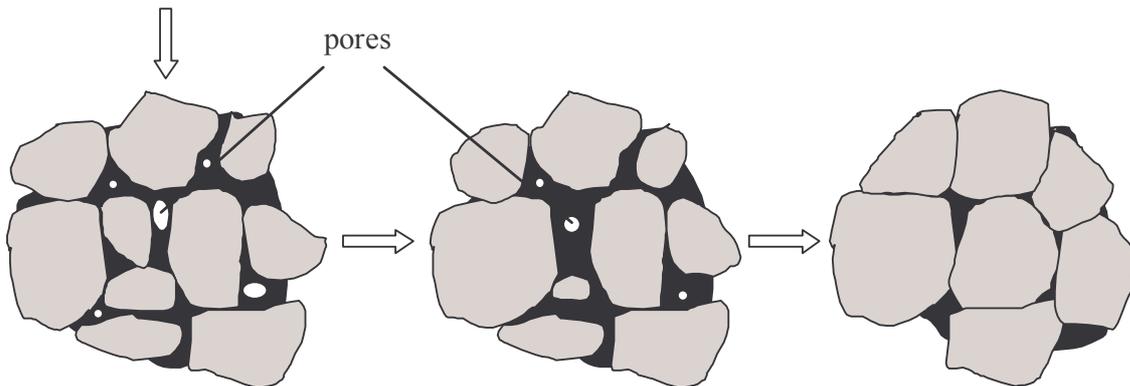
5.2.2.4.2 Les étapes du frittage en phase liquide

Comme dans le cas du frittage en phase solide, on analyse le frittage en phase liquide à partir de l'évolution de la densité relative en fonction du temps. On distingue ainsi trois étapes se produisant dès que la température de frittage est atteinte (figure 5.6) :

Etape 1 : Réarrangement des grains. Dès que le liquide est formé, le processus limitant consiste en un écoulement qui permet le réarrangement des grains. Le liquide peut dissoudre les aspérités des surfaces mais aussi les petits grains. Cette étape conduit à un retrait qui peut être important et intervenir dans un temps très court (de l'ordre de la minute) si la quantité de phase liquide est grande. La courbe schématisée (figure 5.6) correspond à un tel cas.



Pièce en cru



Etape 1 : Réarrangement

Etape 2 : Dissolution-reprécipitation

Etape 3 : Evolution microstructurale

Figure 5.6 : Les trois étapes du frittage en phase liquide : relation avec la densification et aspect microstructural.

Etape 2 : Dissolution-reprécipitation. La solubilité du solide dans le liquide augmente aux points de contact entre particules. La saturation locale du liquide est atteinte, ce qui conduit à une redistribution (*i.e.* transport) de la matière au sein de la phase liquide. Cette

matière va alors reprécipiter dans les zones de faible énergie interfaciale liquide-solide. Ce mécanisme permet la densification. En pratique, il est limité par des phénomènes chimiques et diffusionnels qui conduisent à une vitesse de densification beaucoup plus faible qu'à l'étape de réarrangement.

Le phénomène de dissolution-précipitation est le résultat de gradients potentiels chimiques des espèces dissoutes générées par les hétérogénéités des courbes de la phase liquide. Entre les grains, le liquide est situé sous une surface concave, la diminution associée du potentiel chimique des espèces dissoutes conduit à augmenter localement la solubilité de solide dans le liquide. A l'interface solide-liquide-gaz, le liquide est cette fois sous une surface convexe, l'augmentation associée du potentiel chimique conduit à une diminution de la solubilité du solide. C'est ce gradient de solubilité entre les interfaces solide-liquide d'une part, et solide-liquide-gaz d'autre part, qui conduit au transfert de matière responsable du phénomène de dissolution (surface liquide-solide entre les grains)-précipitation (surface des grains en limite d'étalement du liquide).

Etape 3 : Evolution microstructurale. La phase liquide peut, soit subsister sous forme d'une phase vitreuse aux joints de grains, soit disparaître par cristallisation ou formation de solutions solides. Ceci tend à rejoindre le cas du frittage en phase solide. D'un point de vue phénoménologique, l'étape finale d'élimination de la porosité est donc similaire à celle observée pour le frittage en phase solides. A ce titre, elle se caractérise par une croissance granulaire importante et un taux de densification faible.

Remarque : Il existe un troisième type de frittage nommé frittage réactif, qui résulte à la fois de la densification et de la réaction de deux ou plusieurs constituants. Cette réaction forme un ou plusieurs nouveaux composés (*i.e.* frittage réactif de mullite à partir de silice et d'alumine). Dans le cas du frittage en phase liquide, même s'il y a réaction entre les ajouts de frittage et la phase majoritaire, cette réaction ne concerne qu'une faible proportion de matériau et le frittage n'est alors pas considéré comme un frittage réactif.

5.2.3 Aspects expérimentaux du frittage

5.2.3.1 Les procédés de frittage

D'un point de vue technique, on distingue de nombreux procédés de frittage suivant le mode de chauffage employé (externe ou interne, exogène ou autogène) et l'assistance ou non

d'une contrainte externe. La liste des procédés décrits ci-après n'est pas exhaustive, mais regroupe plutôt les procédés génériques intéressant un large panel d'applications industrielles non spécifiques :

Frittage naturel : aucune contrainte externe n'est appliquée. L'avantage du frittage naturel est sa simplicité. Son inconvénient est qu'il nécessite des températures élevées qui peuvent entraîner une croissance granulaire importante pouvant à son tour empêcher l'élimination totale de la porosité [176]. Récemment, une nouvelle technique de frittage naturel, le frittage en deux étapes (de l'anglais *Two-Step Sintering*), a été expérimentée pour obtenir des céramiques densifiées avec des grains plus fins que ceux obtenus par frittage conventionnel [177-178]. Le frittage en deux étapes consiste en une première étape de pré-grossissement des grains effectuée à basse température sur une longue durée (*i.e.* par exemple 50 h à 800°C pour des matériaux à base d'une poudre d'alumine [177]). Ce pré-traitement a pour objet d'homogénéiser les surfaces des grains dans tout le volume de façon à prévenir *a posteriori* les phénomènes de croissance anormale. Il s'agit ici de redistribuer les défauts et les impuretés ségréguées sur la surface par la diffusion de surface afin que tous les grains aient la même tension de surface (γ). Cette première étape est suivie d'une seconde étape, dite de densification, à plus haute température. Le frittage en deux étapes est une méthode efficace pour obtenir une microstructure homogène et pour limiter la porosité intragranulaire.

Frittage sous charge ou pressage à chaud : le frittage est assisté par l'application d'une pression extérieure. Cette pression permet des déformations visco-plastiques impliquant à la fois les phases cristallisées et les phases visqueuses à la température considérée. Dans le frittage sous charge, on distingue deux types de procédés :

- Pressage uniaxial en matrice (*Hot Pressing* : HP). L'avantage de cette technique est que des densités élevées peuvent être atteintes à plus basses températures, ce qui, combiné avec la pression, prévient une croissance granulaire trop importante. L'inconvénient est qu'elle nécessite un équipement lourd et s'applique à des échantillons de géométrie simple.
- Pressage isostatique à chaud (*Hot Isostatic Pressing* : HIP) [180]. Quand la géométrie des pièces devient plus complexe, une des techniques phares est le HIP. Un gaz (*e.g.* argon) est utilisé pour assurer la mise en pression isostatique. Les pressions de gaz utilisées peuvent aller jusqu'à 200MPa. Elles permettent d'éliminer rapidement et à relativement basse température la porosité fermée d'échantillons pré-frittés (*post-HIP*), ou de fritter des comprimés crus à la condition qu'ils soient encapsulés dans une enveloppe étanche au gaz et déformable à la température de traitement (HIP classique). L'avantage du HIP est que

l'on peut fritter des échantillons de géométries très diverses tout en limitant la croissance granulaire et en assurant des densités élevées. Cependant, le HIP nécessite des équipements encore plus lourds que le HP. De plus l'encapsulation, pour le HIP classique et dans le cas spécifique des céramiques, matériaux très réfractaires, est problématique quant au choix du matériau de la capsule (aptitude à l'élaboration de préformes, aptitude à la déformation à haute température (*i.e.* fluage), réaction avec le compact granulaire...). Même si l'utilisation de capsules à base de silice permet de « hipper » des comprimés céramiques jusqu'à des températures de l'ordre de 1700°C en utilisant des barrières de diffusion, les industriels de la céramique préfèrent généralement utiliser cette technique dans une configuration *post*-HIP pour des raisons évidentes de coûts et de simplicité.

Frittage à vitesse de retrait contrôlée (Rate Controlled Sintering : RCS) : le concept imaginé et breveté par PALMOUR consiste à piloter le four de frittage non plus classiquement selon un programme « température/temps », mais en respectant un cycle retrait/temps (*i.e.* vitesse de retrait contrôlée) [181-183]. L'emploi de cette technique vise à obtenir une microstructure et une densité précises en ajustant la température et/ou la pression (si le frittage est assisté) qui fixent la vitesse de retrait instantanée [184-185]. Le concept de RCS est justifié par le fait, qu'au cours du frittage, le transport de matière est considéré comme résultant de plusieurs mécanismes en compétition. Les mécanismes de transport de matière contribuent à diminuer l'énergie de surface par unité de volume (force motrice de frittage). Cependant, comme nous l'avons vu dans le §-5.2.2.2, les mécanismes menant à la diminution de l'énergie de surface n'entraînent pas tous la même vitesse de retrait instantanée (*i.e.* vitesse de densification). L'idée est de maximiser la vitesse de retrait, donc implicitement de favoriser les mécanismes qui conduisent à cette vitesse de retrait maximale, le tout pour obtenir au final une densification optimale dans un temps minimal.

Frittage flash (Spark Plasma Sintering : SPS) : contrairement aux procédés conventionnels, dans le SPS, la source de chaleur n'est pas externe pour les échantillons isolants comme la plupart des céramiques mais est apportée par un courant électrique généralement pulsé. Ce courant est appliqué au travers du moule de pressage, conducteur contenant l'échantillon, généralement en graphite. Le moule agit donc lui-même en tant que source de chauffage, ce qui permet d'obtenir des vitesses de chauffage élevées (jusqu'à 600°C.mn⁻¹ et plus). Ce procédé est maintenant industrialisé pour produire des petits objets de géométries relativement simples, mais également des pièces de formes plus ou moins complexes et de diamètre aussi important que 300 mm. Sur les systèmes classiques, une pression uniaxiale allant jusqu'à 200 MPa est utilisable. Mais dans certains cas, une pression

pseudo-isostatique peut aussi être appliquée à l'échantillon lorsque ce dernier est enrobé dans un milieu permettant la transmission de la dite pression. Ainsi des objets frittés de très grande compacité ont pu être obtenus pour des températures plus faibles (inférieures de quelques centaines de degrés) et surtout des temps de frittage significativement plus courts (la durée étant de quelques minutes par rapport à des heures voire des dizaines d'heures) comparées aux conditions nécessaires pour des méthodes conventionnelles [186]. L'extrême rapidité du frittage SPS présente l'intérêt majeur de limiter la croissance des grains.

5.2.3.2 Les paramètres de frittage

Les paramètres de frittage influençant la densification/microstructure et par conséquent les propriétés finales du matériau peuvent être regroupés en deux catégories :

- *Composition du système* :
 - la composition chimique des poudres de départ
 - la granulométrie de la poudre
 - la densité en cru et l'arrangement granulaire dans les compacts
- *Conditions de frittage* :
 - le cycle thermique (T, dT/dt, t)
 - la pression au cours du traitement thermique (pour le frittage sous charge)
 - l'atmosphère de traitement

5.3 Le frittage de l'alumine- α et le dopage

De nombreux articles sont consacrés au frittage de l'alumine- α . Il est généralement admis que le frittage de ce matériau peut être régulé par la diffusion de l'oxygène ou de l'aluminium en volume ou aux joints de grains [187-192]. Récemment, l'utilisation de poudres d'alumine alpha ultrapure (>99,99%) a permis de s'affranchir pour une grande part des effets des impuretés et ainsi de mieux comprendre les mécanismes de frittage et l'effet de l'introduction volontaire d'atomes étrangers sous forme de dopants (oxyde de calcium, silice, magnésie...) sur ces mécanismes. Nous présentons ci-après une brève revue bibliographique de ces problématiques.

5.3.1 La diffusion atomique dans l'alumine- α

La diffusion dans l'alumine peut être caractérisée par la mesure des coefficients d'auto-diffusion des deux espèces la constituant : l'oxygène et l'aluminium. Les mesures de

leurs coefficients de diffusion sont effectuées en introduisant des traceurs O^{18} et Al^{26} [187-190]. Les données bibliographiques sur les chemins de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium sont très nombreuses et parfois contradictoires. Néanmoins, il est admis que pour l'alumine polycristalline, les ions oxygène et aluminium peuvent diffuser en volume ou aux joints de grains, sachant que le transport de matière est contrôlé par l'espèce la plus lente qui diffuse par le chemin le plus court. A haute température ($> 1400^{\circ}C$), le transport de la matière dans l'alumine est contrôlé par la diffusion de l'oxygène aux joints de grains [191-192]. A plus basse température, il semble que le transport de matière soit contrôlé par la diffusion en volume [190].

5.3.2 Le dopage

De nombreuses études ont montré que la présence des dopants influence fortement la microstructure et par conséquent les propriétés des alumines frittées. L'effet spectaculaire sur le frittage de l'alumine de l'addition de quelques centaines de ppm de magnésie est le meilleur exemple du rôle des dopants. Selon leur localisation et leur rôle, les dopants se rangent dans deux catégories :

- i). les dopants en solution solide,
- ii). les dopants en ségrégation aux joints de grains.

5.3.2.1 Les dopants en solution solide

Le terme de solution solide est utilisé pour définir l'insertion de cations étrangers à l'intérieur des grains d'alumine. Il n'y a pas formation de phase liquide due à ce type de dopants. Lorsque des atomes étrangers se positionnent en solution solide, plusieurs effets peuvent être observés :

- Une modification des conditions de diffusion due aux changements de concentration des défauts ponctuels. Quand le dopant s'insère au cœur des grains, le dopage modifie logiquement les coefficients de diffusion en volume. Dans le cas d'une solution solide localisée aux joints de grains, le dopage modifie principalement les coefficients de diffusion aux joints de grains.
- Une inhibition de la migration des joints de grains par un mécanisme de type « solute drag ». Sous certaines conditions, les atomes étrangers « s'associent » aux joints de grains. Quand l'énergie d'interaction entre les deux est négative (*i.e.* stabilisation du système), les atomes étrangers peuvent ralentir la migration des joints de grains.

- Une modification du rapport entre l'énergie de surface et l'énergie des joints de grains. Ce dernier paramètre influence la force motrice de la densification ainsi que la morphologie des pores.

5.3.2.2 Les dopants ségrégués aux joints de grains

Lorsque le dopant reste localisé à l'extérieur des grains (différent du cas « solute drag »), deux phénomènes sont envisageables :

- La *formation d'une seconde phase solide* due aux réactions entre le dopant et le composé de base. Cette seconde phase solide localisée aux joints de grains ou aux points triples a pour effet de réduire la vitesse de déplacement des joints de grains et d'éviter la porosité intra-granulaire rendant ainsi possible la densification totale. Des exemples de ce genre sont constitués par l'ajout de ZnO dans BeO [193], de ThO₂ dans Y₂O₃ [194], de MgO dans Al₂O₃ [2, 195], etc.
- La *formation d'une phase liquide* due à la réaction du dopant avec le composé de base et/ou avec les autres dopants, si co-dopage il y a, pour former une phase liquide, par apparition d'un eutectique à une température inférieure à la température de frittage de l'alumine pure. Cette phase liquide va tout d'abord accélérer les phénomènes de réarrangement, puis améliorer le transport de matière par dissolution/re-précipitation en augmentant la solubilité du solide (Cf. §-5.2.2.4).

Remarque : Les dopants peuvent se comporter différemment en fonction de leur utilisation seuls ou en combinaison. Un dopant qui ségrège normalement aux joints de grains peut très bien rentrer à l'intérieur des grains en présence d'un autre dopant. Gavrilov *et al.* ont ainsi montré que le co-dopage de l'alumine par MgO/SiO₂ augmente à la fois l'insertion de Mg et de Si en solution solide dans l'alumine et diminue par là-même leur ségrégation interfaciale en comparaison d'un dopage simple [5].

5.3.3 Les effets des différents dopants sur le frittage de l'alumine- α

Même si nous limitons notre étude expérimentale à l'influence de Ca et de Si (introduits isolément sous forme d'oxydes colloïdaux ou bien sous forme de *core-shell* CaCO₃-SiO₂) en association avec MgO, nous souhaitons, dans un premier temps et pour bien

positionner la problématique de notre travail, passer en revue l'abondante littérature sur l'effet d'un panel de dopants incluant Mg, Ca et Si mais aussi Y, Zr...

5.3.3.1 L'oxyde de magnésium (MgO)

Depuis la découverte de Coble au début des années 60, l'ajout de MgO dans l'alumine a été très étudié [2-3, 5, 169, 196-201]. A cause des multiples effets complexes induits par le MgO, les interprétations sur le rôle de ce dopant divergent parfois. Cependant, les chercheurs sont au moins d'accord sur quatre effets principaux du MgO sur le frittage de l'alumine. Son rôle semble être :

- d'augmenter directement la densification (figure 5.7) par création de lacunes d'oxygène et d'ions aluminium interstitiels en volume ou aux joints de grains, et donc d'augmenter le coefficient de diffusion en volume ou aux joints de grains [2, 198-201],
- de diminuer la mobilité des joints de grains en se dissolvant préférentiellement à leur niveau et donc d'éviter la création de porosité intra-granulaire [3, 169, 197],
- d'éliminer ou de ralentir la croissance anormale des grains en homogénéisant l'énergie de surface [5]. En conséquence, le MgO homogénéise la microstructure finale,
- d'augmenter la vitesse de croissance des grains (figure 5.8) en augmentant le coefficient de diffusion superficielle, notamment dans les zones poreuses [3, 196].

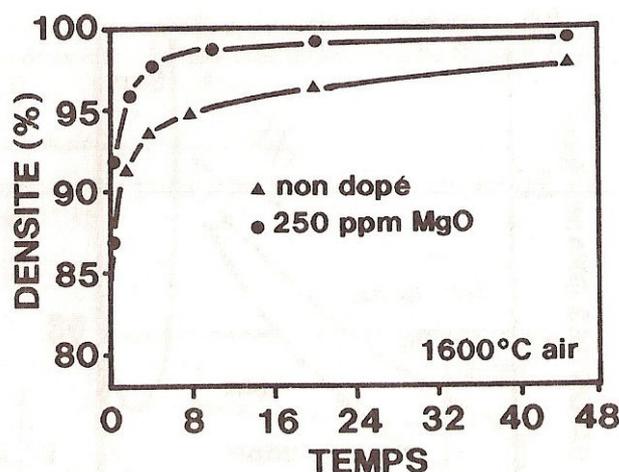


Figure 5.7 : Evolution du taux de densification de l'alumine frittée sous air à 1600°C dopée avec 250 ppm de MgO (Mg/Al atomique) et non dopée (NB : échantillons pressés à une compacité en cru de $50\% \pm 0,4\%$ à partir d'une poudre d'alumine de taille moyenne $0,3\mu\text{m}$) [3].

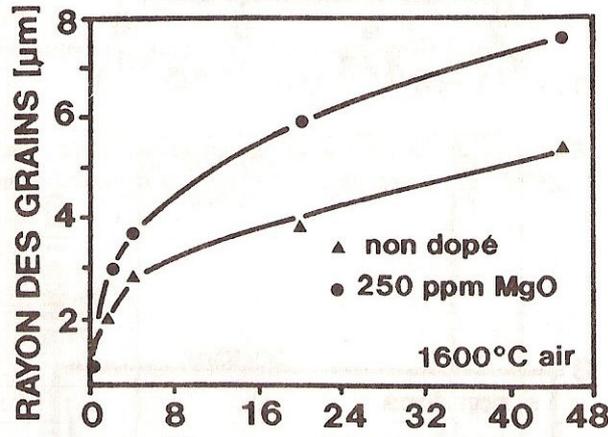


Figure 5.8 : Croissance des grains dans l'alumine frittée sous air à 1600°C avec 250 ppm de MgO (Mg/Al atomique) et non dopée (NB : échantillons pressés à une compacité en cru de $50\% \pm 0,4\%$ à partir d'une poudre d'alumine de taille moyenne $0,3\mu\text{m}$) [3].

5.3.3.2 L'oxyde de calcium (CaO)

Le CaO n'est pas intrinsèquement un « fondant » de part sa température de liquéfaction élevée (2570°C) dans les conditions standards de pression. En revanche, sa combinaison avec l'alumine peut être assimilée à un fondant dans la mesure où elle favorise la formation d'un liquide eutectique à une température voisine de 1400°C (fonction du rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – Cf. figure 5.9).

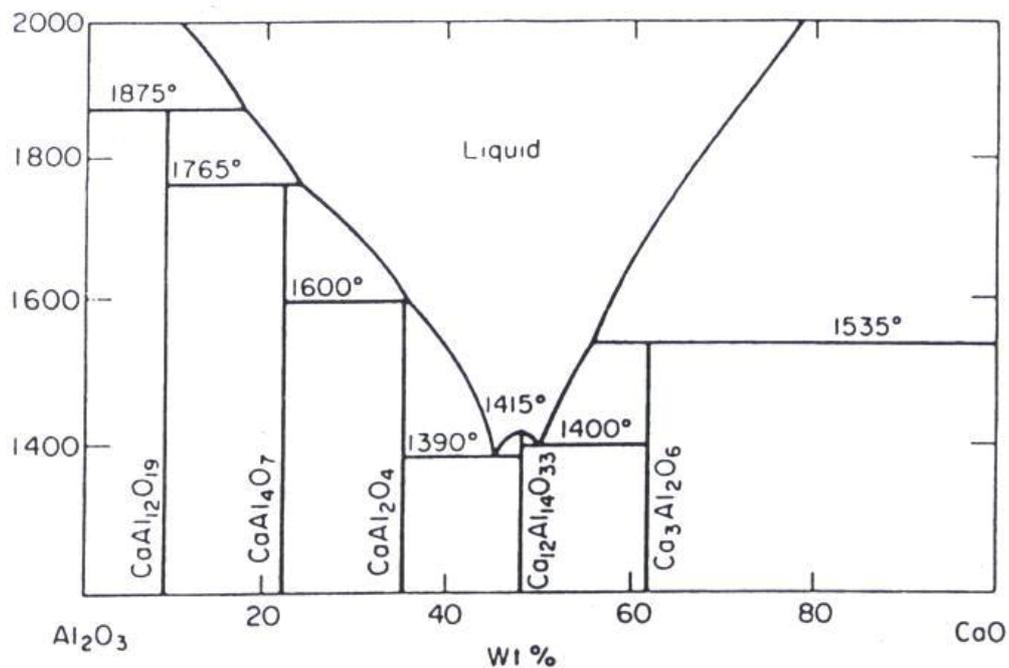


Figure 5.9 : Diagramme de phase Al_2O_3 -CaO.

Selon certains auteurs, les atomes de calcium, en raison de la faible limite de solubilité de CaO dans l'Al₂O₃ (environ 30 ppm atomique Ca/Al à 1900°C), ségrègent aux joints de grains (sous forme d'une solution solide) avant formation de phase liquide [10-11]. Au cours du frittage, les grains grossissent et le nombre de joints de grains diminuent. La concentration du calcium par unité de surface des joints de grains augmente continûment pour conduire à la composition proche de l'eutectique, une phase liquide de grande stabilité thermodynamique apparaît et influence à son tour le processus de frittage. En effet, cette phase liquide peut faciliter la densification (Cf. §-5.2.2.4) mais aussi provoquer la croissance anormale des grains [4, 10-11, 202-203]. La figure 5.10 montre l'évolution du taux de densification de l'alumine (frittée à 1700°C) en fonction de la teneur en calcium. On peut constater que l'addition de calcium est globalement favorable à la densification. Toutefois, ce comportement peut s'inverser à très haute température (*i.e.* 1900°C) [4]. En effet, la croissance anormale des grains provoquée par l'apparition de quantité importante de films liquides emprisonne les pores à l'intérieur des grains et fait chuter la densité relative.

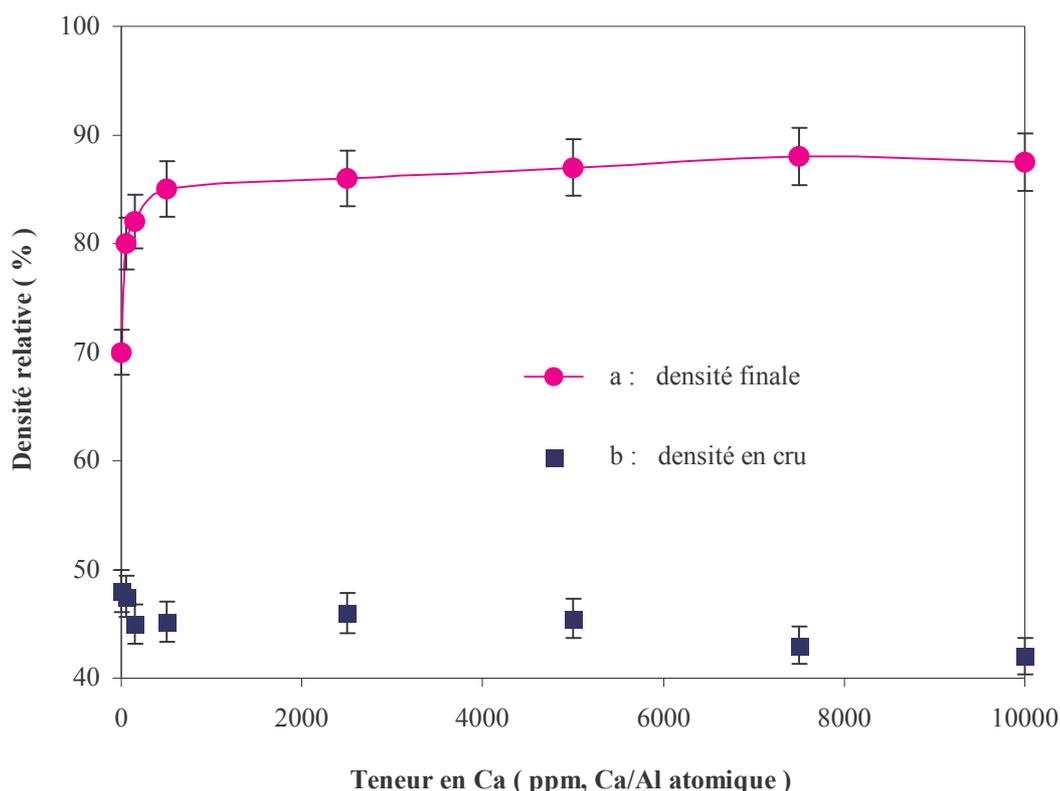


Figure 5.10 : Evolution des compacités en cru et densification finales en fonction de la teneur en calcium de l'alumine- α frittée à 1700°C sous argon [189].

5.3.3.3 La silice (SiO₂)

Tout comme le CaO, la silice possède un point de fusion trop élevé (1723°C) pour être, à elle seule, un vrai fondant. La silice a des influences similaires à celles de l'oxyde de calcium sur le frittage de l'alumine- α : i) elle a une faible solubilité (220 ppm atomique Si/Al à 1500°C et 300 ppm à 1600°C) [10, 204] ; ii) les atomes de silicium ségrègent aux joints de grains [5] ; iii) la formation de phase liquide peut accélérer la densification mais aussi provoquer la croissance anormale des grains [10, 203]. Le diagramme de phase Al₂O₃-SiO₂ (figure 5.11) montre que la température eutectique la plus basse est proche de 1600°C (contre 1400°C pour le système Al₂O₃-CaO). Selon la température de frittage de l'alumine (qui peut varier entre 1200°C et 1900°C), la silice a donc des influences différentes sur la microstructure et la densification de l'alumine- α .

*A haute température (>1600°C), lorsqu'elle est ajoutée en quantité suffisante (> 300 ppm), la silice réagit avec l'alumine et forme des films liquides d'aluminosilicates. Ces films vont accélérer la densification, mais aussi la migration des joints de grains et provoquent donc la croissance anormale de ces derniers [189]. Il est à noter que cette croissance anormale peut avoir à son tour un effet négatif sur la densification finale. En effet, d'après Bae *et al.* [203], quand l'alumine est dopée avec plus de 200 ppm de silice et frittée à très haute température (*i.e.* 1900°C à 1h), les pores sont emprisonnés dans les gros grains en même temps que ces grains croissent de manière anormale et il devient impossible d'éliminer cette porosité intra-granulaire [203].*

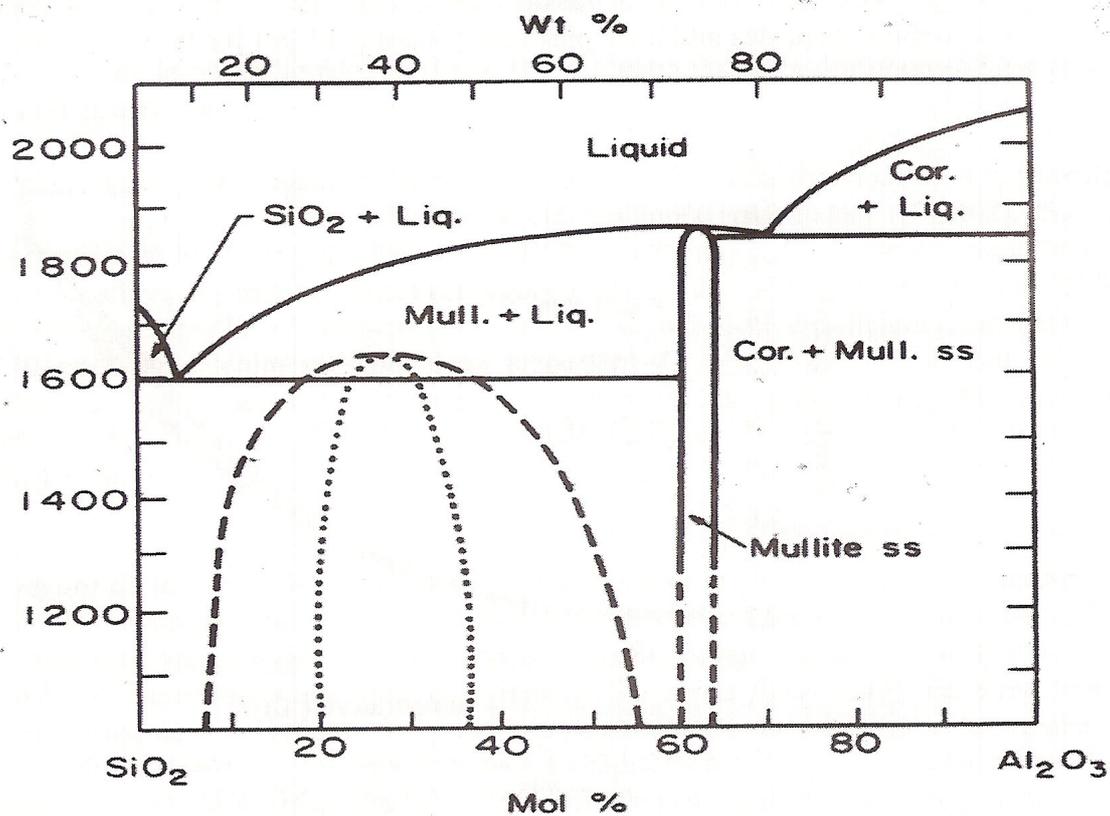


Figure 5.11 : Diagramme de phase Al₂O₃-SiO₂.

A basse température (<1600°C), d'après le diagramme de phase Al₂O₃-SiO₂, il n'y a pas ou peu de phase liquide présente dans l'alumine qui risque de provoquer une croissance anormale. Certains auteurs suggèrent que les atomes de silicium se trouvent en solution solide localisée aux interfaces. Au cours du frittage, cette solution solide va bloquer la migration des joints de grains et retardent donc considérablement la croissance de ces derniers (figure 5.12) [205-206]. Ce phénomène de blocage a même été observé dans des échantillons frittés à des températures relativement élevées (*i.e.* 1650°C pendant 16 h) [207]. En ce qui concerne la densification, l'influence néfaste de la silice a été mentionnée par certains auteurs. Pour Sumita *et al*, la silice retarde considérablement la densification à basse température, car après 2 heures à 1400°C, l'addition de 1800 ppm du silicium provoque une chute de densité d'environ 3% [208]. Cet effet de blocage a également été observé pour des ajouts de silice en quantité plus importante [76, 206].

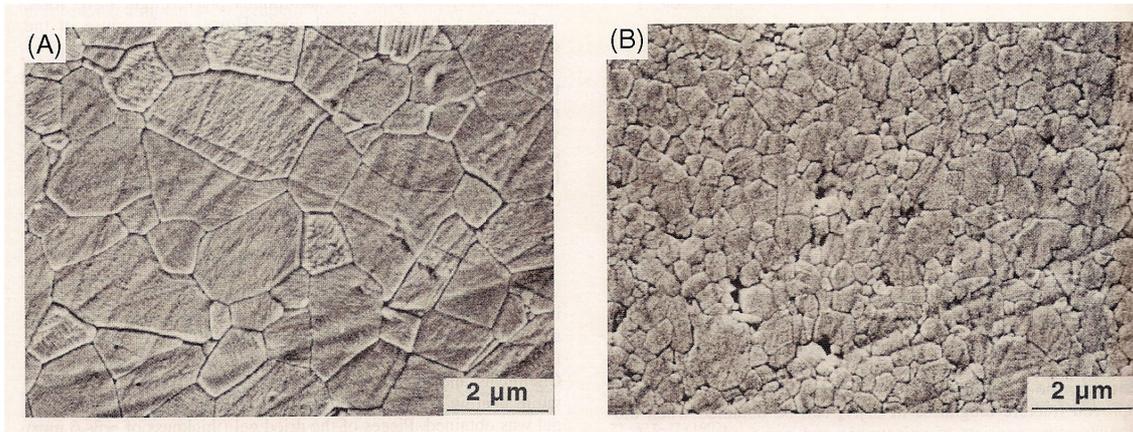


Figure 5.12 : Photos MEB d'alumines frittées sous air à 1450°C pendant 2h: a) non dopée ; b) dopée avec 950 ppm atomique Si/Al (NB : échantillons préparés à partir d'un gel de boehmite séché, calciné puis fritté) [205].

5.3.3.4 L'oxyde d'yttrium (Y_2O_3)

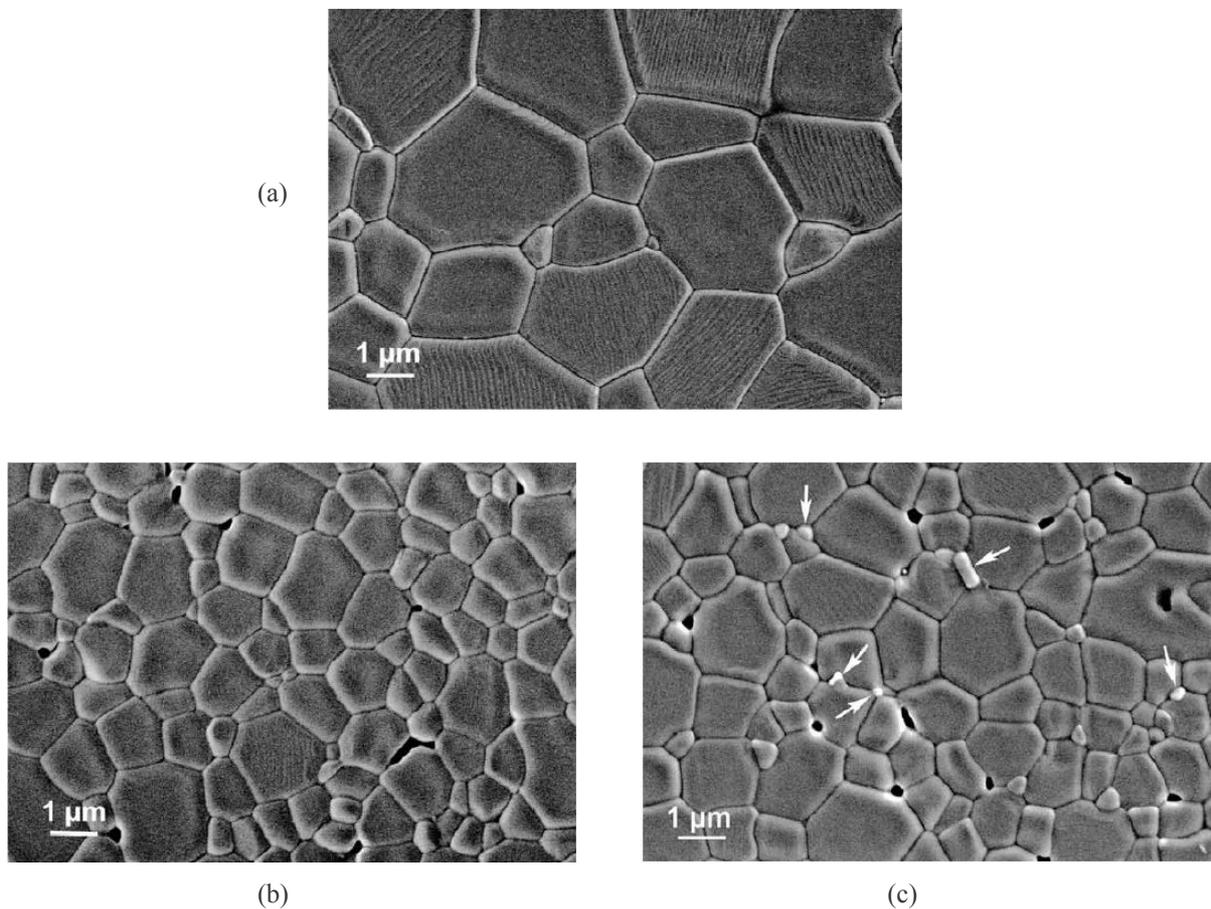
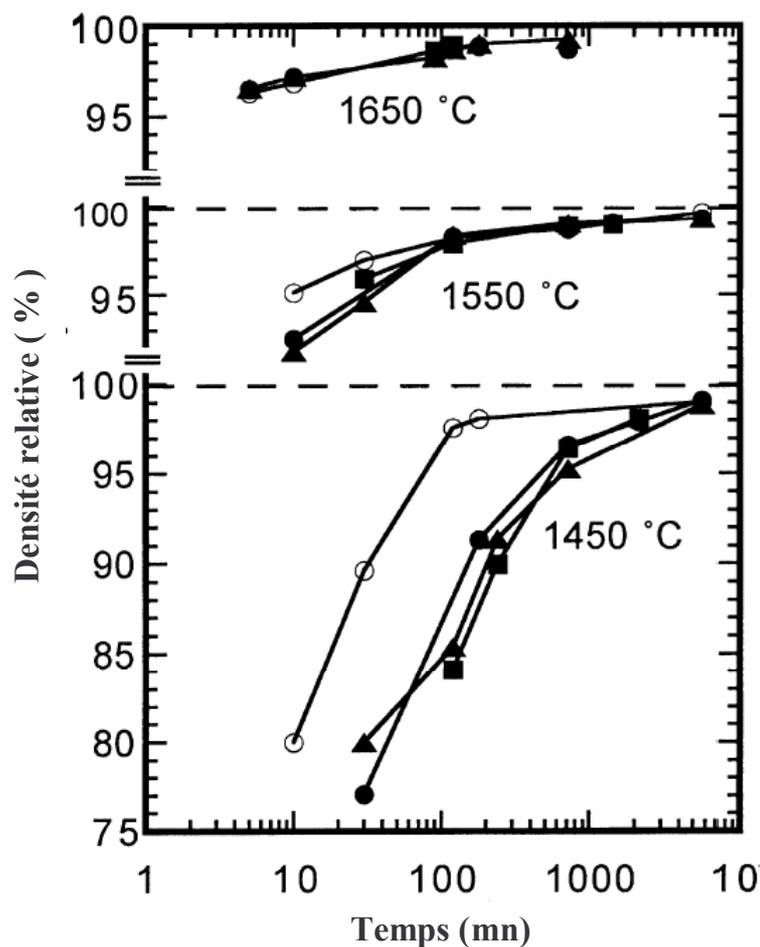


Figure 5.13 : Photos MEB d'alumines frittées sous air à 1450°C pendant 12h: a) Al_2O_3 pure; b) avec 500 ppm atomique de Y/Al ; c) avec 3000 ppm atomique de Y/Al (NB : échantillons pressés (CIP) à 800MPa à partir d'une poudre d'alumine AKP-3000 (ϕ : 0,3-0,7 μm)) [14].

La solubilité de l'yttrium dans l'alumine est extrêmement faible (<10 ppm atomique Y/Al). Une fois ajouté dans l'alumine, Y_2O_3 précipite aux joints de grains suite à sa réaction

avec Al_2O_3 pour former un composé du type $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Selon la température de frittage, les précipités ont des influences différentes sur la densification et la microstructure de l'alumine après frittage [14] :

- à 1450°C , d'après Voytovych *et al.*, l'ajout d'yttrine inhibe considérablement la croissance des grains (figure 5.13) et la densification (figure 5.14). Ces résultats sont en accord avec les travaux effectués par Legall *et al.*, ainsi que ceux de Fang *et al.* [191, 209],
- à 1550°C , les inhibitions de la croissance des grains et parallèlement de la densification (figure 5.14) sont moins marquées,
- à 1650°C , plus aucun effet de l'ajout d'yttrine sur la croissance des grains et la densification n'est observé (figure 5.14).



○ Al_2O_3 pure ▲ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 300 \text{ ppm Y}$ ■ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1000 \text{ ppm Y}$ ● $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3000 \text{ ppm Y}$

Figure 5.14 : Evolutions des densités relatives en fonction du temps pour le frittage à 1450, 1550 et 1650°C (NB : échantillons pressés (CIP) à 800MPa à partir d'une poudre d'alumine AKP-3000 ($0,3-0,7 \mu\text{m}$) [14].

Voytovych et ses co-auteurs attribuent ce comportement à un changement progressif des mécanismes de transport de matière qui contrôlent la densification. Ils suggèrent qu'en augmentant la température, la densification n'est plus contrôlée par la diffusion aux joints de

grains, mais par la diffusion en volume. Les auteurs ne précisent pas dans leur article si cette diffusion en volume se fait réellement au sein même des grains d'alumine ou à proximité des joints de grains.

5.3.3.5 L'oxyde de zirconium (ZrO_2)

ZrO_2 est surtout utilisé pour renforcer les propriétés mécaniques de céramiques en alumine- α . Le matériau ainsi préparé est connu sous le terme en anglais ZTA : *Zirconia Toughened Alumina* [210-211]. En tant que dopant, ZrO_2 a des effets plutôt similaires à ceux de Y_2O_3 . L'addition de ZrO_2 localisé aux joints de grains ralentit leur mobilité et donc la croissance des grains et inhibe leur croissance anormale. Concernant la densification, l'introduction de ZrO_2 retarde certes cette croissance à basse température (1350-1450°C), mais n'a plus d'effet significatif à haute température [212-213].

5.3.3.6 Le co-dopage $CaO-SiO_2$ et $CaO-SiO_2-MgO$

En frittant une alumine- α dopée avec un seul des types d'ajouts de frittage précédemment mentionnés, il est difficile d'atteindre, à une température relativement basse, une densification maximale sans croissance anormale de grain. Il a été montré que la présence simultanée de plusieurs dopants favorise l'apparition de liquides par création d'eutectiques à plus basses températures. De plus, dans certains cas, le co-dopage augmente la limite de solubilité mutuelle des ajouts dans l'alumine [5] et diminue en conséquence leur ségrégation interfaciale. Les co-dopages les plus fréquemment utilisés pour l'alumine sont le système binaire $CaO-SiO_2$ et le système ternaire $CaO-SiO_2-MgO$.

5.3.3.6.1 Le co-dopage $CaO-SiO_2$

De nombreux travaux ont été consacrés à l'influence du couple de dopants $CaO-SiO_2$ sur le processus du frittage. L'idée du co-dopage $CaO-SiO_2$ est de former une phase liquide à basse température qui facilitera d'autant la densification dans un domaine de température où *a priori* la croissance anormale est limitée. En effet, il existe bien, dans le diagramme de phase $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, des domaines de compositions pour lesquels des liquides eutectiques se forment à basse température, par exemple 1345°C (composition massique B : 19% CaO -45% SiO_2 -36% Al_2O_3) ou encore 1170°C (composition massique A : 20% CaO -45% SiO_2 -35% Al_2O_3) (figure 5.15) etc.

d'échantillons dopés uniquement au Si [6]. Chen *et al.* confirment que 5% en masse de CaO-SiO₂ améliore effectivement la densification à une température supérieure à 1325°C, le tout sans croissance anormale des grains [7]. En fait, comme l'ont montré Ahn *et al.* en examinant la cinétique de croissance anormale des grains dans des échantillons d'alumine contenant des quantités variables de dopants (CaO:2SiO₂) [215], il existe une période dite d'incubation avant que la croissance anormale apparaisse. La durée d'incubation dépend étroitement de la quantité de dopants formant les phases liquides. Par exemple, pour les échantillons dopés avec 0,025, 0,05, 0,075, et 0,1 % massique de (CaO:2SiO₂), les temps d'incubation sont respectivement de 4, 1, 0,5 et 0,25 h (figure 5.16).

5.3.3.6.2 Le co-dopage CaO-SiO₂-MgO

La croissance anormale des grains provoquée par les « fondants » CaO-SiO₂ peut être limitée par l'ajout d'un troisième dopant : le MgO [12]. Ce MgO joue le même rôle que s'il était ajouté seul (Cf. §-5.3.3.1), mais à une température plus basse : amélioration de la densification et homogénéisation de la microstructure avec des grains globalement plus fins (figure 5.17). De plus, certains auteurs suggèrent que ce dopage ternaire pourrait améliorer les propriétés mécaniques de l'alumine en assurant une meilleure accommodation des contraintes emmagasinées aux joints de grains dans la phase inter-granulaire résiduelle après frittage [13, 216-217].

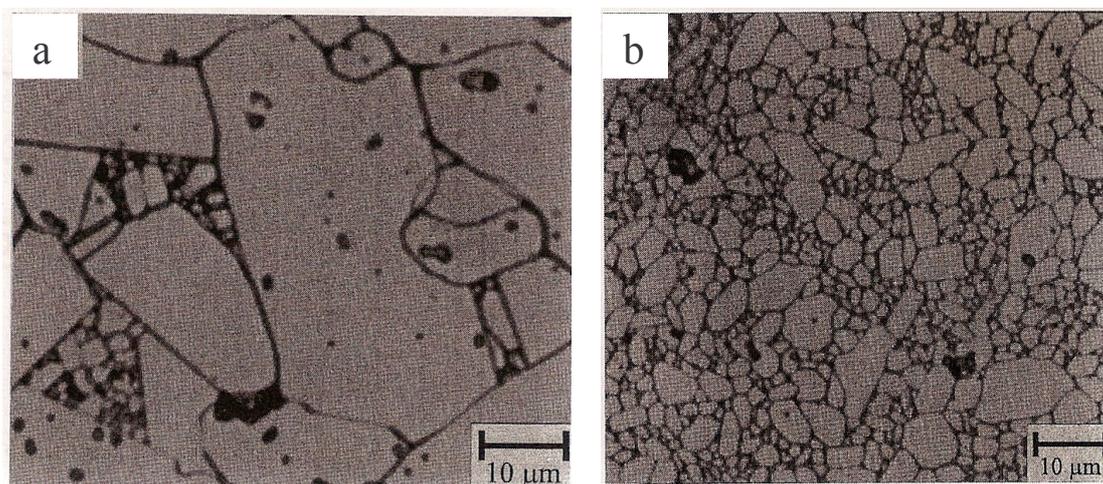


Figure 5.17 : Photos de microscopie optique d'alumines frittées à 1620°C pendant 1 h :
a) avec 0,095 % massique CaO-2SiO₂ ; b) avec 0,095 % massique CaO-2SiO₂ + 0,3 % massique MgO (NB :
échantillons pressés (CIP) à 100MPa) [12].

Les paramètres importants dans le système de co-dopage sont le rapport molaire des différents éléments et leurs quantités absolues. Svancarek *et al.* montrent que les échantillons

d'alumine ayant des rapports molaires des dopants différents ont des microstructures et des propriétés mécaniques très différentes [13, 218]. Gavrilov *et al.* constatent ainsi qu'un ratio molaire Mg:Si>1 supprime la croissance exagérée des grains (figure 5.18) [195].

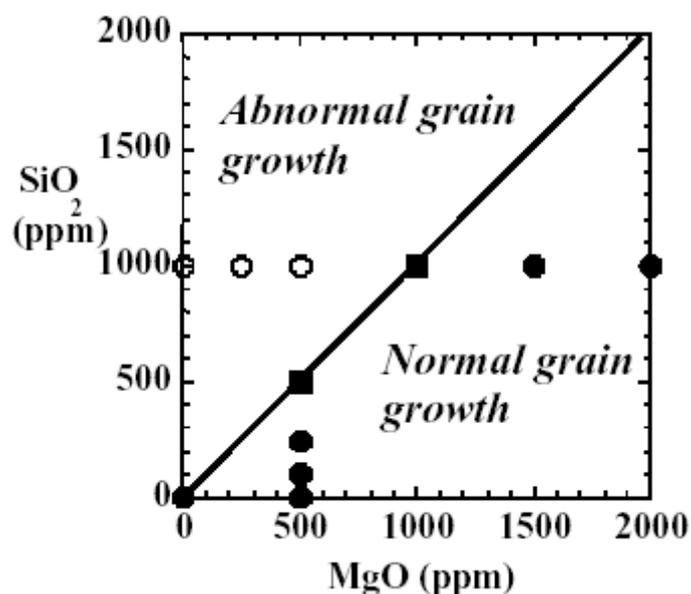


Figure 5.18 : Type de croissance des grains observé en fonction des concentrations en MgO et SiO₂ (NB : échantillons pressés à partir d'une poudre d'alumine AKP-30 et frittés à 1650°C pendant 1h) [195].

Remarque : Nous avons conscience que les effets du co-dopage que nous analysons dans la partie expérimentale à venir (§-5.4) correspondent à un co-dopage selon des rapports Mg/Si *a priori* favorables à la croissance anormale au regard de la cartographie figure 5.18. Nos co-dopages typiques sont en effet de : 400 ppm MgO + 400 ppm SiO₂ (+ 400 ppm CaO !). Cependant, trois points sont à considérer dans notre cas précis :

- La cartographie figure 5.18 a été établie pour des températures de frittage plus élevées (1650°C) et des temps de palier plus longs (1h) que celles et ceux que nous employons (Cf. §-5.4). A plus basse température, les phénomènes de croissance anormale sont plus limités, en particulier en présence de CaO [7], ce que ne prend pas en compte la cartographie de la figure 5.18.
- Notre procédé de mise en forme amont nous oblige à limiter volontairement la quantité de MgO, car ce dernier a une grande influence sur l'aptitude à la coagulation [1].
- La norme actuelle en terme de composition des implants d'alumine « pure » destinés à l'articulation de la hanche impose une quantité maximale de MgO (*i.e.* 0,3% massique) De même, la somme de toutes les autres impuretés ne doit pas dépasser 0,1% massique (Cf. tableau 1.1 page 15).

5.4 Partie expérimentale

L'objectif des travaux présentés dans cette partie consiste à déterminer le type, la quantité de dopants et le cycle de frittage associé permettant d'obtenir une pièce dense à grains submicroniques homogènes. Pour cela, nous avons choisi de nous placer tout d'abord dans le cas de dopants simples CaO, SiO₂ et MgO ou de leur combinaison. Ces dopants sont introduits sous forme de poudres nanométriques dont les caractéristiques sont données dans le tableau 5.3. Puis une comparaison est effectuée avec les résultats obtenus pour un dopage ternaire CaO-SiO₂-MgO où une partie des dopants est introduite sous forme de *core-shell* CaCO₃-SiO₂ dans le cadre du procédé de mise en forme DCC imposé. Il est à noter que les quantités introduites sont des ppm atomiques de cations par rapport à l'aluminium.

Dopant	Etat physique	Taille * (nm)	Fournisseur	Référence
MgO	poudre	< 50	Aldrich	549649
CaO	poudre	< 160	Aldrich	634182
SiO ₂	suspension colloïdale (40% massique)	30	Aldrich	420840

Tableau 5.3 : Caractéristiques des dopants utilisés (* informations données par le fournisseur).

5.4.1 Frittage de l'alumine préparée avec PBTCA-Na₄

Dans des études antérieures menées au laboratoire [1], les pièces préparées avec le dispersant PBTCA-Na₄ (équivalent à 1700 ppm atomique de Na introduit par rapport à Al) ont d'abord été frittées sous air. La figure 5.19 montre la microstructure des échantillons frittés à 1550°C et 1600°C (20°C.mn⁻¹ sans palier). Cette microstructure est révélée, par attaque thermique de surfaces polies, sous air à une température inférieure de 50°C à la température de frittage. La croissance des grains est déjà très marquée dès 1550°C. Dans le même temps, les densités relatives obtenues, respectivement 92,1% et 93,2% de la densité théorique pour ces deux échantillons, restent faibles. Elles ne correspondent en aucun cas à la fermeture de la porosité (*i.e.* traitement post-HIP impossible) et montrent que le frittage naturel ne permet pas de densifier l'alumine AKP30 à l'état pur sans croissance importante des grains, et ce même si la nature submicronique de la poudre de départ lui confère en théorie une grande réactivité.

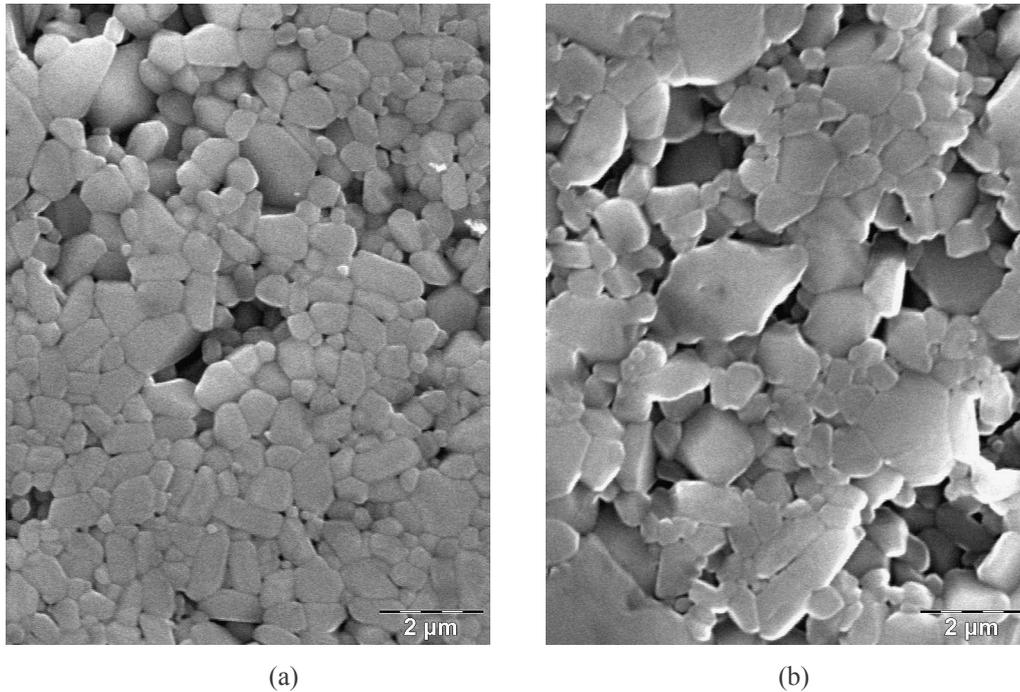


Figure 5.19 : Microstructures obtenues pour l'alumine AKP30 pure préparée avec le PBTCA- Na_4 comme dispersant puis frittée à : a) 1550°C ; b) 1600°C (montée à 20°C.mn⁻¹, sans palier).

Une des voies pour sortir de l'impasse consiste à fritter les pièces par HIP en capsule de silice (17°C.mn⁻¹, 1450°C, 1h, 120MPa en fin de cycle). L'échantillon obtenu est alors dense à 100% et translucide [1]. En revanche, il présente une croissance anormale des grains (figure 5.20) malgré la pression appliquée au cours du frittage et la faible température. Ce phénomène de croissance anormale s'explique par la présence des impuretés (*i.e.* Na^+ introduit avec le dispersant PBTCA- Na_4) dans l'échantillon. Il est donc nécessaire de contrôler le type et la quantité d'ajouts/impuretés. En outre, l'emploi d'une technique de frittage de type HIP avec capsule implique des coûts et une complexité du procédé relativement incompatibles avec une fabrication industrielle en grande série, même pour des pièces à forte valeur ajoutée tels que les implants.

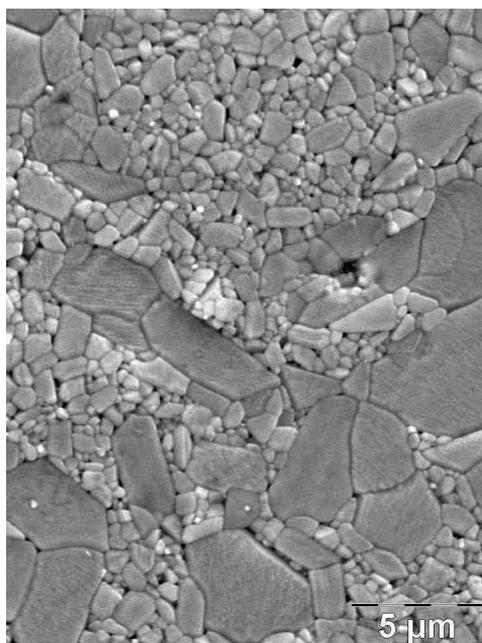


Figure 5.20 : Microstructure de l'échantillon préparé avec le PBTCA- Na_4 comme dispersant puis fritté par HIP ($17^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$, 1450°C , 1h, 120MPa en fin de cycle) [1].

5.4.2 Frittage de l'alumine préparée avec le PBTCA- $(\text{NH}_4)_4$

Dans le chapitre 4, nous avons montré que les contre-ions Na^+ du dispersant PBTCA peuvent être remplacés par des contre-ions NH_4^+ . Les évolutions du retrait et de la vitesse de retrait de l'alumine préparée avec ce « nouveau » dispersant PBTCA- $(\text{NH}_4)_4$, en fonction de la température, sont présentées sur la figure 5.21. L'essai est effectué sans palier et avec une rampe de montée en température de $5^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$. Il existe deux températures caractéristiques. La première correspond au début du frittage aux environs de 1050°C et la deuxième à la vitesse maximale de retrait, atteinte pour une température voisine de 1400°C . Si on compare ces deux températures caractéristiques avec celles de l'échantillon préparé avec un contre-ion Na^+ (figure 5.22 [1]), elles sont décalées vers les basses températures, respectivement de 100°C et de 25°C , dans le cas du Na^+ . Ce changement est évidemment dû à l'effet du sodium sur la frittabilité de l'alumine.

Nous pouvons également remarquer que dans le cas de l'utilisation du PBTCA- $(\text{NH}_4)_4$, il existe un ralentissement de la cinétique pour une densification de l'ordre de 70 à 75%. En l'absence de phase liquide, ce ralentissement pourrait correspondre à un changement de mécanisme de frittage sans que nous ayons poussé nos investigations sur ce point précis. Par exemple, il pourrait s'agir du passage d'un mécanisme densifiant de diffusion aux joints de grains à un mécanisme densifiant de diffusion en volume. Au contraire, un tel point

d'inflexion n'existe pas sur la courbe de densification en présence de PBTCa-Na₄ qui s'effectue en présence d'une phase liquide dans tout le domaine de température.

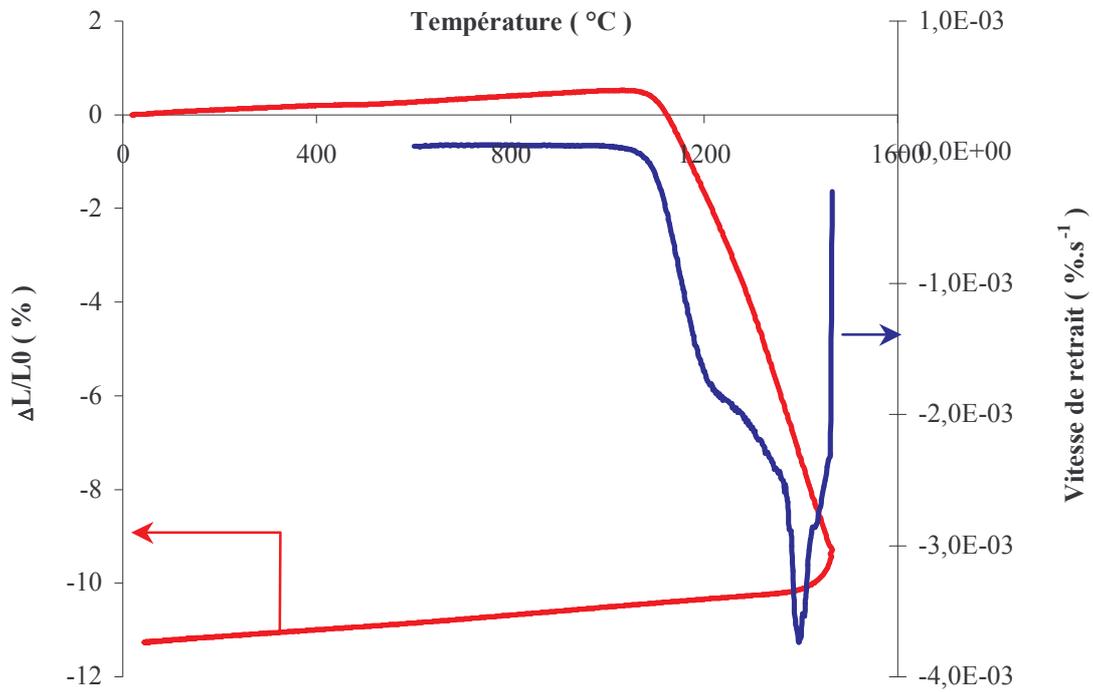


Figure 5.21 : Courbe dilatométrique de l'alumine pure préparée avec le PBTCa-(NH₄)₄.

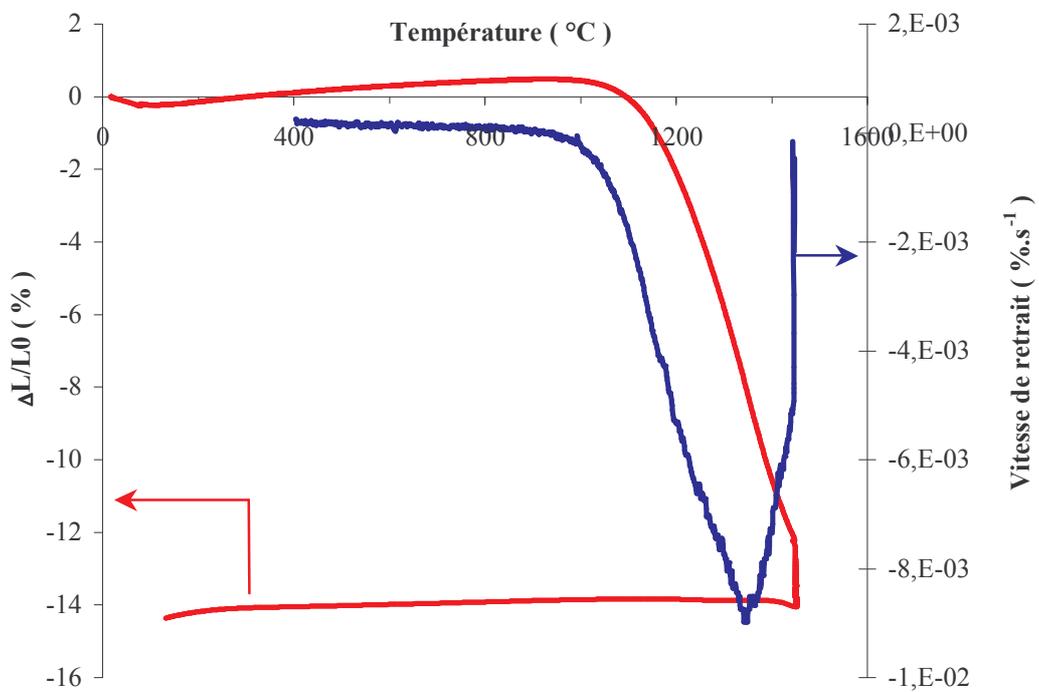


Figure 5.22 : Courbe dilatométrique de l'alumine pure préparée avec le PBTCa-Na₄ [1].

Pour établir le rapport entre densification et microstructure de l'alumine préparée avec $\text{PBTCA-(NH}_4)_4$, les échantillons ont été frittés sous air dans le domaine de température (1450-1600°C). Un cycle thermique relativement rapide (montée et descente à 20°C.mn^{-1} , sans palier) a été utilisé pour limiter la croissance des grains au cours de frittage.

5.4.2.1 Densification

La densité des échantillons frittés a été mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède. La figure 5.23 montre les évolutions de la densité relative des échantillons préparés avec du PBTCA-Na_4 (courbe a) et du $\text{PBTCA-(NH}_4)_4$ (courbe b) en fonction de la température. On peut observer que la densité augmente avec la température de frittage pour les deux groupes d'échantillons dans tout le domaine de température exploré. En revanche, pour une température de frittage donnée, la densité de l'échantillon préparé avec NH_4^+ comme contre-ions du PBTCA est de 5 à 10 % plus basse que celui préparé avec Na^+ . Ceci confirme l'effet positif du sodium sur la densification. En effet, il favorise la formation d'une phase liquide à basse température et probablement de faible viscosité de part son rôle de fondant au cours de frittage. Cette phase facilite le réarrangement des grains et donc la densification.

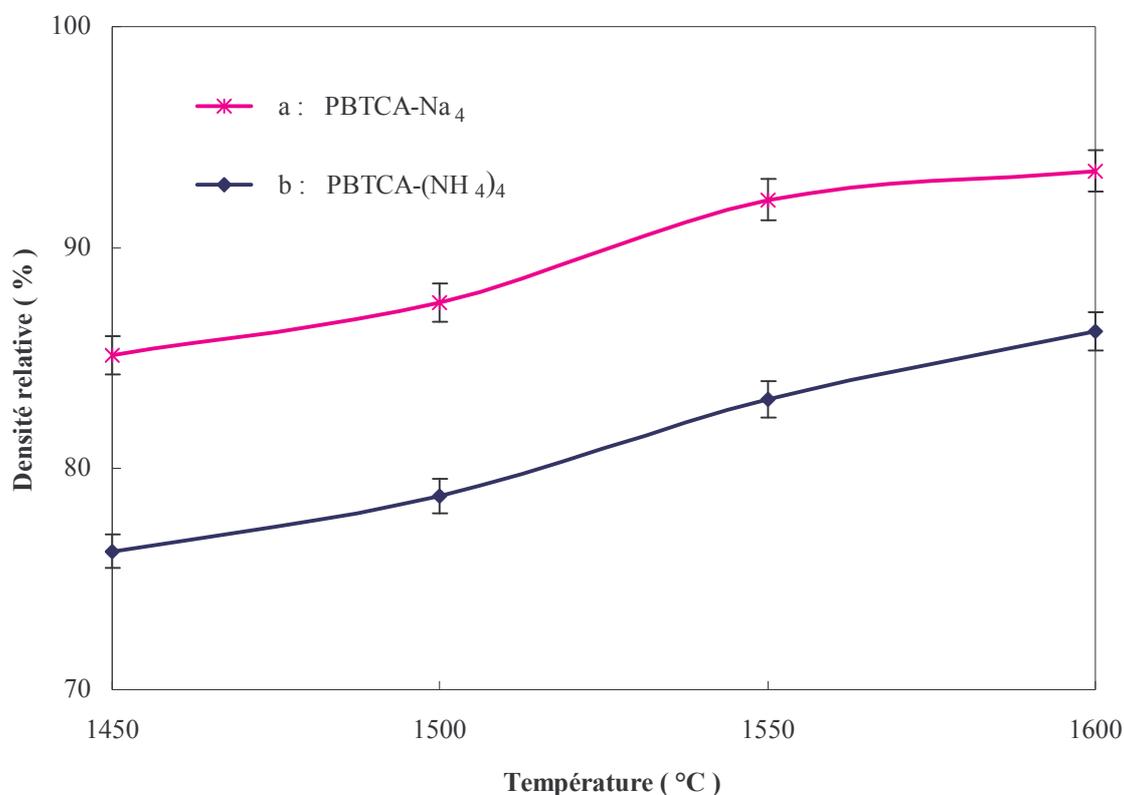


Figure 5.23 : Evolution de la densité relative des échantillons en fonction de la température avec comme dispersant :

a) PBTCA-Na_4 ; b) $\text{PBTCA-(NH}_4)_4$.

5.4.2.2 Microstructure

Les observations au MEB ont été effectuées sur tous les échantillons frittés. La figure 5.24 montre la microstructure des échantillons frittés à 1550°C. Sur ces photographies MEB, on note, qu'en l'absence de palier, il n'y a pas de croissance anormale des grains dans les échantillons quel que soit le type de dispersant (a : PBTCA-Na₄ ; b : PBTCA-(NH₄)₄). Cependant en comparant les microstructures des deux échantillons, les grains sont plus uniformes et plus fins pour l'alumine initialement dispersée au PBTCA-(NH₄)₄. La microstructure de l'échantillon préparé avec du sodium comme contre-ions et fritté à 1600°C/18mn montre une tendance à la croissance aciculaire (figure 5.25a), ce qui n'est pas le cas de l'échantillon préparé avec du PBTCA-(NH₄)₄ (figure 5.25b).

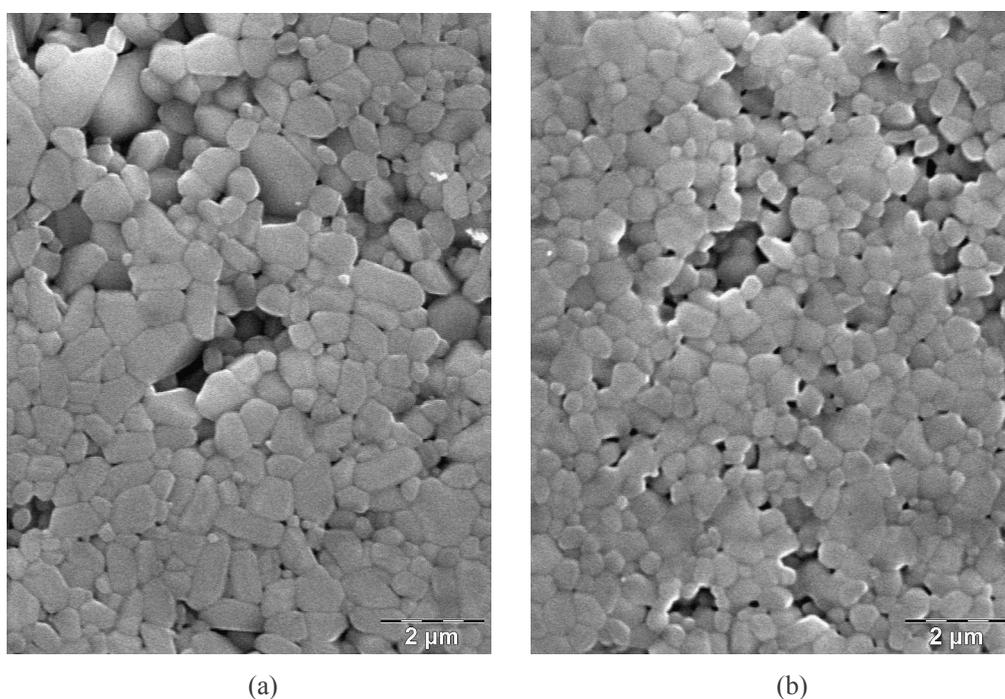


Figure 5.24 : Photos MEB des alumines frittées à 1550°C (sans palier) avec comme dispersant :
a) PBTCA-Na₄; b) PBTCA-(NH₄)₄.

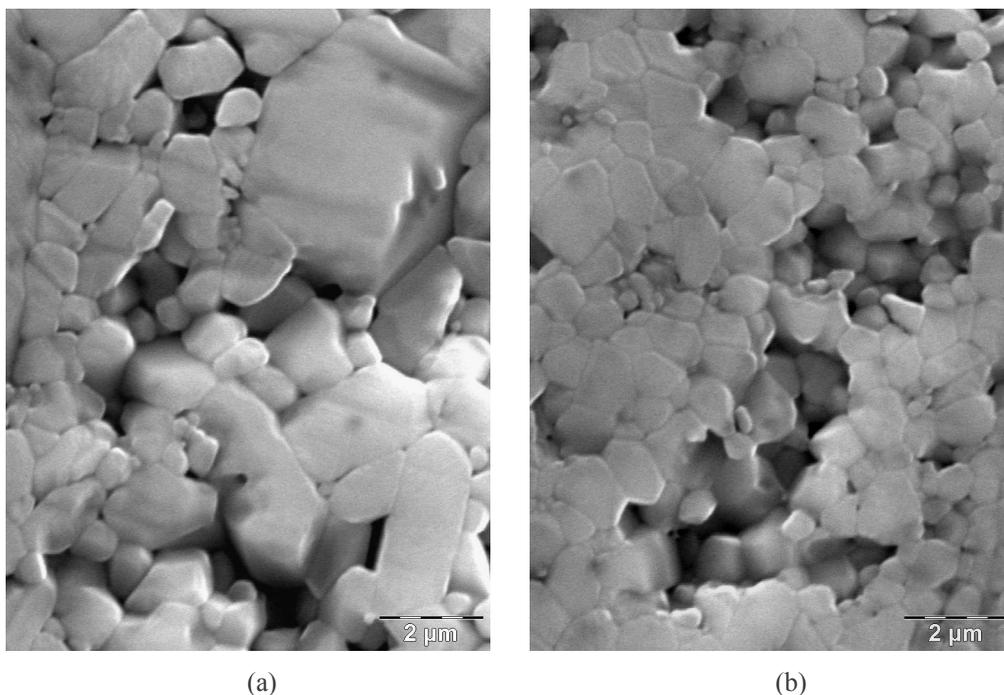


Figure 5.25 : Photos MEB des aluminés frittés à 1600°C (18mn) avec comme dispersant :
a) PBTCA-Na₄ ; b) PBTCA-(NH₄)₄.

En conclusion, le sodium introduit dans l'alumine via le PBTCA-Na₄ favorise non seulement la densification ce qui est positif, mais aussi la croissance anormale des grains, effet que nous voulons éviter. Le remplacement des contre ions Na⁺ par NH₄⁺ conduit à une microstructure plus homogène avec des grains plus fins, mais au détriment de la densification. Au final, notre choix s'est porté sur l'utilisation du PBTCA-(NH₄)₄ comme dispersant dans le procédé DCC pour étudier les influences des dopants tels que le MgO, SiO₂, CaO, CaCO₃-SiO₂ etc.

5.4.3 Frittage de l'alumine en présence de dopants

5.4.3.1 Introduction de dopants dans le procédé DCC

Les dopants sont introduits dans les suspensions d'alumine sous forme de poudres nanométriques et/ou de suspensions colloïdales. Selon leur propriétés physico-chimiques, ces dopants ont plus ou moins d'influence sur la dispersion des suspensions et sur leur cinétique de coagulation dans le procédé DCC. Au cours de la thèse de A.-L. PENARD [1], l'influence du MgO sur la coagulation a été étudiée et la quantité de coagulant ajustée en conséquence. En utilisant des méthodes similaires, nous avons adapté la quantité de coagulant en fonction du ou des types de dopants ajoutés en suspension (tableau 5.4). Il est à noter qu'au contraire

des dopants (MgO, CaO), les colloïdes SiO₂ [1] et CaCO₃-SiO₂ (*core-shell*) entraînent peu de modifications de la quantité de coagulant nécessaire en raison de leur bonne dispersion dans la suspension initiale. Ils garantissent en cela une microstructure homogène après coagulation.

Dopant		Coagulant	
Type	Quantité (ppm)	Acide anhydre : EG (ratio volumique)	Volume (μl)
/	/	1:3	1300
MgO	400	1:7	900
MgO + CaO	400 + 200	1:7	575
MgO + CaO + SiO ₂	400 + 200 + 400	1:7	570
MgO + SiO ₂	400 + 400	1:7	875
CaCO ₃ -SiO ₂ (<i>core-shell</i>)	400-400	1:3	1200
MgO + CaCO ₃ -SiO ₂ (<i>core-shell</i>)	400 + 400-400	1:7	600

Tableau 5.4 : Quantités optimisées de mélange coagulant pour 60g de poudre AKP30 dispersée avec le PBTCA-(NH₄)₄ dans une suspension aqueuse chargée à 57,5% volumique en présence de différents dopants.

5.4.3.2 Frittage en présence de MgO seul

Les microstructures de l'alumine dopée avec 400 ppm de MgO seul et frittée à différentes températures sont présentées sur la figure 5.26. Par rapport à l'alumine pure (Cf. figure 5.24 et 5.25), les grains sont légèrement plus volumineux mais les microstructures restent homogènes même à une température de frittage élevée (1600°C, 18mn). Il n'y a pas de croissance anormale de grains qui demeurent équiaxes et sub-microniques.

S'il n'a pas d'influence positive sur la microstructure en terme de taille des grains, le MgO améliore considérablement la densification de l'alumine AKP30 (figure 5.27). Pour une température de frittage variant entre 1500°C à 1600°C, la présence d'une faible quantité de

MgO (400ppm) augmente systématiquement la densité relative d'environ 5%. L'utilisation de MgO est donc indispensable dans la suite de nos essais pour obtenir une alumine dense.

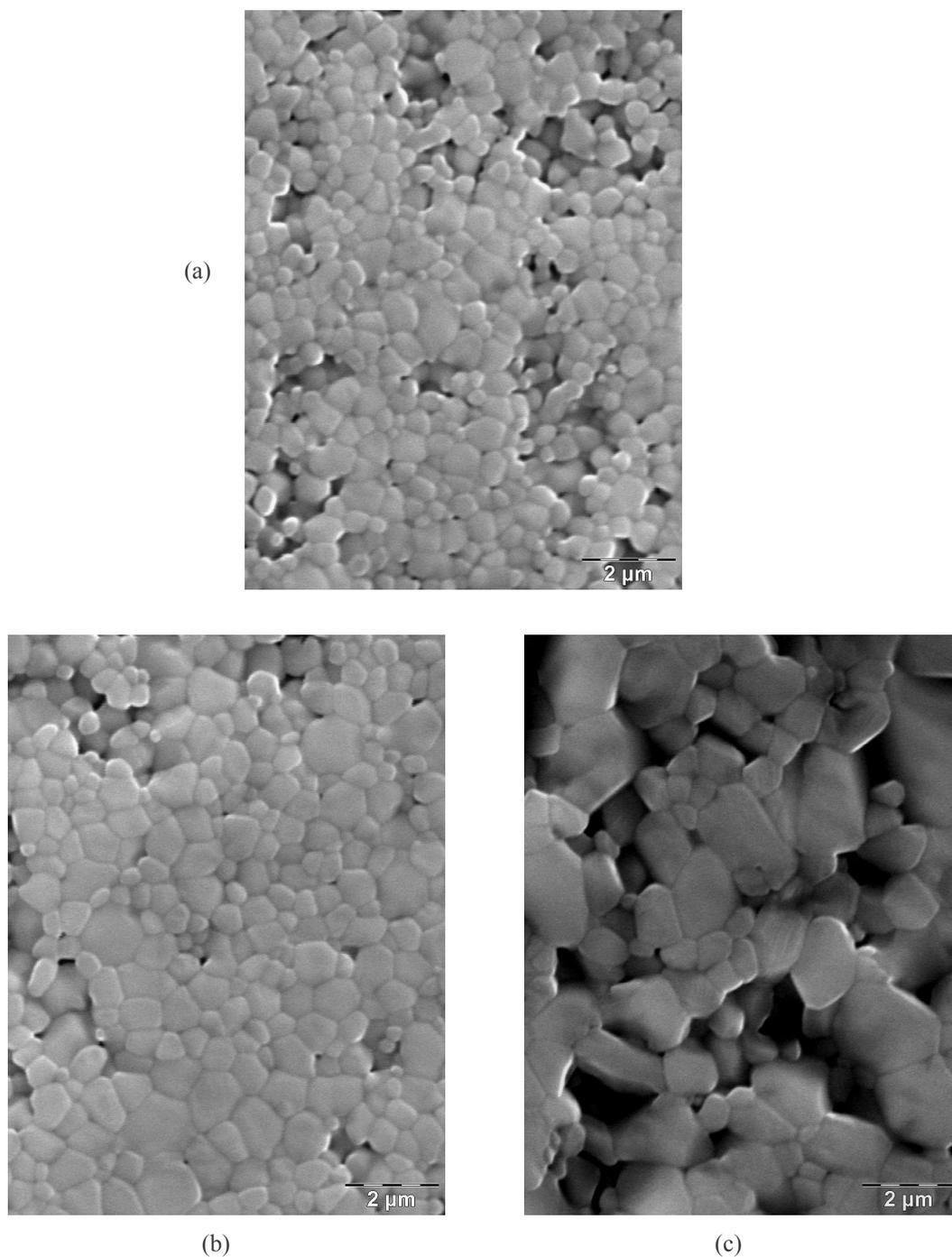


Figure 5.26 : Microstructures obtenues pour l'alumine dopée avec 400 ppm de MgO et frittée sous air à : a) 1500°C et b) 1550°C ($20^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$, sans palier) ; c) 1600°C ($20^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$, 18 mn).

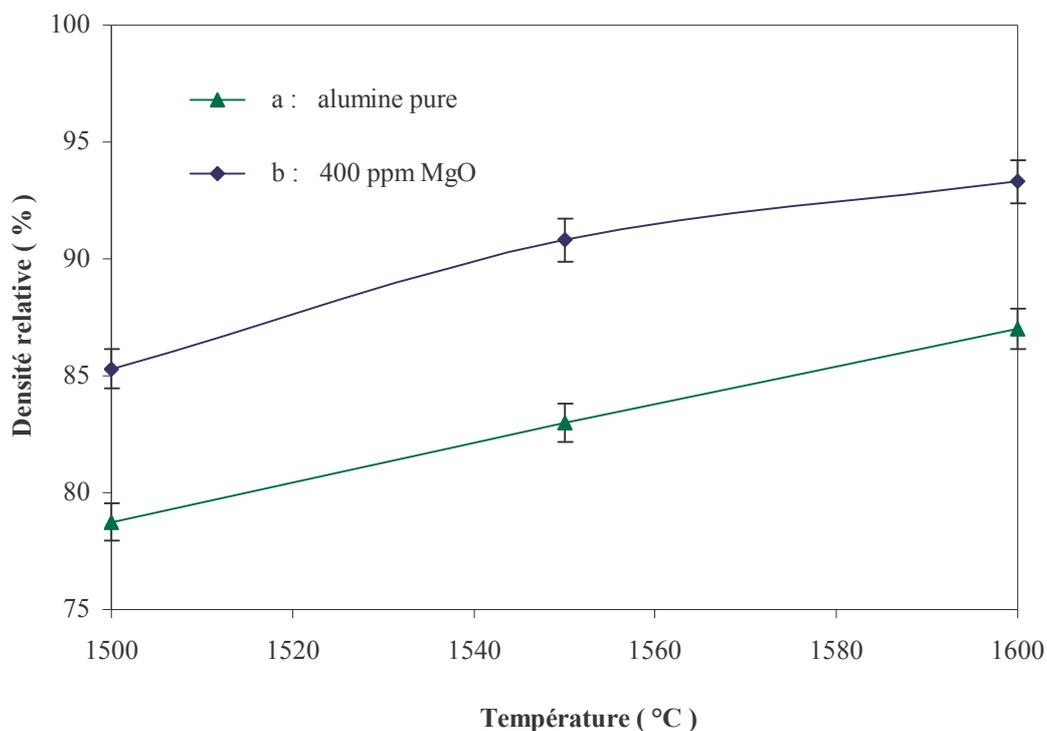


Figure 5.27 : Evolution de la densité relative de l'alumine pure (courbe a) et dopée avec 400 ppm de MgO (courbe b) en fonction de la température ($20^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$, sans palier).

5.4.3.3 Frittage en présence de MgO-SiO_2

Les microstructures de l'alumine (frittée à 1600°C sans palier) dopée avec 400 ppm de MgO seul (a) et avec 400 ppm de MgO plus 400 ppm de SiO_2 (b) sont représentées sur la figure 5.28. Il n'y a pas de croissance anormale dans les deux échantillons. Les grains sont d'une taille moyenne submicronique. En revanche, l'échantillon dopé avec MgO-SiO_2 possède des grains plus fins que ceux observés dans l'échantillon dopé avec MgO seul. Les observations au MEB sur les échantillons frittés à plus basse température (*i.e.* 1500°C) confirment cet effet d'inhibition du SiO_2 sur la croissance des grains.

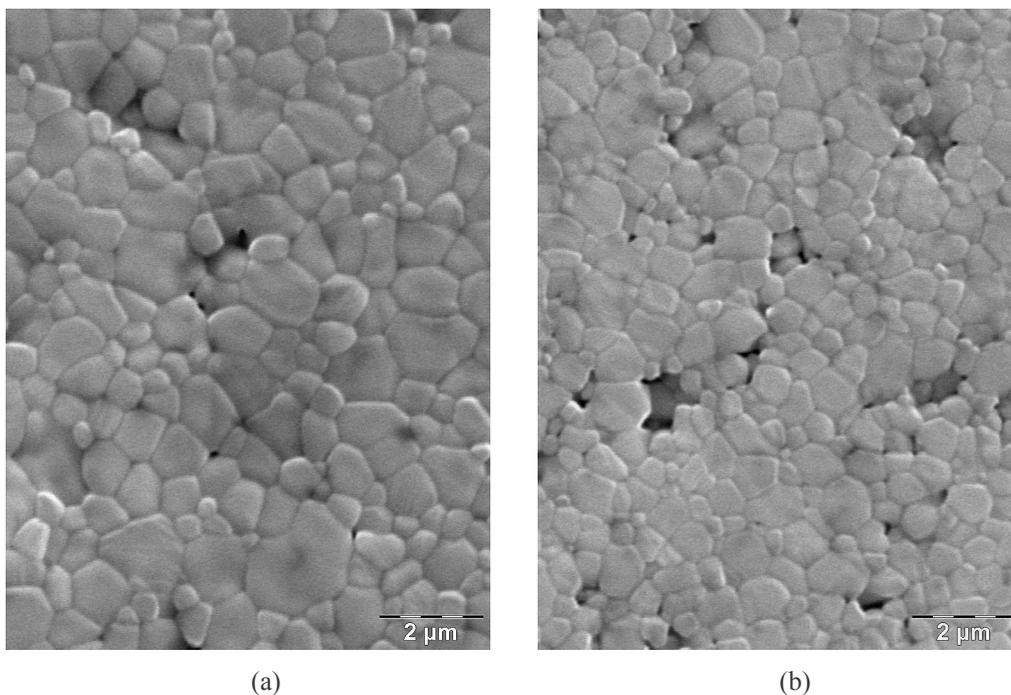


Figure 5.28 : Microstructures obtenues pour l'alumine frittée sous air ($20^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$, 1600°C , sans palier) en présence de : a) 400 ppm de MgO ; b) 400 ppm de MgO + 400 ppm de SiO_2 .

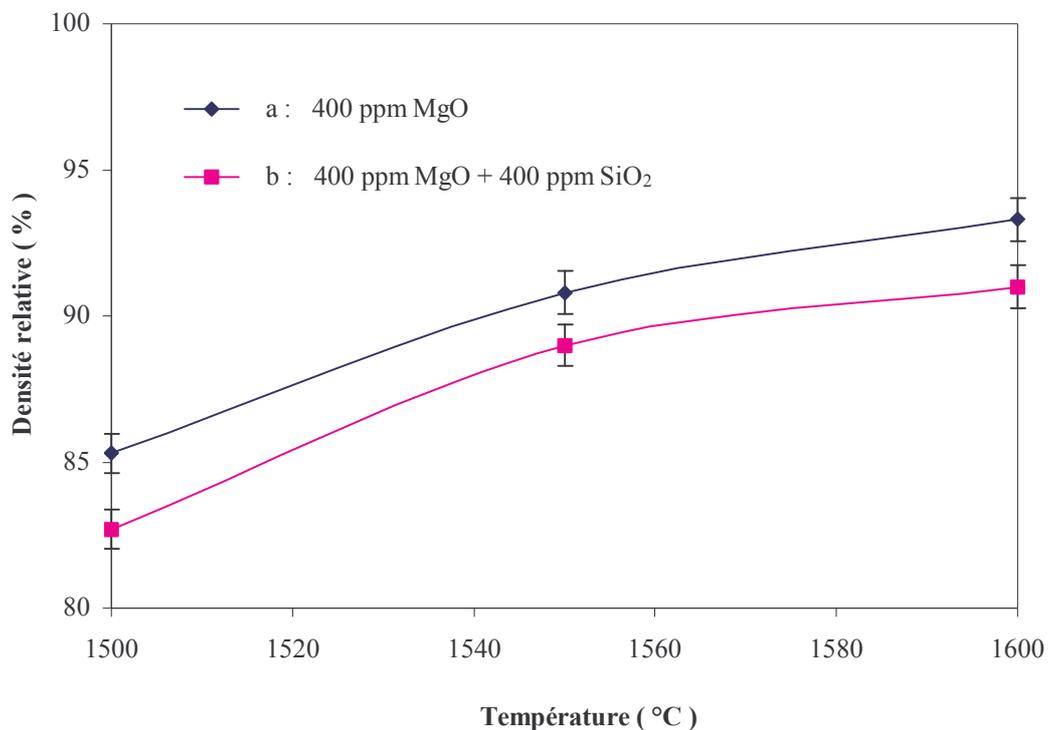


Figure 5.29 : Evolution de la densité relative de l'alumine en fonction de la température de frittage (sous air, $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$, sans palier) en présence de : a) 400 ppm de MgO ; b) 400 ppm de MgO + 400 de ppm SiO_2 .

La figure 5.29 montre les évolutions de la densité relative des échantillons dopés avec du MgO seul (courbe a) et du MgO-SiO₂ (courbe b) en fonction de la température. Au

contraire du MgO qui améliore la densification, le co-dopage MgO-SiO₂ diminue la densité relative d'environ 2-3% pour une température de frittage variant entre 1500°C et 1600°C. Les essais sur les échantillons dopés avec SiO₂ seul montrent que cet effet néfaste sur la densification est dû au SiO₂ et non au co-dopage MgO-SiO₂. En effet, pour une température donnée, la densité relative d'échantillons dopés avec SiO₂ seul est plus basse que celle d'un échantillon d'alumine pure. Les effets de SiO₂ sur la microstructure et la densification de l'alumine observés ici sont cohérents avec les résultats présentés dans la littérature [76, 205-208]. Globalement, le SiO₂ présent dans l'alumine va ralentir la mobilité des joints de grains mais aussi la diffusion des espèces (Cf. 5.2.2.2) dans notre domaine de température de frittage, ce qui entraîne une diminution de la taille des grains mais également de la densité finale. A plus haute température (*i.e.* 1900°C [203]), la silice seule est au contraire reconnue comme favorisant le grossissement aciculaire.

5.4.3.4 Frittage en présence de MgO-CaO-SiO₂

Dans le cas d'un co-dopage MgO-CaO-SiO₂, les deux derniers dopants peuvent être introduits soit isolément sous forme de nanopoudres (CaO) et de suspension colloïdale (SiO₂), soit sous forme du composite (CaCO₃-SiO₂ *core-shell*) précédemment synthétisé (Cf. §-3). Les mesures de densités montrent, après un cycle de frittage rapide (montée et descente à 20°C.mn⁻¹ jusqu'à 1500°C, sans palier), que la densité relative de l'échantillon en présence de *core-shell* est de 92,7% de la densité théorique contre 89,3% pour le dopage avec un mélange de CaO et SiO₂.

Ce résultat est confirmé par les courbes dilatométriques (figure 5.30) qui montrent une meilleure frittabilité de l'échantillon pour lequel les dopants ont été introduits sous forme de CaCO₃-SiO₂ *core-shell* dans le cadre d'un co-dopage ternaire (e). Dans tous les cas, le co-dopage ternaire (d, e) est plus efficace en terme de densification que l'utilisation d'un (b) ou de deux dopants (c).

La microstructure de l'alumine dopée avec 400ppm de MgO et 200 ppm de CaO tous deux introduits sous forme de nanopoudres, et 400 ppm de SiO₂ introduits sous forme d'une suspension colloïdale (Cf. tableau 5.3), puis frittée sous air (1500°C sans palier) est représentée sur la figure 5.31a. Globalement, il n'y a pas de croissance anormale des grains qui sont submicroniques (taille moyenne : 570nm). Cependant, il semble exister des zones mal densifiées possédant des grains plus fins (figure 5.31b). Ces hétérogénéités microstructurales sont probablement dues à l'introduction non uniforme des différents

dopants, ce qui est susceptible d'engendrer *a posteriori* des empilements granulaires présentant des défauts faisant suite à une coagulation non homogène.

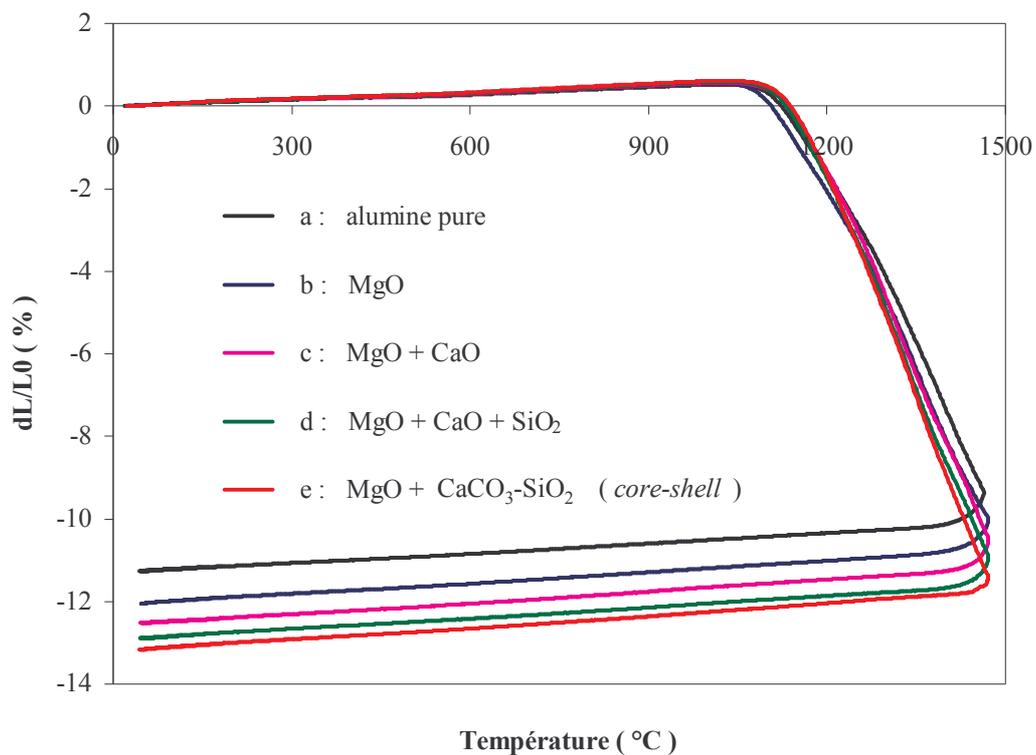


Figure 5.30 : Courbes dilatométriques correspondant au frittage de l'alumine en présence de différents dopants

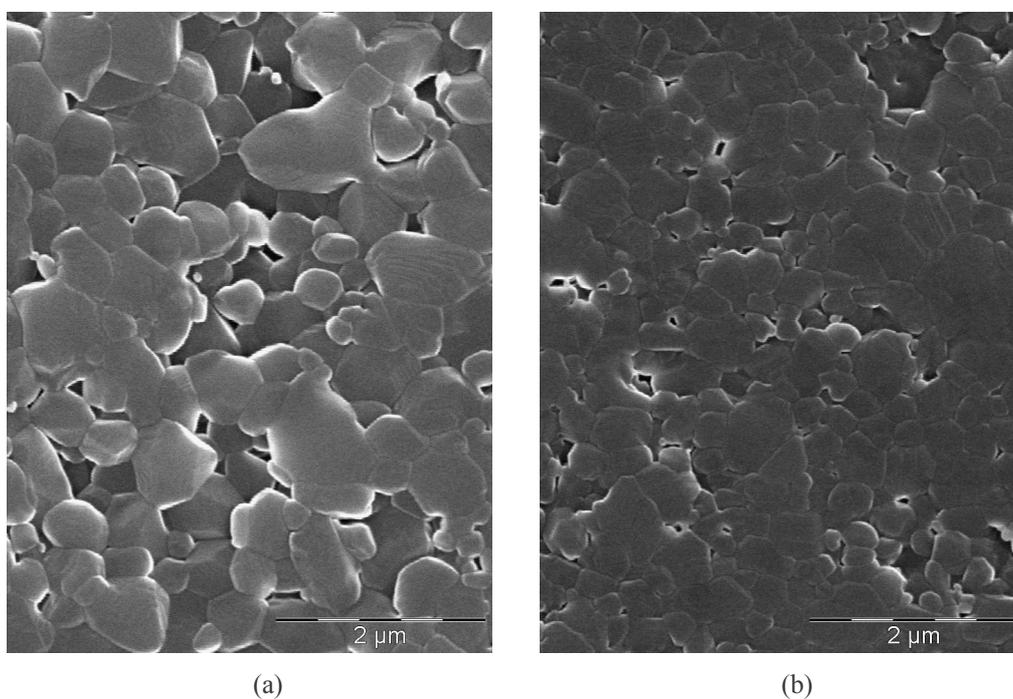


Figure 5.31 : Microstructures obtenues pour l'alumine frittée sous air ($20^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$, 1500°C , sans palier) en présence de 400 ppm de MgO, 200 ppm de CaO et 400 ppm de SiO_2 .

Ce phénomène d'hétérogénéités n'a pas été observé lorsque les dopants Ca-Si sont introduits sous forme de $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ *core-shell*. La microstructure de l'alumine dopée avec 400 ppm MgO introduits sous forme d'une nanopoudre et 400/400 ppm de $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ introduits sous forme d'une suspension colloïdale de particules *core-shell*, puis frittée sous air (20°C.mn^{-1} , 1500°C , sans palier) est représentée sur la figure 5.32. En comparant les deux échantillons après un frittage strictement identique, il apparaît que l'échantillon dopé avec le $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ *core-shell* présente une microstructure globalement (*i.e.* macroscopiquement) beaucoup plus uniforme pour une taille moyenne des grains *quasi* identique (*i.e.* 580nm) et une densité relative augmentée de 2 à 3% (notons toutefois qu'un différentiel de 200 ppm de CaO existe entre les deux échantillons).

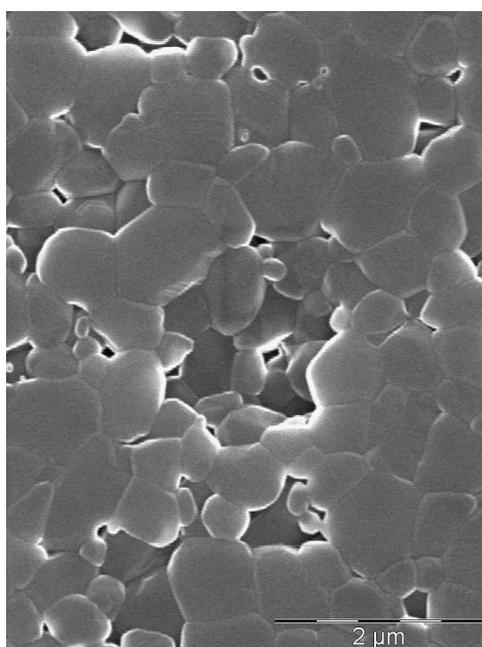


Figure 5.32 : Microstructure obtenue pour une alumine dopée avec 400 ppm de MgO et 400/400 ppm de $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ *core-shell* puis frittée sous air (20°C.mn^{-1} , 1500°C , sans palier).

Les effets positifs des ajouts *core-shell* sur la densification et la microstructure ayant été mis à évidence, il est à présent important de définir un cycle de pré-frittage à une température aussi basse que possible pour limiter le grossissement des grains tout en conduisant à la fermeture de la porosité, c'est à dire une densité relative typiquement de 95%. L'idée est de pouvoir utiliser, suite au pré-frittage, un cycle de compaction isostatique à chaud sans capsule (*post-HIP*) pour atteindre la densité théorique tout en préservant des grains homogènes et de tailles sub-microniques. Le cycle de pré-frittage optimum, déterminé sur un compact granulaire préalablement soumis à une compaction isostatique à froid à 200MPa pendant 2mn, correspond à une température de 1425°C pendant 48mn avec une

montée/descente à $5^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$. Les microstructures des échantillons en cru (a), pré-fritté (b) et après *post*-HIP à $1460^{\circ}\text{C}/150\text{MPa}/20\text{mn}$ (c) sont représentées sur la figure 5.33.

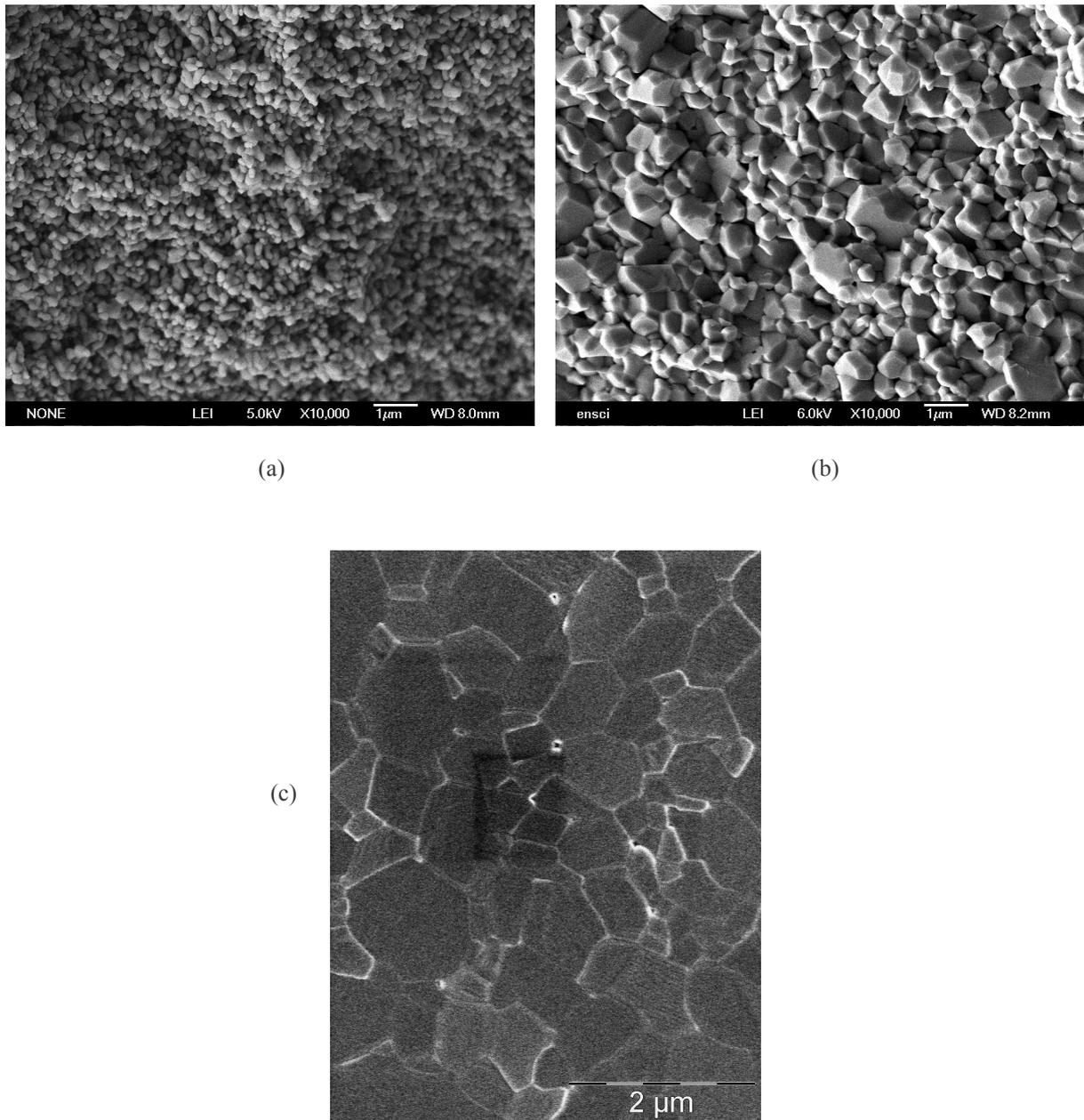


Figure 5.33 : Microstructures des échantillons dopés avec 400 ppm de MgO + 400/400 ppm de $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ *core-shell* : a) en cru ; b) CIP à $200\text{MPa}/2\text{mn}$ et pré-frittés ($5^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$, 1425°C , 48mn) ; c) *Post*-HIP ($17^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$, 1460°C , 20mn, 150MPa).

Après *post*-HIP, les échantillons sont pratiquement translucides car leur densité est très proche de 100% (*i.e.* $> 99,6\%$). La microstructure obtenue (figure 5.33c) se caractérise par une distribution en taille resserrée de grains majoritairement submicroniques et équiaxes dont le diamètre moyen est proche de 700nm.

5.5 Conclusion sur le frittage

L'obtention d'alumines denses présentant une structure homogène à grains submicroniques constitue un grand challenge. En effet, le frittage de l'alumine- α ultra-pure (>99,99%) jusqu'à sa densité théorique (3,98) s'accompagne généralement d'un grossissement anormal des grains qui pénalise les propriétés mécaniques finales du matériau. Pour améliorer la cinétique de densification et limiter le grossissement des grains, l'utilisation de dopants et le contrôle strict des impuretés éventuellement introduites au cours du procédé de mise en forme sont indispensables.

Une étude du frittage de l'alumine a donc été menée en présence de divers dopants/impuretés, introduits involontairement lors de la mise en forme par DCC ou volontairement sous forme de particules $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ à structure *core-shell* par exemple :

- L'élimination du sodium résultant de l'ajout de PBTCA- Na_4 permet d'obtenir une microstructure plus homogène et des grains plus fins au détriment de la densification.
- Le co-dopage ternaire MgO-CaO-SiO_2 est plus efficace en terme de densification que le dopage à un ou deux constituants.
- L'introduction des dopants sous forme de nanoparticules $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ *core-shell* permet de préserver l'homogénéité de la microstructure et tout en augmentant parallèlement la densification en comparaison d'un dopage utilisant des nanoparticules CaO et SiO_2 ajoutées séparément.

Il est à noter qu'une démarche similaire pour assurer une introduction très homogène du MgO consisterait à utiliser des nanoparticules de type MgO-SiO_2 *core-shell*. Il est aussi possible d'envisager une introduction couplée du MgO et du CaO avec des nanoparticules $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2\text{-SiO}_2$ (dolomite- SiO_2) *core-shell*. Dans les deux cas, la principale difficulté serait essentiellement liée à la fabrication de cœurs monodisperses adaptés, le procédé chimique d'enrobage étant lui directement transposable.

Conclusion générale

Le développement des céramiques massives pour applications orthopédiques en tant qu'élément du couple de frottement d'une articulation de prothèse de hanche a débuté il y a quarante ans. Il doit aujourd'hui répondre à de nouveaux défis. En effet, sous la pression de ce marché de plus en plus concurrentiel, les fabricants/distributeurs sont conduits à limiter les coûts de production et de commercialisation, sans pour autant pénaliser les propriétés qui doivent obéir à une réglementation très stricte. Nous avons donc là un équilibre à trouver entre la rentabilité économique et le critère de qualité particulièrement important pour tous matériaux touchant à la Santé Humaine. Etre défaillant sur l'un ou l'autre de ces deux aspects peut conduire à un effondrement très rapide de l'activité, comme cela a été le cas dans les années 90 avec les prothèses zircone.

Dans ce dernier cas, le taux de rupture anormalement élevé d'une série d'implants a non seulement conduit à un arrêt brutal de l'activité, mais aussi à un déficit d'image durable des implants zircone, voire céramique, auprès de bons nombres de chirurgiens. L'image de ce type d'implants céramiques doit donc être reconstruite autour de nouveaux matériaux et/ou de nouveaux concepts de fabrication permettant d'améliorer à la fois leurs propriétés et leur fiabilité. Pratiquement, les durées de certification sont telles, qu'il serait économiquement très risqué pour un industriel de proposer des matériaux différents, quant à leur nature, de ceux aujourd'hui certifiés, c'est à dire la zircone et l'alumine. Nous entendons donc par nouveaux matériaux, de nouvelles micro(nano)structures. Dans tous les cas, le matériau qui présente potentiellement les meilleures propriétés demeure la zircone, mais elle n'est aujourd'hui pas exploitable commercialement pour les raisons invoquées précédemment. L'autre matériau phare est l'alumine. Si ce matériau présente de moins bonnes propriétés que la zircone, il est le matériau céramique précurseur pour l'application visée avec un recul thérapeutique de 40 ans, et encore aujourd'hui le plus largement utilisé en raison de sa fiabilité. Entre zircone et alumine, il existe les composites alumine/zircone (ATZ et ZTA) avec toute une gamme de propriétés intermédiaires, mais, là encore, la présence de zircone dans la composition de ces matériaux nuit à leur développement en liaison avec le déficit d'image.

Notre travail de thèse, motivé par la Société Stryker, a donc été volontairement focalisé sur le développement de nouveaux implants massifs en alumine. Il fait suite à celui mené par Anne-Laure PENARD [1] sur les aspects procédé de mise en forme et qui a conduit

au développement d'une méthode de coulage-coagulation (DCC) permettant d'obtenir des pièces de forme en cru avec des empilements granulaires compacts présentant un minimum de défauts, gage d'une bonne reproductibilité des propriétés finales (module de Weibull élevé). Ce procédé de consolidation par DCC a été breveté. Il repose sur la déstabilisation de suspensions concentrées, dispersées à l'aide d'acide 2-phosphonobutanate-1,2,4-tricarboxylique, par ajout d'un mélange coagulant constitué d'éthylène glycol et d'anhydride acétique. Ce procédé de mise en forme a constitué le *squelette* de nos recherches, notre objectif ayant été plutôt centré sur la préservation d'une microstructure homogène à grains submicroniques, tout en atteignant des densités voisines de 100% de la densité théorique, lors du frittage des compacts granulaires massifs mis en forme par DCC. A cet effet, nous avons développé des dopants de frittage ayant une composition chimique globale, une chimie de surface, une taille et une morphologie spécifiquement adaptées au procédé de mise en forme choisi (approche *bottom-up*), c'est-à-dire susceptibles d'être introduits de manière homogène dans la suspension d'alumine concentrée sans déstabilisation prématurée, ni modification de la cinétique de coagulation. Notre stratégie s'est portée sur la synthèse en quantité exploitable de nanoparticules $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ à structure *core-shell*, sachant que la silice présente une chimie de surface répondant à nos critères.

La synthèse de nanoparticules $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ à structure *core-shell* nous a conduit à étudier séparément la synthèse de cœurs de calcite monodisperses de taille nanométrique, et l'enrobage individuel de ces cœurs dans une coquille de silice :

- La synthèse des cœurs par réaction d'un lait de chaux avec du gaz carbonique est très sensible aux conditions opératoires (débit de gaz, concentration...) et surtout au paramètre température. La taille et la morphologie recherchées (diamètre de l'ordre de 40nm, morphologie isométrique) imposent en effet un contrôle de la température de synthèse au dixième de degré près (*i.e.* $19,8 \pm 0,2^\circ\text{C}$).
- L'optimisation de l'enrobage par une méthode dérivée du procédé Stöber [116], nous a amené à adapter spécifiquement la surface des cœurs de calcite. A cet effet, nous avons combiné l'acide polyacrylique (PAA) et le polyvinylpyrrolidone (PVP). Il en résulte un agent de couplage double. Le PAA assure la dispersion des cœurs de calcite en suspension concentrée et favorise l'adsorption du PVP. Le PVP améliore également l'état de dispersion en complément du PAA et améliore l'affinité de la surface de la calcite avec le précurseur de silice (*i.e.* TEOS). Au final, nous avons pu réaliser l'enrobage individuel de nanoparticules de calcite dans la gamme de taille visée et dans des suspensions présentant une concentration pouvant aller jusqu'à 10 g.l^{-1} .

Les quantités importantes de nanoparticules *core-shell* ainsi produites, nous ont permis de tester leur effet sur des échantillons tests fabriqués en conditions réelles (mise en forme par DCC et frittage). Nous avons démontré la compatibilité de ces nanoparticules avec le procédé DCC, caractérisée par leur aptitude à être introduites de façon homogène sans déstabilisation prématurée des suspensions concentrées. Le frittage des matériaux ainsi élaborés a ensuite été étudié. Il a été démontré que l'architecture spécifique *core-shell* permettait un gain substantiel en termes d'homogénéité et de densification en comparaison de l'introduction séparée des matériaux de *core* et de *shell*, justifiant du dépôt d'un brevet [novembre 2006]. Ce gain semble autant lié à l'homogénéité de la répartition des dopants lors de leur introduction, qu'à la réactivité intrinsèque de ces derniers.

Finalement, l'objectif qui était d'obtenir un matériau massif présentant une densité voisine de 100% de la densité théorique et une microstructure à grains submicroniques a été atteint sur des échantillons de laboratoire. Les tests mécaniques préliminaires montrent une tendance en rapport avec la faible taille des grains, la densité maximale et l'homogénéité des matériaux, soit des valeurs de contraintes à la rupture typiquement au-delà de 500MPa en flexion 4 points et des valeurs de module de Weibull au-dessus de 10. Ces tendances restent toutefois à confirmer sur un nombre important d'échantillons.

Un travail de transfert/industrialisation est actuellement mené en collaboration avec le Centre de Transfert de Technologies Céramiques pour adapter l'ensemble du procédé à la réalisation de têtes de prothèses de hanche. L'augmentation d'échelle (*scale-up*) ne pose pas problème quant à la coagulation, mais le design spécifique des têtes, par exemple en liaison avec les techniques d'usinage (prise de mors...), ou encore le volume des pièces engendre de nouvelles problématiques telles que celles liées à la fissuration en cours de séchage ou au différentiel de compaction et/ou densification entre le cœur et la périphérie des échantillons très massifs.

Bibliographie

- [1] A.L. Pénard, *Mise en Forme par Coulage-Coagulation et Frittage d'Alumines à Microstructure Submicronique pour Applications Orthopédiques*, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2005
- [2] R. L. Coble, *Sintering Crystalline Solids: II, Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts*, Journal of Applied Physics, 1961, 32, p.793
- [3] K. A. Berry, M. P. Harmer, *Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃*, Journal of the American Ceramic Society, 1986, 69, p. 143-149
- [4] S.I. Bae, S. Baik, *Critical Concentration of MgO for the Prevention of Abnormal Grain Growth in Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77, p. 2499-2504
- [5] K.L. Gavrilov, S.J. Bennison, K.R. Mikeska, J.M. Chabala, R. Levi-Setti, *Silica and Magnesia Dopant Distributions in Alumina by High Resolution Scanning Secondary Ion Mass Spectrometry*, Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82, p. 1001-1008
- [6] L. Ferres, J.C. Pham, J.M. Lamerant, V. Martinent Catalot, *Influence de la Silice et d'autres Impuretés sur le Frittage d'Alumines Bayer Désodées et sur la Microstructure Finale*, Colloque de la Poudre au Matériau Massif, Ecole des Mines d'Albi, 2003
- [7] S.C. Chen, *Liquid-Phase Sintering of Alumina Using the Al₂O₃-CaO-SiO₂ System*, University of Leeds, 1996, 201p.
- [8] T. Koyama, A. Nishiyama, K. Niihara, *Effect of a Small Amount of Liquid-Forming Additives on the Microstructure of Al₂O₃ Ceramics*, Journal of Materials Science, 1993, 28, p. 5953-5956
- [9] C.W. Park, D.Y. Yoon, *Effects of SiO₂, CaO and MgO Additions on the Grain Growth of Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83, p. 2605-2609
- [10] S.I. Bae, S. Baik, *Determination of Critical Concentrations of Silica and/or Calcia for Abnormal Grain Growth in Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76, p. 1065-1067
- [11] R.I. Taylor, J.P. Coad, R.J. Brook, *Grain Boundary Segregation in Al₂O₃*, Journal of the American Ceramic Society, 1974, 57, p. 539-540
- [12] C.W. Park, D.Y. Yoon, *Abnormal Grain Growth in Alumina with Anorthite Liquid and the Effect of MgO Addition*, Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85, p. 1585-1593
- [13] P. Svancarek, D. Galusek, F. Loughran, A. Brown, R. Brydson, A. Atkinson, F. Riley, *Microstructure-Stress Relationships in Liquid-Phase Sintered Alumina Modified by the Addition of 5 wt.% of Calcia-Silica Additives*, Acta Materialia, 2006, 54, p. 4853-4863
- [14] R. Voytovych, I. MacLaren, M.A. Gülgün, R.M. Cannon, M.Rühle, *The Effect of Yttrium on Densification and Grain Growth in α -Alumina*, Acta Materialia, 2002, 50, p. 3453-3463
- [15] J. Charnley, *The Long-Term Results of Low-Friction Arthroplasty of the Hip Performed as a Primary Intervention*, The Journal of Bone and Joint Surgery, 1972, 54-B, 61
- [16] http://www.arthrosport.com/pth/pth_composante.htm

- [17] <http://www.planete-ortho.com/fr/pub/hanchtraitements.htm>
- [18] P. Boutin, *Arthroplastie Totale de la Hanche par Prothèse en Alumine Frittée. Étude Expérimentale et Premières Applications Cliniques*, Rev Chir Orthop, 1972, 58, p. 229-246
- [19] F.F. Lange, *Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability*, Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72, p. 3-15
- [20] L.M. Sheppard, *Fabrication of Ceramics: the Challenge Continues*, Journal of the American Ceramic Society bulletin, 1989, 68, p. 1815-1820
- [21] J.A. Lewis, *Colloidal Processing of Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83, p. 2341-2359
- [22] P. Bowen, C. Carry, *From Powders to Sintered Pieces: Forming, Transformations and Sintering of Nanostructured Ceramic Oxides*, Powder technology, 2002, 128, p. 248-255
- [23] L.J. Gauckler, T.J. Graule, F.H. Baader, *Ceramic Forming Using Enzyme Catalyzed Reactions*, Materials Chemistry and Physics, 1999, 61, p. 78-102
- [24] J.G. Zhang, M.J. Edirisinghe, J.R.G. Evans, *The Use of Modulated Pressure in Ceramic Injection Moulding*, Journal of the European Ceramic Society, 1989, 5, p. 63-72
- [25] Z.S. Rak, P.J. Tilborg, *Aqueous Injection Moulding Process*, Euro-Ceramics II, 1993, p. 409-413
- [26] O.O. Omatete, M.A. Janney, R.A. Strehlow, *Gelcasting-A New Ceramic Forming Process*, Journal of the American Ceramic Society bulletin, 1991, 70, p. 1641-1649
- [27] A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney, P.A. Menchofer, *Gelcasting of Alumina*, Journal of the American Ceramic Society bulletin, 1991, 74, p. 612-618
- [28] B. V. Derjaguin, L.D Landau, *Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes*, Acta Physicochim., U.S.S.R., 1941, 14, p. 733-763
- [29] E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1948
- [30] K. Prabhakaran, S. Ananthakumar, C. Pavithran, *Preparation of Extrudable Alumina Paste by Coagulation of Electrosterically Stabilized Aqueous Slurries*, Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22, p. 153-158
- [31] B. Balzer, M.K.M. Hruschka, L.J. Gauckler, *Coagulation Kinetics and Mechanical Behavior of Wet Alumina Green Bodies Produced via DCC*, Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 216, p. 379-386
- [32] R. Laucournet, C. Pagnoux, T. Chartier, J.F. Baumard, *Coagulation Method of Aqueous Concentrated Alumina Suspensions by Thermal Decomposition of Hydroxy-aluminum Diacetate*, Journal of the American Ceramic Society 2000, 83, p. 2661-2667
- [33] T.J. Graule, L.J. Gauckler and F.H. Baader, *Direct Coagulation Casting—a New Green Shaping Technique*, Industrial Ceramics, 1996, 16, p. 31-35
- [34] R. Laucournet, *Dispersions d'Alumine en Milieu Aqueux: Préparation de Suspensions Concentrées et Mise en Forme d'Objets par Coagulation*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, Université de Limoges, 2001, 161p.
- [35] A.L. Pénard, F. Rossignol, C. Pagnoux, T. Chartier, C. Cueille, M. Murphy, G. Insley, *Method of Producing a Ceramic Component*, European Patent, EP1529764

- [36] A.L. Pénard, F. Rossignol, H. S. Nagaraja, C. Pagnoux, T. Chartier, *Dispersion of Alpha-Alumina Ultrafine Powders Using 2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic Acid for the Implementation of a DCC Process*, Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25, p. 1109-1118
- [37] A.L. Pénard, F. Rossignol, C. Pagnoux, T. Chartier, C. Cueille, M. Murphy, *Coagulation of Concentrated Suspensions of Ultrafine Alumina Powders by pH Shift*, Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89, p. 2073-2079
- [38] J.S. Kim, H. Schubert, O. Petzow, *Sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 Added by Co-precipitation*, International Journal of High Technology Ceramics, 1989, 5, p. 311-319
- [39] T.M. Shaw, B.A. Pethica, *Preparation and Sintering of Homogeneous Silicon Nitride Green Compacts*, Journal of the American Ceramic Society, 1986, 69, p. 88-93
- [40] C.M. Wang, F.L. Riley, *Alumina-Coating of Silicon Nitride Powder*, Journal of the European Ceramic Society, 1992, 10, p. 83-93
- [41] T.I. Mah, K.S. Mazdiyasi, R. Ruh, *Characterization and Properties of Hot-pressing Si_3N_4 with Alkoxy-Derived CeO_2 and Y_2O_3 as Sintering Aids*, Journal of the American Ceramic Society, 1979, 58, p. 840-844
- [42] K. Kishi, S. Umebayashi, E. Tani, K. Kobayashi, *Synthesis of Beta-Sialon from Si_3N_4 and Aluminum-Iso-Propoxide*, Yogyo-Kyokai-Shi (Journal of Japanese Ceramic Society), 1985, 93, p. 629-635
- [43] Pankaj N. Joshi, Ronald A. McCauley, *Metal-Organic Surfactants as Sintering Aids for Silicon Nitride in an Aqueous Medium*, Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77, p. 2926-2934
- [44] R. de Jong, R. A. McCauley, *Incorporation of a Sintering Aid in Silicon nitride by Means of Surfactants*, Euro-Ceramics, 1989, Elsevier, London, England
- [45] E. Lidén, E. Carlstrom, L. Eklund, B. Nyberg, R. Carlsson, *Homogeneous Distribution of Sintering Additives in Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide*, Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78, p. 1761-1768
- [46] A. Cellard, R. Zenati, V. Garnier, G. Fantozzi, G. Baret, *Nanopowder Dispersion and Spray-Drying Process-the Case of Cr_2O_3* , International Journal of Materials Research, 2006, 97, p. 632-638
- [47] H. Ferkel, R.J. Hellmig, *Effect of Nanopowder Deagglomeration on the Densities of Nanocrystalline Ceramic Green Bodies and Their Sintering Behavior*, Nanostructured Materials, 1999, 11, p. 617-622
- [48] D.M. Liu, *Adsorption, Rheology, Packing, and Sintering of Nanosize Ceramic Powders*, Ceramics International, 1999, 25, p. 107-113
- [49] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range*, Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26, p. 62-69
- [50] S. Boskovic, F. Separovic, T.W. Turney, G.W. Stevens, M.L. Gee, A.J. O'Connor, *Amino Functionalisation of Microemulsion Templated Mesoporous Silica Foams*, Studies in Surface Science and Catalysis 2006, 160, p. 591-598
- [51] A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, J. Jestin, F. Boué, *Control of the Colloidal Stability of Polymer-Grafted-Silica Nanoparticles Obtained by Atom Transfer Radical Polymerization*, Macromolecular Symposia, 2005, 226, p. 263-278

- [52] J.E. Desnoyers, M. Bouzerda, J.F. Côté, G. Perron, *Heat Capacity and Volume of Colloidal Silica in the Presence of Electrolytes and Cationic Surfactants*, Journal of Colloid and Interface Science, 1994, 164, p. 483-488
- [53] J. Guo, J.A. Lewis, *Salt Concentration Effects on the Rheological Properties and Sedimentation Behavior of Colloidal Silica Suspensions*, Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83, p. 266-272
- [54] S.C. Chen, *Liquid-Phase Sintering of Alumina Using the Al₂O₃-CaO-SiO₂ System*, University of Leeds, 1996, 201p.
- [55] N. Louet, *Influence du Dopage à la Silice ou au Calcium sur le Frittage et sur l'Evolution Microstructurale d'une Alumine alpha Ultrapure*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003, 229p.
- [56] C. Domingo, E. Loste, J. Gomez-Morales, J. Garcia-Carmona, J. Fraile, *Calcite Precipitation by a High-Pressure CO₂ Carbonation Route*, Journal of Supercritical Fluids, 2006, 36, p. 202-215
- [57] E. Dalas, P. Klepetsanis, P.G. Koutsoukos, *Overgrowth of Calcium Carbonate on Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate-co-maleic acid)*, Langmuir, 1999, 15, p. 8322-8327
- [58] P. Tiano, E. Cantisani, I. Sutherland, J.M. Paget, *Biomediated Reinforcement of Weathered Calcareous Stones*, Journal of Cultural Heritage, 2006, 7, p. 49-55
- [59] J.D. Passaretti, T.D. Young, M.J. Herman, K. Duane, D.B. Evans, *Application of High-Opacity Precipitated Calcium Carbonate*, Tappi Journal, 1993, 76, p. 135-140
- [60] L. Domka, *Use of Domestic Chalks and Precipitated Calcium Carbonate for Varish and Paint Production*, Przemysł Chemiczny, 1995, 74, p. 378-384
- [61] Y.H. Shen, A.J. Xie, Z.X. Chen, W.H. Xu, H. Yao, S.K. Li, L.C. Huang, Z.F. Wu, X.Y. Kong, *Controlled Synthesis of Calcium Carbonate Nanocrystals with Multi-morphologies in Different Bicontinuous Microemulsions*, Materials Science and Engineering A, 2007, 443, p. 95-100
- [62] K. Treves, W. Traub, S. Weiner, L. Addadi, *Aragonite Formation in the Chiton (Mollusca) Girdle*, Helvetica Chimica Acta, 2003, 86, p. 1101-1112
- [63] J. Aizenberg, A. Tkachenko, S. Weiner, L. Addadi, G. Hendler, *Calcitic Microlenses as Part of the Photoreceptor System in Brittlestars*, Nature, 2001, 412, p. 819-822
- [64] T. Ikoma, T. Tonegawa, H. Watanaba, G. Chen, J. Tanaka, *Drug-Supported Microparticles of Calcium Carbonate Nanocrystals and its Covering with Hydroxyapatite*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007, 7, p. 822-827
- [65] M. Vucak, M.N. Pons, J. Peric, H. Vivier, *Effect of Precipitation Conditions on the Morphology of Calcium Carbonate: Quantification of Crystal Shapes Using Image Analysis*, Powder Technology, 1998, 97, p. 1-5
- [66] L.F. Wang, I. Sondi, E. Matijević, *Preparation of Uniform Needle-Like Aragonite Particles by Homogeneous Precipitation*, Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 218, p. 545-553
- [67] J. Garcia Carmona, J. Gomez-Morales, J. Fraile-Sainz, R. Rodriguez Clemente, *Morphological Characteristics and Aggregation of Calcite Crystals Obtained by Bubbling CO₂ Through a Ca(OH)₂ Suspension in the Presence of Additives*, Powder Technology, 2003, 130, p. 307-315

- [68] H. Wei, Q. Shen, Y. Zhao, D.J. Wang, D.F. Xu, *Influence of Polyvinylpyrrolidone on the Precipitation of Calcium Carbonate and on the Transformation of Vaterite to Calcite*, Journal of Crystal Growth 2003, 250, p. 516-524
- [69] J. Garcia Carmona, J. Gomez-Morales, R. Rodriguez Clemente, *Morphological Control of Precipitated Calcite Obtained by Adjusting the Electrical Conductivity in the Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ System*, Journal of Crystal Growth, 2003, 249, p. 561-571
- [70] J. Garcia Carmona, J. Gomez-Morales, R. Rodriguez Clemente, *Rhombohedral–Scalenohedral Calcite Transition Produced by Adjusting the Solution Electrical Conductivity in the System Ca(OH)₂-CO₂-H₂O*, Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 261, p. 434-440
- [71] K. Uebo, R. Yamazaki, K. Yoshida, *Precipitation Mechanism of Calcium Carbonate Fine Particles in a Three-Phase Reactor*, Advanced Powder Technology, 1992, 3, p. 71-76
- [72] M. Kitamura, H. Konno, A. Yasui, H. Masuoka, *Controlling Factors and Mechanism of Reactive Crystallization of Calcium Carbonate Polymorphs from Calcium Hydroxide Suspensions*, Journal of Crystal Growth, 2002, 236, p. 323-332
- [73] M. Kitamura, *Controlling Factor of Polymorphism in Crystallization Process*, Journal of Crystal Growth, 2002, 237-239, p. 2205-2214
- [74] W.S. Kim, I. Hirasawa, W.S. Kim, *Polymorphic Change of Calcium Carbonate During Reaction Crystallization in a Batch Reactor*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004, 43, p. 2650-2657
- [75] H. Cölfen, *Precipitation of Carbonates: Recent Progress in Controlled Production of Complex Shapes*, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2003, 8, p. 23-31
- [76] A.P. Goswami, 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
- [77] H. Song, R.L. Coble, *Morphology of Plate-like Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73, p. 2086-2090
- [78] S. Zhang, X. Li, *Synthesis and Characterization of CaCO₃@SiO₂ Core–Shell Nanoparticles*, Powder Technology, 2004, 141, p. 75-79
- [79] Y.S. Gu, S. Wang, L.M. Hu, A.Z. Zhang, *Morphology Control in Preparing CaCO₃ Ultrafine Particles*, Journal of East China Institute of Chemical Technology, 1993, 19, p. 550-556
- [80] Y. Wen, L. Xiang, Y. Jin, *Synthesis of Plate-like Calcium Carbonate via Carbonation Route*, Materials Letters, 2003, 57, p. 2565-2571
- [81] B. Feng, A.K. Yong, H. An, *Effect of Various Factors on the Particle Size of Calcium Carbonate Formed in a Precipitation Process*, Materials Science and Engineering A, 2007, 445-446, p. 170-179
- [82] L.W. Diamond, N.N. Akinfiev, *Solubility of CO₂ in Water from 1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: Evaluation of Literature Data and Thermodynamic Modeling*, Fluid Phase Equilib, 2003, 208, p. 265-290
- [83] Y. Sheng, B. Zhou, J.Z. Zhao, N.N. Tao, K.F. Yu, Y.M. Tian, Z.C. Wang, *Influence of Octadecyl Dihydrogen Phosphate on the Formation of Active Super-fine Calcium Carbonate*, Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 272, p. 326-329

- [84] N.F. Granit, E. Korin, A. Bettelheim, *Effect of Organic Additives on Electrochemical Surface Precipitation and Polymorphism of CaCO₃*, Chemical Engineering & Technology, 2003, 26, p. 341-346
- [85] K.J. Westin, A.C. Rasmuson, *Crystal Growth of Aragonite and Calcite in Presence of Citric Acid, DTPA, EDTA and Pyromellitic Acid*, Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 282, p. 359-369
- [86] J.G. Yu, M. Lei, B. Cheng, X.J. Zhao, *Effects of PAA Additive and Temperature on Morphology of Calcium Carbonate Particles*, Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177, p. 681-689
- [87] J.F. Chen, T.B. He, W. Wu, D.P. Cao, J. Yun, C.K. Tan, *Adsorption of Sodium Salt of Poly(acrylic) Acid (PAANA) on Nano-sized CaCO₃ and Dispersion of Nano-sized CaCO₃ in Water*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 232, p. 163-168
- [88] J. Garcia Carmona, J. Gomez-Morales, J. Fraile-Sainz, E. Loste, R. Rodriguez Clemente, *The Mechanism of Precipitation of Chain-like Calcite*, Journal of Crystal Growth 2004, 262, p. 479-489
- [89] O. Grassmann, P. Lobmann, *Biomimetic Nucleation and Growth of CaCO₃ in Hydrogels Incorporating Carboxylate Groups*, Biomaterials, 2004, 25, p. 277-282
- [90] G. Falini, S. Fermani, M. Gazzano, A. Ripamonti, *Biomimetic Crystallization of Calcium Carbonate Polymorphs by Means of Collageneous Matrices*, Chemistry-a European Journal, 1997, 3, p. 1807-1814
- [91] M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babiæ-Ivanèiæ, L. Breèeviæ, D. Kralj, *Experimental Design Approach to Calcium Carbonate Precipitation in a Semicontinuous Process*, Powder Technology, 2007, 171, p. 192-199
- [92] J.G. Yu, M. Lei, B. Cheng, *Facile Preparation of Monodispersed Calcium Carbonate Spherical Particles via a Simple Precipitation Reaction*, Materials Chemistry and Physics, 2004, 88, p. 1-4
- [93] R. Pfeffer, R.N. Dave, D. Wei, M. Ramlakhan, *Synthesis of Engineered Particulates with Tailored Properties Using Dry Particle Coating*, Powder Technology, 2001, 117, p. 40-67
- [94] Y.F. Tang, Z.P. Huang, L. Feng, Y.F. Chen, *Fabrication of α -AlO(OH)-SiO₂ with Core-Shell Structures by Heterogeneous Nucleation-and-Growth Processing*, Applied Surface Science, 2005, 241, p. 412-415
- [95] E. Liden, L. Bergstrom, M. Persson, R. Carlsson, *Surface Modification and Dispersion of Silicon Nitride and Silicon Carbide Powders*, Journal of the European Ceramic Society, 1991, 7, p. 361-368
- [96] J. Yang, A. Sliva, A. Banerjee, R. N. Dave, R. Pfeffer, *Dry Particle Coating for Improving the Flowability of Cohesive Powders*, Powder Technology, 2005, 158, p. 21-33
- [97] M. Chen, Y.C. Xing, *Polymer-Mediated Synthesis of Highly Dispersed Pt Nanoparticles on Carbon Black*, Langmuir, 2005, 21, p. 9334-9338
- [98] I. ul Haq, K. Akhtar, *Preparation and Characterization of Uniformly Coated Particles by Homogeneous Precipitation (Cobalt Compounds on Nickel Compounds)*, Advanced Powder Technology, 2000, 11, p. 175-186
- [99] J. Andersson, S. Areva, B. Spliethoff, M. Linden, *Sol-Gel Synthesis of a Multifunctional, Hierarchically Porous Silica/Apatite Composite*, Biomaterials, 2005, 26, p. 6827-6835

- [100] F. Bertoni, C. Galassi, S. Ardizzone, C. Letizia Bianchi, *Surface Modification of Si₃N₄ Powders by Coprecipitation of Sintering Aids*, Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82, p. 2653–2659
- [101] P. Viravathana, D.W.M. Marr, *Optical Trapping of Titania/Silica Core-Shell Colloidal Particles*, Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 221, p. 301-307
- [102] C. Graf, A. van Blaaderen, *Metallo-dielectric Colloidal Core-Shell Particles for Photonic Applications*, Langmuir, 2002, 18, p. 524-534
- [103] M. Alejandro-Arellano, T. Ung, A. Blanco, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzan, *Silica-Coated Metals and Semiconductors. Stabilization and Nanostructuring*, Pure and Applied Chemistry 72, Issue 1-2, 2000, p. 257-267
- [104] Y.H. Deng, C.C. Wang, J.H. Hu, W.L. Yang, S.K. Fu, *Investigation of Formation of Silica-Coated Magnetite Nanoparticles via Sol–Gel Approach*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 262, p. 87–93
- [105] M. Aslam, L. Fu, S. Li, Vinayak P. Dravid, *Silica Encapsulation and Magnetic Properties of FePt Nanoparticles*, Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 290, p. 444-449
- [106] Y.M. Niquett, *Effects of a Shell on the Electronic Properties of Nanowire Superlattices*, Nano Letters, 2007, 7, p. 1105-1109
- [107] H. Tamai, T. Ikeya, F. Nishiyama, H. Yasuda, K. Iida, S. Nojima, *NO Decomposition by Ultrafine Noble Metals Dispersed on the Rare Earth Phosphate Hollow Particles*, Journal of Materials Science, 2000, 35, p. 4945-4953
- [108] Jr. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, *Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels*, 1998, Science, 281, p. 2013-2016
- [109] W.J.Jr. Walker, M.C. Brown, V.R.W. Amarakoon, *Aqueous Powder Coating Methods for Preparation of Grain Boundary Engineered Ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21, p. 2031-2036
- [110] R.L. DeColibus, *TiO₂ Pigment Coated With Porous Alumina/Silica and Dense Silica*, U.S. Patent 3,928,057
- [111] F. Caruso, R.A. Caruso, H. Mohwald, *Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating*, Science, 1998, 282, p. 1111-1114
- [112] Z.Z. Li, L.X. Wen, L. Shao, J.F. Chen, *Fabrication of Porous Hollow Silica Nanoparticles and their Applications in Drug Release Control*, Journal of Controlled Release, 2004, 98, p. 245-254
- [113] F. Caruso, *Hollow Capsule Processing Through Colloidal Templating and Self-Assembly*, Chemistry-A European Journal, 2000, 6, p. 413-419
- [114] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979
- [115] J. Brincker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, INC., 1990
- [116] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range*, Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26, p. 62-69
- [117] Y. Wan, D.Q. Zhang, N. Hao, D.Y. Zhao, *Organic Groups Functionalised Mesoporous Silicates*, International Journal of Nanotechnology, 2007, 4, p. 66-99
- [118] S. Angloher, T. Bein, *Organic Functionalisation of Mesoporous Silica*, 2005, Studies in Surface Science and Catalysis, 2005, 158, p. 2017-2026

- [119] B. Mahltig, H. Haufe, H. Böttcher, *Functionalisation of Textiles by Inorganic Sol-Gel Coatings*, Journal of Materials Chemistry, 2005, 15, p. 4385-4398
- [120] Z.Q. Feng, Z.P. Wang, C.Y. Gao, J.C. Shen, *Hollow Microcapsules with a Complex Polyelectrolyte Shell Structure Fabricated by Polymerization of 4-Vinylpyridine in the Presence of Poly(sodium 4-styrenesulfonate) and Silica Particles*, Materials Letters, 2007, 61, p. 2560-2564
- [121] A.R. Mahdavian, M. Ashjari, A.B. Makoo, *Preparation of Poly (styrene–methyl methacrylate)/SiO₂ Composite Nanoparticles via Emulsion Polymerization. An Investigation into the Compatibilization*, European Polymer Journal, 2007, 43, p. 336-344
- [122] Y. Rong, H.Z. Chen, H.Y. Li, M. Wang, *Encapsulation of Titanium Dioxide Particles by Polystyrene via Radical Polymerization*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 253, p. 193-197
- [123] D.G. Yu, J.H. An, *Titanium Dioxide Core/Polymer Shell Hybrid Composite Particles Prepared by Two-Step Dispersion Polymerization*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 237, p. 87-93
- [124] M. Fujiwara, K. Shiokawa, Y. Tanaka, Y. Nakahara, *Preparation and Formation Mechanism of Silica Microcapsules (Hollow Sphere) by Water/Oil/Water Interfacial Reaction*, Chemistry of Materials, 2004, 16, p. 5420-5426
- [125] A. Loxley, B. Vincent, *Preparation of Poly(methylmethacrylate) Microcapsules with Liquid Cores*, Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 208, p. 49-62
- [126] J.L. Zhang, Z.M. Liu, B.X. Han., Z.H. Li, G.Y. Yang, J.C Li, J. Chen, *Preparation of Silica and TiO₂–SiO₂ Core–Shell Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsion Using Compressed CO₂ as Reactant and Antisolvent*, Journal of Supercritical Fluids, 2006, 36, p. 194-201
- [127] D.S. Bae, E.J. Kim, K.S. Han, *Synthesis and Characterization of Pd/SiO₂ Composite Membranes by a Reverse Micelle and Sol-Gel Process*, Journal of Ceramic Processing Research, 2005, 6, p. 138-140
- [128] P. Garcia-Perez, C. Pagnoux, F. Rossignol, J.F. Baumard, *Heterocoagulation between SiO₂ Nanoparticles and Al₂O₃ Submicronparticles; Influence of the Background Electrolyte*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 281, p. 58-66
- [129] T. Serizawa, K. Taniguchi, M. Akashi, *Hetero-Coagulation of Polymeric Core-Corona Microspheres*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2000, 169, p. 95-105
- [130] Y. Sakka, F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi, *Fabrication of Porous Ceramics with Controlled Pore Size by Colloidal Processing*, Science and Technology of Advanced Materials 2005, 6, p. 915-920
- [131] P. Garcia-Perez, *Hétérocoagulation de Poudres d'Oxydes en Milieu Aqueux. Etude d'un Processus d'Agglomération pour l'Elaboration de Sphères en Suspension*, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007
- [132] R.D. Patel, G.E. Kmieciak Lawrynowicz, M.A. Hopper, M.D. Croucher, *Tonner Aggregation Process*, US Patent Number 5,344,738, (Xerox Corp. USA), 1994, p.13
- [133] Y.B. Zhang, X.F. Qian, H.A. Xi, J.Yin, Z.K. Zhu, *Preparation of Polystyrene Core–Mesoporous Silica Nanoparticles Shell Composite*, Materials Letters 2003, 58, p. 222-225

- [134] X.D. Wang, W.L. Yang, Y. Tang, Y.J. Wang, S.K. Fu, Z. Gao, *Fabrication of Hollow Zeolite Spheres*, Chem. Commun, 2000, p. 2161-2162
- [135] S. Sadasivan, G.B. Sukhorukov, *Fabrication of Hollow Multifunctional Spheres Containing MCM-41, Nanoparticles and Magnetite Nanoparticles Using Layer-by-Layer Method*, Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 304, p. 437-441
- [136] E. Mine, A. Yamada, Y. Kobayashi, M. Konno, L.M. Liz-Marzán, *Direct Coating of Gold Nanoparticles with Silica by a Seeded Polymerization Technique*, Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264, p. 385-390
- [137] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A.V. Blaaderen, *A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica*, Langmuir, 2003, 19, p. 6693-6700
- [138] Y. Kobayashi, K. Misawa, M. Takeda, M. Kobayashi, M. Satake, Y. Kawazoe, N. Ohuchi, A. Kasuya, M. Konno, *Silica-Coating of AgI Semiconductor Nanoparticles*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineer Aspects, 2004, 251, p. 197-201
- [139] T.E. Mates, T.A. Ring, *Steric Stability of Alkoxy-Precipitated TiO₂ in Alcohol Solutions*, Colloids and Surfaces, 1987, 24, p. 299-313
- [140] S. Gu, T. Kondo, E. Mine, D. Nagao, Y. Kobayashi, M. Konno, *Fabrication of Sub-Micrometer-sized Jingle Bell-shaped Hollow Spheres from Multilayered Core-Shell Particles*, Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 279, p. 281-283
- [141] M.C. Corobea, V. Uricanu, D. Donescu, C. Radovici, S. Serban, S. Garea, H. Iovu, *Poly(vinyl acetate)-Clay Hybrids Prepared via Emulsion Polymerization, Assisted by a Nonionic Surfactant*, Materials chemistry and physics, 2007
- [142] T. Sato, A. Sato, T. Arai, *Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Titanium Dioxide from Binary Solvents (methanol/water) and its Effect on Dispersion Stability*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 142, p. 117-120
- [143] M. Pattanaik, S. K. Bhaumik, *Adsorption Behaviour of Polyvinylpyrrolidone on Oxide Surfaces*, Materials Letters, 2000, 44, p. 352-360. E. Blum, D.D. Eberl, *Clays and Clay Minerals*, 2004, 52, p. 589-602
- [144] K. Esumi, K. Ishizuki, H. Otsuka, M. Ono, S. Ichikawa, C. Yanase, *The Effect of Binary Solvents on Adsorption of Poly(vinylpyrrolidone) on Titanium Dioxide and Graphite Particles*, Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 178, p. 549-554
- [145] K. Ishiduki, K. Esumi, *Adsorption Characteristics of Poly(acrylic acid) and Poly(vinylpyrrolidone) on Alumina from Their Mixtures in Aqueous Solution*, Journal of Colloid and Interface Science 1997, 185, p. 274-277
- [146] I. Szaraz, W. Forsling, *PVP and Azelaic Acid Adsorption on γ -Alumina Studied by FT-IR Spectroscopy*, Vibrational Spectroscopy, 2002, 29, p. 15-20
- [147] A. Hild, J. M. Sdquaris, H.D. Narres, M. Schwuger, *Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Kaolinite*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 123-124, p. 515-522
- [148] L.H. Torn, A. de Keizer, L.K. Koopal, and J. Lyklema, *Mixed Adsorption of Poly(vinylpyrrolidone) and Sodium Dodecylbenzenesulfonate on Kaolinite*, Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260, p.1-8
- [149] S. Lakhwani, M. N. Rahaman, *Adsorption of Polyvinylpyrrolidone (PVP) and its Effect on the Consolidation of Suspensions of Nanocrystalline CeO₂ Particles*, Journal of Materials Science, 1999, 34, p. 3909-3912

- [150] E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media*, Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 197, p. 293-308
- [151] J. X. Zhang, D. L. Jiang, Q.L. Lin, Poly(Vinyl Pyrrolidone), *A Dispersant for Non-Aqueous Processing of Silicon Carbide*, Journal of American Ceramic Society, 2005, 88, p. 1054-1056
- [152] J.F. Masson, R.S.J. Manley, *Miscible Blends of Cellulose and Poly(vinylpyrrolidone)*, Macromolecules, 1991, 24, p. 6670-6679
- [153] J.E.G.J. Wijnhoven, *Coating of Gibbsite Platelets with Silica*, Chemistry of Materials, 2004, 16, p. 3821-3828
- [154] H. Yokogawa, M. Yokoyama, *Hydrophobic Silica Aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 186, p. 23-29
- [155] A.V. Rao, M.M. Kulkarni, *Hydrophobic Properties of TMOS/TMES-Based Silica Aerogels*, Materials Research Bulletin, 2002, 37, p. 1667-1677
- [156] R. Anderson, B. Arkles, C. L. Larson, *Petrarch Systems Silanes and Silicones*, Petrarch Systems, 1987
- [157] L. L. Hench, G. Orcel, J.L. Nogues, Editors: C. J. Brinker, D.R. Ulrich, D.E. Clark, *Better Ceramics Through Chemistry II*, Materials Research Society, Pittsburgh, 1986, p. 35
- [158] I. Artaki, T.W. Zerda, J. Jonas, *Solvent Effects on the Condensation Stage of the Sol-Gel Process*, Journal of non-crystalline solids, 1986, 81, p. 381-395
- [159] A. Van Blaaderen, A. Vrij, *Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organo-Silica Spheres*, Journal of Colloid and Interface Science, 1993, 156, p. 1-18
- [160] M. Giersig, T. Ung, M.M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Direct Observation of Chemical Reactions in Silica-Coated Gold and Silver Nanoparticles*, Advanced Materials, 1997, 9, p. 570-575
- [161] M. Vernet, K. Govindaraju, *Mise en Solution des Matériaux Avant Analyse, Techniques de l'Ingénieur, Analyse et Caractérisation*, 1993, 4, p. 222.1-222.16
- [162] K. Sinkó, L. Pöppel, M. Gábor, B. Migály, *Study of the Binary CaCO₃-SiO₂ System by Quantitative DTA*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1988, 33, p. 1003-1011
- [163] L. Pach, Z. Hrabe, S. Svetik, S. Komarneni, *Preparation and Thermal Behavior of CaCO₃/SiO₂ Nanocomposite*, Materials Research Bulletin, 33, 1998, p. 1653-1660
- [164] S.F. Wang, Y.F. Hsu, T.C.K. Yang, C.M. Chang, Y. Chen, C.Y. Huang, F.S. Yen, *Silica Coating on Ultrafine-Alumina Particles*, Materials Science and Engineering A, 2005, 395, p. 148-152
- [165] J.S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, second edition, Wiley inter Science Press, 1995, 658p.
- [166] G. Cizeron, *Le Frittage Sous Son Aspect Physico-Chimique*, Extrait de l'Industrie Céramique, 1968
- [167] J. Peyssou, *Le Frittage*, Cours professé à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 1979
- [168] P. Boch, *Matériaux et Processus Céramiques*, Hermès Science, 2001, p. 73-112
- [169] D. Bernache-Assollant, *Chimie-Physique du Frittage*, Hermès, 1993, 348 p.

- [170] M.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker, 1995, 880 p.
- [171] W.D. Kingery, B. Francois, *The Sintering of Crystalline Oxides, I. Interactions Between Grain Boundaries and Pores*, (Ed.) G.C. Kuczynske, N.A. Hooton and G.F. Gibbon, Gordon and Breach, New York, 1967, p. 471-496
- [172] R. Brydson, P.C. Twigg, F. Loughran, F.L. Riley, *Influence of CaO–SiO₂ Ratio on the Chemistry of Intergranular Films in Liquid-Phase Sintered Alumina and Implications for Rate of Erosive Wear*, *Journal of Materials Research*, 2001, 16, p. 652-665
- [173] T.J. Whalen, M. Humenik(Jr), *Sintering in the Presence of a Liquid Phase: Sintering and Related Phenomena*, John Wiley & Son, 1967, p. 715-742
- [174] R. kossowsky, *Wetting of Silicon Nitride by Alkaline-doped MgSiO₃*, *Journal of Materials Science*, 1974, 9, p. 2025-2033
- [175] R.M. German, *Sintering Theory and Practice*, Wiley, 1996, 550 p.
- [176] R.W. Rice, *Porosity of Ceramics*, Dekker Inc., 1998
- [177] F.J.T. Lin, L.C. De Jonghe, *Microstructure Refinement of Sintered Alumina by a Two-Step Sintering Technique*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80, p. 2269-2277
- [178] D.S. Kim, J.H. Lee, R.J. Sung, S.W. Kim, H.S. Kim, J.S. Park, *Improvement of Translucency in Al₂O₃ Ceramics by Two-Step Sintering Technique*, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27, p. 3629-3632
- [179] I. Wei Chen, X.H. Wang, *Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Final-Stage Grain Growth*, *Nature*, 2000, 404, p. 168-171
- [180] T. Rouxel, J.L. Besson, P. Goursat, *Improvement of Creep Resistance of Sintered Silicon-Nitride by Hot Isostatic Exudation of Intergranular Glass*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76, p. 2790-2794
- [181] H. Palmour III, M.L. Huckabee, U.S. Patent 3.900.266, 1975
- [182] H. Palmour III, D.R. Johnson, *Phenomenological Model for Rate-Controlled Sintering-Sintering and Related Phenomena*, New York: Gordon & Breach Publishers, 1967, p. 779
- [183] H. Palmour III, T.M. Hare, *Rate-controlled Sintering Revisited*, 6th Round Table Conference on Sintering, Plenum Press, 1987, p. 16-26
- [184] R. Oberacker, K. Dorfschmidt, T. Liu, *Application of Rate Controlled Sintering in the Production of ZrO₂-Based Ceramic Materials*, *Science of Sintering*, ed. D.P. 1990, Uskokovic
- [185] J. Allemann, H. Hofmann, L. Gauckler, *Sintreing Behaviour of Tetragonal Zirconia Polycrystalline Powders*, CFI/Berichte DKG, 1990, 67, p. 434-442
- [186] Z. Zhao, V. Buscaglia, P. Bowen, M. Nygren, *Spark Plasma Sintering of Nano-Crystalline Ceramics*, *Euro CeramicsViii*, Pts 1-3, 2004, 264-268, p. 2297-2300
- [187] A.E. Paladino, W.D. Kingery, *Aluminum Ion Diffusion in Aluminum Oxide*, *Journal of Chemical Physics*, 1962, 37, p. 957
- [188] A.E. Paladino, R.L. Coble, *Effect of Grain Boundaries on Diffusion-Controlled Processes in Aluminum Oxide*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1963, 46, p. 133-136
- [189] F. Ferey, *Thermoluminescence et Frittage de l'Alumine Ultra-pure Dopée par le Zirconium, le Thorium, le Calcium, ou le Cerium*, Thèse de doctorat, Institut National

Polytechnique de Grenoble et Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002, 174p.

- [190] N. Louet, *Influence du Dopage à la Silice ou au Calcium sur le Frittage et sur l'Evolution Microstructurale d'une Alumine alpha Ultrapure*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003, 229p.
- [191] M. Le Gall, A.M. Huntz, B. Lesage, C. Monty, J. Bernardin, *Self-Diffusion in α -Al₂O₃ and Growth Rate of Alumina Scales Formed by Oxidation: Effect of Y₂O₃ Doping*, Journal of Materials Science, 1995, 30, p. 201-211
- [192] M. Le Gall, A. M. Huntz, B. Lesage, C. Monty, *Self-Diffusion in α -Al₂O₃ III. Oxygen Diffusion in Single Crystals Doped with Y₂O₃*, Philosophical Magazine A, 1996, 73, p. 919-934
- [193] W.W. Beaver, J. G. Theodore, C.A. Bielawski, *Effects of Powder Characteristics, Additives and Atmosphere on the Sintering of Sulfate-derived BeO*, Journal of Nuclear Materials, 14, 1964, p. 326-337
- [194] T. Gyoza, M. Iwao, T. Yasuo, *Method for Producing Highly Pure Sintered Polycrystalline Yttrium Oxide Body Having High Transparency*, U.S. Patent 3.873.657, 1975
- [195] K. L. Gavrilov, J. Bennison, K.R. Mikeska, R. Levi-Setti, *Role of Magnesia and Silica in Alumina Microstructure Evolution*, Journal of Materials Sciences, 2003, 38, p. 3965-3972
- [196] J. Rödel, A.M. Glaeser, *Pore Drag and Pore-Boundary Separation in Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73, p. 3302-3312
- [197] J. Rödel, A.M. Glaeser, *Anisotropy of Grain Growth in Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73, p. 3292-3301
- [198] G.J. Pellen, *Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Al₂O₃*, Materials Science Research, 1975, 10, p. 443-453
- [199] M.P. Harmer, R.J. Brook, *The Effect of MgO Additions on the Kinetics of Hot Pressing in Al₂O₃*, Journal of Materials Sciences, 1980, 15, p. 3017-3024
- [200] M. P. Harmer, E. W. Roberts, R. J. Brook, *Rapid Sintering of Pure and Doped α -Al₂O₃*, Transactions and journal of the British Ceramic Society, 1979, 78, p. 22-25
- [201] J. Zhao, M.P. Harmer, *Sintering of Ultra High Purity Al₂O₃ Doped Simultaneously with MgO and FeO*, Journal of the American Ceramic Society, 1987, 70, p. 860-866
- [202] 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
- [203] I.J. Bae, S. Baik, *Abnormal Grain Growth of Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80, p. 1149-1156
- [204] C.H. Lee, F.A. Kröger, *Electrical Conductivity of Polycrystalline Al₂O₃ Doped with Silicon*, Journal of the American Ceramic Society, 1985, 68, p. 92-99
- [205] A. Kebbede, J. Parai, A.H. Carim, *Anisotropic Grain Growth in α -Al₂O₃ with SiO₂ and TiO₂ Additions*, Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83, p. 2845-2851
- [206] 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 Al₂O₃ Substrate*, Materials Letters, 1998, 37, p. 90-97

- [207] Y.M. Kim, S.H. Hong, D.Y. Kim, *Anisotropic Abnormal Grain Growth in TiO₂/SiO₂ Doped Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83, p. 2809-2812
- [208] S. Sumita, H.K. Bowen, *Effects of Foreign Oxides on Grain Growth and Densification of Sintered Al₂O₃*, Ceramic Transaction, Vol. 21, p. 840-847, Ceramics Powder Sciences II, Plenum Publishers, New York, 1988
- [209] J. Fang, A.M. Thompson, M.P. Harmer, H.M. Chan, *Effect of Yttrium and Lanthanum on the Final-Stage Sintering Behavior of Ultrahigh-Purity Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80, p. 2005-2012
- [210] W.H. Tuan, R.Z. Chen, T.C. Wang, C.H. Cheng, P.S. Kuo, *Mechanical Properties of Al₂O₃/ZrO₂ Composites*, Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22, p. 2827-2833
- [211] D. Casellas, M.M. Nagl, L. Llanes, M. Anglada, *Fracture Toughness of Alumina and ZTA Ceramics: Microstructural Coarsening Effects*, Journal of Materials Processing Technology, 2003, 143-144, p. 148-152
- [212] S. Hori, R. Kurita, M. Yoshimura, S. Somiya, *Influence of Small ZrO₂ Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃*, Advances in Ceramics, 1988, 24, p. 423-429
- [213] L.A. Xue, X. Wu, I.W. Chen, *Superplastic Alumina Ceramics with Grain Growth Inhibitors*, Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74, p. 842-845
- [214] E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, 1964, Fig.630, Ohio
- [215] J.H. Ahn, J.H. Lee, S.H. Hong, N.M. Hwang, D.Y. Kim, *Effect of the Liquid-Forming Additive Content on the Kinetics of Abnormal Grain Growth in Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86, p. 1421-1423
- [216] D. Galusek, R. Brydson, P.C. Twigg, F.L. Riley, *Wet Erosive Wear of Alumina Densified with Magnesium Silicate Additions*, Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84, p. 1767-1776
- [217] M. Sathiyakumar, F.D. Gnanam, *Influence of Additives on Density, Microstructure and Mechanical Properties of Alumina*, Journal of Materials Processing Technology 2003, 133, p. 282-286
- [218] P. Svancarek, D. Galusek, C. Calvert, F. Loughran, A. Brown, R. Brydson, F. Riley, *A Comparison of the Microstructure and Mechanical Properties of Two Liquid Phase Sintered Alumina Containing Different Molar Ratios of Calcia-Silica Sintering Additives*, Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24, p. 3453-3463

Résumé :

Un procédé de coulage-coagulation (DCC) de suspensions concentrées a précédemment été développé et breveté pour répondre aux enjeux de la mise forme de céramiques massives à base d'alumine pour applications orthopédiques. Notre travail consiste ici plus spécifiquement à optimiser l'étape de frittage des alumines ainsi mises en forme avec le double objectif d'obtenir une densité maximale et de préserver une microstructures homogène à grains submicroniques, garantes des propriétés mécaniques élevées nécessaires aux applications visées. A cet effet, des ajouts de frittage base $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ sont spécialement synthétisés sous forme de nanoparticules composites à architecture *core-shell*. Leur chimie de surface est adaptée pour permettre leur introduction homogène dans les suspensions concentrées d'alumine sans déstabilisation préalable au DCC. Il est aussi montré que cette architecture *core-shell* confère aux ajouts une excellente réactivité en température de part la grande surface de contact intime entre les constituants du cœur et de la coquille. Ces ajouts de frittage originaux, indissociables du procédé de mise en forme breveté, permettent d'atteindre les objectifs fixés en termes de densification et de microstructure.

Mots clés : Alumine, Coulage-Coagulation, Core-Shell, Calcite, Ajouts, Frittage.

Abstract:

A Direct Coagulation Casting (DCC) process of concentrated suspensions has previously been developed and patented to shape massive alumina-based ceramics for orthopaedic applications. Our work here is more specifically focused on the sintering stage of those DCC-shaped alumina in the aim to get both a maximum density and to retain a submicron homogeneous microstructure necessary to reach high mechanical properties for the targeted applications. In this respect, $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ -based sintering additives are synthesized as composite nanoparticles exhibiting a core-shell architecture. Their surface chemistry is adapted to get an homogeneous introduction in the concentrated alumina suspensions without destabilisation prior to DCC. It is also shown that the core-shell architecture leads to an increase of reactivity with temperature which is due to the large and intimate surface contact between the component of the core and that of the shell. Finally, these innovative sintering additives, that can not be dissociated of the patented shaping process, allow to reach the objectives in terms of densification and microstructure.

Keywords: Alumina, Direct Coagulation Casting, Core-Shell, Calcite, Additives, Sintering