HAL
open science

Les céramiques venues du froid... : Formulation, congélation et structuration par ice-templating

Audrey Lasalle

To cite this version:

Audrey Lasalle. Les céramiques venues du froid... : Formulation, congélation et structuration par ice-templating. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0070 . tel-00717722

HAL Id: tel-00717722

https://theses.hal.science/tel-00717722v1

Submitted on 13 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Audrey LASALLE

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges

---

Les céramiques venues du froid...
Formulation, congélation et structuration par ice-templating

Soutenue le 08 Juin 2011, à
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir le grade de
Docteur

Ecole doctorale
Matériaux de Lyon

Composition du jury

Président : ..... *M Jean-Marc Chaix, DR2, INP-SIMAP*
Rapporteur 1 : ..... *Mme Dominique Chatain, DR, CINaM, UMR3118*
Rapporteur 2 : ..... *Mme Aza Azouni, DR Emérite, Institut Navier, UMR8205*
Invité : ..... *M Fabrice Rossignol, CR1, SPCTS, UMR6638*
Directeur de thèse 1 : .....*M Eric Maire, DR2, MATEIS, UMR5510*
Directeur de thèse 2 :.....*M Christian Guizard, DR, LSFC, UMR3080*
Référent scientifique : .....*M Sylvain Deville, CR1, LSFC, UMR3080*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Je remercie….

… Les personnes responsables de mon embauche au sein du LSFC de Saint-Gobain CREE, situé à Cavaillon, Alain Pierre Lilot, directeur du CREE en 2008, Cyril Saulnier, responsable RH en 2008, Christian Guizard et Christophe Bert, co-directeurs du LSFC en 2008 et enfin celui qui deviendra mon encadrant Sylvain Deville, chargé de recherches CNRS.
… La direction de l'INSA qui a accepté mon dossier d'entrée et de soutenance (Jean-Marc Pelletier et Jean-Yves Buffière).
…Le CNRS et l'ANR pour les financements accordés.
…Saint-Gobain CREE qui m'a permis de participer à de nombreux congrès et qui a permis l'accès à l'ensemble des ressources technologiques et humaines nécessaires à la bonne conduite de ma thèse.
…Mes directeurs de thèse et encadrant, Christian Guizard, Eric Maire et Sylvain Deville pour m'avoir suivie scientifiquement et m'avoir apportée idées, critiques et conseils.
…Les membres du projet NACRE, Agnès Bogner, Catherine Gauthier, Eric Maire, Andrea Barregi, Jérôme Adrien, Karine Masenelli-Varlot et Gilbert Thollet de l'INSA de Lyon, Fabrice Rossignol et Gisèle Lecomte de l'ENSCI de Limoges, Jérôme Leloup, Guillaume Bernard Granger, Sylvain Deville et Christian Guizard du LSFC, pour leur participation au projet, pour les expériences réalisées nécessaires à l'avancement de ma thèse, pour les nombreuses réponses apportées. Les membres extérieurs au projet, l'ESRF et L'IRPHE et Stephen Peppin également..
…Mes rapporteurs, Mmes Aza Azouni et Dominique Chatain qui ont corrigé et accepté ce manuscrit, et les membres du Jury.

Plus personnellement …

J'ai beaucoup apprécié travailler, discuter, partager humainement et scientifiquement avec chacun d'entre vous. Mon expérience de thésarde restera remplie de très bons souvenirs. J'ai eu l'énorme chance que toute la thèse se passe bien : mon chef y est pour beaucoup : merci de l'entière confiance que tu as mis en moi ainsi que l'autonomie dont j'ai pu bénéficier. D'un point de vue scientifique j'ai pu bénéficier de nombreux échanges, découvertes et ai pu m'amuser à la scientifique folle enfermée une semaine dans un local ne recevant que peu de lumière, travaillant beaucoup, dormant peu, chantant barbapapa remix et voyant son chef danser (oui oui il l'a fait). Une personne du projet NACRE a connu des moments très difficile pendant ce projet et pourtant a continué à nous apporter son aide, je suis très heureuse que tout se soit bien terminé pour toi, tu te reconnaitras.

Je remercie donc avec plus d'émotion… *(roulements de tambour, les nominés de ce soir sont…)*

… Daniel, Jérôme et Patrice, (les chevaliers de l'Apocalypse) qui sont toujours disponibles pour nous aider lors des manips, lorsqu'on casse du matériel, pour répondre à toutes nos questions diverses et variées. Merci également pour la bonne humeur que vous avez mis autour de moi. Merci d'avoir assuré ma formation complémentaire (;)

… Agnès, Mikaela, Céline et Guillaume, Sylvain, pour nos échanges amicaux (désolée il y a copyright d'Agnès sur cette expressions !), scientifiques et pour m'avoir donné une formation parallèle en grossesse et éducation des enfants. Peut être qu'un jour je les mettrai en pratique, qui sait !

… Florian, Idris, Cyril et Helena, Laure et Gilles, pour les petits moments sympas passés ensembles.

… Christian et Caroline pour m'avoir permis tout d'abord d'entrer au Labo Mixte, de découvrir les congrès et d'y participer (l'année dernière en fut très riche!), pour les conseils avisés que vous avez eu l'occasion de me prodiguer. Merci également de m'avoir permis de poursuivre ma thèse un peu plus longtemps au labo.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

… Ma petite Régine et Valérie : merci pour votre travail votre aide et toutes les discussions qu'on a pu avoir ensemble. J'ai également découvert des points communs surprenants qui ne m'ont pas désenchantée (;)

… Sylvain.D, mon « Chef », qui m'a soutenu dans tous les moments, qui ne m'a pas lâchée même quand la charge de travail s'est avérée plus ardue (fin de thèse et fin bis de la thèse), qui m'a fait confiance et m'a permis de bénéficier d'une autonomie exceptionnelle, qui déteste les rapports et ne m'en demandait donc pas (c'est pas beau la justice ?), responsable de mon surnom Barbotine donné au cours d'une semaine dont j'aurais du faire des vidéos réutilisables en temps de guerre (mais nous n'avons connu que la paix). Je suis vraiment contente de t'avoir eu comme chef et d'avoir esquivé jusqu'au bout la rédaction des macros, comme quoi j'ai bien un petit, mini (nano ?) côté rebelle ! On m'a dit pendant trois ans que je finirai par te détester, car c'est la grande Loi Universelle de la Thèse, mais en France on aime les exceptions qui confirme la règle et même s'il serait exagéré de dire qu'à certains moments je n'ai pas été un peu énervée, nous sommes un binôme, disons le, d'exception.

… Maira, Nassira et avant, Linda : mes fidèles et précieuses amies pour absolument tout, vous avez été mes coachs zen, mes conseillères, confidentes, amies : vive les pauses cafés, le Hammam, les ragots (euh non ça ce n'est pas notre genre), les moments de joie (pot de thèse, naissance de la petite Lina, congrès, sorties), les moments tristes : départ de Nassira, qui est revenue, départ temporaire de Maira, qui est revenue, mon départ, je suis revenue : tout ça pour ça !

… Sylvain, Angélique, Chloé, Hélène, Nicole, Séverine, Julie, Stéphanie, Anthony, Damien, Stéphane, Loïc (notre petit stagiaire, collègue de thèse), Pauline (grande stagiaire devenue thésarde) : des amis, des collègues, des randos, de la salsa, des midi filles, du Barjavel, l'Italie, de bons fous rires, des combats de ballons surpris en flag, des voyages en voiture avec la vitre qui descend toute seule, des combats de pissettes d'eau il y a plus de 3 ans de cela, du tamisage et du broyage à outrance...

… Gisèle : merci d'avoir soigné mon genou après mon accident, très diffusé, de trottinette!

… Macrograins : Sam mon Capitaine : que de discussions et de formations en plans d'expériences : j'espère que ça te sera utile! Stéphane : merci de t'être montré si agressif, caustique ironique taquin et blagueur (j'adore ton rire), **David** : mon premier chef ultra sympa me laissant également une autonomie précieuse dans mon travail de stagiaire dont je garderai également un excellent souvenir, **Sylvain, Guillaume, Jean** et tout les autres pour les bons moments.

… *L'équipe de diffraction :* ***Julie, Stéphanie, Didier et Maxime*** : les filles (J,S) j'ai vraiment beaucoup ri avec vous deux. Merci Max et Didier pour les images MEB et les bons moments également.

J'ai également pu nouer des liens d'amitié très forts et cela a plus de valeur pour moi que bien d'autres choses. Beaucoup d'entre vous m'ont fait grandir professionnellement et personnellement, je vous en suis reconnaissante.
J'ai eu l'immense bonheur de découvrir la personne, conseiller graphiste de la mise en page de ce mémoire, qui partage dorénavant mon avancée dans la vie, dans la science et a patiemment supporté les derniers mois de thèse réputés terribles pour les nerfs et là je ne suis pas une exception.

****

Fin

Audrey, stagiaire macrograin, puis ingénieur, thésarde labomixte, puis ingénieur R&D labomixte, bientôt docteur, responsable zêtamètre, responsable 5S temporaire, Barbotine, Liloulafée, Surgeling girl, geek temporaire, Candy au pays des bisounours.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

A Celle pour qui les étoiles de l'univers et les grains de sable du désert signifient beaucoup,

A StaJoTo,

A ma famille,

A mes amis,

A Toi

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Résumé

La mise en forme par ice-templating est un procédé d'élaboration permettant via la congélation d'une suspension, d'obtenir des matériaux poreux à porosité contrôlée. L'analyse des mécanismes régissant la congélation de suspensions concentrées en particules et leurs conséquences sur les microstructures poreuses, est très peu développée dans la littérature du point de vue de l'influence de la composition de la suspension, en termes de nature et quantité d'additifs.

Les objectifs de ces travaux de thèse sont d'observer et caractériser in situ et ex situ la formation des structures par ice-templating. Il s'agit également d'établir les liens entre la composition des suspensions, le procédé et la morphologie poreuse obtenue pour les structures congelées et frittées qui en découlent.

L'évolution de l'avancée du front de congélation d'un panel de suspensions d'alumine aux propriétés caractérisées a été observée par radiographie X et la microstructure des échantillons congelés et frittés a été caractérisée par tomographie X ou par MEB. Nous avons ainsi pu caractériser les différentes étapes de la congélation par ice templating, les microstructures congelées associées, l'influence de la composition de la suspension ainsi que les mécanismes générateurs de défauts. La force ionique générée par la quantité de dispersant, la présence ou non de liant et la vitesse de refroidissement des suspensions sont trois paramètres ayant des conséquences critiques sur la microstructure et sur l'orientation ou la désorientation des cristaux. Nos résultats apportent un éclairage inédit sur les mécanismes de congélation des sols étudiés en géophysique et notamment la formation de glace lenticulaire.

Mots clefs : ice-templating, porosité, suspensions, additifs, tomographie/radiographie X

Abstract

Ice-templating is a processing route used to obtain porous material with a controlled porosity by freezing a suspension. Researches focused on this subject so far revealed a lack of information about mechanisms controlling the freezing of suspensions with a high solid loading and their consequences over porous microstructures, depending on the composition of the suspension in terms of additives nature and quantity.

The objectives of this work are to observe and characterize in and ex situ the formation of structures by ice-templating and to establish the relationships between the composition of suspensions, process and porous morphology of frozen and sintered bodies.

The advancement of the freezing front of a panel of alumina suspensions, with characterized properties was investigated by X-ray radiography and the microstructures of frozen or sintered samples were characterized by X-ray tomography and SEM. We have defined the different stages of the freezing by ice-templating, the associated frozen and sintered microstructures, the influence of the composition of the suspension and the mechanisms responsible for defects creation. The ionic strength generated by the dispersant quantity, the addition or not of a binder and the cooling rate of suspension are three parameters with critical consequences on microstructures, orientation and disorientation of ice crystals. Our results shed a new light on the freezing mechanisms of soils in geophysics and more particularly the ice lenses formation.

Key words: ice-templating, porosity, suspensions, additives, X-ray tomography/radiography.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Introduction

Il existe plusieurs procédés pour élaborer des céramiques poreuses : l'extrusion, le moussage direct, l'utilisation d'agent porogène ou l'imprégnation de préformes organiques à éliminer par traitement thermique… Parmi ces procédés est apparue la mise en forme par ice-templating, que Fakasawa utilisa le premier il y 10 ans pour élaborer des céramiques poreuses. Le sujet de cette thèse porte sur ce nouveau procédé. Nous garderons la dénomination anglaise « ice-templating » dans tout le manuscrit pour des raisons pratiques mais elle pourrait être traduite par « texturation par croissance de cristaux de glace » par exemple.

La mise en forme par ice-templating a tout d'abord été utilisée pour fabriquer des pièces en céramique dense. La découverte du potentiel de cette technique pour obtenir des pièces poreuses à porosité contrôlée date de 2001. Cette méthode de mise en forme consiste à utiliser les cristaux de glace comme agent porogène. D'autres solvants que l'eau peuvent être utilisés, présentant certains avantages au niveau du procédé, mais ils sont moins respectueux de l'environnement. L'ice-templating a l'avantage d'être une technique simple à mettre en œuvre et applicable à toutes les classes de matériaux, céramiques, polymères ou métaux. Les recherches menées jusqu'à présent sur cette technique se limitent principalement à observer les microstructures obtenues une fois le procédé terminé et à comprendre l'influence de l'ajout d'un constituant dans telle ou telle proportion. Il s'avère exister un manque d'information sur l'observation en dynamique du procédé et sur l'anticipation possible des microstructures obtenues.

Le projet NACRE, financé par l'Agence Nationale de la Recherche, a été lancé afin de palier ce manque. Il a deux objectifs :

- *observer et caractériser la formation des structures par ice-templating et établir les liens entre la cinétique du procédé et la morphologie poreuse obtenue,*
- *étudier l'influence de la composition des suspensions sur les mécanismes de congélation, et sur les structures congelées et frittées qui en découlent.*

Le sujet de thèse vise ces deux objectifs. L'enjeu principal est de comprendre l'influence de la composition des suspensions via des compositions simples pour anticiper les microstructures obtenues et être plus tard capable d'adapter la microstructure à l'application voulue. Pour cette étude des suspensions de particules d'alumine seront utilisées et mises en suspension en présence de dispersants, d'acide, de liant ou d'un mélange de ces composés. Notre volonté d'étudier un système le plus proche possible des conditions réelles de mise en œuvre des produits céramiques, nous a conduit à utiliser des particules non modèles, c'est-à-dire non sphériques, électriquement chargées et concentrées en milieu aqueux.

La maîtrise des caractéristiques des échantillons poreux élaborés par ice-templating présente plusieurs intérêts.

- *Maitriser la taille des pores est une problématique commune aux domaines de la filtration, de l'isolation ou du biomédical avec par exemple la mise au point de substituts osseux. La porosité de ce type de matériaux doit être maitrisée afin de permettre l'adaptation de la taille des pores aux tissus organiques qui doivent repousser.*
- *Maitriser la texturation des parois solides situées entre les pores. En effet la morphologie des cristaux de glace façonne les parois solides constituées des particules du matériau mis en suspension. Ainsi, développer une surface spécifique ou favoriser une texturation des parois peut présenter un intérêt dans les applications catalytiques ou dans la filtration.*
- *Connaitre les mécanismes générateurs de défauts, dommageables pour les propriétés mécaniques du matériau. Pour revenir aux applications biomédicales, les substituts osseux*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

doivent être résistants aux attaques chimiques mais également aux sollicitations mécaniques imposées par le corps. Enfin, savoir comment supprimer les défauts c'est permettre aux matériaux poreux de résister à diverses sollicitations dépendant de l'application visée, tels que les frottements, l'abrasion, les variations de température.

L'étude bibliographique présentée au premier chapitre, permettra de décrire le matériau complexe qu'est la glace, les interactions existantes entre un front de congélation et des particules solides, les paramètres régissant la congélation de suspensions et enfin la nature des phénomènes régissant la dispersion de particules oxydes en milieu aqueux. Le deuxième chapitre permettra de décrire les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées tout au long des expériences. Le troisième chapitre sera consacré à la description de l'élaboration d'un panel de suspensions et à la caractérisation de leurs propriétés. Ceci permettra d'étudier l'influence des différences de composition sur les mécanismes dynamiques de structuration par ice-templating et les microstructures congelées en découlant, au cinquième chapitre. Cette influence sera également observée sur les microstructures obtenues après la mise en forme finale, sur des matériaux consolidés par frittage, dans le sixième chapitre. Un chapitre a été inséré avant le cinquième afin de présenter notre analyse des phénomènes régissant la congélation de suspensions aux propriétés non maitrisées et de définir la terminologie utilisée dans les chapitres V et VI. Il permet de montrer l'intérêt d'observer l'effet de la composition des suspensions. La conclusion générale permettra de faire un bilan des interprétations tirées de nos résultats et des avancées réalisées grâce aux présentes recherches.

Les analyses, expériences et résultats de cette étude ont pu voir le jour grâce au travail apporté par les différents partenaires du projet NACRE.

- *Le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon et plus particulièrement Andrea Bareggi, Jérôme Adrien, Eric Maire, Agnès Bogner, Catherine Gauthier, Karine Masenelli-Varlot et Gilbert Thollet ont contribué à ce travail en réalisant des observations par tomographie X sur l'appareil disponible à l'INSA, des caractérisations par DSC à froid et des observations en microscopie environnementale.*
- *Le laboratoire SPCTS de Limoges et plus particulièrement Gisèle Lecomte et Fabrice Rossignol ont contribué à cette étude à travers les caractérisations des suspensions par Cryo-MEB, mais également en réalisant une étude sur les interactions particules/glace par AFM, non présentée ici.*
- *Le LSFC de Saint-Gobain CREE, au sein duquel a été menée la thèse, avec Jérôme Leloup, Sylvain Deville, Guillaume Bernard-Granger, Christian Guizard et moi-même qui avons pu entreprendre au sein de l'entreprise Saint-Gobain CREE l'élaboration des produits, leur caractérisation ex-situ et qui avons créé la synergie entre les différents partenaires du projet NACRE.*

D'autres partenaires ne faisant pas partie du projet NACRE ont également apporté leur contribution, à savoir :

- *l'ERSF de Grenoble au sein duquel nous avons mené la plupart des observations in situ des phénomènes de congélation sur la ligne ID 19 avec l'aide d'Elodie Boller, Jean-Paul Valade et Paul Tafforeau.*
- *l'IRPHE de Marseille avec Mars Georgelin et Alain Pocheau qui nous ont permis de tester le potentiel de la congélation en lames minces.*
- *Stephen Peppin de l'Université d'Oxford avec qui nous avons pu avoir des échanges scientifiques importants pour la compréhension de certains phénomènes ayant lieu pendant la congélation.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Sommaire

Remerciements 1
Résumé 5
Abstract 5
Introduction 6
Chapitre I Etude bibliographique 12
Partie I. La mise en forme par ice-templating 12
I. Principe 12
II. Origine 13
III. Avantages du procédé 14
IV. Domaines d'application 14
V. Etat de l'art des précédentes études sur les matériaux céramiques 15
VI. Conclusions 16
Partie II. La glace 16
I. Les formes cristallines de la glace 16
II. L'interface eau/glace 17
III. Actions des additifs présents dans le milieu aqueux 18
IV. Conclusions 19
Partie III. Solidification en milieu aqueux et en présence de particules 19
I. La germination des cristaux de glace 20
II. La déstabilisation de l'interface solide/liquide 23
III. Redistribution ou encapsulation des particules par un front de congélation 24
IV. Conclusions 29
Partie IV. Bilan des paramètres influençant la solidification et la morphologie poreuse obtenue par ice-templating 29
I. Fraction volumique en particules 30
II. Taille de particules 30
III. Conditions thermiques et état du support de congélation 33
IV. Présence d'additifs 34
Partie V. Mécanismes de dispersion des particules d'oxydes métalliques 35
I. Création de la charge de surface 35
II. Mécanismes de dispersion des particules céramiques 37
III. Bilan des forces d'interaction mises en jeu dans les mécanismes de dispersion 38
IV. Grandeurs et approches utilisées pour caractériser l'état de dispersion d'une suspension 39
V. Conclusions 41
Conclusion générale 42
Chapitre II Matières premières et techniques de caractérisation 44
Partie I. Matières premières 44
I. La poudre d'alumine 44
II. Les additifs 45
Partie II. Techniques de caractérisation 46
I. Les suspensions 46
II. La congélation et les échantillons congelés 48
III. Les échantillons congelés puis frittés 52
IV. Techniques de caractérisation utilisées pour l'étude de frittage 53
Chapitre III Développement d'un panel de suspensions d'alumine. Caractérisation des propriétés. 58
Partie I. Protocole et validation des données 58
I. Protocole de préparation des suspensions 59
II. Test de la validité des images Cryo-MEB 59
Partie II. Ajustement des propriétés des suspensions via leur composition 61

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. Comment modifier la viscosité ? ... 61
II. Comment modifier la charge de surface ? ... 65
III. Comment modifier le coefficient de diffusion des particules ? ... 67

Conclusion générale ... ***70***

Chapitre IV Croissance cristalline et redistribution des particules dans le cas de suspensions non maitrisées. Observations in-situ ... *72*

Partie I. Choix de la technique d'observation in situ ... 72
I. La microscopie électronique environnementale ... 72
II. La congélation en lames minces ... 74
III. Conclusions ... 76
Partie II. Résultats préliminaires sur les mécanismes de congélation par ice-templating. ... 76
I. Les instants initiaux de la congélation ... 76
II. Le régime stationnaire de la congélation ... 81
III. Conclusions ... 86

Conclusion générale ... ***87***

Chapitre V Croissance cristalline et redistribution des particules dans le cas de suspensions maitrisées. Observations in-situ. ... *90*

Partie I. Les instants initiaux de la congélation ... 90
I. Base de données expérimentale ... 90
II. Les conditions de congélation ... 90
III. La vitesse d'avancée de l'interface solide/liquide ... 92
IV. La microstructure ... 93
V. Conclusions ... 97
Partie II. Le régime stationnaire de la congélation ... 97
I. Observations expérimentales ... 97
II. Paramètres responsables de l'accumulation des particules et de la désorientation des cristaux ... 103
III. Mécanismes proposés : déplétion, déstabilisation, déstructuration ... 106
IV. Lien avec la congélation des sols en géophysique ... 112
V. Conclusions ... 114

Conclusion générale ... ***115***

Chapitre VI Changements morphologiques des microstructures poreuses obtenues après frittage. Observations ex-situ ... *118*

Partie I. Constatations générales sur l'état des échantillons frittés ... 118
I. Démarche ... 118
II. Procédure suivie ... 118
III. Etat global des échantillons ... 120
IV. Conclusions ... 122
Partie II. Impact du procédé et de la formulation des suspensions ... 123
I. Périodicité de la texture lamellaire ... 123
II. Morphologie poreuse/texturation dendritique ... 127
III. Défauts de microstructure ... 128
IV. Conclusions ... 130
Partie III. Comparaison du comportement au frittage des matériaux mis en forme par ice-templating et par coulage ... 131
I. Etude dilatométrique ... 131
II. Croissance des grains ... 133
III. Carte de frittage ... 135
IV. Suivi in-situ du frittage au sein de l'ESEM ... 136
V. Conclusions ... 137

Conclusion générale ... ***138***

Références ... ***139***

Publications issues du projet NACRE ... ***145***

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Bilan & Perspectives *147*

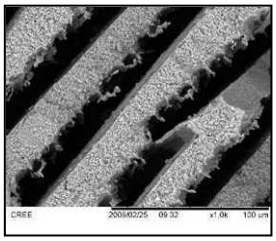
Annexe 1 : Techniques expérimentales in-situ et méthode d'analyse d'images *151*

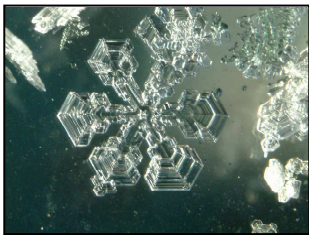
Annexe 2 : Effet lentille et impact du bruit de fond *157*

Annexe 3 : Protocole suivi pour l'étude du frittage *159*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre I
Etude bibliographique





Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre I
Etude bibliographique

« Nous allons expliquer dans ce chapitre ce qu'est la méthode de mise en forme par ice-templating, avec son potentiel d'application, ses avantages et limites et un bilan des études ayant porté jusqu'à présent sur l'étude des matériaux ainsi élaborés.

La mise en forme par ice-templating fait intervenir l'eau, la glace, des particules solides et éventuellement des additifs. Dans le but de comprendre comment interagissent ces corps entre eux il est nécessaire de définir ce qu'est la glace et quelles sont ses propriétés, ce sera le sujet de la partie II ; comment se comportent les cristaux en présence de particules et autres composés présents en suspension et quels sont les paramètres qui varient pendant la mise en forme par ice-templating, ce qui sera présenté dans les parties III et IV.

Ces deux dernières parties introduiront la notion d'influence de la composition des suspensions sur la congélation et la structuration par ice-templating, ce qui justifie qu'une dernière partie sera consacrée aux méthodes de dispersion des particules oxydes en milieu aqueux et à la caractérisation des propriétés des suspensions ainsi préparées. »

Partie I. La mise en forme par ice-templating

I. Principe

La mise en forme par ice-templating, aussi appelée freeze-casting, consiste à utiliser la croissance de cristaux de glace dans une suspension de particules comme agent texturant pour la porosité dans le matériau résultant. Lors de la congélation d'une telle suspension, les cristaux de glace croissent, rejettent et concentrent les particules solides entre eux. Une fois la congélation terminée, l'échantillon est lyophilisé afin d'extraire de manière non destructive les cristaux de glace. Un échantillon poreux est alors obtenu dans lequel les pores sont la réplique des cristaux de glace, et la phase solide correspond à l'empilement des particules créé pendant la congélation. L'échantillon peut alors être consolidé par un traitement thermique. La figure I-1 représente de manière schématique ces étapes sur le diagramme pression-température de l'eau.

Il est possible d'utiliser d'autres solvants que l'eau, tels que le camphène [1, 2], le naphthalene-camphor [3] ou encore le tert-butyl alcool [4]. Certains de ces solvants présentent l'avantage de se lyophiliser à température et pression ambiante.

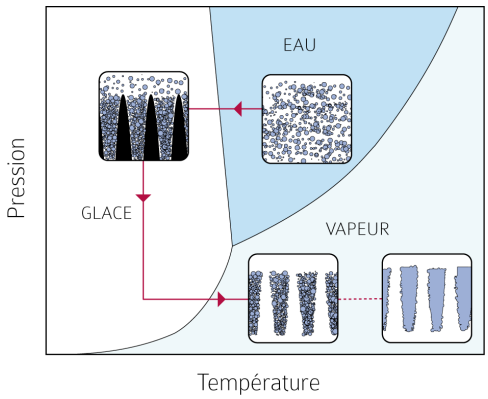


Figure I- 1 : Représentation schématique du principe de mise en forme par ice-templating.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II. Origine

La mise en forme par congélation est connue depuis plusieurs dizaines d'années. Elle a tout d'abord été utilisée pour fabriquer des pièces denses [5-7] en céramique tels que des moules réfractaires par exemple [image I-1a]. Le coulage dans un moule suivi d'une étape de congélation permet de reproduire des formes complexes, avec des épaisseurs supérieures à celles obtenues par simple coulage. Les images I-1b et c montrent la reproduction d'un penny américain avec beaucoup de détails [5]. Des géométries complexes peuvent également être obtenues tels que des angles droits [6] [image I-1d] ou des logos [7] [image I-1e]. Dans ce cas, la croissance de cristaux de glace doit être absolument évitée, car elle conduit à la présence de défauts dans le matériau final. Les suspensions utilisées sont concentrées au maximum en particules.

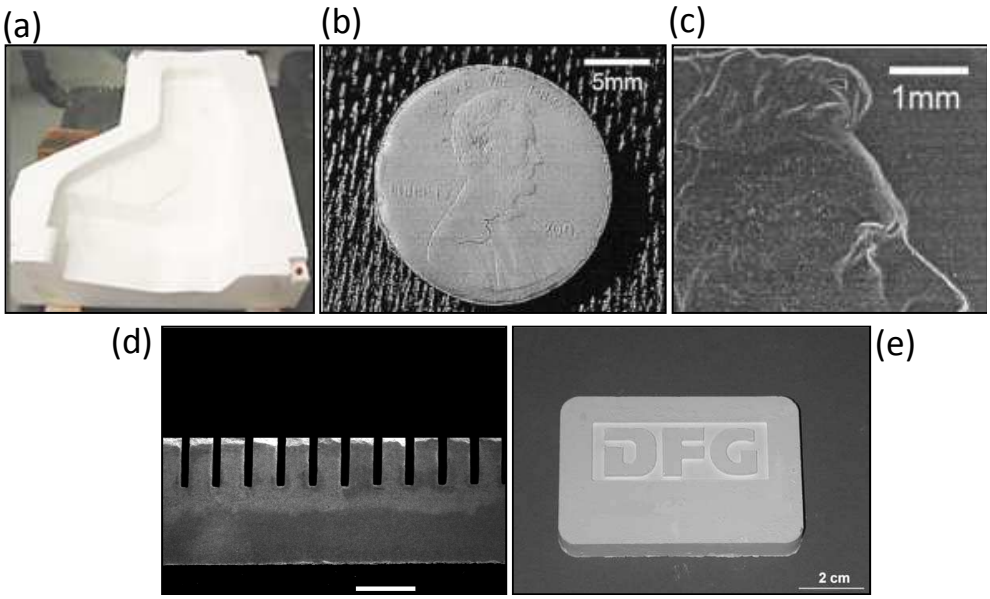


Image I- 1 : Moule réfractaire en céramique obtenu par congélation (a), reproduction d'un penny américain (b) détail du penny montrant la finesse de la reproduction (c), pièce utilisée dans la fabrication de transducteurs (d) reproduction du logo de la Deutsche Forschungsgemeinschaft (e).

La croissance des cristaux de glace lors du procédé a ensuite été mise à profit, en utilisant la glace comme agent texturant pour la porosité. L'utilisation de la glace et son élimination par lyophilisation permet d'éviter l'élimination d'une phase organique (préforme en mousse par exemple), couramment utilisée pour l'élaboration de céramiques poreuses. Ces phases organiques introduisent des défauts structurels lors du déliantage, dommageables pour le matériau. Fukasawa fut le premier à montrer le potentiel d'utilisation de la mise en forme par ice-templating de matériaux céramiques poreux en alumine [9, 10] [image I-2a].

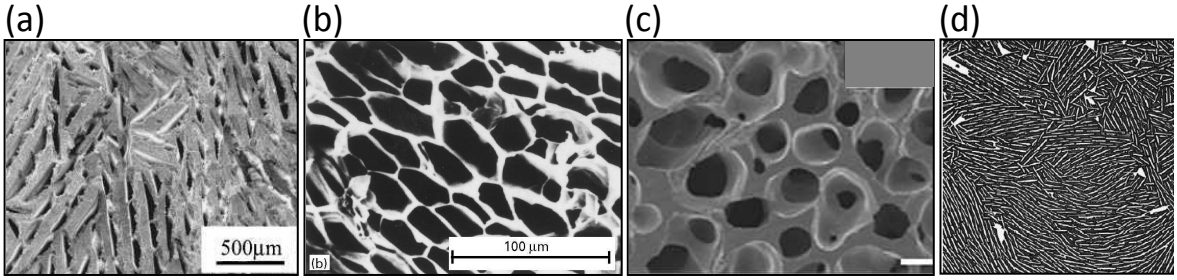


Image I- 2 : Microstructure poreuse obtenue par ice-templating d'une suspension d'alumine (a), de gélatine (b) et de titane (c), composite céramique métal (d).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. Avantages du procédé

Une multitude de matériaux structurables

Ce procédé peut être appliqué à toutes les familles de matériaux pourvu qu'ils soient disponibles sous forme de poudre car les mécanismes de structuration sont relativement indépendants de la nature de la poudre utilisée. Ainsi peuvent être trouvés dans la littérature des exemples de réalisations portant sur :

- les polymères : le collagène [8], la gélatine [12], le polyurethane [9] [image I-2b],
- les métaux : avec notamment le titane [14-16] [image I-2c],
- les céramiques : l'hydroxyapatite [17-19], l'alumine [10-12], la zircone yttriée [4, 22], le carbure de silicium [13, 14] ou la silice [15],
- il est également possible de réaliser des composites, soit en congelant des suspensions composites, soit en infiltrant avec une deuxième phase les préformes poreuses obtenues. De nombreux exemples sont disponibles, portant sur les composites métal/céramique [16] [image I-2d], céramique-céramique comme silice/kaolinite [17], alumine-zircone [18], ou polymère/polymère comme chitosan/gélatine [19].

Un procédé simple, respectueux de l'environnement

Le procédé ice-templating peut être une alternative environnementale à d'autres techniques de mise en forme, car en utilisant l'eau comme solvant et agent porogène, un déliantage important de composés organiques ajoutés comme agents porogènes est évité. Le choix de l'eau est préférable, les solvants alternatifs tels que le camphène ou le tert-butyl alcool présentant des risques pour l'environnement et pour la santé humaine. Ces derniers solvants présentent tout de même des avantages car ils ne nécessitent qu'un faible apport d'énergie pour initier la solidification (température typique de solidification de 50°C), contrairement à l'eau qui doit être refroidie, par azote liquide par exemple. Le fait de ne pas avoir à ajouter d'agents porogènes organiques est un atout du procédé qui ne nécessite guère qu'un système de refroidissement et dans le cas de l'eau comme solvant, un lyophilisateur permettant de sublimer les cristaux de glace.

Un très large panel de morphologies poreuses

De nombreux paramètres interviennent au cours du procédé, offrant autant de moyens de contrôle de la morphologie des structures obtenues. Le contrôle des paramètres structuraux sera décrit dans la partie IV de ce chapitre.

IV. Domaines d'application

L'ajustement de la taille des pores, de leur fraction volumique, de leur forme ou de la rugosité des parois solides vont déterminer quels types d'applications peuvent être visés. Les matériaux poreux structurés par ice-templating sont considérés pour des applications aussi variées que les supports catalytiques, la filtration/séparation, l'isolation acoustique [20] ou thermique.

Plusieurs publications montrent que le contrôle de la microstructure que procure cette méthode de mise en forme permet de viser des domaines plus pointus tels que le biomédical, pour les supports de repousse tissulaire [12], ou pour la fabrication de substitut osseux [21], la médecine, avec des systèmes poreux permettant de délivrer des substances actives [22], le domaine des piles à combustible pour fabriquer les électrodes [23, 24] ou encore une utilisation pour des applications piézoélectriques [25].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

V. Etat de l'art des précédentes études sur les matériaux céramiques

La méthode de mise en forme par ice-templating, ses supports et applications possibles, ayant été présentés, nous allons maintenant faire un bilan des études réalisées ces dix dernières années sur les matériaux céramiques, en présentant les diverses techniques de congélation et de caractérisation des échantillons produits, les paramètres étudiés et les principaux résultats en découlant.

Montages de solidification et gradient thermique

La congélation est généralement unidirectionnelle, ce qui permet d'obtenir des porosités également unidirectionnelles. Le montage type de solidification le plus utilisé est celui représenté figure I-2a [24, 35-37]. Il consiste à verser la suspension dans un moule reposant sur une surface métallique elle-même baignant soit dans de l'éthanol refroidi soit dans de l'azote liquide. L'ajout de contrôleurs PID et de thermocouples permet d'affiner le contrôle de la vitesse de refroidissement et le gradient de température imposé [10]. Il est également possible d'orienter la solidification latéralement en modifiant le montage comme effectué par exemple par Moon [26] ce qui permet de faire croitre les cristaux radialement [figure I-2b].

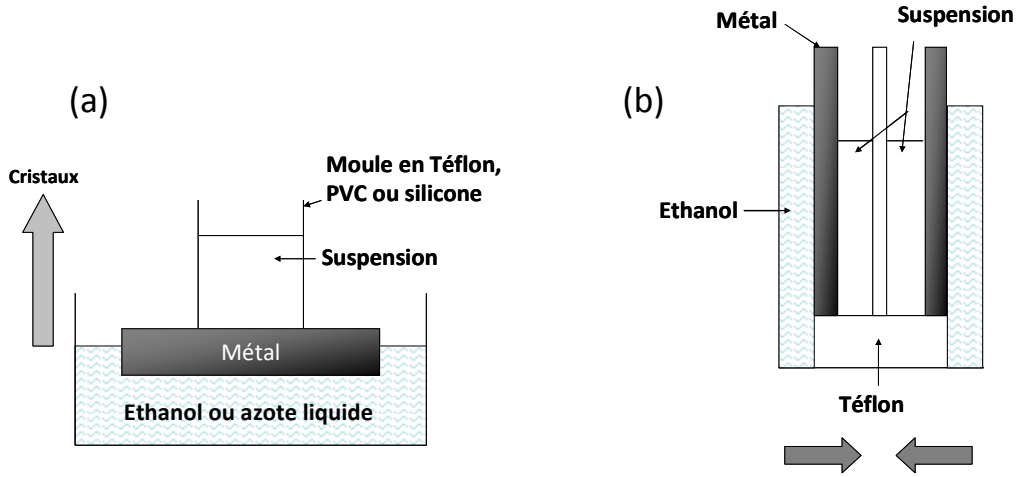


Figure I- 2 : Montage typique permettant une solidification unidirectionnelle (a), montage de congélation unidirectionnelle latérale proposé par Moon et coll. (b).

La température de refroidissement de la suspension est généralement fixée. Le gradient de température correspond alors à la différence entre la température ambiante et la température imposée à la base de la suspension.

- Le gradient thermique peut être ajusté en maintenant le haut et le bas de la suspension à des températures différentes.
- La vitesse de refroidissement peut être régulée. Dans ce cas, le gradient de température est en perpétuelle modification.

En résumé, les montages de congélation permettent de contrôler la direction de croissance des cristaux, de fixer la température ou la vitesse de refroidissement ou encore le gradient thermique.

Techniques de caractérisation et paramètres étudiés

Le procédé peut être étudié à plusieurs niveaux : le comportement lors de la congélation, les structures obtenues et les propriétés fonctionnelles des matériaux obtenus. Le comportement lors de la congélation est généralement caractérisé uniquement par l'évolution de la température ou l'observation par microscopie optique. La température de solidification de la suspension peut être obtenue par analyse thermique différentielle [1]. Les microstructures obtenues sont observées quasiment systématiquement et presque exclusivement par microscopie électronique à balayage [15, 26-29] mais aussi par microscopie optique [30]. La porosité ouverte des échantillons est mesurée

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

par la technique d'Archimède [27, 30] ou par un calcul géométrique [1]. La taille des pores est obtenue quant à elle par porosimétrie mercure [26, 27, 31] ou par mesures sur les images obtenues au MEB. Concernant la caractérisation des propriétés fonctionnelles, les études se sont essentiellement concentrées sur la résistance mécanique en compression [1, 32, 33].

La résistance à la compression diminue avec une augmentation de la porosité [12, 34, 35] et avec une diminution de la vitesse de refroidissement [21] ; elle varie avec la quantité d'additif et la température de frittage [33, 36]. La résistance à la flexion varie avec la vitesse de refroidissement et la fraction volumique en poudre [17].

La porosité a été étudiée du point de vue de sa taille, sa morphologie et sa fraction volumique. Ainsi le volume poreux diminue évidemment avec une augmentation de la fraction volumique en particules [11] et de la température de frittage du matériau [21]. La taille de pore peut être réduite en augmentant la vitesse ou la température de refroidissement [37]. Elle peut également varier en ajustant la quantité d'additif introduit en solution dans la suspension tel que l'alcool polyvinylique (APV) [38].

Un gradient de porosité dans la première zone congelée des échantillons a été mis en évidence plusieurs fois sur les suspensions contenant des solvants tels que le camphène ou ter butyl alcool mais également sur les suspensions aqueuses. Une zone dense apparait, suivie d'une fine porosité dont les dimensions augmentent par la suite. Bettge et coll. [39] ont remarqué, sans surprise, qu'en laissant sédimenter au préalable une suspension avant de la structurer par freeze-casting, la zone dense s'élargit.

VI. Conclusions

Le procédé ice-templating permet de produire une multitude de morphologies poreuses, avec une grande flexibilité sur la nature des matériaux utilisés. Cette diversité et facilité d'obtention a suscité l'intérêt de nombreux auteurs qui ont jusqu'à présent étudié les propriétés du matériau obtenu d'un point de vue de la porosité et des propriétés mécaniques. L'influence de la composition des suspensions a surtout été étudiée par le biais de la variation de la quantité de particules et de l'ajout d'additifs tel que l'APV, ou encore en faisant varier le solvant. Mais toutes ces études se font sur des échantillons déjà structurés par ice-templating, après congélation, lyophilisation et frittage. A notre connaissance aucune étude in situ des phénomènes de congélation n'a eu lieu jusqu'à présent. Les caractéristiques des morphologies obtenues sont dictées en grande partie par la croissance des cristaux et la redistribution des particules. Comprendre ces phénomènes est donc crucial pour la compréhension et le contrôle du procédé d'élaboration. Les travaux présentés ici ont donc été réalisés dans cette optique.

Partie II. La glace

I. Les formes cristallines de la glace

La forme Ih est la phase naturelle de la glace la plus commune sur Terre. Elle cristallise sous forme hexagonale entre 70 et 273 K sur une gamme de pression de 0,01 à 0,2 GPa. Mais la glace peut également cristalliser sous une douzaine d'autres formes qui apparaissent à de plus hautes pressions. Le premier modèle de maille cristalline hexagonale de la glace a été proposé par Pauling en 1935 [40, 41]. Les molécules d'eau s'organisent en réseau hexagonal dans lequel un atome d'oxygène a une coordinence de quatre et est lié à deux atomes d'hydrogène par des liaisons covalentes. Chaque molécule d'eau est liée par des liaisons hydrogène. L'eau est un des seuls composés à présenter une densité plus faible à l'état solide qu'à l'état liquide, ce qui explique que les icebergs flottent sur les mers

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

[figure I-3a]. Cette chute de densité est caractérisée par une pente négative de la courbe liquidus séparant l'eau liquide de la glace Ih, h pour hexagonal [figure I-3b] [41].

Les axes a et c permettent de décrire la maille cristalline. Ainsi le plan {0001} définit la face dite basale de la glace, les plans {10-10} correspondent aux six faces prismatiques [figure I-4] [32]. Les plans les moins énergétiques du cristal sont les faces basales et prismatiques. Les faces pyramidales, apparaissant sous certaines conditions de croissance, [figure I-4c] croissent plus rapidement que les autres mais tendent à disparaitre sauf lors d'une croissance très lente du cristal. Comme les faces prismatiques ont une énergie de surface 6 % supérieure à celle de la face basale, la forme la plus stable du cristal est un prisme hexagonal avec un rapport d'aspect c/a de 0,82 [42].

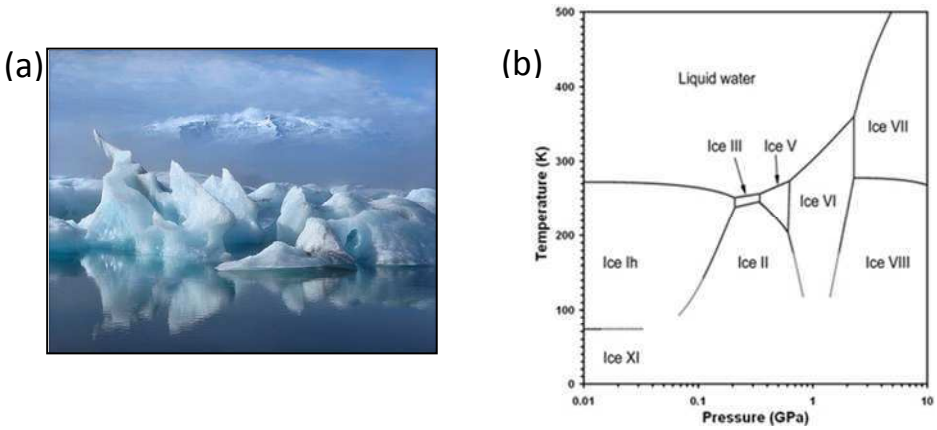


Figure I- 3 : Iceberg (a) diagramme de phase de la glace (b).

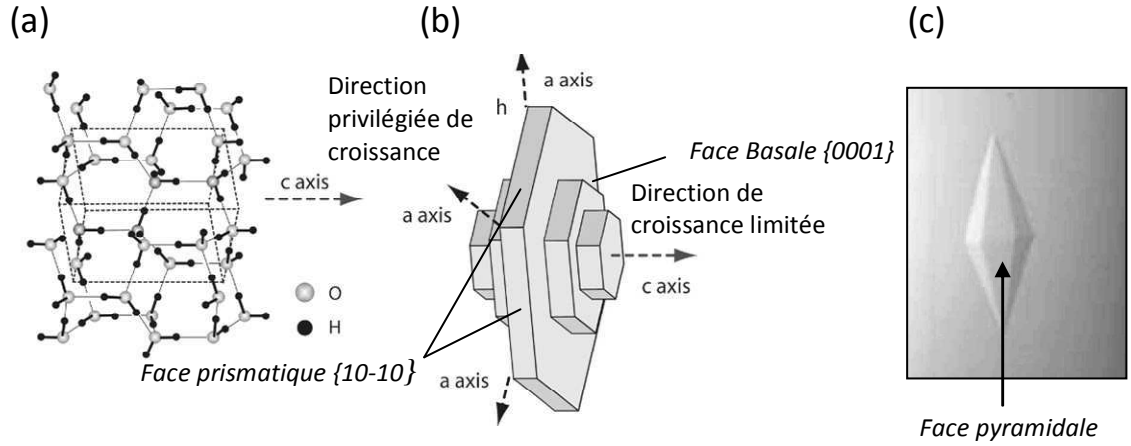


Figure I- 4 : Maille cristalline hexagonale de la glace (a), définition des axes et des faces (b), face pyramidale (c).

II. L'interface eau/glace

L'interface eau/glace peut être considérée comme celle d'un oxyde métallique dans l'eau. Ainsi au contact de l'eau, une couche électronique se crée à l'interface eau/glace à cause des interactions ioniques [figure I-5] [43]. La charge créée à l'interface est due à des phénomènes de protonation et déprotonation des groupements hydroxyles [44].

L'interface se charge positivement : $S-OH + H^+ \rightarrow S-OH_2^+$ *Eq I- 1*

Ou négativement : $S-OH \rightarrow S-O^- + H^+$ *Eq I- 2*

Ainsi les ions présents en solution peuvent créer des liaisons ioniques avec les groupements S-O^- ou $S-OH_2^+$. Par exemple si les ions sont Cl^- et Na^+, les réactions suivantes ont lieu :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$S-OH_2^+ + Cl^- \rightarrow S-OH_2^+ - Cl^- \quad \textit{Eq I- 3}$$

$$S-O^- + Na^+ \rightarrow S-O^- - Na^+ \quad \textit{Eq I- 4}$$

Ces réactions sont identiques à celles ayant lieu à la surface d'un oxyde métallique mis en milieu aqueux [voir partie V]. Ainsi la glace possède un point isoélectrique [voir partie V] qui a été déterminé par certains auteurs comme étant un pH compris entre 3 et 4,6 [44-46]. A des pH supérieurs, la surface de la glace est chargée négativement alors que l'eau est positive.

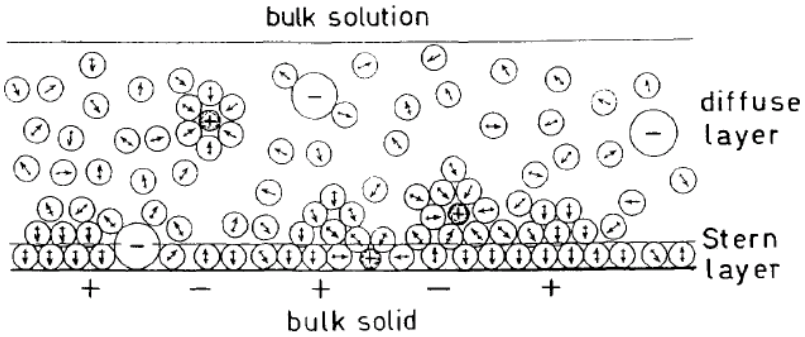


Figure I- 5 : Interface cristal – eau.

Il est également considéré qu'il existe une couche de transition entre la glace et l'eau liquide : la couche quasi liquide (*quasi liquid layer QLL*) [figure I-6] [47]. C'est Faraday qui proposa le premier cette théorie afin d'expliquer les propriétés d'adhésion de la glace, en 1850. Dans cette couche les molécules d'eau commencent à s'ordonner à l'approche de la glace, aboutissant alors à un état ni complètement liquide ni complètement solide. La couche quasi liquide correspond à une structure cristalline désordonnée dans laquelle les molécules d'eau ne sont plus exactement agencées en maille hexagonale. La température d'apparition de cette couche varie selon les techniques de mesure et n'a donc pas été précisément mesurée, bien qu'il soit admis qu'elle apparaisse au dessus de -30°C [48]. Cette température d'apparition est affectée par la présence d'impuretés à la surface de la glace. L'épaisseur de la couche varie selon les faces du cristal de glace. Elle va donc impacter la croissance des différentes faces cristallines en favorisant en milieu liquide, la diffusion des molécules en surface du cristal.

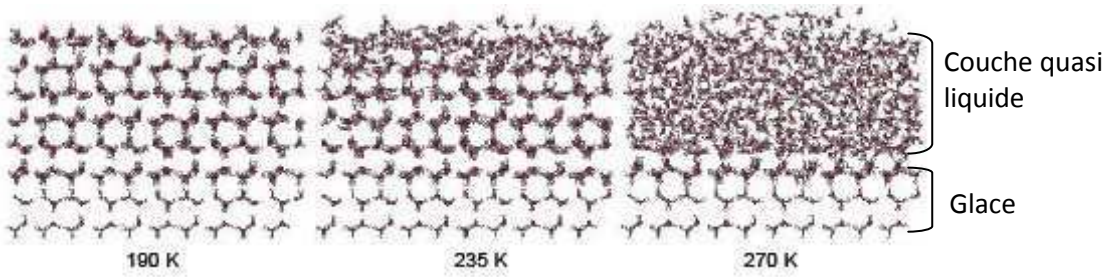


Figure I- 6 : Modélisation numérique de l'apparition d'une couche quasi liquide à l'interface eau/glace avec l'augmentation de la température.

III. Actions des additifs présents dans le milieu aqueux

La nature, structure et surface de la glace étant définies, il est important de comprendre pour notre problématique, comment vont interagir les additifs présents dans le milieu aqueux. Ceci nous permettra de savoir comment la morphologie ou la croissance d'un cristal de glace peuvent être affectées dans un milieu ne contenant pas de particules solides. Les additifs susceptibles d'interagir avec les cristaux de glace peuvent prendre plusieurs formes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

En milieu aqueux peuvent être présents des ions d'origine variée tels ceux provenant de la dissolution de sels, de la présence d'acide/base, de la dissolution d'ions métalliques provenant de la surface d'une particule oxyde. Tandis que les anions affectent peu la croissance des cristaux, les cations métalliques quant à eux, influencent la croissance selon leur rayon ionique, charge électrique et leur capacité de complexation.

Pour retarder la croissance d'une face cristalline ils doivent à la fois avoir une forte affinité avec les ions de surface du cristal et créer une barrière empêchant la fixation de nouvelles unités de croissance. Les ions peuvent être classés en trois catégories :

- les ions de surface : ils constituent la surface du cristal ou forment des liaisons covalentes avec la surface,
- les ions spécifiquement adsorbés : ces ions ont une interaction coulombienne et chimique, de type liaisons de Van der Waals, interaction hydrophobe ou phénomène de complexation. Souvent la face du cristal grandissante les incorpore car elle ne les distingue pas de sa propre surface,
- les ions indifférents : ils possèdent uniquement une interaction électrostatique avec la surface du cristal et ne se lient donc pas à des surfaces non chargées. Ils sont liés à la surface plus faiblement que les unités croissantes, diffusent plus rapidement à la surface et ainsi n'affectent pas la croissance [49].

Une solution aqueuse peut également contenir des tensioactifs ou des polyélectrolytes sous forme de polymères. Pour que ces espèces interagissent avec la surface du cristal il doit y avoir de bonnes interactions électrostatiques entre la partie polaire de l'additif et la surface du cristal ainsi que des substitutions d'anions de surface par une partie de l'additif. Plus la chaine polymérique sera flexible plus l'adsorption sera facilitée. Ainsi l'acide polyacrylique est plus actif que l'acide polyméthacrylique, car celui-ci possède sur sa chaine carbonée un groupement méthyl supplémentaire qui diminue sa flexibilité [49]. Parmi ces espèces, le polyacrylate d'ammonium est connu pour être capable de stopper la croissance de la face basale des cristaux de glace, qui représente alors la face d'adsorption préférentielle [50]. L'alcool polyvinylique, APV, quant à lui, s'adsorbe préférentiellement sur les faces pyramidales {10$\underline{1}$x} et sur les faces prismatiques {10$\underline{1}$0} et {11$\underline{2}$0} [50].

IV. Conclusions

La glace est donc un matériau au moins aussi complexe que peut l'être une particule d'oxyde métallique. L'interface eau/glace peut être électriquement chargée et donc réactive. La présence de différentes faces (basale, prismatique…) ainsi que la nature de leur surface peuvent favoriser ou non d'approche ou l'adsorption d'espèces ou composés présents dans le milieu aqueux. Inversement, des faces peuvent être stabilisées par adsorption d'espèces.

Partie III. Solidification en milieu aqueux et en présence de particules

« *Les mécanismes de solidification de l'eau en glace ainsi que l'effet de la présence de particules dans le milieu aqueux vont être décrits dans cette partie.* »

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. La germination des cristaux de glace

Définitions

La **germination** correspond à l'agglomération de quelques atomes ou molécules, résultant de fluctuations thermodynamiques locales, pour former un gabarit ou noyau sur lequel pourront se greffer d'autres atomes. Deux types de germination existent : la germination homogène et hétérogène.

Décrire la solidification de la glace nécessite de décrire la notion de température prenant place dans ce phénomène. Ainsi le passage de l'eau liquide à la glace se fait à la **température de solidification** notée T_s qui est généralement égale à la **température de fusion** T_f caractérisant le passage glace-eau liquide. Mais dans le cas des protéines antigels par exemple T_f et T_s ne sont pas identiques. Cette différence entre les deux points est appelée **hystérésis** de température. Si la germination et ou la croissance sont retardées, il est possible de passer de l'état liquide à l'état solide à des températures inférieures à la température de solidification. Ce phénomène est appelé **surfusion**. L'eau continue alors à se refroidir jusqu'à une certaine température que l'on appellera **température de congélation** notée T_{cong}.

Encart 1

Variation d'énergie libre lors de la germination

La formation d'un germe, résultant de fluctuations thermodynamiques locales, aura lieu si elle est thermodynamiquement favorable, soit si la variation d'énergie libre correspondante est négative. La variation d'énergie libre [figure I-7] est ici la somme de deux termes, correspondant respectivement au changement de volume et à la création de nouvelles surfaces. La variation d'énergie lors de la formation d'un germe, supposé sphérique est donc :

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$$

Avec :

$\Delta G_s = \sigma a = \sigma 4\pi r^2$, toujours positive

$\Delta G_v = \Delta g \frac{4}{3}\pi r^3$, toujours négative

σ est la tension de surface, r le rayon du germe et avec Δg la différence d'énergie libre volumique entre les phases liquides et solides.

D'où l'expression correspondante de la variation d'énergie libre du système correspondant à la formation d'un germe :

$$\Delta G = \sigma 4\pi r^2 + \Delta g \frac{4}{3}\pi r^3$$

Il existe donc un rayon critique r_c de germe, correspondant à un état métastable du système. La formation d'un germe augmente donc l'énergie libre du système. Deux comportements sont alors possibles, en fonction de la taille du germe :
Si $r>r_c$, le germe va grandir pour diminuer l'énergie libre
Si $r<r_c$, le germe va grandir pour diminuer l'énergie libre.
La croissance d'un germe se fait ensuite par diffusion de nouveaux atomes ou molécules sur le germe.

Conditions de germination et croissance des germes

La **germination homogène** correspond à l'agglomération spontanée d'atomes ou de molécules, en présence d'une force motrice favorable à la cristallisation. Afin de croitre, les germes formés doivent atteindre une taille critique en deçà de laquelle ils seront dissouts spontanément. Leurs conditions de formation sont détaillées dans l'encart 1.

Si le rayon du germe ne peut pas atteindre la valeur critique r_c, alors il sera redissout spontanément dans le liquide en surfusion [51]. A cela sont associés un nombre critique d'atomes n_c et une énergie libre critique ΔG_c.

La cinétique de création des clusters d'atomes pouvant donner naissance à des germes est donnée par l'équation I-5, le **taux de formation de germes** (I) correspondant au nombre de germes/unité de volume/unité de temps. I dépend de la variation d'énergie libre critique mais aussi d'une énergie d'activation ΔG_d caractérisant la diffusion des atomes ou molécules du liquide vers l'interface solide/liquide :

$$I = I_o \exp\left[-\left(\frac{\Delta G_c + \Delta G_d}{k_b T}\right)\right] \quad \text{Eq I- 5}$$

Le taux de germination peut être représenté par un diagramme de type TTT [figure I-8a]. A basse

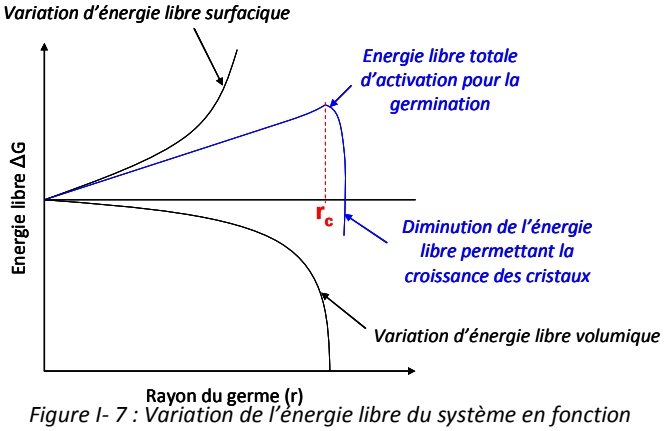


Figure I- 7 : Variation de l'énergie libre du système en fonction du rayon des germes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

surfusion (T proche de T_f, température de fusion), la barrière d'énergie de formation des germes est très élevée donc I est faible. Quand la température de surfusion diminue le taux de formation I de germes augmente jusqu'à une valeur critique I_{max}. Il existe donc une température au-delà de laquelle la viscosité du système ralentit fortement la migration des atomes du liquide vers le solide et donc diminue le taux de formation des germes.

Le temps requis pour la germination est inversement proportionnel au taux de formation des germes. Ainsi il existe un temps minimum pour que la germination ait lieu [figure I-8b]. Plus la température diminue à partir de T_f plus ce temps diminue jusqu'à sa valeur critique au-delà de laquelle une trop basse température fait augmenter le temps de germination pour les raisons expliquées précédemment.

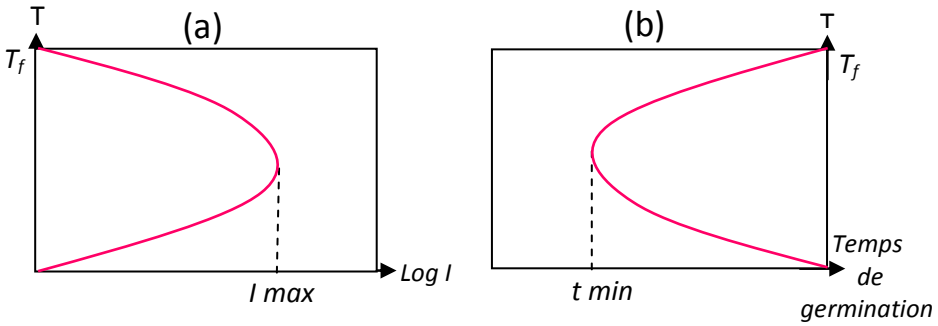


Figure I- 8 : Taux de formation des germes en fonction de la température du système et du temps (a), temps de germination en fonction de la température du système (b).

La **germination** est dite **hétérogène** lorsque des sites favorables énergétiquement à la germination existent. Ces sites, des particules solides par exemple ou des impuretés, créent des surfaces qui serviront de sites de germination. L'angle de contact entre cette impureté et le germe est noté θ, et l'on suppose ici que le germe à la forme d'une calotte sphérique [figure I-9].

Les variations d'énergie libre correspondant à la formation du germe vont donc dépendre de cet angle de contact. La tension de surface entre le germe et le liquide peut s'écrire :

$$\sigma_{IL} = \sigma_{IN} + \sigma_{NL} \cos\theta \quad \textit{Eq I- 6}$$

Ou σ_{IL}, σ_{IN} et σ_{NL} sont respectivement les tensions de surface correspondant aux interfaces impureté/liquide, impureté/germe et germe/liquide.

Le volume du germe est donc donné par ***:***

$$V = \frac{1}{3}\pi r^3 \left(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta\right) \quad \textit{Eq I- 7}$$

La surface développée par la calotte sphérique :

$$A_S = 2\pi r^2 \left(1 - \cos\theta\right) \quad \textit{Eq I- 8}$$

La surface de contact germe/impureté :

$$A_C = \pi r^2 \sin^2\theta \quad \textit{Eq I- 9}$$

En intégrant ces différents termes, la variation d'énergie libre prend la forme :

$$\Delta G^*_{heterogène} = \Delta G^*_{homogène} f(\theta), \textbf{ avec } f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad \textit{Eq I- 10}$$

Les principes énoncés dans la partie germination homogène restent donc les mêmes à la différence que les valeurs critiques dépendent d'une fonction de θ.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

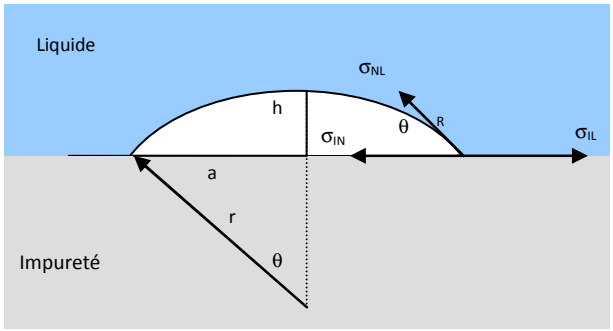


Figure I- 9 : Angle de contact entre une impureté et un germe.

En θ=0, la mouillabilité est totale, aucune barrière de germination n'existe, la croissance a lieu spontanément et en θ=180°, la mouillabilité est nulle, la germination est homogène [51, 52].

Nature de la croissance

Quand les germes dépassent leur taille critique r_c ils continuent de croître. Cette croissance va dépendre de plusieurs facteurs inhérents au milieu tels que la capacité de dissipation de la chaleur latente, la température du milieu, les interactions éventuelles avec les corps étrangers, la cinétique d'attachement des atomes à l'interface, la capillarité... La chaleur mise en jeu ici est la chaleur latente de cristallisation [équation I-11]:

$$L_f = \frac{T_f \Delta S_f}{m} \quad \textit{Eq I- 11}$$

Avec L_f la chaleur latente massique exprimée en J/kg, ΔS_f la variation d'entropie molaire lors de la fusion en J/K, T_f la température de fusion en Kelvin (K) et m la masse en kg.

La capacité d'un cristal à dissiper la chaleur dépend de sa géométrie. Ainsi pour un cristal cubique, les coins dissipent la chaleur plus vite que les arrêtes, elles mêmes que les faces. Les coins croîtront de manière préférentielle. Par exemple pour un cristal cubique, si le plan 100 croît plus rapidement que le plan 111 un cristal octaédrique est obtenu. Mais la présence d'impuretés dans le milieu peut modifier le comportement de croissance en privilégiant la croissance de certains plans. Dans le cas d'un cristal cubique, dont la croissance est dirigée par la face qui croît le moins vite (110), un dodécaèdre rhomboédrique est obtenu [51]. L'ensemble de ces cristaux crée une interface entre la partie solide constituée des cristaux eux mêmes et la partie liquide qui n'a pas encore été solidifiée. Notée indifféremment **interface S/L** ou **front de congélation**, elle peut présenter deux formes.

- L'interface facettée : la cinétique de transfert des atomes du liquide vers le solide est lente, elle devient un facteur limitant. Au niveau atomique l'interface est plate et présente donc peu de liaisons vers le liquide susceptibles d'être occupées par de nouveaux atomes. Il est donc nécessaire de refroidir à une température plus basse pour qu'il y ait croissance des cristaux.
- L'interface non facettée : la cinétique de transfert des atomes du liquide vers le solide est si rapide qu'elle n'est plus le facteur limitant. Ce type de cristal présente au niveau atomique une surface rugueuse qui possède quant à elle de nombreux sites vacants vers le liquide. L'ajout de nouveaux atomes s'en retrouve facilité. On obtient une interface non facettée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II. La déstabilisation de l'interface solide/liquide

Deux cas de figures sont possibles lors de la congélation.

- Les cristaux proviennent de sites multiples de germination, l'interface présente vraisemblablement une interface cellulaire dès le début. Sa déstabilisation n'est donc pas nécessaire pour expliquer les morphologies obtenues. Il est raisonnable de penser que c'est ce qui se passe lors de la congélation dirigée de suspensions de particules.
- La solidification se fait à l'équilibre, et l'interface solide/liquide est plane, pouvant par la suite se déstabiliser, pour les raisons exposées ci-dessous.

La déstabilisation d'une interface S/L a été étudiée dans le cas de la solidification d'un liquide ne contenant pas de particule [53, 54] et dans le cas d'un système aqueux contenant une particule ou une fraction volumique en particules inférieure à 0,1 [70, 71]. Une interface solide/liquide peut évoluer de différentes manières [55, 56].

- Elle est plane et ne connait pas de perturbations susceptibles de la faire devenir non plane : les particules éventuellement présentes sont repoussées et concentrées devant le front.
- Elle est plane et connait des perturbations suffisamment importantes pour provoquer un changement de morphologie qui donnera naissance à des dendrites ou des cellules [figure I-10]. D'une manière générale les perturbations naissantes à l'interface S/L sont dues à la présence de particules insolubles, des variations de température, de variations de concentration en soluté... L'interface S/L peut alors répondre de deux manières à ces perturbations : soit elle reste stable si ces perturbations sont localisées défavorablement sur l'interface et dans ce cas les perturbations naissantes tendent à disparaitre, soit elle devient instable et l'amplification des perturbations régulièrement réparties sur l'interface [figure I-10a] fait qu'elle se transforme en cellules ou dendrites [figure I-10b] dont les sommets vont rejeter les solutés et/ou les particules latéralement et les emprisonner de part et d'autre de la structure produite. D'un point de vue énergétique, la déstabilisation permet d'augmenter les interfaces solide/liquide afin d'améliorer les transferts thermiques et la redistribution des espèces insolubles [57, 58].

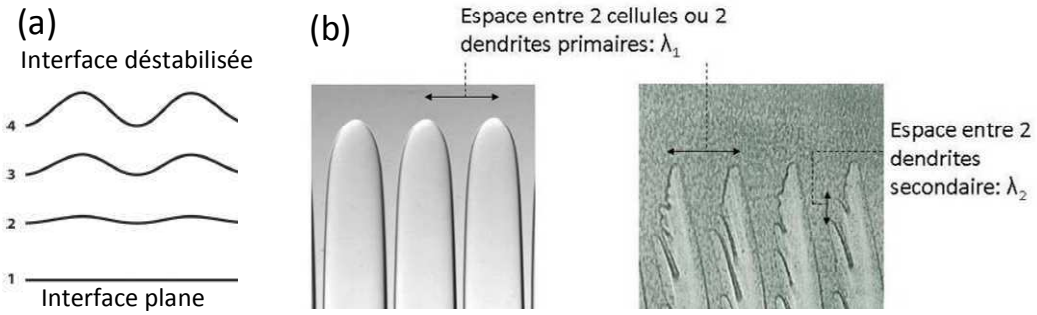


Figure I- 10 : Déstabilisation d'une interface plane pouvant donner naissance à des cellules (a), croissance cellulaire et dendritique (b).

Critère de stabilité d'une interface plane

La déstabilisation d'une interface solide/liquide plane a été étudiée par de nombreux auteurs. La majorité des modèles de déstabilisation sont basés sur le modèle de Mullins et Sekerka, ceux-ci ayant été les premiers à aborder cette question. Le modèle considère le développement de perturbations locales d'une interface plane, et propose un critère de stabilité. Ce critère permet de déterminer les conditions de déstabilisation généralisée de l'interface [59] [équation I-12a]. Pour calculer une périodicité réelle (positive) de la perturbation dans le cas de faible vitesse d'avancée de l'interface (ξ_c =1) l'inégalité de l'équation I-12b doit être remplie [57]. Cette équation devient alors le critère d'instabilité: si une périodicité existe alors l'instabilité existe. Avec comme hypothèse que la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

présence de particules ne modifie pas le gradient de température dans le liquide, Sekhar and Trivedi [56] proposent d'adapter cette équation afin de qualifier la stabilité d'un front plan en présence de particules [équation I-12c] .

$$\text{(a)}\quad mG_c\xi_c - G = \frac{\Gamma}{\sigma^*\lambda^2} \qquad \text{(b)}\quad mG_c > G \qquad \text{(c)}\quad mG_c\xi_p - G = \frac{\Gamma}{\sigma^*\lambda^2} \qquad \textit{Eq I- 12}$$

Avec m la pente du liquidus, Γ la constante capillaire égale au ratio $\sigma_{sl}/\Delta S_f$, G_c le gradient du soluté dans le liquide au sommet des dendrites, G le gradient de température à l'interface, σ* une constante déterminée par les auteurs = 0,025, ξ_c un coefficient valant 1 pour les faibles vitesses d'avancée de l'interface et valant 0 pour les grandes vitesses, λ la périodicité de la déstabilisation, ξ_p un coefficient valant 1 quand il n'y a pas de particule et tendant vers 0 quand la concentration en particules augmente.

En présence de particules le critère d'instabilité se traduit de la manière suivante : tant que $mG_c\xi_c$ reste supérieur à G l'instabilité existe. Ceci suppose qu'il doit exister une concentration en particules qui permet de stabiliser l'interface.

Changement morphologique de l'interface

En cas d'amplification des perturbations présentes à l'interface S/L, des structures cellulaires ou dendritiques apparaissent. En fonction de la concentration en particules, de leur rayon, de la vitesse d'avancée du front, les dendrites vont soit [56, 60] :

- se diviser en deux : ce phénomène est favorisé par un faible rayon des particules,
- s'affiner : en cas d'augmentation de la vitesse d'avancée du front,
- se transformer en cellules : quand la concentration en particules devient importante,
- stopper leur croissance : quand le rayon de la particule est supérieur au rayon du sommet de dendrite.

Plusieurs de ces morphologies peuvent apparaitre lors d'une même solidification [21].

III. Redistribution ou encapsulation des particules par un front de congélation

Les bases de la solidification ayant été définies, le phénomène de croissance d'une interface solide/liquide dans un milieu contenant des particules solides va être détaillé.

Au contact d'espèces étrangères telles que des particules solides le front de congélation se comporte différemment selon la nature des particules, leur dimension, les conditions thermiques de l'essai de solidification etc. Le front de congélation peut soit repousser les particules et les concentrer loin devant lui (cas d'une interface plane), soit les rejeter de part et d'autre des cristaux (cas d'une interface dendritique/cellulaire), soit les emprisonner. L'influence de divers facteurs sur le comportement du front vis-à-vis des particules va être expliquée à partir des travaux de plusieurs auteurs.

Approche thermodynamique

L'emprisonnement des particules (ou capture-encapsulation) par le front de congélation sera spontané si la variation d'énergie libre d'adhésion du système liquide/solide/particule, qui correspond à une différence entre les énergies de surface des différents milieux [figure I-11], est négative [équation 13a] [78]. La particule sera donc rejetée si cette variation d'énergie est positive. Une valeur de $\Delta\sigma_0$ élevée signifie que l'énergie de surface solide/particules est très élevée et donc qu'ils existent de fortes répulsions entre le solide et les particules. Il est ainsi difficile voire impossible pour le front d'emprisonner les particules

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'énergie libre du système peut également s'exprimer dans le cas de deux milieux séparés par un troisième (typiquement le front et la particule séparés d'une distance d_0 par du liquide) avec une expression dépendant de la constante d'Hamaker [équation 13b].

$$\text{(a)} \quad \Delta G_{adh} = \sigma_{sp} - \sigma_{pl} - \sigma_{sl} = \Delta\sigma_0 < 0 \qquad \text{(b)} \quad \Delta G_{adh}(d_0) = -\frac{A_{pls}}{12\pi d_0^2} \qquad \textit{Eq I- 13}$$

où σ= l'énergie interfaciale, s= solide, l= liquide, p= particule. En pratique σ_{sl} et σ_{pl} peuvent se déterminer expérimentalement, mais il est plus difficile de le faire pour σ_{sp} [61, 62]. A_{pls} représente la combinaison des coefficients d'Hamaker du liquide du solide et de la particule.

$$A_{pls} = -12\pi d_0^2(\sigma_{sp} - \sigma_{pl} - \sigma_{sl}) \qquad \textit{Eq I- 14}$$

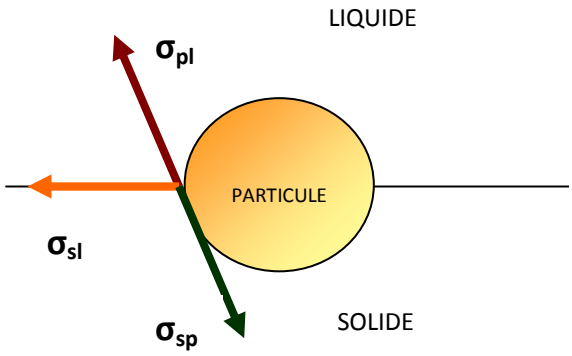


Figure I- 11 : Représentation des énergies de surface.

En combinant les équations 13 a et b, la constante d'Hamaker peut être calculée pour une distance connue solide-particule [équation I-14], le rejet/emprisonnement des particules pourra ainsi être prédit : si A_{pls} est positif les particules seront attirées par la surface et capturées.

Azouni et coll. [63] ont montré que le rejet/ capture d'une particule en interaction avec un front de congélation plan dépend également de l'état de surface de la particule. En revêtant ou non des particules millimétriques de nylon avec un film d'or ou de carbone, la portée des forces de répulsion autour de la particule est modifiée et l'angle de mouillage des particules est également affecté. Les auteurs ont constaté que plus cet angle augmente, plus la constante d'Hamaker du système eau-particule diminue, réduisant ainsi les forces de répulsion entre la particule et le front de congélation, favorisant ainsi la capture de la particule par le front.

La déformation locale de l'interface S/L

Peppin & coll. [64] utilisent la relation de Gibbs-Thomson pour décrire la dépression que subit le point de solidification à cause du rayon de courbure que forme l'interface S/L (ici la glace/milieu aqueux) quand celle-ci commence à s'immiscer entre deux particules [équation 15a]. D'après cette relation si K> 2/r la glace peut pénétrer entre les particules et les emprisonner. Leurs résultats montrent que plus la taille du pore r interparticulaire tend à être micrométrique (donc tend à augmenter) plus T augmente et donc plus la glace a de chance de s'immiscer et donc finir par emprisonner les particules [figure I-12].

La taille des particules influencerait la capacité de la glace à les emprisonner, il est donc préférable d'après le critère précédent d'utiliser une suspension nanométrique pour éviter le phénomène puisqu'elle diminuerait la taille des pores interparticulaires. Rempel & coll. [65] ajoutent un terme supplémentaire à l'équation de Gibbs-Thomson qui prend en compte le type de forces intermoléculaires qui régit l'épaisseur du film liquide, séparant la particule de l'interface S/L [équation 15b]. Quand l'épaisseur du film liquide diminue, la surfusion augmente ce qui favorise la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

courbure de l'interface S/L à l'approche de la particule. Pour pouvoir négliger l'effet de courbure de la glace à l'approche de la particule, le rayon de celle - ci doit être supérieur à 10 µm.

$$\text{(a)} \quad T - T_s = -\left(\frac{T_s \sigma_{sl}}{\rho_g L_f}\right) K \qquad \text{(b)} \quad T - T_m = -\frac{T_m \sigma_{sl}}{\rho L_f} K - T_m \left(\frac{\lambda_{fi}}{d_0}\right)^{\nu} \qquad \textit{Eq I- 15}$$

avec T la température à partir de laquelle la glace peut pénétrer entre les particules solides, T_s la température de solidification du fluide pur, ρ_g la masse volumique de la glace, L_f la chaleur latente de fusion, K le rayon de courbure de la glace, ν un paramètre caractérisant le type de force régissant l'épaisseur du film liquide, λ_{fi} la longueur d'action caractéristique des forces intermoléculaires (10^{-10}m).

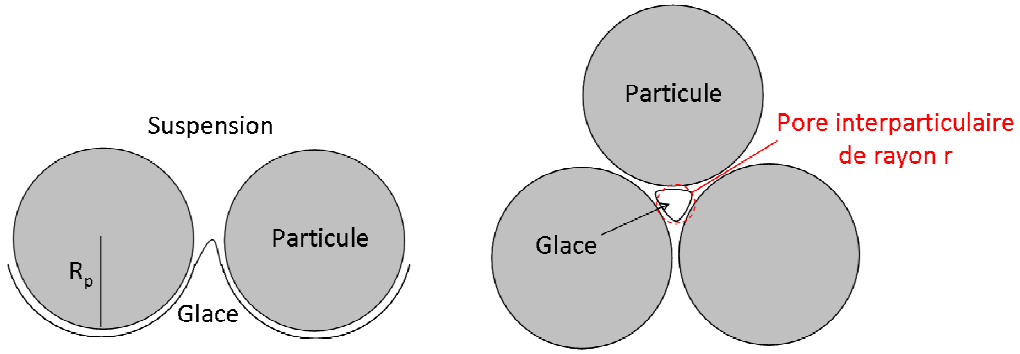


Figure I- 12 : Illustration du système considéré par Peppin & coll.

La pression osmotique et la pression capillaire

L'équilibre entre la pression osmotique et capillaire du système eau/glace/particules est un paramètre qui va déterminer si les particules vont être emprisonnées par la glace ou rejetées par cette dernière. Tant que la pression osmotique du système reste inférieure à la pression capillaire, les particules peuvent être rejetées par les cristaux de glace. Mais lorsqu'elle surpasse la pression capillaire alors les particules se retrouvent emprisonnées dans la glace.

La **pression osmotique** est la pression nécessaire au fluide pour passer du milieu le moins concentré au milieu le plus concentré. Dans le cas d'un milieu liquide contenant des particules solides, c'est une fonction [équation I-16] dépendant du volume des particules, V_p, de la constante de Boltzman k_b, de la température de fusion de l'eau pure T_m , de la fraction volumique de particules Φ et d'un facteur de compressibilité Z(Φ) [équation I-17] qui permet de prendre en compte les interactions entre les particules [64].

$$\Pi(\phi) = \frac{\phi}{V_p} k_b T_m Z(\phi) \qquad \textit{Eq I- 16}$$

$$Z(\phi) = \frac{1 + a_1\phi + a_2\phi^2 + a_3\phi^3 + a_4\phi^4}{1 - \phi/\phi_m} \qquad \textit{Eq I- 17}$$

$$a_1 = 4 - 1/\phi_m \quad a_2 = 10 - 4/\phi_m \quad a_3 = 18 - 10/\phi_m \quad a_4 = 3/2\phi_m^5 - 18/\phi_m$$

Contrairement au modèle de pression osmotique proposé par Shanti & coll. [66, 67] [équation I-18] dont le facteur de compressibilité introduit n'est valable que sur la gamme $0 \le \phi \le 0{,}55$ [68, 69], Peppin ajoute un terme supplémentaire qui tient compte de la gamme $0{,}55 \le \phi < \phi_m$ [70].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$\Pi(\phi) = \frac{k_b T}{V_p}\left(\frac{\phi\left(1+\phi+\phi^2-\phi^3\right)}{\left(\phi_m-\phi\right)^3}\right) \quad \textit{Eq I- 18}$$

Pour déterminer Φ_m, l'empilement maximal des particules, Liu [71] propose une méthode qui montre que la viscosité à fort gradient de vitesse égal à 100 s^{-1} suit l'équation linéaire :

$$1-\eta_r^{-1/n} = a\phi + b \quad \textit{Eq I- 19}$$

Avec a et b des constantes, η_r le rapport entre la viscosité de la suspension mesurée à gradient constant et la viscosité de l'eau. n est pris égal à 2 pour les poudres céramiques. En traçant $1-\eta_r^{-1/2}$ en fonction de *Φ,* l'empilement maximal Φ_m correspond à la valeur que prend *Φ quand* $1-\eta_r^{-1/2}$ =1.

La pression capillaire [équation I-20] correspond à la différence de pression qui existe entre une phase mouillante et non mouillante, les deux phases étant non miscibles, l'interface créée entre ces deux phases est courbe [figure I-12].

La figure I-13 illustre le sens de déplacement de l'eau induit par les pressions osmotique et capillaire.

L'équilibre entre la pression osmotique et capillaire dépend directement de l'empilement des particules qui, s'il atteint une valeur critique Φ_c, provoque une augmentation de la pression osmotique qui devient alors supérieure à la pression capillaire [équation I-21] [81, 84].

$$P_{cap} = \frac{\left(3\phi\sigma_{sl}\right)}{\left(1-\phi\right)R_p} \quad \textit{Eq I- 20}$$

En $\Phi = \Phi_c$

$$\Pi(\phi) > P_{cap} \quad \textit{Eq I- 21}$$

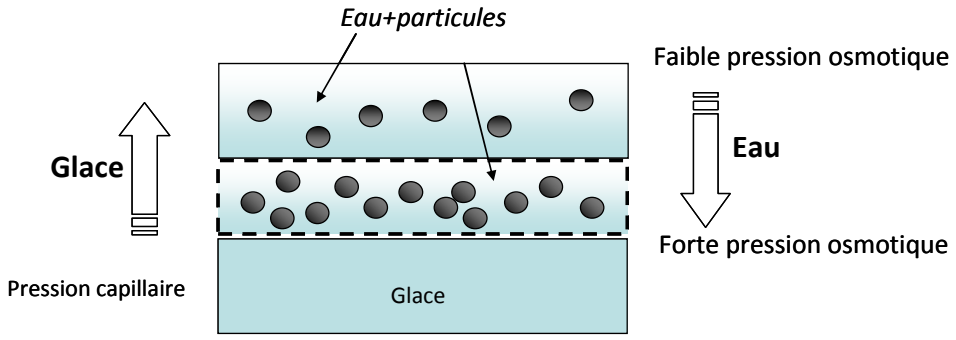


Figure I- 13 : Sens de déplacement de l'eau (ou glace) sous l'effet de la pression osmotique et de la pression capillaire.

L'épaisseur du film liquide présent entre la particule et l'interface S/L

Pour que les particules soient rejetées par les cristaux de glace, un film liquide doit se maintenir entre l'interface S/L et la particule et conserver une épaisseur supérieure à une valeur critique. Pour rester stable et permettre le rejet des particules, le film doit sans cesse être alimenté par transport de matière ou diffusion des molécules d'eau [61, 72] pour permettre la croissance du cristal sous la particule. Les deux études citées n'ont été menées que d'un point de vue théorique, sur une particule sphérique en interaction avec le front pour la première et sur des exemples de particules de plusieurs micromètres de rayon pour la seconde.

Ce film est créé par une pression de disjonction répulsive entre la particule et l'interface S/L qui tend à les éloigner l'une de l'autre. Pour Asthana et coll. [61] cette pression exerce une force qui est fonction des forces électrostatiques, de Van der Waals et des molécules adsorbées en surface des particules. Le film liquide possède une énergie de surface qui est inversement proportionnelle à son épaisseur et qui agit également comme une force de répulsion. Il existe alors deux approches pour caractériser le rejet des particules par le front de congélation :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- soit par les énergies de surface, dans ce cas l'énergie de surface du film est considérée comme une force motrice permettant la diffusion du liquide dans l'espace particule/front,
- soit par la pression de disjonction, dans ce cas, lorsque le front approche la particule, l'épaisseur du film diminue. La pression résultante autour de la particule force un flux de liquide à alimenter le film et à maintenir une épaisseur stable.

Dans le processus de rejet des particules plusieurs forces sont en compétition :

- les forces de répulsion qui permettent d'avoir un film stable et donc d'éviter le contact particules/ front de congélation donc éviter la capture des particules,
- les forces attractives qui tendent à rapprocher les particules du front et donc à favoriser la capture. Ainsi il existe une épaisseur de film liquide critique en dessous de laquelle les particules se retrouvent prisonnières du front [61].

La vitesse critique d'avancée du front de congélation

La vitesse critique correspond à la valeur de la vitesse d'avancée de l'interface S/L pour laquelle le film liquide séparant la particule de l'interface devient trop fin pour continuer à les drainer. Une fois cette valeur atteinte, les particules ne sont plus rejetées par le front et sont emprisonnées par la glace. La vitesse critique V_c est dépendante de divers facteurs selon les hypothèses de départ et les conditions d'expérience [65, 72-74].

Lipp et coll. [74] proposent un modèle permettant de lier la vitesse critique à la viscosité du fluide, au gradient de température et au rayon des particules. Ils ont établi ce modèle à partir de l'étude d'une suspension de particules sphériques de latex chargées négativement, de rayon 10 µm et concentrées à 10% en volume. Dans le cas d'une particule de rayon très inférieur à 10 µm, les effets de courbure de l'interface ne sont pas négligeables. La vitesse critique devient alors indépendante du gradient de température et varie uniquement selon une loi de puissance gouvernée par le rayon de la particule. Cette loi de puissance varie également avec la nature des interactions entre la particule et l'interface S/L (forces non retardées de Van der Waals, forces retardées de Van der Waals, interactions de nature électrostatique)

De nombreux autres modèles similaires ont été développés. Tous prédisent une dépendance inversement proportionnelle entre la vitesse critique d'avancée du front et la taille des particules. Ces dépendances ont été mises en évidence expérimentalement par de très nombreuses études.

La conductivité thermique

La présence d'une particule devant le front de congélation modifie la forme de celui-ci, change son point de fusion ou modifie la valeur de la chaleur latente de fusion. La forme de la perturbation peut être anticipée à partir de relation entre la température d'interface et la cinétique de surfusion.

Soit K, la conductivité thermique avec en indice p pour la particule et l pour le liquide. Le tableau I-1 donne les valeurs de conductivité thermique des céramiques classiques et de la glace. Si $K_p < K_l$ l'interface se déformera de manière convexe, dans le cas contraire le front se déformera de manière concave [78, 93]. C'est le ratio K_p / K_l qui détermine si les particules peuvent être emprisonnées par l'interface ou non et avec quelle facilité. Ainsi pour $K_p / K_l < 1$ les particules ne peuvent pas être emprisonnées. Si $K_p / K_l > 1$ les particules peuvent être emprisonnées. Plus ce ratio augmentera plus la capture aura de chance d'avoir lieu. Il existe un modèle plus précis, représenté par l'équation I-22, qui quantifie l'emprisonnement des particules de la même façon que le premier mais qui tient compte de la capacité thermique ainsi que de la masse volumique des éléments mis en jeu.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$\left[\frac{K_p C_p \rho_p}{K_l C_l \rho_l}\right]^{1/2} > 1 : capture$$
$$\left[\frac{K_p C_p \rho_p}{K_l C_l \rho_l}\right]^{1/2} < 1 : rejet \qquad \textit{Eq I- 22}$$

Nature du matériau	Conductivité thermique en W/m/K à 20°C
Alumine	26/35
Verre	1,2
Zircone yttriée	2,2/3,2
SiC	63/155
Eau	0,6 à 20°C 0,55 à 0°C
Glace	2,1 à 0°C augmente avec une diminution de T (pente de 0,57%/K)

Tableau I- 1 : Valeurs de conductivité thermique.

Certains auteurs considèrent que pour une taille de particule supérieure à 500 µm, les effets thermiques représentent le facteur dominant, l'emprisonnement peut alors être prévu par l'équation I-22 alors que pour une taille inférieure à 500 µm les énergies de surface dominent le processus, la capture peut être prédite par l'équation I-13a [61].

IV. Conclusions

Les modèles présentés dans cette partie ont été élaborés pour des cas idéaux ou simples. La première approximation est qu'ils font tous l'hypothèse de la sphéricité des particules, cas éloigné de la réalité des suspensions de particules céramiques qui prennent toutes sortes de formes, plaquettes, aciculaires ou sphéroïdes avec une surface irrégulière. Les particules étudiées ont un rayon de plusieurs micromètres, taille supérieure d'un à deux voire trois ordres de grandeur à celle des particules présentes dans les suspensions céramiques à mettre en œuvre. Ensuite, soit ils ne tiennent pas compte des interactions entre les particules en considérant des milieux dilués, soit ils considèrent des systèmes simples constitués uniquement de particules mises en suspension en milieu aqueux soit sans additif soit en présence de sels se dissociant sous forme d'ions (mais pas de polymères chargés). Or la présence d'additifs fait apparaitre des nouvelles espèces à rejeter par les cristaux de glace, modifie la surface des particules ainsi que les propriétés du milieu aqueux. Ces modèles permettent donc de guider les explications des phénomènes de congélation mais restent limités dans le cas de suspensions complexes constituées de particules chargées par la présence d'ions ou de polymères chargés, de rayon inférieur au micromètre et concentrées en milieu aqueux.

Partie IV. Bilan des paramètres influençant la solidification et la morphologie poreuse obtenue par ice-templating

« Cette partie montre par le biais d'exemples tirés de la littérature l'influence de la fraction volumique et de la taille des particules, des conditions de congélation (vitesse de refroidissement, température de congélation, gradient de température, surface de congélation) et des additifs introduits dans la suspension céramique sur la solidification et sur la microstructure poreuse obtenue par ice-templating. »

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. Fraction volumique en particules

Influence sur la solidification

Les particules solides représentent des impuretés qui vont pouvoir servir de sites de germination hétérogène, leur présence déstabilise l'interface de congélation par effet Gibbs-Thomson : l'interface se déforme par modification locale de la température de la glace. Une augmentation de leur fraction volumique diminue la température de congélation T_{cong} .Peppin et coll. [75] ont représenté la variation de cette température en fonction de la fraction volumique, à partir d'un modèle théorique qu'ils comparent à des valeurs expérimentales obtenues par d'autres auteurs [figure I-14].

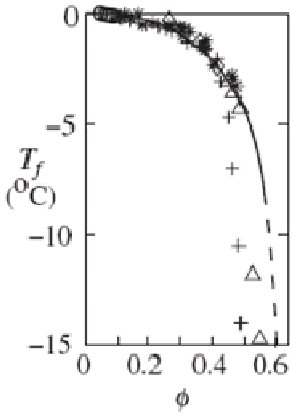


Figure I- 14 : Influence de la fraction volumique en particules sur la température de congélation. La courbe en trait plein correspond au modèle proposé par Peppin et coll., les points en forme de triangle et croix sont des valeurs expérimentales obtenues sur des particules de bentonite.

Influence sur la microstructure

L'augmentation de la fraction volumique en particules diminue la porosité du matériau fig.3-réf [4], fig.4-réf [12], table I-réf [27]. Elle augmente l'épaisseur des parois céramiques, table I-réf [27] et diminue donc la taille des pores fig.5-réf[25]. L'image I-3 rend compte de cet effet [10].

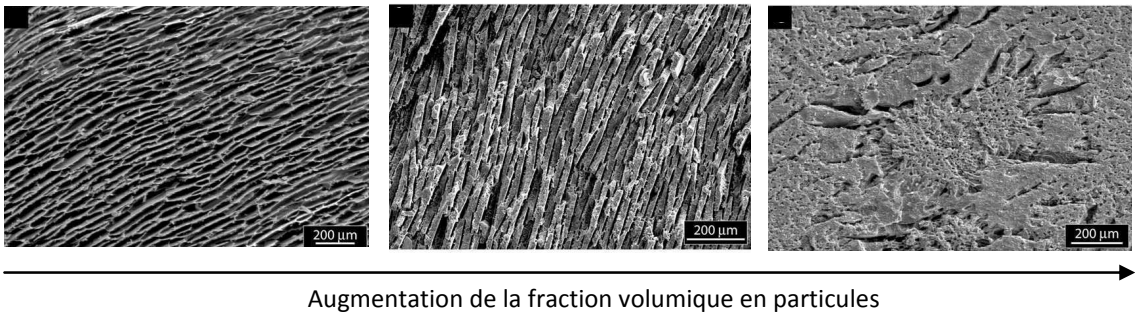


Image I- 3 : Effet de l'augmentation de la fraction en particules sur la porosité du matériau mis en forme par ice-templating.

L'augmentation de la fraction volumique en particules rend naturellement le matériau poreux plus résistant mécaniquement en faisant diminuer la porosité. Ainsi la résistance à la compression d'un matériau alumine-zircone (20 : 80) varie de 15 à 3 200 MPa lorsque la teneur totale en poudre céramique varie de 40 à 80% en masse [76].

II. Taille de particules

Influence sur la solidification

La taille des particules détermine si l'effet de courbure de l'interface S/L régit par l'équation de Gibbs-Thomson doit être pris en considération ou non. Si les particules sont considérées comme grosses, alors la vitesse critique d'avancée de l'interface au-delà de laquelle les particules ne sont

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

plus rejetées mais emprisonnées dépend du gradient de température et du rayon des particules. Ceci n'est plus le cas lorsque leur taille diminue, la vitesse critique étant indépendante du gradient thermique, mais fortement dépendante du rayon.

Le rayon des particules est également le paramètre le plus critique dans le calcul des forces mises en jeu entre l'interface S/L, la particule et le fluide (l'eau). Dans le cas d'une solidification dendritique, dont les dendrites ont un rayon de sommet R_{den}, les particules peuvent être soumises à des forces de répulsion naissant des différences d'énergies interfaciales [équation I-23a], la force d'entrainement qui nait de l'alimentation en fluide du film liquide existant entre les particules et l'interface S/L nécessaire au rejet des particules [équation I-23b] et enfin la poussée d'Archimède qui vient de la différence de densité entre la particule (ρ_p) et le fluide (ρ_l) et qui aura tendance à diriger les particules dans le sens de la sédimentation lorsque leur masse volumique sera supérieure à celle du liquide et d'autant plus que les particules seront grosses [équation I-23c]. Si la somme de ces trois forces est négative la particule est emprisonnée, dans le cas contraire elle est rejetée [60]. La figure I-15 représente le système considéré.

(a) $$F_r = 128\pi A \frac{R_{den}^3 R_p^3 (R_{den} + R_p + d)}{d^2 (d + 2R_{den})^2 (d + 2R_p)^2 (d + 2R_p)^2 (d + 2R_{den} + 2R_p)^2}$$

(b) $$F_{visq} = 6\pi\eta V \frac{1}{d^2} \left(\frac{R_{den} R_p}{R_{den} + R_p} \right)^2$$

(c) $$F_b = \frac{4}{3}\pi R_p^3 g(\rho_p - \rho_l)$$

Eq I- 23

avec d la distance de séparation entre la particule et la dendrite, V la vitesse d'avancée de l'interface S/L, η la viscosité du fluide, g l'accélération due à la gravité, A la constante d'Hamaker.

La faiblesse de cette approche est qu'elle ne prend pas en compte les interactions entre les particules. Elle sera insuffisante pour expliquer les phénomènes plus complexes ayant lieu pendant la structuration par ice-templating de notre système.

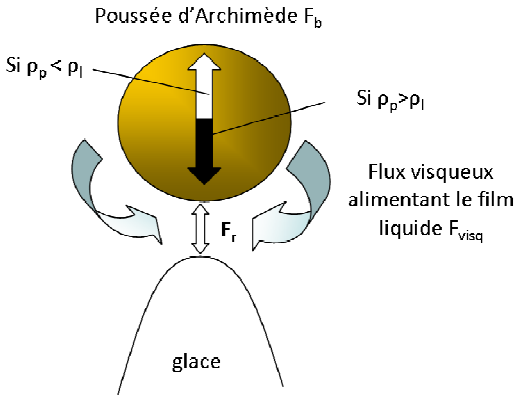


Figure I- 15 : Bilan des forces existant dans le système glace-particules.

Dutta.B et Surappa.M.K [60] ont résumé l'impact de la taille des particules sur leur rejet, capture et arrêt de croissance des cristaux dendritiques, lors d'une solidification dendritique. Le schéma récapitulant ces effets est présenté figure I-16.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

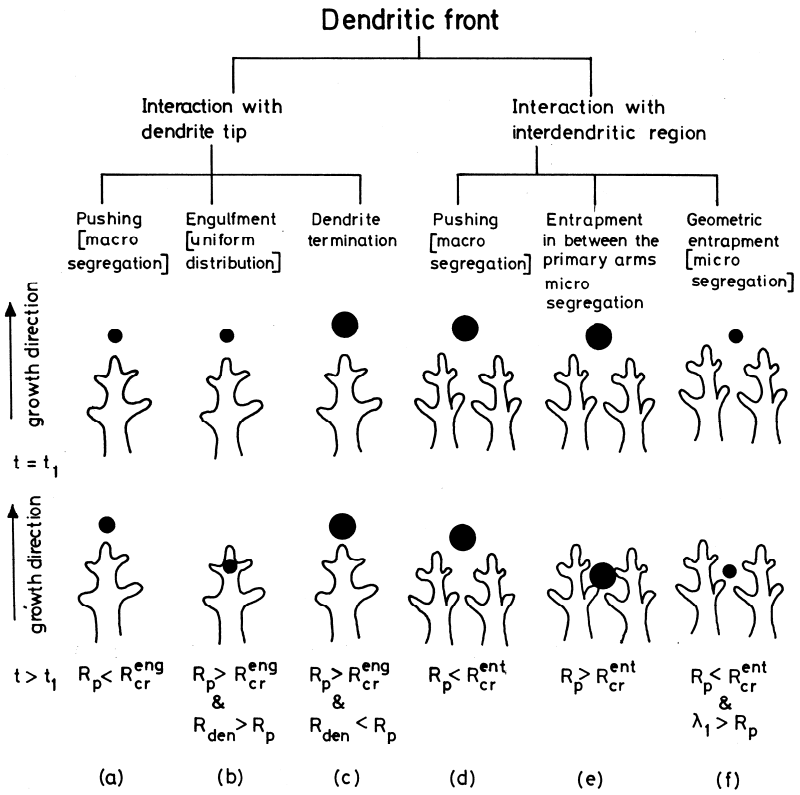


Figure I- 16 : Influence de la taille des particules sur les interactions particules/dendrites.

Avec R_p rayon de la particule, R_{den} le rayon de la dendrite primaire, R_{cr}^{eng} le rayon critique de la particule qui provoque la capture par la glace de la particule et R_{cr}^{ent} le rayon de particule critique permettant à la particule d'être accumulée entre deux dendrites sans être emprisonnée dans la glace. En dessous de ce rayon les particules sont poussées par les cristaux dendritiques sans être rejetées ni emprisonnées. Au dessus de ce rayon les particules sont accumulées entre deux cristaux dendritiques mais bloquées par les dendrites secondaires.

λ_1 l'espace entre deux dendrites primaires. Si cet espace est suffisamment large ($\lambda_1 > R_p$) alors les particules sont accumulées entre les dendrites primaires voir entre les dendrites secondaires quelle que soit leur taille.

Influence sur la microstructure

De grosses particules créeront un empilement plus faible, diminuant ainsi la densité des parois solides. De plus la réplique des cristaux de glace sera plus précise avec une taille plus faible de particules [figure I-17] [55].

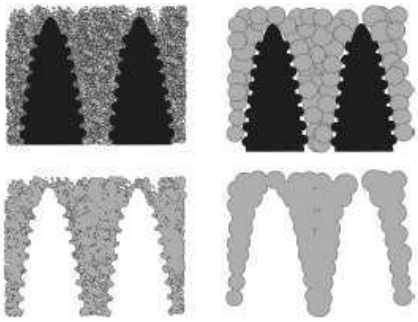


Figure I- 17 : Représentation schématique de l'effet des petites particules (à gauche) et de grosses particules (à droite) sur la réplique des cristaux obtenue après lyophilisation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. Conditions thermiques et état du support de congélation

Il existe plusieurs solutions pour contrôler le refroidissement d'une suspension mise en forme par ice-templating. Le gradient thermique appliqué peut être contrôlé ou non. En général, le refroidissement se fait à une vitesse donnée (en °C/min) par le bas de la suspension à congeler. Ces conditions de refroidissement sont en partie responsables de la vitesse d'avancée de l'interface.

Influence sur la solidification

Le gradient de température G influence la vitesse d'avancée V de l'interface S/L. Plus il est important plus V sera grande. Or quand la vitesse d'avancée de l'interface augmente, les cristaux de glace deviennent plus fins [77] : une augmentation de gradient thermique diminue donc le rayon de courbure de la pointe des cristaux de glace. Dans le cas de grosses particules il détermine également la valeur de la vitesse critique. Enfin l'orientation des cristaux dépend de l'orientation de G. Celui-ci peut être contrôlé en ajustant le montage expérimental. Les montages utilisant un moule contenant la suspension reposant sur une plaque métallique refroidie par des bains d'éthanol ou d'azote liquide permettent de congeler unidirectionnellement car le gradient vertical est créé par la partie refroidie en bas et l'air ambiant en haut. D'autres montages permettent de diriger radialement le gradient de température comme celui utilisé par Moon [26].

La vitesse de refroidissement du système influence la vitesse d'avancée de l'interface et donc le phénomène de rejet/capture des particules, la morphologie des cristaux de glace (cellulaires vs dendritiques), l'espace intercellulaire ou dendritique [77].

La nature du matériau utilisé comme surface de congélation va directement influencer les conditions de germination via la tension de surface existant entre le matériau et le milieu liquide. Les transferts thermiques vont également être affectés par la conductivité thermique de la surface de congélation. En modifiant la conductivité thermique de la surface de congélation, la vitesse de refroidissement du système peut être ajustée.

Il est également possible de jouer sur la texture de la surface de congélation pour contrôler les conditions de germination et donc la direction de croissance des cristaux [figure I-18]. C'est ce qu'ont testé Munch et coll. [78] en comparant l'orientation des cristaux solidifiant sur une surface polie, les cristaux lamellaires sont alors orientés selon le gradient de température, les lamelles sont regroupées en domaines orientés aléatoirement ; et une surface gravée par des lignes parallèles horizontales : tous les cristaux lamellaires sont alors orientés dans le même sens, les lamelles sont toutes parallèles les unes aux autres.

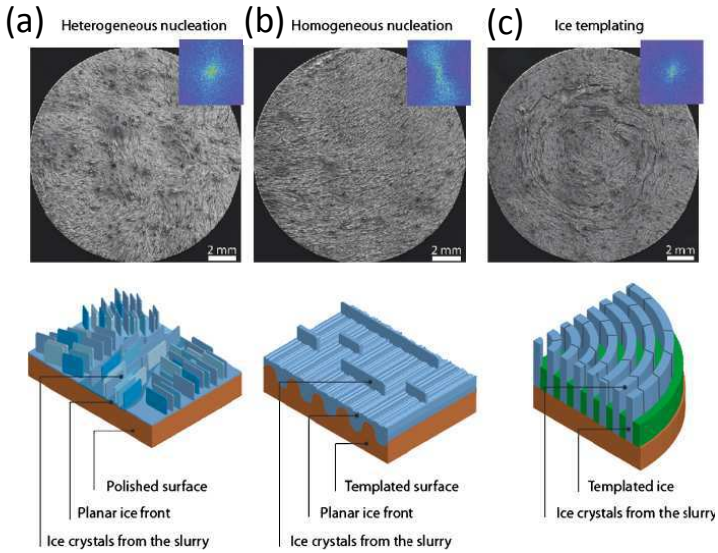


Figure I- 18 : Influence de l'état de surface de congélation sur l'orientation des cristaux lamellaires dans le cas d'une surface polie (a) et d'une surface gravée (b) ou d'un moule pré rempli d'eau qui impose un motif de croissance, ici circulaire, aux cristaux (c).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Influence sur la microstructure

La distance interlamellaire diminue quand la vitesse de refroidissement augmente [79, 80]. Les conditions thermiques vont essentiellement influencer la vitesse d'avancée de l'interface. Plus celle-ci augmente [34] ou plus la température de congélation fixée est basse [37] plus la microstructure poreuse obtenue sera fine, c'est-à-dire que l'espace entre les parois céramiques (les pores) va diminuer. La morphologie des pores va également être modifiée en cellules ou dendrites. Dans le cas d'une vitesse d'avancée très lente de l'interface S/L (en réglant par exemple une vitesse de refroidissement extrêmement lente) il n'y aura pas formation de pores car toutes les particules seront rejetées en avant du front [figure I-19].

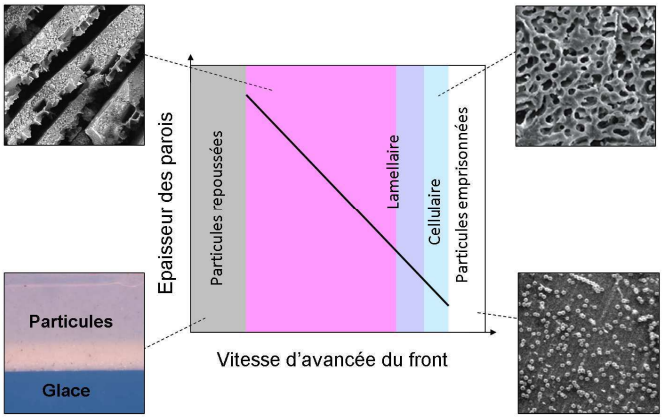


Figure I- 19 : Microstructure obtenue selon la vitesse d'avancée du front de congélation.

IV. Présence d'additifs

Comme expliqué en introduction, les études sur l'influence des additifs sur la microstructure poreuse obtenue par ice-templating restent assez superficielles. Les observations sont faites sur les matériaux finaux pour voir comment évoluent la taille et la morphologie des pores ou les propriétés mécaniques du matériau. Les exemples suivants montrent le genre d'observations réalisées jusqu'à présent :

- L'ajout d'APV dans une suspension d'hydroxyapatite structurée par des pores lamellaires non interconnectés diminue la taille de ces pores lamellaires et les interconnecte au dessus d'une certaine quantité d'APV [81].
- L'ajout de polyacrymalide dans une suspension composite de nitrure de silicium transforme les pores lamellaires dendritiques et pores colonnaires non dendritiques [82].
- L'alignement de pores augmente avec l'ajout de 10 à 30%$_{vol}$ de polystyrène en tant que liant dans une suspension d'alumine contenant du camphène [2].
- L'ajout de glycérol à une suspension aqueuse d'alumine améliore les propriétés mécaniques du matériau car ce produit améliore les connections entre les parois d'alumine et augmente la densité du matériau fritté [83].

Les conclusions tirées de ces résultats sont donc très empiriques. Deux études ont poussé l'analyse un peu plus loin. La première est réalisée par Munch et coll. [78] qui ont testé une plus grande variété d'additifs à savoir, le sucrose, le tréhalose, le glycérol, l'éthanol, le sel (chlorure de sodium), la gélatine et l'acide citrique. Les résultats montrent qu'en ajustant la quantité et la nature des additifs introduits il est possible de modifier ou contrôler :

- la morphologie des pores et en conséquence les propriétés mécaniques du matériau poreux,
- la texturation des parois céramiques,
- la proportion et la taille des ponts de particules se formant entre les parois céramiques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Mais cette étude n'explique pas par quels mécanismes les additifs jouent sur tous ces paramètres. Les observations ne sont faites qu'une fois la congélation terminée et le matériau fritté.

La seconde est réalisée par Zou et coll. [84], qui ont étudié l'influence de l'état de dispersion d'une suspension de particules d'alumine en présence de polyméthacrylate d'ammonium, sur la microstructure poreuse obtenue après ice-templating. Les auteurs étudient l'influence de la quantité de dispersant introduit ou non en excès dans la suspension ainsi que l'influence du pH. Ces travaux présentent des points communs avec les présents travaux de thèse. Ils mettent en évidence l'influence des forces d'interactions électrostatiques entre les particules sur leur empilement dans les parois et sur la taille des pores. Mais cet effet est observé une fois la congélation terminée et l'échantillon fritté, tout comme l'étude proposée par Munch. Aucune information n'est donnée quant au suivi in situ de l'empilement de ces particules ou sur la vitesse d'avancée de l'interface S/L, un des paramètres responsables de la taille des cristaux donc des pores obtenus.

Ces deux études à elles seules montrent l'importance de connaitre et d'ajuster les propriétés des suspensions à congeler afin de contrôler la taille des pores mais également le rôle majeur que joue la nature et quantité des additifs introduits en suspension sur la morphologie des microstructures poreuses obtenues par ice-templating.

Partie V. Mécanismes de dispersion des particules d'oxydes métalliques

« Nous avons vu dans la partie précédente l'importance de la formation d'une suspension aqueuse sur les mécanismes de congélation et sur les microstructures obtenues. Nous allons présenter ici comment réaliser une suspension de particules d'oxyde métallique dispersées en milieu aqueux et comment évaluer les propriétés de ces suspensions. L'alumine sera prise en exemple, mais les mécanismes restent les mêmes pour tous les oxydes métalliques. »

I. Création de la charge de surface

Origine de la charge de surface

La surface de l'alumine est dite amphotère. Elle peut se charger positivement ou négativement de manière réversible une fois mise en solution aqueuse.

Lorsque des particules d'oxyde sont mises en milieu aqueux, leur surface constituée de groupements hydroxyles S-OH se charge par protonation-déprotonation. Les équations suivantes montrent l'apparition des charges en fonction du pH du milieu.

En milieu acide :

$$S-OH_{surface} + H_3O^+ = S-OH_{2\,surface}^+ + H_2O \quad \textit{Eq I- 24}$$

En milieu basique :

$$\mathrm{S\text{-}OH_{surface}} + \mathrm{OH^-} = \mathrm{S\text{-}O^-_{surface}} + \mathrm{H_2O} \quad \textit{Eq I- 25}$$

La charge électrique de surface des particules σ_0 est donnée par l'expression :

$$\sigma_0 = \mathrm{F([S\text{-}OH_2^+]\text{-}[SO^-])} \quad \textit{Eq I- 26}$$

F étant la constante de Faraday et les concentrations étant en moles par unité de surface.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Point isoélectrique

Lorsqu'autant de groupements positifs que négatifs apparaissent en surface des particules, la surface devient neutre électriquement et σ_0=0. Le pH permettant cette neutralité s'appelle le point isoélectrique à différencier du point de charge nulle qui correspond à une surface sans charge. Trois domaines sont alors définis selon le pH de la suspension [85] [figure I-20] :

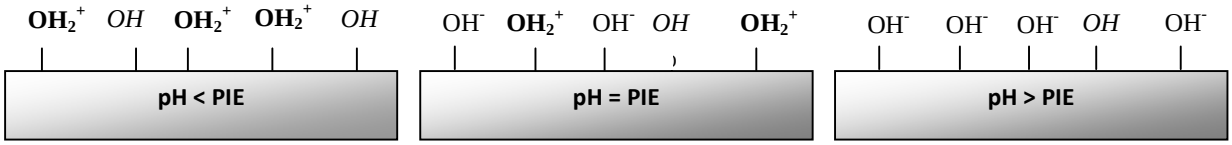


Figure I- 20 : Définition du point isoélectrique.

Les ions introduits dans la suspension (eau + particules d'alumine), ayant une forte affinité avec la surface chargée, vont venir s'adsorber à la surface des particules par des liaisons hydrogène qu'ils forment avec les groupements de surface électriquement opposés. Ils forment alors une couche appelée plan interne de Helmoltz (PIH) de charge électrique σ_β :

$$\sigma_\beta = \mathrm{F/S}\,([\mathrm{S-O^-..C^+}]-[\mathrm{S-OH_2^+..A^-}]) \quad \textit{Eq I- 27}$$

C^+ représente le cation et A^- l'anion adsorbé [figure I-21].

La capacité d'adsorption des ions dépend de leur nature structurante ou déstructurante liée à leur pouvoir d'hydratation. Ces ions sont dits spécifiquement adsorbés. Les ions structurants sont petits, ont une forte densité de charge et modifient localement la structure primitive de l'eau par rupture de liaisons hydrogène. Ils restructurent alors les molécules d'eau autour d'eux augmentant ainsi la viscosité de la solution. Li^+, Na^+, Mg^{2+} en font partie. Plus leur pouvoir d'hydratation est élevé plus ces ions attireront de molécules d'eau autour d'eux. Les ions déstructurants sont de charge et taille moyenne et sont capables de développer suffisamment d'interaction avec l'eau pour rompre les liaisons hydrogène mais pas assez pour être capable de restructurer les molécules d'eau autour d'eux. Leur pouvoir de solvatation étant plus faible, la viscosité des solutions contenant ces ions est plus faible que celles contenant des ions structurants. K^+, NH_4^+, NO_3^- en font partie [85]. Na^+ a un pouvoir d'hydratation quatre fois supérieur à celui de NH_4^+ [86].

Les ions qui ne sont pas adsorbés fortement en surface de l'oxyde restent en suspension. Certains d'entre eux sont attirés par les forces électrostatiques vers la surface mais ne s'y fixent pas. Ils forment alors une couche diffuse dont l'épaisseur κ^{-1} [équation I-28a] varie avec l'agitation thermique et les forces électrostatiques. Ils sont modélisés sur un plan appelé plan externe de Helmoltz (PEH) de charge électrique σ_d dont le potentiel électrique est assimilé au potentiel Zêta (ξ). Ce plan marque le début de la couche diffuse au sein de laquelle le potentiel électrique décroît de manière exponentielle.

$$\text{(a)} \quad \kappa = \left(\frac{2e^2 N_a I}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_b T}\right)^{0.5} \qquad \text{(b)} \quad I = 0{,}5\sum_i c_i z_i^{\,2} \qquad \textit{Eq I- 28}$$

avec e la charge électronique, N_a la constante d'Avogadro, c_i la concentration molaire en ions, z_i la valence des ions, ε_r et ε_0 respectivement la constante diélectrique de l'eau et la permittivité du vide, k_b la constante de Boltzmann et T la température du système. I est la force ionique, elle s'exprime en mole par litre [équation I-28b].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

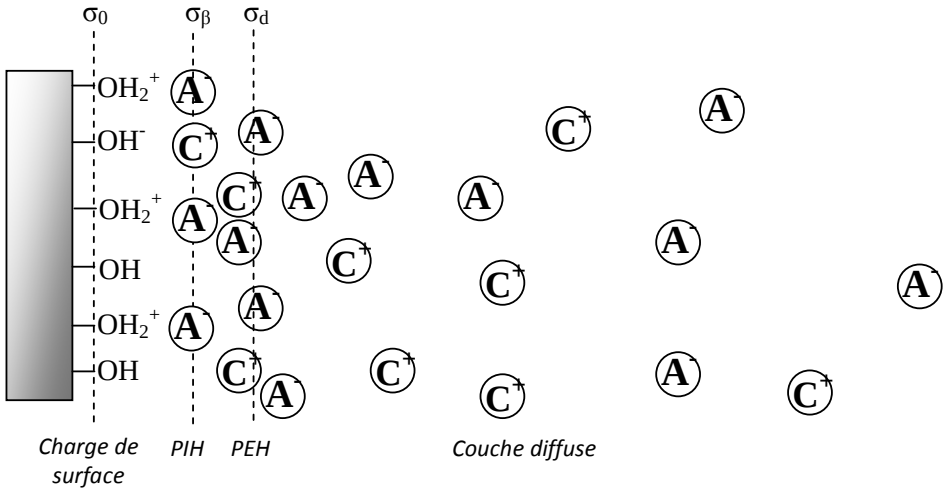


Figure I- 21 : Modèle de la triple couche, PIH plan interne de Helmholtz, PEH plan externe de Helmholtz.

II. Mécanismes de dispersion des particules céramiques

Stabilisation électrostatique

Il existe entre deux particules une force d'attraction appelée force attractive de Van der Waals, notée $E_{VDW}(d)$. Elle est calculée d'après l'équation I-29a, en supposant un cas idéal de particules sphériques de même rayon R_p, et que la distance interparticulaire d est plus grande que ce rayon. A est la constante d'Hamaker.

Pour assurer une dispersion des particules il faut contrer ces forces attractives par des forces répulsives. L'une des possibilités est d'introduire une solution ionique qui va créer une couche électrique autour de la particule (création d'une charge de surface). Il est supposé que chaque particule possède la même charge de surface, de même signe. Ces charges créent une force de répulsion électrostatique $E_{R\text{-}es}(d)$ [équation I-29b] permettant aux particules de se repousser mutuellement lorsque la distance d les séparant devient trop faible.

(a) $$E_{VDW}(d) = -\frac{AR_p}{12d}$$ (b) $$E_{R\text{-}es}(d) = 2\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 R\,\xi^2 \ln[1+e^{-\kappa d}]$$

Eq I- 29

Stabilisation électrostérique par adsorption de dispersants

Il est également possible de créer des forces répulsives en ajoutant une barrière supplémentaire entre les particules. L'ajout de polymères en suspension rend la formation de cette barrière possible. Leur adsorption en surface des particules va dépendre de la surface des particules, du pH du milieu qui va lui-même déterminer la manière dont les chaines vont se déployer en surface [87] (configuration train, loop, tail [figure I-22]).

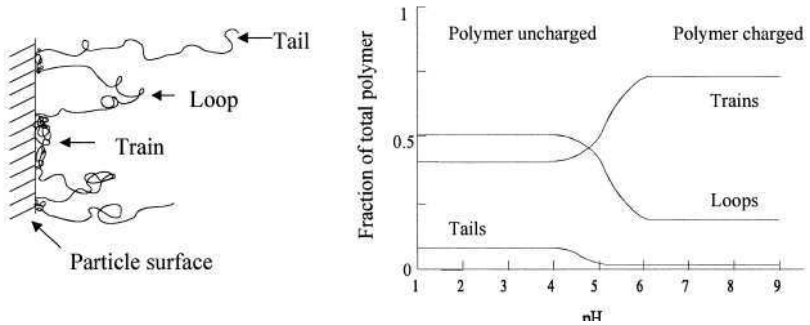


Figure I- 22 : Configurations prises par les polymères selon le pH de la suspension.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le pH naturel d'une suspension d'alumine est autour de 8,2. A ce pH basique les dispersants à chaines carboxyliques utilisés se dissocient selon les réactions suivantes :

$$\mathrm{RCOONH_4} = \mathrm{RCOO^-} + \mathrm{NH_4^+}$$
$$\mathrm{RCOONa} = \mathrm{RCOO^-} + \mathrm{Na^+} \qquad \textit{Eq I- 30}$$
$$\text{Avec } \mathrm{R} = \text{-}(\mathrm{C\text{-}CH_2})\text{-} \quad \text{ou} \quad \text{-}(\mathrm{C(CH_3)} - CH_2)-$$

A pH naturel, l'alumine est chargée positivement (groupements $-OH_2^+$ majoritaires), les dispersants négativement par le biais des groupements carboxyliques ($-COO^-$). Ils s'adsorbent alors à la surface des particules par des liaisons hydrogène. Cette adsorption se remarque par le décalage du point isoélectrique vers des pH plus acides.

Les forces de répulsion stériques n'existent pas si la distance séparant les particules est plus de deux fois supérieure à l'épaisseur de polymères adsorbés L. La force de répulsion stérique $E_{R\text{-}st}(d)$ résulte de l'addition d'une force d'interaction élastique et d'une force naissant des interactions entre les chaines polymériques dans la couche adsorbée (dans la zone où $L < d < 2L$). Le paramètre le plus critique concernant la variation de l'intensité de la force de répulsion stérique est l'épaisseur de la couche de polymères adsorbés. D'après les résultats présentés par K. Lu [88] sur des particules d'alumine nanométriques, les forces d'interactions stériques agissent sur une distance interparticulaire environ égale à la valeur de L. Les dispersants à plus longue chaine permettent donc de maintenir des forces de répulsion sur de plus longues distances.

L'utilisation des dispersants à chaines carbonées crée non seulement une force d'interaction électrostatique par adsorption et création d'une charge de surface mais peut également faire apparaitre une force de répulsion stérique. Les interactions sont alors de type électrostérique. Une fois la surface des particules saturée en dispersant adsorbé, l'excédent introduit reste libre en suspension.

III. Bilan des forces d'interaction mises en jeu dans les mécanismes de dispersion

On appelle énergie potentielle totale la somme des potentiels d'interaction, noté V, attractifs et répulsifs du système. Dans le cas d'une suspension dispersée par la présence d'ions (pas de dispersant à chaines carbonées) son calcul ne prend en compte que le potentiel de répulsion électrostatique et le potentiel d'attraction de Van der Waals [équation I-31a]. Dans le cas de particules dispersées via l'adsorption de dispersant il faut y ajouter le potentiel de répulsion stérique [équation I-31b]. Les variations d'énergies potentielles sont représentées sur la figure I-23. Le schéma a été redessiné à partir de celui donné par Davies et Binner [87].

$$\text{(a)} \quad V_T = V_{R-es} + V_{VDW} \qquad \text{(b)} \quad V_T = V_{R-es} + V_{R-st} + V_{VDW} \qquad \textit{Eq I- 31}$$

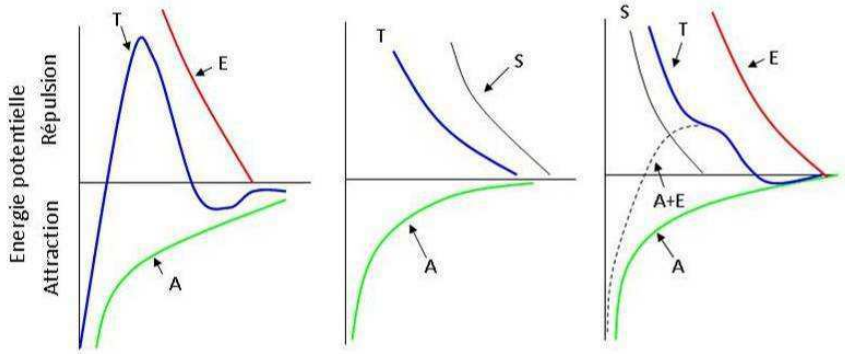


Figure I- 23: Variation des énergies potentielles électrostatiques (E), d'attraction de Van der Waals (A) , de répulsions stériques (S) et totale (T) en fonction de la distance entre les particules.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. Grandeurs et approches utilisées pour caractériser l'état de dispersion d'une suspension

La viscosité

La viscosité des suspensions sera notée η. Elle est exprimée en Pa.s. Elle varie avec le pH de la suspension [110, 111], la teneur en particules [89, 90], la force ionique [114, 115], la nature [91] et quantité du dispersant [87, 92], la longueur de chaine du dispersant dans le cas d'un polymère chargé [93], ainsi que du temps de mise sous ultrasons afin de désagglomérer la poudre en suspension [87].

Le pH

Il qualifie la basicité ou acidité de la suspension et permet de se situer par rapport au point isoélectrique.

Le potentiel zêta

Le potentiel zêta est noté ξ et s'exprime en mV. Il est utilisé pour évaluer la dispersion des particules par le biais de leurs charges électriques. Le potentiel zêta, appelé également potentiel électrocinétique, correspond au potentiel localisé sur le plan externe de Helmoltz. Il est calculé à partir de mesures de la mobilité électrophorétique μ_E des particules sous l'effet d'un champ électrique E [équation I-32a]. V_E représente la vélocité des particules.

Selon le ratio κR entre la taille de particule et l'épaisseur de couche diffuse (1/ κ), la formule calculant le potentiel zêta change. Si κR > 100 la relation Smoluchowski peut être utilisée [équation I-32b] [94]. Si κR < 1 la relation d'Hückel s'applique [équation I-32c].

$$\text{(a)} \quad \mu_E = \frac{V_E}{E} \qquad \text{(b)} \quad \xi = \frac{\eta}{\varepsilon}\mu_E \qquad \text{(c)} \quad \xi = \frac{3\eta}{2\varepsilon}\mu_E \qquad \textit{Eq I- 32}$$

Dans la majorité des cas concernant l'étude des particules, des valeurs intermédiaires de ratio sont obtenues. Le calcul du potentiel zêta dépend alors de facteurs tels que la taille des particules. Un signe négatif de potentiel zêta correspond à une charge de surface négative. Plus la valeur absolue du potentiel zêta est élevée plus les particules sont fortement chargées. Plus les forces de répulsion électrostatiques augmentent, meilleure est la dispersion des particules. Une échelle d'évaluation de l'état de dispersion des suspensions à partir des valeurs de potentiel zêta mesurées à été proposée par Vallar [figure I-24] [95]. Le potentiel zêta varie avec la force ionique, la taille des particules et leur concentration, la nature et la quantité de dispersant introduites ainsi qu'avec le pH.

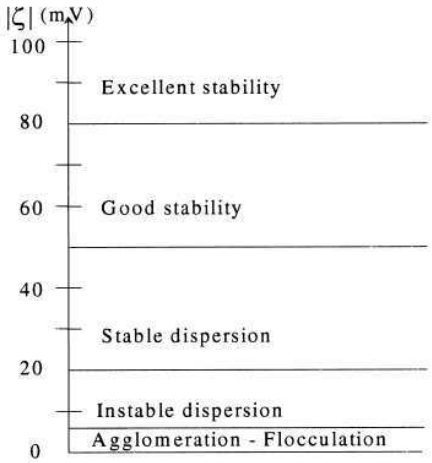


Figure I- 24 : Echelle de Vallar.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Observation de l'état visuel de dispersion par Cryo-MEB

Cette technique permet de vérifier visuellement l'état de dispersion de suspensions en deux dimensions (particules séparées ou agglomérées) en figeant la suspension par une congélation ultra rapide ne laissant pas le temps aux cristaux de glace de grandir, puis en sublimant la surface pour révéler la première couche de particules. Cette technique est largement utilisée par les biologistes ou chimistes [121-124] ou par l'industrie alimentaire [125-128], pour observer des échantillons hydratés sans détruire leur structure initiale en présence d'eau. En science des matériaux, elle a été utilisée pour observer des suspensions contenant des particules de silice ou latex [96-98], l'état d'hydratation de ciment [99], ou la structure de gels [100].

L'étape de congélation que nécessite l'observation au cryo-MEB est une étape critique, car l'échantillon pourrait être endommagé par la croissance de cristaux de glace provoquant ainsi la ségrégation des espèces en suspension, comme le ferait la mise en forme par ice-templating. Pour éviter ce problème, de l'eau sous forme vitrifiée, autrement dit de la glace amorphe, doit être produite. Une des techniques utilisées est la congélation sous haute pression qui représente la seule méthode permettant de créer de la glace amorphe sur une épaisseur de 200 µm. Ceci est rendu possible par combinaison d'une vitesse de refroidissement extrêmement élevée à d'une forte pression, sans utilisation d'antigel. Cette technique a d'abord été suggérée par Moor & Riehle [101] en 1968 puis largement discutée et détaillée [102-104]. La mise au point du système de congélation sous haute pression a facilité la préparation d'échantillons et assure une observation libre de tout artefact de ségrégation des particules due à la croissance de cristaux. Ce système a été utilisé pour préparer des échantillons d'épaisseur 100-500 µm sans pré-traitement avant leur observation au Cryo-MEB [129, 131, 138, 139].

La plupart des observations directes de suspensions passent par la microscopie optique [105] ou par la microscopie en transmission [141, 142] qui requiert des fractions en particules faibles ou d'ajouter une étape de gélation de la suspension. De plus par microscopie optique les images ne peuvent être réalisées qu'à faibles grandissements, les particules ne sont alors pas séparables visuellement contrairement à la technique du Cryo-MEB. Cette dernière permet l'observation de suspensions quelque soit leur teneur en particules.

La titration d'excès de dispersant

Cette technique permet de mesurer la quantité de dispersant adsorbé en surface des particules d'oxyde par rapport à la quantité introduite initialement. Tant que du dispersant s'adsorbe sur les particules l'adsorption vaut 100%. Une fois la surface saturée en dispersant, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de la quantité introduite se sépare de la courbe fictive d'adsorption totale pour atteindre un plateau. La quantité optimale de dispersant à ajouter pour obtenir une bonne dispersion des particules correspond à la quantité maximale introduite pour laquelle l'adsorption vaut 100%. Au-delà de cette valeur le dispersant est en excès dans la suspension [figure I-25] [108, 143, 144] .

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

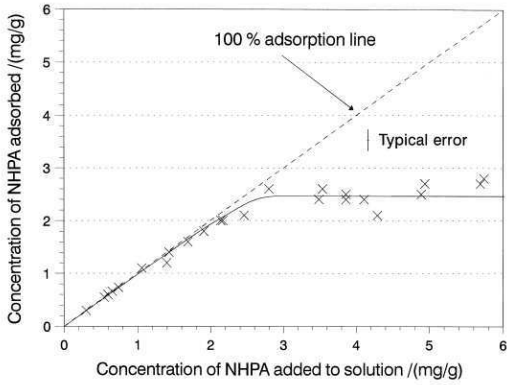


Figure I- 25 : Exemple de courbe de titration permettant de trouver la quantité de dispersant (ici NHPA = polyacrylate d'ammonium) optimale pour disperser les particules d'oxyde. La droite en pointillés représente un guide pour voir où devraient se situer les points en cas d'adsorption totale du dispersant. Une fois la quantité optimale atteinte, la courbe atteint un plateau.

La diffusivité des particules

Cette grandeur caractérise la capacité des particules à se mettre en mouvement sous l'effet d'une force motrice. Plus les particules seront dispersées, moins la suspension sera visqueuse et plus la capacité de diffusion des particules sera élevée. La diffusivité des particules d'oxyde est similaire à la diffusivité des atomes mais le phénomène est moins important de par la taille de l'entité à faire diffuser.

Le coefficient de diffusion d'Einstein décrit le mouvement brownien d'une seule sphère sous l'effet des fluctuations thermiques des molécules en mouvement autour de la particule [106][équation I-33a].

$$\text{(a)} \quad D_0 = k_b T / 6\pi R\eta \qquad \text{(b)} \quad D = \phi \frac{k}{\eta}\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi}\right) \qquad \textit{Eq I- 33}$$

avec k_bT l'énergie thermique, η la viscosité dynamique du milieu aqueux.

Cette équation n'est valable qu'en milieu très dilué pour des particules sphériques non chargées. Les interactions ne sont donc pas prises en compte. Il faut inclure un terme tenant compte des interactions particulaires dans le modèle de diffusion. Ce que font Peppin & coll. [70], par le biais d'une équation généralisée de Stokes-Einstein qui incluent les notions de coefficient de perméabilité k et de pression osmotique Π. Les particules sont également assimilées à des sphères [équation I-33b].

Plutôt qu'une méthode de caractérisation de l'état de dispersion, le calcul des coefficients de diffusion est un outil permettant d'exprimer à quel point une suspension sera fluide, donc dispersée. Plus grand sera le coefficient de diffusion, meilleure sera la dispersion. En effet les particules diffusant dans un milieu aqueux exempt de tout excès de dispersant, diffuseront dans un milieu à plus faible viscosité. Ce dernier paramètre sera responsable des variations de diffusivité à fraction volumique en particules égale.

V. Conclusions

Pour créer une suspension de particules d'oxyde dispersées, c'est-à-dire séparées les unes des autres, il est nécessaire d'ajouter des dispersants ou d'ajuster le pH. Les mesures de viscosité, de pH, de potentiel zêta, de dosage d'excès de dispersant et enfin les observations par Cryo-MEB permettent de juger de l'état de dispersion, de différencier les suspensions et d'évaluer leurs propriétés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale

« L'étude bibliographie réalisée montre que durant la congélation d'un système eau + particules + additifs, il existe de nombreuses interactions et échanges entre les trois composants du système. La complexité du procédé vient de la multitude de paramètres qui interagissent entre eux [figure I-26], tels que la taille et la fraction volumique en particules, le gradient thermique, la vitesse de refroidissement de la suspension, la surface de congélation, la présence ou non d'additifs... Ces paramètres influencent directement la vitesse d'avancée du front, la vitesse critique de capture des particules, les tailles et formes des cristaux qui détermineront directement la forme des pores. La porosité totale ainsi que la résistance mécanique du matériau final seront également impactées.

Cette étude fait également apparaitre le manque d'information sur les mécanismes de rejet de particules en milieu aqueux lors d'une structuration par ice-templating. Les études réalisées jusqu'à présent ont été menées sur des systèmes contenant une fraction très faible en particules, négligeant ainsi les interactions interparticulaires pendant la congélation ou sur des matériaux contenant une fraction en particules élevée mais dans ce cas là, les observations ont été faites après congélation et traitement thermique du matériau.

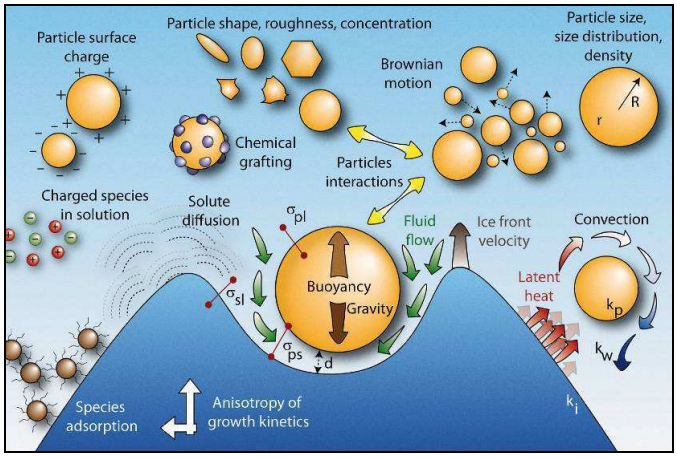


Figure I- 26 : Représentation schématique de la complexité du système lors de la structuration par ice-templating.

Le manque d'information laisse place à plusieurs questions auxquelles ce travail de thèse va tenter de répondre ou au moins apporter des éléments nouveaux ou complémentaires :

- *Que se passe t-il pendant la structuration par ice-templating d'un point de vue redistribution des particules et croissance cristalline?*
- *Comment la composition de la suspension affecte-t-elle la morphologie des cristaux de glace et la dynamique du système en termes de vitesse d'avancée du front et de manière de rejeter les particules?*
- *Quels paramètres agissent sur la vitesse d'avancée du front ?*
- *Comment le front se comporte t-il face à la présence de nombreuses particules ?*
- *Comment le comportement dynamique de la congélation modifie t-il la microstructure congelée ou consolidée obtenue après la mise en forme par ice-templating ? »*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre II
Matières premières et techniques de caractérisation

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre II
Matières premières et techniques de caractérisation

« Ce chapitre décrit les appareillages et techniques de caractérisation utilisés mais également les matières premières et leurs propriétés. Les protocoles de mise en suspension et certaines techniques d'analyse d'images seront explicités dans les chapitres concernés ou en annexe. »

Partie I. Matières premières

I. La poudre d'alumine

L'alumine utilisée est la Ceralox SPA 0.5 (Sasol, Tucson, AZ,USA) [images II-1] dont nous avons vérifié par diffraction des rayons X que la phase cristalline est la phase alpha [figure II-1] soit l'alumine sous forme de corindon.

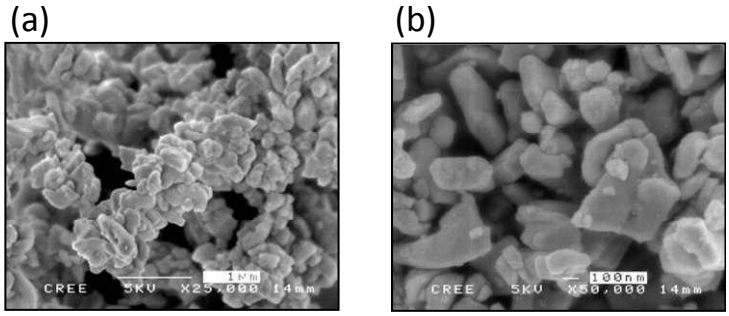


Image II- 1: Particules d'alumine Ceralox SPA observées au MEB à X 25 000 (a) et X 50 000 (b).

Plusieurs lots d'alumine ont été utilisés. Dans tous les cas les particules sont relativement monodisperses en taille, avec un diamètre moyen (D_{50}) de 0,3 µm [figure II-2a]. Cette valeur sera retenue pour les calculs théoriques nécessitant l'entrée de la taille des particules dans les paramètres. La plus petite taille détectée est 0,1 µm, la plus grande, 0,7 µm. Les particules d'alumine développent une surface spécifique de 7,8 m²/g, mesurée par BET et ont une densité moyenne de 3,97, mesurée par pycnométrie à hélium. Le point isoélectrique mesuré par titration pH sur l'acoustophoromètre est de 8,5 [figure II-2b]. Cette valeur est en accord avec celles de la littérature [89, 90] légèrement inférieure à d'autres valeurs publiées 9,14 [107], 9,1 [108], 9,4 [91].

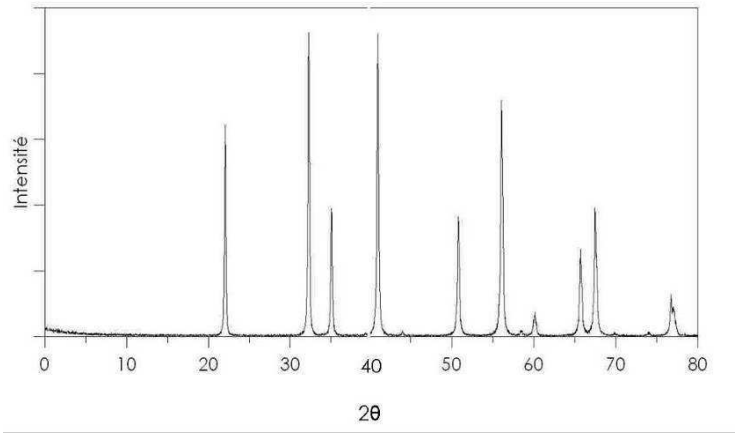


Figure II- 1 : Analyse RX de la phase de l'alumine. Ici les pics de diffraction sont caractéristiques de la phase alpha.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

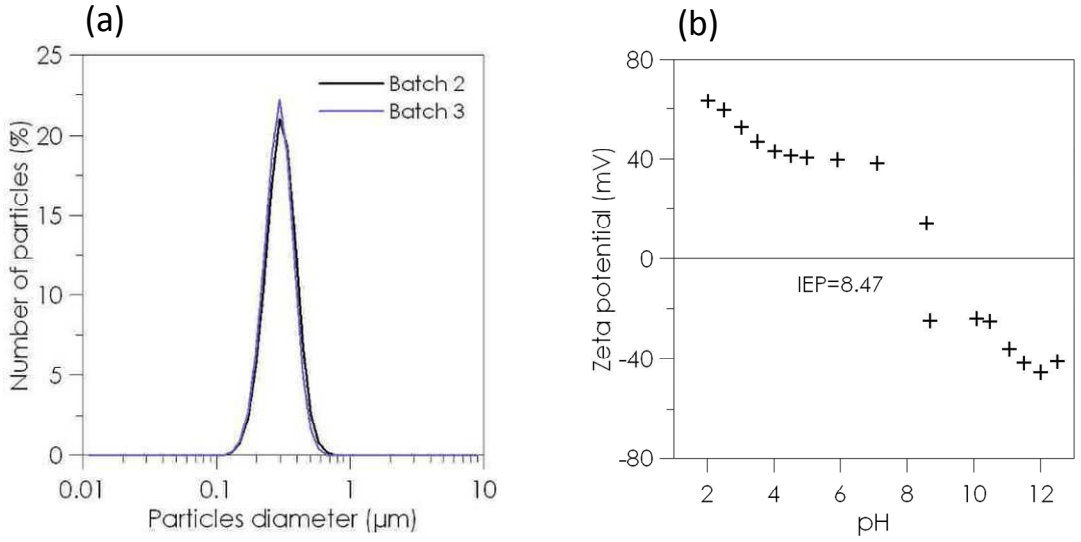


Figure II- 2 : Répartition granulométrique de l'alumine Ceralox SPA 0,5 par granulométrie LASER (a) donnant un D_{50} à 0,3 µm. Détermination du point isoélectrique par titration pH (b).

II. Les additifs

Le premier objectif de l'étude est de connaitre le mieux possible l'état initial des suspensions qui seront structurées par ice-templating. La première voie d'exploration a donc été d'étudier la dispersion des particules d'alumine en milieux aqueux. Pour cela des dispersants communément utilisés pour l'alumine ont été testés. Il s'agit du Darvan CN, un polyméthacrylate d'ammonium utilisé dans plusieurs études [108, 112, 146], du Darvan 7Ns, un polyméthacrylate de sodium et du Darvan 821A, un polyacrylate d'ammonium. Leurs caractéristiques et notations sont reportées dans le tableau II-1. Ces dispersants sont fournis par Vanderbilt (Norwalk, CT, USA). Ils permettent d'étudier à la fois l'influence de la longueur de chaine ($D[NH_4^+]$ vs $d[NH_4^+]$) et du contre ion ($D[NH_4^+]$ vs $D[Na^+]$). Les dispersants sont fournis sous forme liquide ou pulvérulente. Leurs concentrations seront exprimées en pourcentage massique de masse active (de dispersant pur) par rapport à la masse de poudre.

Comme il sera expliqué dans le chapitre III, les particules d'alumine se chargent négativement lorsqu'elles sont dispersées avec ces trois précédents additifs sans ajustement de pH. Afin d'étudier l'influence de la charge de surface, les particules sont également dispersées uniquement avec de l'acide chlorhydrique noté HCl. La solution utilisée est concentrée à 1 mol/L, mais toutes les concentrations d'acide ajoutées sont exprimées en moles d'acide chlorhydrique pur par litre de suspension.

Certaines suspensions nécessiteront l'ajout de liant. Il s'agit d'un alcool polyvinylique (APV), hydrolysé à 88%, de nom commercial Polyviol LL6036 (Wacker polymer systems, Allemagne) fourni sous forme liquide concentrée à 22% en masse. Il consiste en un mélange de deux alcools, l'un de masse molaire 30 000 l'autre 130 000 g/mol. Sa concentration est exprimée en pourcentage massique d'APV pur par rapport à la masse de poudre d'alumine. La molécule d'APV est représentée sur la figure II-3.

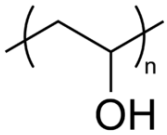


Figure II- 3 : Formule semi-développée de l'alcool polyvinylique (APV).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

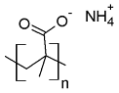
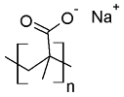
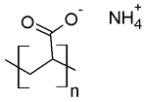
Nom commercial	Notation	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)
Darvan CN	D[NH_4^+]	$[C_3H_5COO^-]_n[NH4^+]_n$ 	10 000-16 000
Darvan 7Ns	D[Na^+]	$[C_3H_5COO^-]_n\ [Na^+]_n$ 	10 000-16 000
Darvan 821A	d[NH_4^+]	$[C_2H_4COO^-]_n\ [NH^4]_n$ 	3 500

Tableau II- 1 : Caractéristiques et notations utilisées dans le texte pour les dispersants.

Partie II. Techniques de caractérisation

I. Les suspensions

Rhéomètre rotatif

La viscosité des suspensions est mesurée sur le viscosimètre Bohlin commercialisé par Malvern (Worcestershire, UK). C'est un rhéomètre à rotation, muni d'un cylindre mobile conique tournant dans une cuve adiabatique fixe à fond plan. Les mesures sont réalisées à une température fixe de 20°C [figure II-4].

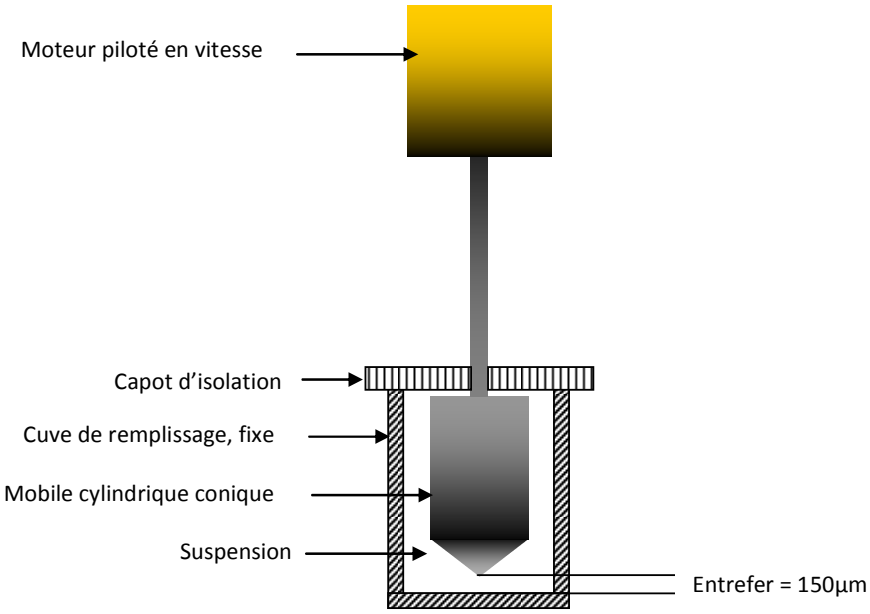


Figure II- 4 : Représentation schématique du rhéomètre cylindrique Bohlin.

Chaque suspension subit un précisaillement de 30 s^{-1} pendant 30 secondes, suivi d'un repos de 30 secondes, afin que toutes les suspensions soient dans les mêmes conditions de départ.

La viscosité dynamique de la suspension, notée η est mesurée à gradient de vitesse constant égal à 50 s^{-1} ou 200 s^{-1}. Le comportement rhéologique est mesuré par l'intermédiaire de l'évolution de la viscosité sur une gamme de 0,1 à 200 s^{-1}.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le zêtamètre

Le potentiel zêta des suspensions est mesuré à l'aide d'un zêtamètre Zetaprobe de marque Colloidal Dynamics (North Attleboro, MA, USA).

Les techniques de mesures traditionnelles de potentiel zêta requièrent un milieu dilué qui affecte les valeurs de potentiel zêta du milieu testé concentré. L'équipement utilisé ici fonctionne sur le principe de l'acoustophorométrie et peut être utilisé pour des suspensions concentrées jusqu'à 60 % en volume de particules solides. Un champ électrique est appliqué entre deux sondes placées dans la suspension. Il génère des ondes sonores qui induisent un mouvement des particules. Le champ électrique et le déplacement des particules s'expriment sous forme de signaux alternatifs. Le zêtamètre mesure la mobilité des particules à partir du déphasage entre les deux signaux. Celle-ci dépend du potentiel zêta et d'un facteur interne à l'appareil, caractéristique de la taille des particules. Il n'est pas nécessaire de connaitre la taille des particules pour obtenir le potentiel zêta car l'appareil mesure le facteur de forme directement. Le logiciel couplé à l'appareil de mesure calcule ensuite directement les valeurs de potentiel zêta ainsi que la longueur de Debye. En utilisant l'équation I-28a il est possible de revenir à la force ionique de la suspension.

Les deux sondes sont plongées dans 30 mL de suspension d'alumine versée dans un moule en téflon [image II-2]. Cinq mesures consécutives sont effectuées sur la même suspension. Les résultats sont exprimés en millivolts (mV).

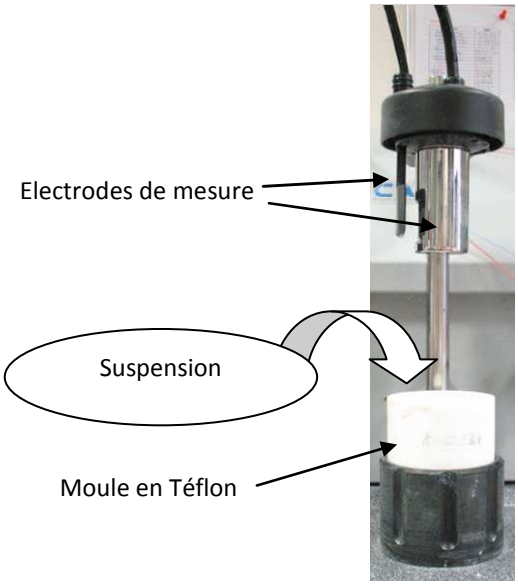


Image II- 2 : Photographie du système d'électrodes de mesure du potentiel zêta à plonger dans la suspension.

L'appareil permet de faire des titrations en pH et de mesurer ainsi l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH. Dans ce cas, un moule de contenance 320 mL équipé d'une pâle d'agitation est utilisé. Les acides/bases choisis sont introduits dans des bouteilles séparées, équipées d'un tube à l'extrémité duquel se trouve une pompe qui prélève automatiquement la quantité d'acide/base nécessaire pour ajuster le pH visé. Les pipettes d'injection des acides/bases ainsi qu'une sonde pH sont introduites dans le capot noir se trouvant au dessus des électrodes de mesure. Le tout est introduit dans la suspension. La gamme de pH sur laquelle le potentiel zêta doit être mesuré, ainsi que le pas de mesure, 0,5 dans notre cas, sont entrés dans le logiciel pilote. Il est préférable d'effectuer la titration pH sur deux suspensions : une permettant de tracer la courbe côté acide, une autre pour le côté basique, en commençant par le pH naturel de la suspension, c'est-à-dire le pH de la suspension avant tout ajout d'acide/base. Cela permet d'éviter une surcharge ionique de la suspension qui pourrait fausser les mesures de potentiel zêta.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le pHmètre

Le pH des suspensions est mesuré à l'aide d'une électrode de pH commercialisée par Hanna Instruments (France).

Le Cryo-microscope électronique à balayage

Les suspensions sont observées dans un microscope JEOL 7400 (Jeol, Tokyo, Japon) équipé d'une platine cryo haute résolution Gatan Alto 2500 (Gatan, Pleasanton, CA, Etats-Unis). Ces observations ont été effectuées au laboratoire SPCTS de Limoges, communément avec les partenaires correspondants du projet ANR NACRE.

Une goutte de suspension est prélevée puis encapsulée. La capsule est introduite dans un système de congélation à ultra haute vitesse (10 000 °C/s) sous haute pression (2 000 bars) afin de figer les particules dans de la glace amorphe. Les détails de la technique ainsi que sa validité pour l'observation des suspensions d'alumine seront discutés dans le chapitre III.

Le cryo-MEB permet de visualiser l'état de dispersion, la présence d'agglomérats et l'excès de dispersant dans la suspension. L'état de départ avant la congélation de la suspension est ainsi connu. L'état de la suspension est observé à des valeurs de grandissement allant de x5 000 à x25 000, permettant ainsi d'avoir à la fois une vision globale et une vision locale de l'agencement des particules.

La technique « Carbone Organique Total » (COT)

Cette technique permet de connaitre la quantité de dispersant adsorbée sur les particules en titrant la quantité de carbone organique présente dans le surnageant d'une suspension centrifugée. Les mesures de COT ont été entièrement réalisées par le laboratoire de Génie Chimique de l'université Paul Sabatier à Toulouse sur l'appareil TOC-V CSN (Shimadzu, France).

La titration de l'excès de dispersant dans une suspension passe par une étape de centrifugation. Le surnageant est recueilli puis soumis aux étapes suivantes afin d'obtenir la quantité de carbone restante et par calculs successifs, la quantité de dispersant correspondante.

Les mesures consistent en une combustion catalytique de l'échantillon à haute température. Le dioxyde de carbone, produit pendant la combustion, est détecté grâce à la bande d'absorption caractéristique dans l'infrarouge. La quantité de carbone total est mesurée après combustion complète des composés organiques et inorganiques à 680°C. La quantité de carbone inorganique est obtenue après acidification et désaération, celle de carbone organique total est obtenue en faisant la différence entre les quantités de carbone total et de carbone inorganique.

L'excès de dispersant a été dosé afin de valider la technique du Cryo-MEB. Les résultats sont exprimés en milligrammes de dispersant adsorbé sur un mètre carré de poudre en fonction de la quantité initiale de dispersant introduit en suspension.

II. La congélation et les échantillons congelés

Montage de congélation utilisé pour la radiographie/tomographie aux rayons X

Les essais sont menés sur la ligne ID19 de l'ESRF de Grenoble avec la participation de tous les membres du projet et au laboratoire MATEIS exclusivement par A. Barregi, E. maire et J. Adrien à qui je fournis les échantillons. La suspension est introduite grâce à une seringue biseautée au fond d'un tube en polymère afin d'éviter la formation de bulles. Ce tube est fixé à un cylindre en cuivre refroidi par le bas. La vitesse de refroidissement est gérée par une double circulation d'azote liquide, un flux « chaud » et un « froid ». L'azote liquide est envoyé dans le système de congélation par une pompe à partir d'un dewar hermétique permettant de garder l'azote sous sa forme liquide. Un bouclier externe dans lequel circule un flux d'azote « chaud » (température contrôlée par un élément

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

chauffant) a été ajouté afin d'éviter la condensation sur la chambre intérieure, néfaste pour les observations [figure II-5].

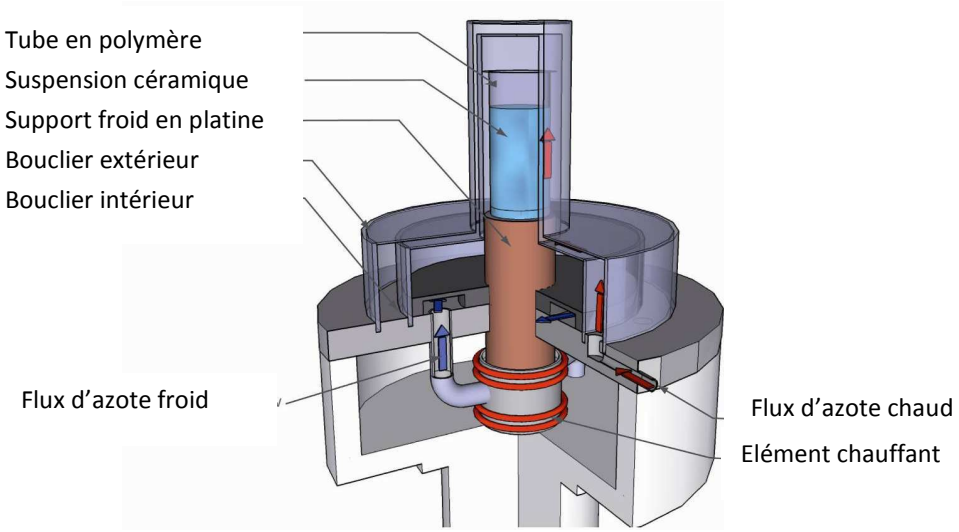


Figure II- 5 : Représentation schématique du montage de congélation utilisé à l'ESRF.

Radiographie et Tomographie aux rayons X

Un faisceau monochromatique, parallèle à haute cohérence de rayons X est envoyé avec une énergie de 20,5 keV à travers l'échantillon. Celui-ci est situé à une distance de 50 mm du détecteur constitué d'une caméra CCD (FReLoN : Fast Readout Low Noise) équipée de 2048 x 2048 éléments sensibles couplés avec un écran sensible aux rayons X [figure II-6]. L'absorption du faisceau et le contraste de phase, qui peut être minimisé en se plaçant suffisamment près du détecteur, sont les deux sources de contraste. Ainsi sur les radiographies recueillies, les niveaux de gris élevés caractérisent la présence des particules d'alumine et les niveaux de gris faibles, la présence de la glace. L'avancée de l'interface de congélation est suivie dynamiquement en deux dimensions par radiographie à raison de 90-160 images par minutes (1,5-2,7 Hz). La résolution est de 2,8 µm sur des images prises en mode binning en 1024 x 1024 pixels. Ces paramètres permettent de mesurer précisément l'évolution de la hauteur de l'interface au cours du temps.

Une fois la suspension entièrement congelée, la structure est caractérisée en trois dimensions par tomographie. Plusieurs radiographies sont prises à différents angles de rotation de l'échantillon perpendiculairement au faisceau de rayons X, sur 180° au total. Un ensemble de 1600 projections de résolution 1,4 µm est obtenu et permet de reconstruire après traitement informatique une vision en trois dimensions de la zone caractérisée.

Afin d'obtenir une acquisition de bonne qualité la structure de l'échantillon ne doit pas évoluer pendant la durée de l'acquisition qui peut prendre plusieurs minutes selon la résolution désirée. C'est pourquoi cette acquisition est réalisée quand l'échantillon est entièrement congelé afin d'éviter tout problème de mouvement de l'interface.

Le dispositif expérimental est équipé d'un contrôleur PID relié à un ordinateur, qui grâce à un thermocouple placé à la surface du plot de cuivre permet de suivre les courbes de température pendant la congélation. La suspension est congelée dans un moule de 3 mm de diamètre, cette dimension permettant de visualiser entièrement l'échantillon par radiographie et tomographie.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

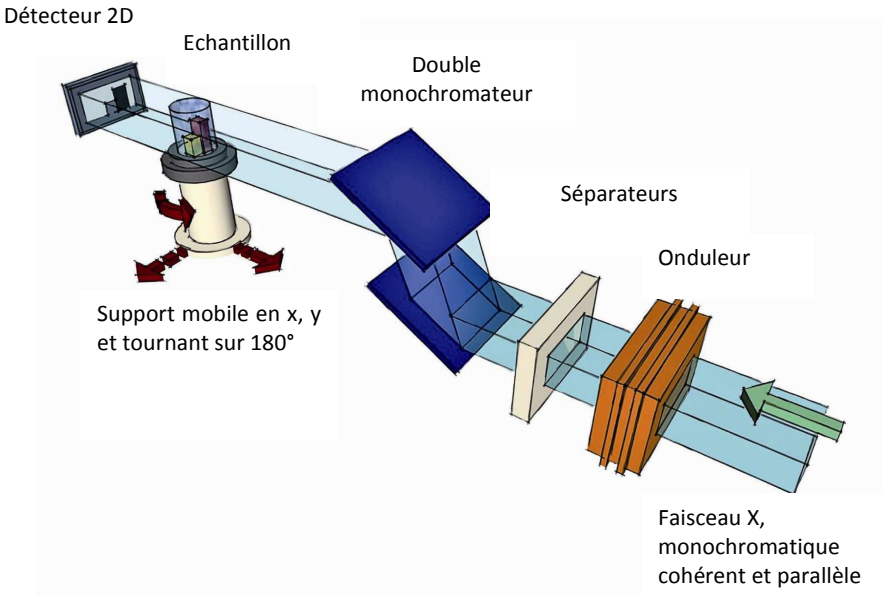


Figure II- 6 : Représentation schématique du trajet de faisceau de rayons X permettant l'acquisition de radiographies de l'échantillon.

Microscopie environnementale

L'équipement est localisé au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon, partenaire du projet ANR NACRE. Les observations sont effectuées par A. Bogner et C. Gauthier.

La microscopie électronique environnementale a été utilisée pour observer avec une haute résolution la congélation des suspensions en suivant ou non les conditions d'équilibre thermodynamique c'est à dire en se déplaçant sur les courbes du diagramme d'état de l'eau [figure II-7]. Une platine Peltier est utilisée pour maitriser le refroidissement et la pression de l'appareil est réglée en pascal afin d'avoir une meilleure sensibilité qu'un réglage en torr. Quelques microlitres de suspension sont prélevés et déposés dans un creuset.

Les paramètres testés et les résultats qu'ont apporté cette technique complémentaire d'observation, qui n'a pas été retenue comme technique principale d'observation, seront détaillés dans le chapitre IV.

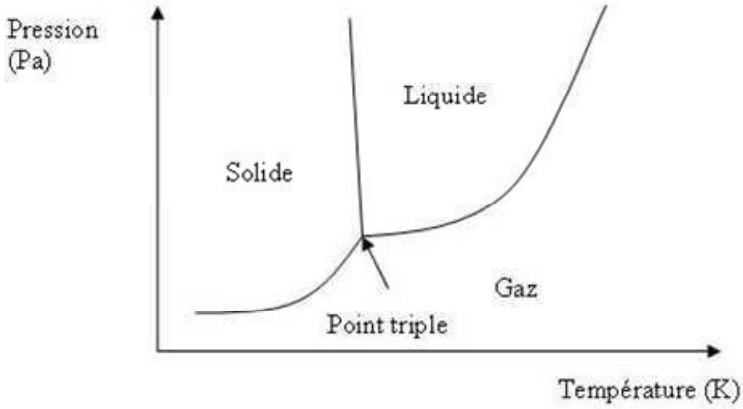


Figure II- 7 : Diagramme d'état de l'eau et phases cristallographiques de la glace.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'observation optique de la congélation en lames minces

Ces essais préliminaires ont été menés à l'Institut de Recherche sur les Phénomènes Hors Equilibre de Marseille. Le montage utilisé [figure II-8] a été décrit en détails dans une publication de Georgelin. M et Pocheau. A [109] , qui ont réalisé ces essais pour notre étude.

En résumé, la suspension à congeler est injectée entre deux lames minces en verre de dimensions 1x45x100 mm^3, espacées d'environ 50 µm. Les lames sont placées entre une platine Peltier et un élément chauffant générant ainsi un gradient thermique dans lequel l'échantillon est déplacé à une vitesse donnée entre ces sources froide et chaude. Le suivi et l'enregistrement de la solidification se font via un système de lentilles/miroirs couplés à une caméra CCD reliée à un écran de contrôle.

Cette technique permet une visualisation en deux dimensions sur une faible épaisseur de la solidification des suspensions. Les cristaux de glace peuvent être observés quasiment individuellement et le mouvement de petits groupes de particules rejetées par les cristaux de glace est très visible.

Ce système a été testé dans le but d'obtenir des informations complémentaires sur les phénomènes de rejet de particules. Son potentiel et les résultats obtenus seront présentés dans le chapitre IV.

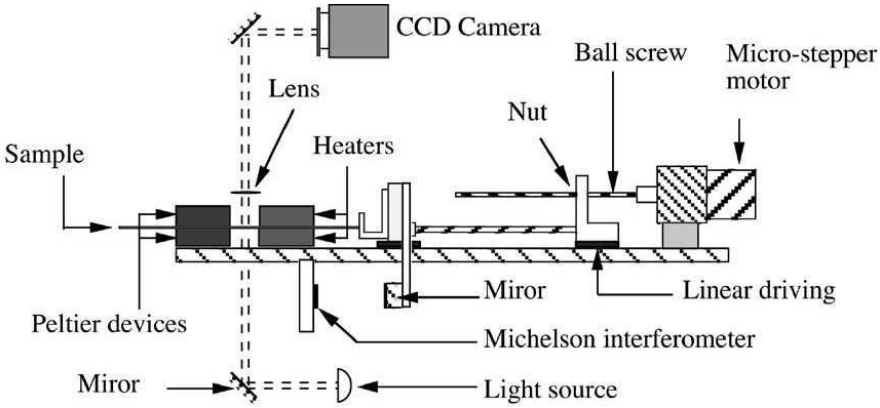


Figure II- 8 : Représentation schématique du montage utilisé pour congeler entre deux lames minces.

Calorimètre différentiel à balayage à froid (DSC)

Les mesures sont réalisées sur un appareil DSC Q100 (TA Instruments) au laboratoire MATEIS situé à l'INSA de Lyon, communément avec A. Bogner et C. Gauthier, afin d'obtenir la température de congélation de la suspension testée.

Un volume de 15 µL est prélevé sur la suspension. La microgouttelette est pesée dans une capsule qui est ensuite scellée. Elle est déposée dans une des deux cellules de l'appareil, l'autre étant occupée par une capsule vide servant de référence. Chaque cellule est équipée d'un four qui permet de faire varier leur température. La consigne d'évolution de la température est la même pour les deux fours. Les capsules sont refroidies à une vitesse voulue (2 ou 5 °C/minute selon les expériences). Lorsque la suspension se solidifie, le changement de phase fait que le système ne peut plus suivre la descente en température imposée. Une différence de température est alors enregistrée entre les deux cellules. L'appareil apporte la quantité de chaleur nécessaire à ramener la capsule contenant la suspension à la même température que la capsule vide. Ce flux de chaleur est enregistré en fonction de la température du système.

Dans tous les cas, une boucle se forme à la pointe du pic exothermique. Cette boucle est caractéristique de la chaleur latente dégagée par le système lors de la transformation eau→ glace. L'amplitude de cette boucle variant selon les suspensions testées, il a été décidé de choisir comme valeur de la température de congélation la température correspondant au début du pic [figure II-9]. Chaque essai est réalisé sur deux ou trois prélèvements effectués sur la même suspension.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

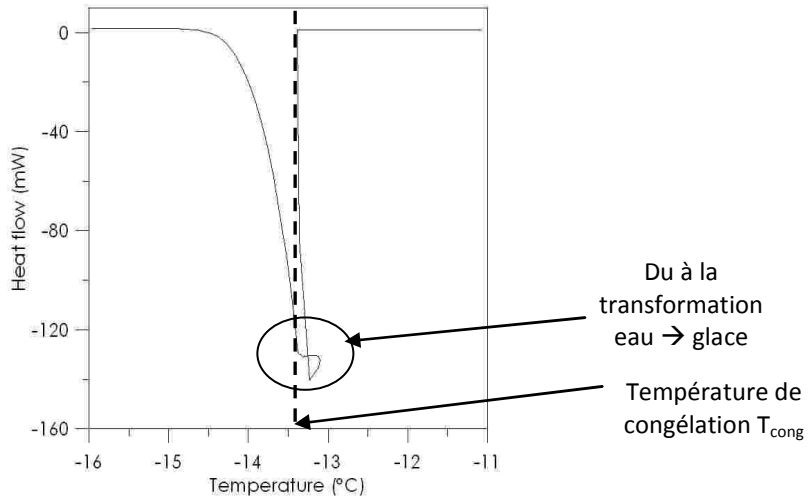


Figure II- 9 : Détermination de la température de congélation des suspensions par DSC.

III. Les échantillons congelés puis frittés

Montages de congélation dit « plot »

Ce montage [figure II-10] est constitué d'un plot en cuivre sur lequel peut être fixé un moule en téflon qui servira de contenant à la suspension à congeler. La vitesse de refroidissement est régulée par un système chaud/froid constitué d'un bain d'azote liquide à remplir manuellement en cours d'expérience et d'un anneau chauffant. Les valeurs de consigne voulues, rampe en °C/min, température à atteindre en °C, sont entrées dans un contrôleur PID. La température est suivie via un thermocouple fixé à la base du plot en cuivre. Ce système permet de congeler à une vitesse de 1 à 10° C/min. L'inconvénient est que les échantillons doivent être congelés un par un.

Le montage de congélation dit « plaque »

Ce montage [image II-3] permet de congeler plusieurs échantillons en même temps sur une plaque de cuivre. Le dewar, bocal hermétique permettant de garder l'azote sous forme liquide est relié à une pompe qui injecte l'azote dans le montage de congélation. Sous la plaque de cuivre se trouve un anneau chauffant qui régule la température et la vitesse de refroidissement via les consignes entrées dans le contrôleur PID. Un thermocouple placé près de la surface de la plaque de cuivre mesure l'évolution de la température. Ce système est utilisé pour congeler à une vitesse inférieure à celle du montage « plot », soit à 2 °C/min.

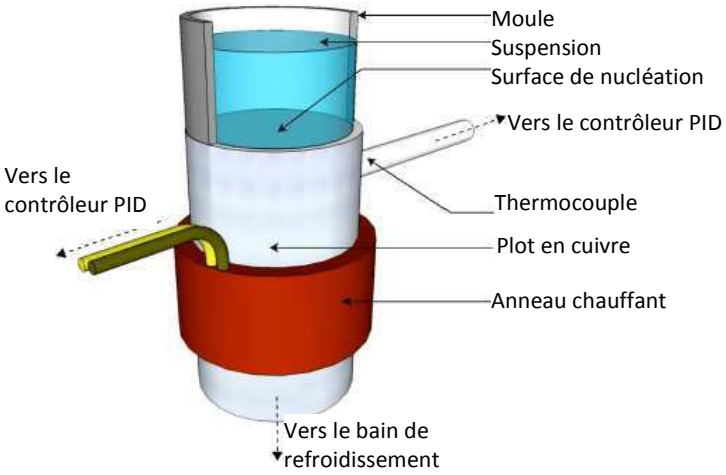


Figure II- 10 : Représentation schématique du montage de congélation type "plot".

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

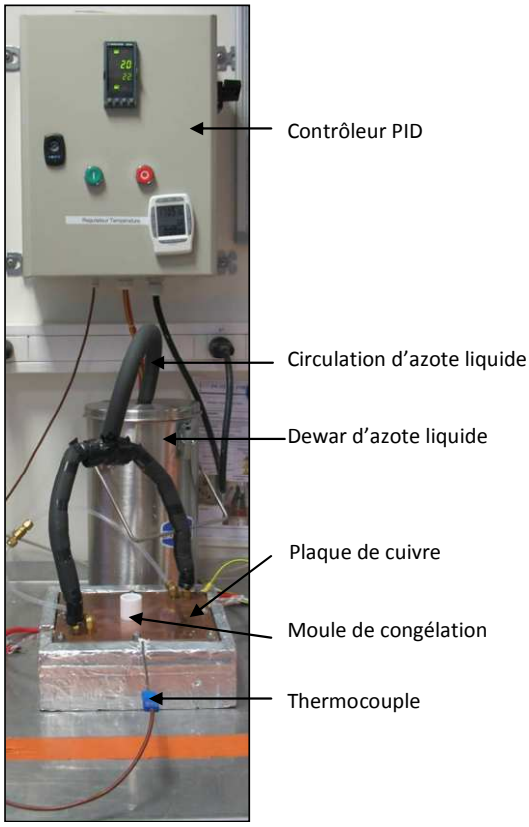


Image II- 3: Photographie du montage de congélation type "plaque".

Microscopie électronique à balayage

Les images sont prises à partir du microscope TM-1000 (Hitachi, Tokyo, Japon) en mode rétrodiffusé, seul mode disponible sur cet appareil. Les images sont prises à faibles grandissements allant de x25 à x500 afin d'observer la microstructure poreuse obtenue après frittage de l'échantillon. Les images fournissent des informations sur la morphologie et la taille des macrospores, sur le développement des dendrites ou sur les défauts (fissures…) de l'échantillon.

Tomographie ex-situ

Les observations sont menées au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon par E. Maire, A. Barregi et J. Adrien à qui je fournis les échantillons.

La résolution des images tomographiques est de 3,62 µm. Un ensemble de 900 projections est acquis sur une rotation de l'échantillon de 180°. Le tomographe est équipé d'une cible en transmission en tungstène permettant de produire une source de rayons X de petite taille de tension fixée pour notre étude à 116 kV avec une intensité de 50 µA. Le détecteur de rayons X est un panneau en silicium amorphe de dimensions 1900 x 1535 pixels.

Des échantillons préalablement mis en forme par ice-templating, déliantés et consolidés par frittage, ont été infiltrés à la résine époxy afin de remplir les pores et ainsi améliorer le contraste porosité/parois céramiques puis découpés en barreaux de 4 x 4 x 10 mm. Ils sont placés sur un support en acier et observés au tomographe.

IV. Techniques de caractérisation utilisées pour l'étude de frittage

Analyse thermique différentielle par dilatométrie

Les échantillons ont été caractérisés dans un dilatomètre vertical Seratam DHT 2050 KN.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'échantillon de dimensions 10 x 15 mm est placé entre un palpeur de mesure et une référence en alumine. Il est chauffé à 300, 600, 900 °C/min de l'ambiante à 1600 °C. Cette technique mesure la dilatation de l'échantillon au cours du temps et en fonction de la température. De ces données sont déduites, par le calcul, la vitesse de densification et la température de frittage.

Densité par imbibition

L'échantillon est pesé à sec, sa masse est notée P_s. Il est ensuite pesé immergé dans l'eau sur une nacelle, préalablement pesée vide dans l'eau (P_0), après avoir été imbibé sous vide pendant 45 minutes (P_i). Enfin l'échantillon est essuyé à l'aide d'un chiffon humide afin de retirer le surplus d'eau en surface sans retirer l'eau pénétrée dans les pores. La masse humide est notée P_h. La masse volumique apparente est égale à :

$$\frac{P_s \times d_e}{P_h - (P_i - P_o)} \quad \textit{Eq II- 1}$$

Le pourcentage de porosité ouverte est égal à :

$$\frac{(P_h - P_s)}{(P_h - (P_i - P_0))} \times 100 \quad \textit{Eq II- 2}$$

d_e, la densité de l'eau à température ambiante.

Pycnométre à hélium

Les densités absolues sont mesurées sur un pycnomètre automatique à hélium ACCUPYC 1330 de chez MICROMERETICS.

Un échantillon de masse connue est placé dans une cellule de volume V_{cell} située dans une chambre de mesure. De l'hélium est injecté à pression P_1 dans la chambre de mesure puis détendu dans la cellule de mesure. La nouvelle pression du gaz P_2 est mesurée. En appliquant la loi de Mariotte il est possible de calculer le volume de l'échantillon $V_{éch}$ [équation II-3]. La masse volumique de l'échantillon est obtenue en divisant sa masse par le volume mesuré.

$$V_{éch} = V_{cell} - \frac{V_{\exp}}{\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)} \quad \textit{Eq II- 3}$$

Porosimètre à mercure

L'appareil utilisé est un POROSIZER 9320 de chez MICROMERETICS. Il permet de mesurer des tailles de pores allant de 4 nm à 70 µm, la distribution de la dimension des pores et de connaitre le volume de porosité ouverte accessible. Des échantillons d'approximativement 0,2 g sont dégazés sous vide, puis du mercure (liquide non mouillant formant un angle de contact θ de 130° et de tension de surface σ 485 mN/m) est injecté sous pression afin de pénétrer les pores ouverts. Le volume de mercure emplissant les pores correspond au volume cumulé des pores accessibles à une pression donnée P. Le rayon du pore (r_p) est alors donné par la loi de Laplace [équation II-4].

$$P = \frac{2\sigma \cos\theta}{r_p} \quad \textit{Eq II- 4}$$

Dans le cas des échantillons élaborés par ice-templating les pores correspondent à des lamelles interconnectées allongées dans la hauteur de l'échantillon [figure II-11]. Les mesures par porosimétrie mercure nous donnent effectivement accès au volume poreux ouvert, qui représente l'information recherchée dans le cadre de l'étude de frittage, mais pas à la taille des pores. Les rayons équivalents calculés à partir de la loi de Laplace ne peuvent pas refléter la géométrie de la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

porosité lamellaire. Pour une pression donnée, le rayon calculé serait équivalent à l'épaisseur locale d'un pore mais pas à sa hauteur par exemple. Les plus fortes pressions appliquées vont refléter quand à elles les interconnexions entre les pores lamellaires puisqu'il s'agit des plus petites entités à infiltrer.

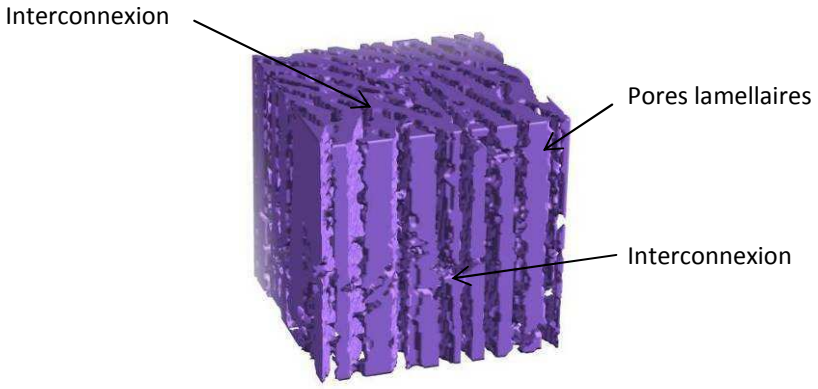


Figure II- 11 : Représentation en trois dimensions du volume poreux d'un échantillon élaboré par ice-templating. La partie solide en bleu correspond à la porosité.

Le microscope électronique à balayage

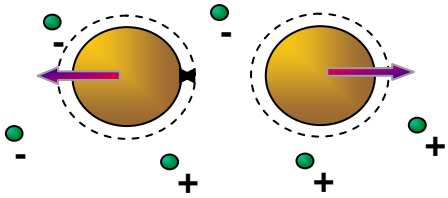
Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés. L'un est un MEB à pointe chaude, (Novananosem, Pays-Bas) fonctionnant en mode électrons rétrodiffusés, en vide dégradé pour diminuer les effets de charges et sous une tension d'accélération variant de 0 à 30 keV. Le second fonctionne en mode électrons secondaires (Jeol JSM 6301F), sous une tension d'accélération de 5 ou 10 keV.

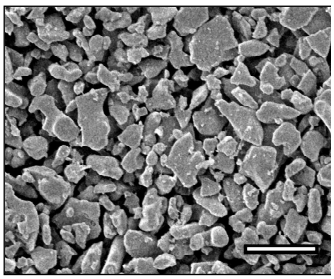
Les échantillons sont préalablement métallisés à l'or ou au platine pendant environ une minute. Pour chaque échantillon plusieurs images sont prises à des grossissements de 2 500 afin d'avoir une vision générale de la densification de l'échantillon et entre x15 000 et x50 000 afin de visualiser une vingtaine de grains en largeur. La taille moyenne de ces grains est mesurée manuellement selon les cycles de frittages imposés aux échantillons mis en forme par coulage ou ice-templating.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre III
Développement d'un ensemble de suspensions d'alumine. Caractérisation des propriétés.





Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre III
Développement d'un ensemble de suspensions d'alumine. Caractérisation des propriétés.

« L'étude de l'influence d'une formulation sur les mécanismes de congélation aurait pu passer par l'utilisation de particules modèles, sphériques sans interaction avec les autres particules et impénétrables (particules se comportant selon le modèle des sphères dures). Cependant la mise en forme de matériaux céramiques dans le milieu industriel nécessite l'emploi de particules beaucoup moins idéales, souvent non sphériques telles que les particules d'alumine décrites dans le chapitre II. Certaines applications nécessitent néanmoins des particules sphériques comme de la silice [155-157]. Dans un souci de se placer rapidement dans un contexte d'étude très proche des conditions d'utilisation réelles, nous avons préféré choisir des particules non modèles interagissant entre elles via des interactions de type Van der Waals, électrostatiques et stériques (modèle des sphères molles).

Nous sommes conscients des difficultés que ce choix entraine dans l'interprétation des résultats. Il faudra en effet tenir compte des nombreuses interactions au sein du système considéré et non pas seulement de la fraction volumique et de la taille des particules. De plus, beaucoup de modèles théoriques de calcul des diverses lois régissant le comportement des particules en suspension, notamment les modèles décrivant les propriétés rhéologiques et d'empilement de particules, font appel au modèle des sphères dures. Nous utiliserons quelques uns de ces modèles dans ce chapitre comme approximation.

La mise au point de suspensions d'alumine dispersées via différents additifs a permis d'obtenir un panel de compositions variées en termes de teneur en alumine ou de nature de l'élément dispersant. Des compositions simples ont été utilisées afin de dégager les principaux effets des additifs présents en suspension sur les mécanismes de congélation et de structuration des suspensions d'alumine par ice-templating.

L'effet de la quantité du dispersant polyméthacrylate d'ammonium, noté D[NH_4^+], de la longueur de la chaine carbonée, du changement du contre-ion ammonium en sodium ont été étudiées, ainsi que l'effet de l'augmentation de la teneur en particules sur les propriétés des suspensions. D'autres suspensions ont été préparées en utilisant soit uniquement une solution ionique de chlorure d'hydrogène permettant la création de charges de surface positives soit en utilisant cette même solution couplée au dispersant acide citrique. Cette méthode de dispersion donne des informations sur l'effet de cations par rapport à des chaines carbonées anioniques et des charges de surface positives par rapport aux négatives.

L'observation des microstructures poreuses des échantillons passe par l'ajout d'un liant à la suspension afin d'assurer la tenue mécanique de l'échantillon après l'étape de lyophilisation. Une brève étude montre l'effet de la présence de l'alcool polyvinylique. »

Partie I. Protocole et validation des données

« Différentes interactions prennent place au sein d'une suspension. Il est difficile d'isoler la variation d'une propriété sans tenir compte des conséquences que cette variation entraine sur les autres propriétés de la suspension. Par exemple une augmentation de la concentration en ions dans le milieu aqueux entraine une augmentation de la force ionique, une réduction de l'épaisseur de la couche diffuse et à partir d'une certaine valeur, une diminution du potentiel zêta. Le pH va également être modifié. Les répulsions entre les particules étant plus faibles, la probabilité de former des agglomérats augmente et entraine une augmentation de la viscosité. Cette dernière va avoir une conséquence sur la capacité des particules à diffuser. En modifiant un paramètre (la concentration ionique), six propriétés, non exhaustives, ont varié. Cette interdépendance des paramètres fait que

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

nous avons envisagé plusieurs stratégies pour étudier l'effet de la viscosité, de la charge de surface et de la diffusivité ».

I. Protocole de préparation des suspensions

La méthode de préparation des suspensions est résumée sur la figure III-1. Pour observer la congélation des suspensions le liant n'est pas nécessaire si son effet n'est pas souhaité être observé. Pour observer les matériaux consolidés par frittage, le liant est indispensable il faut donc ajouter une étape supplémentaire dans le protocole de préparation des suspensions.

Afin d'éviter une compétition d'adsorption des espèces ou une gêne stérique du liant, le dispersant et le liant ne sont pas introduits simultanément, mais à plusieurs heures d'écart. Le dispersant doit pouvoir s'adsorber sans difficulté. Au bout de 40h les suspensions sont sorties du tourne-jarre (réglé à 70 tours par minute) puis laissées quelques minutes au repos afin de retrouver une température ambiante. Le mélange en jarre se faisant dans une armoire fermée, il provoque en effet un échauffement des suspensions. Le temps de broyage est un paramètre que nous avons choisi de ne pas étudier.

Les mesures de potentiel zêta provoquent la perte d'une partie des particules d'alumine qui restent accrochées aux électrodes de mesure. Afin d'éviter toute erreur dans l'évaluation des propriétés, la viscosité est mesurée en premier puis le pH et enfin le potentiel zêta.

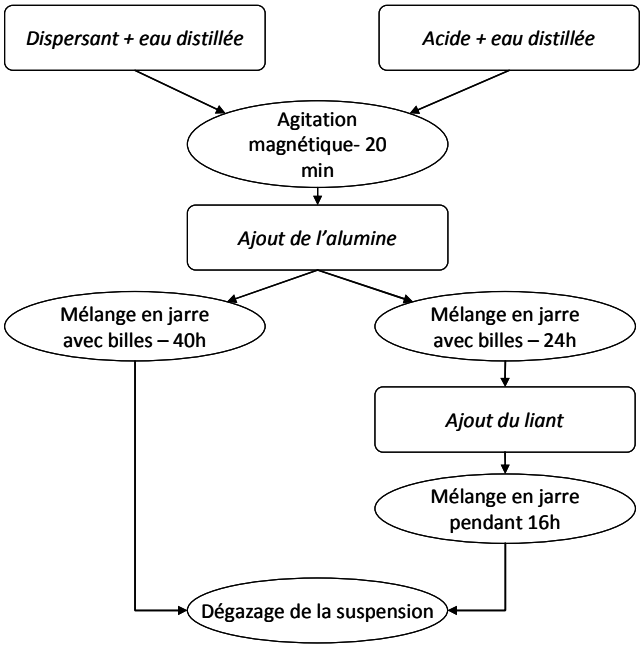


Figure III- 1 : Protocole expérimental de préparation des suspensions d'alumine dans le cas où le liant n'est pas nécessaire et dans le cas où il l'est.

II. Test de la validité des images Cryo-MEB

Dans ce chapitre l'observation de l'état de dispersion par cryo-microscopie des suspensions sera utilisée comme technique de caractérisation. Nous l'avons jugée pertinente principalement dans les cas où les propriétés mesurables des suspensions, telles que le potentiel zêta ou la viscosité, ne permettent pas de déterminer quel est le meilleur état de dispersion. L'utilisation du cryo-MEB dans ce type de situation a fait l'objet d'une publication : « Investigating the dispersion state of alumina suspensions : contribution of cryo-field-emission gun scanning electron microscopy characterizations » [110]. Afin d'ôter tout doute sur la validité ou la réalité des observations nous allons expliquer et justifier pourquoi les images sont représentatives de l'état de dispersion des particules.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Comme précisé dans les chapitres I et II, avant d'être observées au cryo-MEB les suspensions sont congelées à ultra grande vitesse et sous haute pression afin d'être figées sous forme de glace amorphe exempte de cristaux de glace pouvant ségréger les particules.

La haute pression de 2000 bars est responsable de la formation de la glace amorphe comme le montre le diagramme de phase complet de la glace [figure III-2] issue de la référence [111]. Elle évite l'expansion volumique de l'eau lors de la transformation liquide→solide, limite le taux de germination et ainsi la formation de cristaux de glace. En utilisant un système de congélation sous haute pression, de la glace amorphe ou des nanocristaux peuvent être obtenus [112, 113]. L'agencement spatial des particules d'alumine n'est pas affecté par la croissance de nanocristaux car leur taille est deux ordres de grandeur inférieure à celle des particules. De plus la longueur des interactions interparticulaires est plus élevée que quelques nanomètres à cause de l'effet stérique des dispersants. Il a également été plusieurs fois démontré que pendant la solidification des suspensions de particules il existe une vitesse critique d'avancée de l'interface de congélation au dessus de laquelle les particules sont capturées au sein de la glace sans bouger ni être redistribuées [61, 72-74, 114]. Cette vitesse critique dépend en partie de la taille des particules [chapitre I-partie III]. Les conditions de refroidissement utilisées ici combinées à la haute pression, conduisent à une vitesse d'avancée de l'interface plus grande de plusieurs ordres de grandeur que la vitesse critique. L'arrangement spatial des particules reste le même que celui qu'il était dans le liquide.

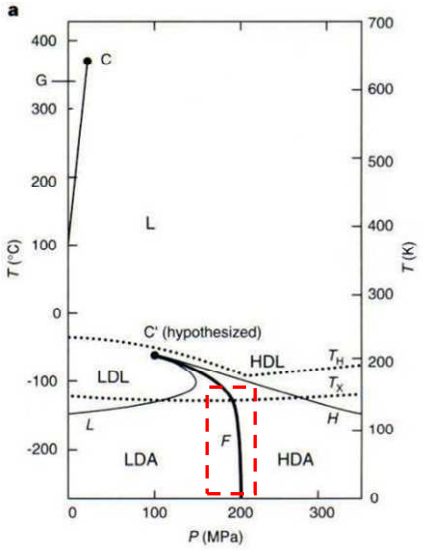


Figure III- 2 : Diagramme de phase de la glace. A basse température et haute pression la glace se présente sous forme amorphe : LDA pour low density amorphous et HDA pour high density amorphous. La zone délimitée en rouge représente notre zone de congélation sous haute pression.

Trois situations peuvent avoir lieu pendant une congélation :

- l'eau initiale est entièrement vitrifiée,
- la majeure partie de l'eau est vitrifiée et il existe quelques nanocristaux,
- l'eau n'est pas vitrifiée et les cristaux de glace sont présents.

D'après nos conditions expérimentales nous sommes dans les deux premières situations. Studer et coll. [112] ont observé l'état de l'eau par diffraction aux électrons après une congélation sous haute pression de cartilage bovin. Ils ont calculé que pour être vitrifié sur une épaisseur de 200 µm, l'échantillon devait être congelé entre 10^3 et 10^5 K/s. Nous sommes à 10^4 K/s et l'alumine étant 30 fois plus conductrice thermiquement que l'eau, la vitesse de refroidissement est suffisante pour accéder à l'état amorphe voulu.

Un second point concernant la validité de la fraction en particules observée reste à analyser. Lorsqu'on observe les images cryo-MEB, la fraction volumique en particules semble plus élevée que celle de la suspension. Ceci s'explique par la profondeur de champ du cryo-MEB qui permet de visualiser plusieurs

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

couches de particules situées à des niveaux différents. Quand la fraction volumique en particules augmente, le nombre de couches visibles diminue. Quand la fraction augmente jusqu'à une valeur proche de l'empilement maximal des particules, une seule couche est observable [images III-1 a à c].

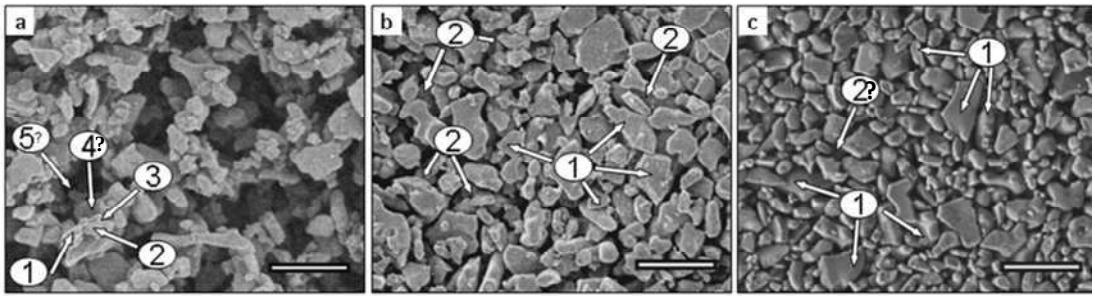


Image III- 1: Effet de la profondeur de champ des images cryo-MEB selon la fraction volumique, 11%$_{vol}$ (a), 32%$_{vol}$ (b) et 56%$_{vol}$ (c). Quand la fraction volumique augmente jusqu'à une valeur proche de l'empilement maximal, le nombre de couches de particules visibles, pointées par des flèches et numérotées de 1 à 5, diminue. Barre d'échelle = 1 µm.

Partie II. Ajustement des propriétés des suspensions via leur composition

I. Comment modifier la viscosité ?

Faire varier la teneur en particules

Une manière classique de faire varier la viscosité d'une suspension est de modifier sa teneur en particules. L'ajout de matière solide augmente la viscosité du système. Les suspensions préparées contiennent une fraction volumique en particules d'alumine allant de 0,11 à 0,56 et sont toutes dispersées avec 0,2%$_{mass}$ de D[NH_4^+]. Ainsi il existe deux ordres de grandeur de différence entre la viscosité d'une suspension contenant une fraction volumique de 0,11 et une autre en contenant 0,56 [figure III-4a]. Cette dernière valeur rend la préparation de la suspension très difficile car celle-ci tend à avoir un aspect pâteux. Pour savoir si cette teneur correspond à l'empilement maximal des particules, celui-ci est évalué via la méthode donnée dans le chapitre I-partie III. Le calcul de l'empilement maximal des particules selon la méthode proposée par Liu donne 0,565 comme valeur limite [figure III-3]. Il est donc impossible de préparer une suspension qualifiée de « coulable » au-delà de cette valeur. A Φ = 0,56 nous sommes donc très près de l'empilement maximal.

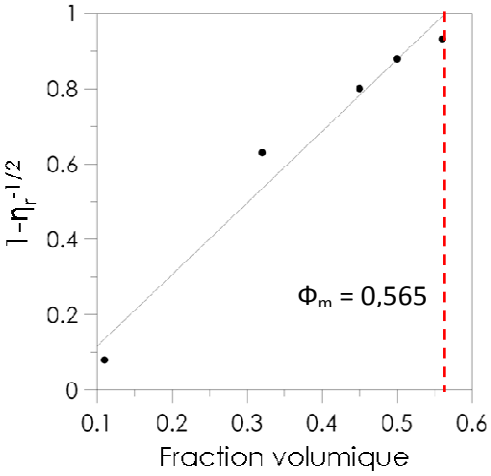


Figure III- 3 : Prédiction de l'empilement maximal des particules d'après la méthode proposée par Liu.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les images Cryo-MEB prises à 11, 32 et 56 $\%_{vol}$ de particules (mais contenant respectivement 0,25 et 0.2 et 0,4 $\%_{mass}$ de $D[NH_4^+]$, toutes les images à 0,2 $\%_{mass}$ n'ayant pas été prises) montrent la diminution de l'espace interparticulaire avec l'augmentation de la teneur en particules [figures III-4b à d]. La différence de quantité de dispersant n'influence pas l'effet montré car il est en quantité suffisante pour disperser les particules d'alumine et donc les séparer les unes des autres et n'est pas suffisamment en excès pour déstabiliser la suspension de manière conséquente.

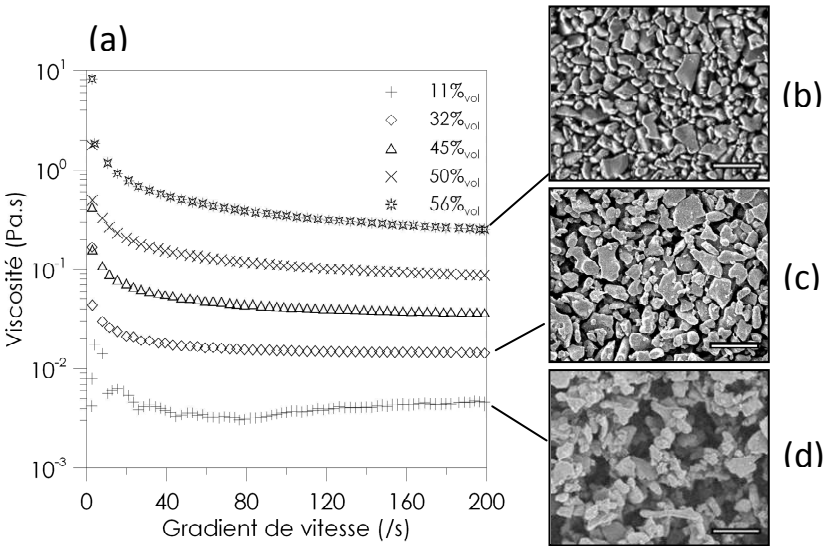


Figure III- 4 : Variation de la viscosité avec le gradient de vitesse et la fraction volumique en alumine (a). Les images Cryo-MEB représentent l'état de dispersion des particules à 56 % (b), 32 % (c) et 11% (d). Les suspensions sont toutes dispersées avec $D[NH_4^+]$. Barre d'échelle = 1 µm.

Faire varier la quantité de dispersant

Pour disperser les particules d'alumine il est nécessaire que les forces attractives de Van der Waals soient contrées par des forces répulsives. Une des méthodes pour créer de telles forces est d'introduire un dispersant qui s'adsorbe en surface des particules, en modifie la charge de surface et fait ainsi varier les forces répulsives électrostatiques. Des répulsions de type stériques viennent également s'ajouter grâce aux chaines carbonées du dispersant.

La viscosité de la suspension est fonction de l'état de dispersion des particules. Plus celles-ci sont dispersées donc séparées les unes des autres, moins les contraintes dues au cisaillement seront importantes. Il existe une quantité optimale de dispersant en deçà de laquelle l'intégralité de la surface des particules n'est pas recouverte. Au dessus de cette quantité les particules restent dispersées jusqu'à ce que les forces ioniques deviennent trop importantes et diminuent l'épaisseur de la couche diffuse et donc la longueur de portée des interactions électrostériques. Le dispersant est alors présent en excès dans la suspension, le milieu aqueux dans lequel évoluent les particules devient donc plus visqueux.

Il est possible d'observer la quantité à partir de laquelle le dispersant est en excès en réalisant des images Cryo-MEB [images III-2a et b]]. L'excès se traduit par l'apparition de filaments blancs entre les particules [b]. Ces filaments ne sont pas le dispersant (qui est invisible à une telle échelle), mais sont le résultat d'une réaction qui a lieu entre l'excès de matière organique et la glace au moment de la sublimation. Ce phénomène a déjà été observé sur une dispersion de particules sphériques de silice contenant une concentration en urée élevée [96].

Cette concentration optimale se traduit par un minima de viscosité. Les valeurs de viscosité mesurées à gradient constant de 50 s^{-1} pour des suspensions dispersées avec le dispersant référence $D[NH_4^+]$, figure III-5a, et $D[Na^+]$ ou $d[NH_4^+]$, figure III-5b, montrent un minimum pour une quantité de dispersant comprise entre 0,2 et 0,4 $\%_{mass}$ quel que soit le dispersant. Des valeurs autour de 10^{-2} Pa.s sont obtenues pour les suspensions les moins visqueuses ; en deçà et au dessus des minima, la viscosité peut augmenter d'un ordre de grandeur.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

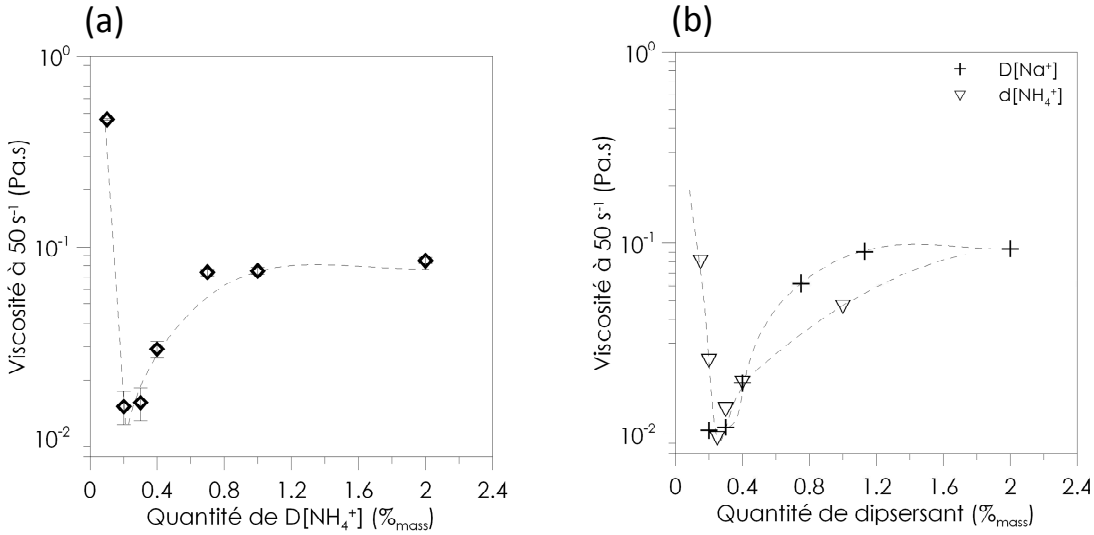


Figure III- 5 : Valeurs de viscosité à 50 s^{-1} en fonction de la concentration en $D[NH_4^+]$ (a) et $D[Na^+]$ ou $d[NH_4^+]$ (b) pour une fraction volumique d'alumine de 0,32.

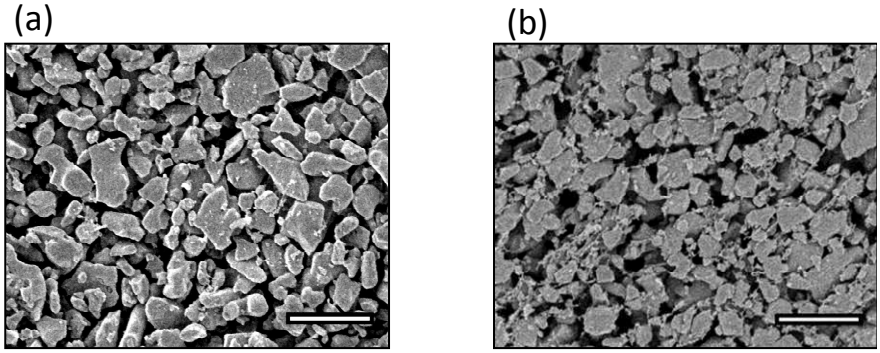


Image III- 2 : Observations Cryo-MEB d'une suspension dispersée par 0,2$\%_{mass}$ (a) et 0,4 $\%_{mass}$ (b) de $D[NH_4^+]$. Fraction volumique en alumine = 0,32. Grossissement x25 000. Barre d'échelle = 1 µm.

Modifier le pH

Certaines suspensions ont été dispersées sans utiliser du dispersant mais en rendant le pH acide. D'après la courbe déterminant le point isoélectrique [figure II-2b] entre pH 3 et 4 les suspensions présentent des répulsions électrostatiques importantes. Les suspensions préparées contiennent soit une concentration en acide chlorhydrique de $3{,}1.10^{-2}$ ou 6.10^{-2} mol/L, soit un mélange d'acide chlorhydrique ($3{,}1.10^{-2}$ mol/L) et d'acide citrique. La figure III-6 montre qu'il est possible de préparer des suspensions acides avec des viscosités plus faibles ou équivalentes à celles des suspensions préparées avec des dispersants en milieu basique. Des suspensions à pH acide ou basique peuvent donc être comparées à viscosité similaires. La viscosité la plus faible obtenue, dans les quantités d'additifs testées, est de 6.10^{-3} Pa.s en milieu acide et 10^{-2} Pa.s en milieu basique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

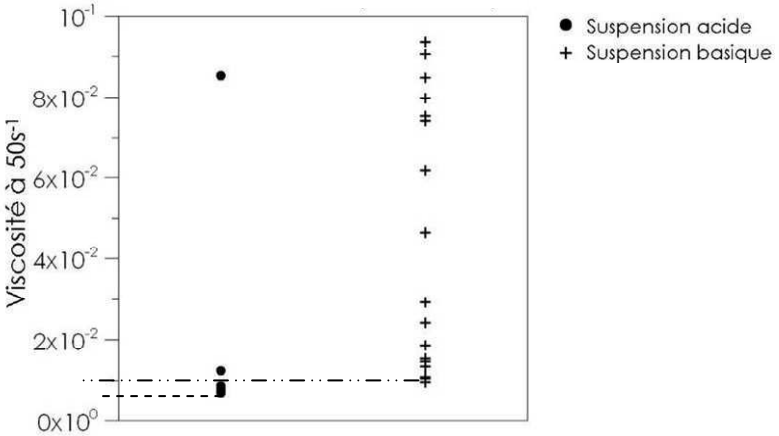


Figure III- 6 : Comparaison entre les valeurs de viscosité à 50 s^{-1} obtenues sur des suspensions à des pH acides et basiques. La valeur minimale de viscosité est mise en évidence par une projection en pointillés.

Ajouter du liant

L'ajout de liant, l'alcool polyvinylique est nécessaire pour maintenir la cohésion des particules lors de l'étape de lyophilisation du matériau. Il est constitué de chaines carbonées organiques qui n'interagissent pas a priori avec les particules et le dispersant d'un point de vue électrique, mais avec la glace comme expliqué dans l'étude bibliographique. Il permet de consolider l'empilement des particules après mise en forme par ice-templating et de pouvoir manipuler l'objet lyophilisé avant qu'il ne soit traité thermiquement. L'ajout de liant à raison de 0,5 % de la masse de poudre, augmente la viscosité de la suspension. La figure III-7a montre l'augmentation de la viscosité de suspensions lorsque du liant est introduit. Cette augmentation trouve son origine dans l'augmentation de la viscosité du milieu aqueux (eau + additifs non adsorbés en surface des particules), comme le montre la figure III-7b.

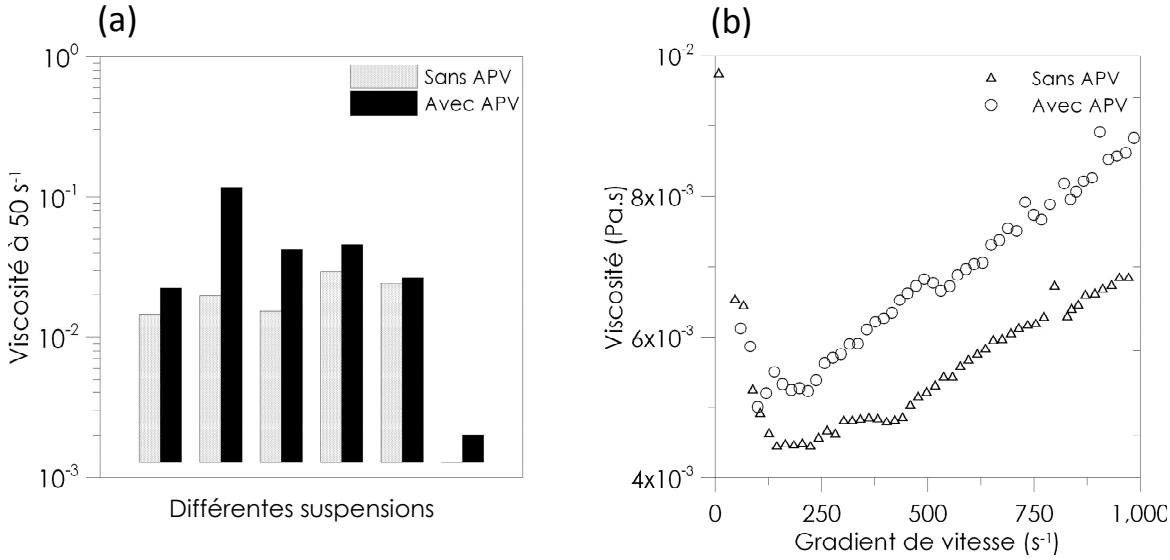


Figure III- 7 : Effet de l'ajout de liant sur la viscosité à 50 s^{-1} de différentes suspensions (a)et sur la variation de la viscosité avec le gradient de vitesse d'un mélange eau + dispersant (sans particules d'alumine) (b).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II. Comment modifier la charge de surface ?

Adapter le pH et les espèces à adsorber

Comme expliqué dans l'étude bibliographique, les particules d'alumine possèdent un point isoélectrique (PIE) en deçà duquel la surface est chargée positivement et au dessus duquel la charge est négative.

Nous avons créé des suspensions chargées négativement en ajoutant du dispersant $D[NH_4^+]$ qui s'adsorbe en surface de l'alumine pour créer une charge négative (sans ajouter d'acide/base pour modifier le pH) [figure III-8a]. Le pH de ces suspensions est supérieur au PIE.

D'autres suspensions ont été préparées uniquement en ajoutant une solution d'acide chlorhydrique à $3{,}1.10^{-2}$ mol/L ou à 6.10^{-2} mol/L mais sans dispersant. Ces suspensions conduisent à un pH situé entre 3 et 4, valeurs pour lesquelles la charge de surface est positive [figure III-8b]. D'autres suspensions sont dispersées par de l'acide citrique, en milieu acide de pH 3 à 4,4, le milieu étant acidifié par la solution HCl à $3{,}1.10^{-2}$ mol/L. Sur cette gamme de pH les particules d'alumine sont chargées positivement [115].

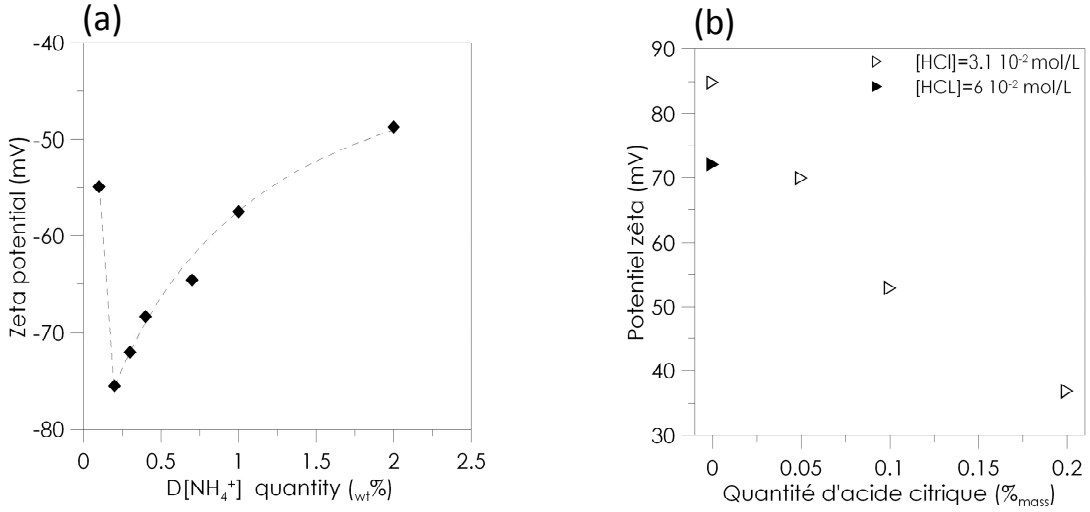


Figure III- 8 : Potentiel zêta des suspensions basiques dispersées par $D[NH_4^+]$ (a). Valeurs du potentiel zêta de suspensions acides à 32 $\%_{vol}$ d'alumine dispersées par une solution d'HCl ou par un mélange HCl et acide citrique (b).

Optimiser la dispersion

Que l'on soit dans une dispersion créant une charge positive ou négative en surface des particules, la valeur absolue de la charge de surface sera maximale pour un taux de couverture optimal des particules. En ajoutant plus ou moins de l'espèce créatrice de charge (solution acide ou dispersant) la valeur absolue change. Une fois l'optimum de quantité dépassé, l'ajout de dispersant ou d'acide augmente la force ionique de la suspension, diminuant ainsi l'épaisseur de la couche diffuse et donc la portée des forces de répulsions électrostatiques et donc la charge de surface. Inversement si le taux de couverture optimal n'est pas encore atteint, les espèces créatrices de la charge de surface sont insuffisantes pour initier les forces de répulsion nécessaires à la bonne dispersion des particules.

La quantité optimale de dispersant à ajouter a été déterminée en combinant les mesures de potentiel zêta et de viscosité. Mais les valeurs obtenues étant souvent très proches, des images cryo-MEB ont été prises afin de conclure sur la quantité de dispersant apportant le meilleur état de dispersion. Ces résultats peuvent également être retrouvés en effectuant des mesures de COT.

Ainsi, concernant les suspensions dispersées par adsorption de $D[NH_4^+]$, la figure III-8a montre une valeur de potentiel zêta maximale pour 0,2 - 0,3 $\%_{mass}$ de dispersant, ces valeurs correspondant également aux minima de viscosité observés figure III-5a. Les images cryo-MEB III-3a à d permettent de départager ces deux suspensions, l'image III-3b montrant un début d'agglomération et un excès de dispersant. Ce résultat est confirmé par les mesures de COT [figure III-10] qui montrent qu'à 0,37

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

mg/m² de D[NH_4^+] (correspondant à 0,3%$_{mass}$) le dispersant n'est plus entièrement adsorbé en surface des particules, le point n'étant pas situé sur la ligne d'adsorption totale. Ce qui signifie qu'à partir de 0,3%$_{mass}$, D[NH_4^+] commence à être en excès dans le milieu aqueux. La quantité optimale de D[NH_4^+] à ajouter pour obtenir le meilleur état de dispersion de la suspension est donc 0,2 %$_{mass}$.

Une quantité inférieure à 0,1 %$_{mass}$ aboutit à un potentiel zêta de « seulement » -55 mV, cette valeur augmente jusqu'à -75 mV en présence du taux optimal de 0,2 %$_{mass}$. Passée cette valeur le potentiel chute à nouveau pour atteindre -48 mV à 2 %$_{mass}$.

A noter que l'utilisation d'un dispersant à plus courte chaine carbonée permet d'adsorber plus de chaines en surface des particules. Cet effet se note par l'arrivée plus tardive du plateau d'adsorption des mesures de COT [figure III-10]. De ce fait, l'image III-3d montre qu'à 0,4 %$_{mass}$ de d[NH_4^+] aucun excès de dispersant n'est encore observable. A faible quantité de dispersant, le potentiel zêta des suspensions dispersées par D[NH_4^+] est plus élevé. Grâce à sa configuration en pelotes et en boucles [« train » et « loop » sur la figure I-22], D[NH_4^+] couvre plus facilement la surface des particules et laisse plus de groupes –COO^- pendants, c'est-à-dire plus de groupements –COO^- responsables de l'apparition de la charge de surface. Au contraire, pour une même quantité massique de d[NH_4^+], une fraction plus importante de groupe –COO^- s'adsorbe en surface des particules laissant moins de groupes –COO^- pendants pour faire la charge de surface. Moins de groupes –COO^- pour promouvoir la charge de surface signifie une valeur plus faible de potentiel zêta.

On remarque également que les valeurs de potentiel zêta sont plus faibles avec D[Na^+] qu'avec D[NH_4^+] [figure III-9]. Na^+ est un contre ion dont le pouvoir d'hydratation est quatre fois supérieur à celui de NH_4^+. Sa propriété d'ion structurant fait qu'il a tendance à pénétrer plus facilement la couche de Stern des particules et ainsi à diminuer l'épaisseur de la couche diffuse, diminuant par la même occasion la portée des interactions électrostatiques.

La quantité de dispersant ajoutée modifie fortement la valeur du potentiel zêta et donc la charge de surface des particules. La nature du dispersant joue également un rôle puisque pour une même quantité massique de dispersant, une différence allant jusqu'à 10 mV peut être observée entre les valeurs de potentiel zêta.

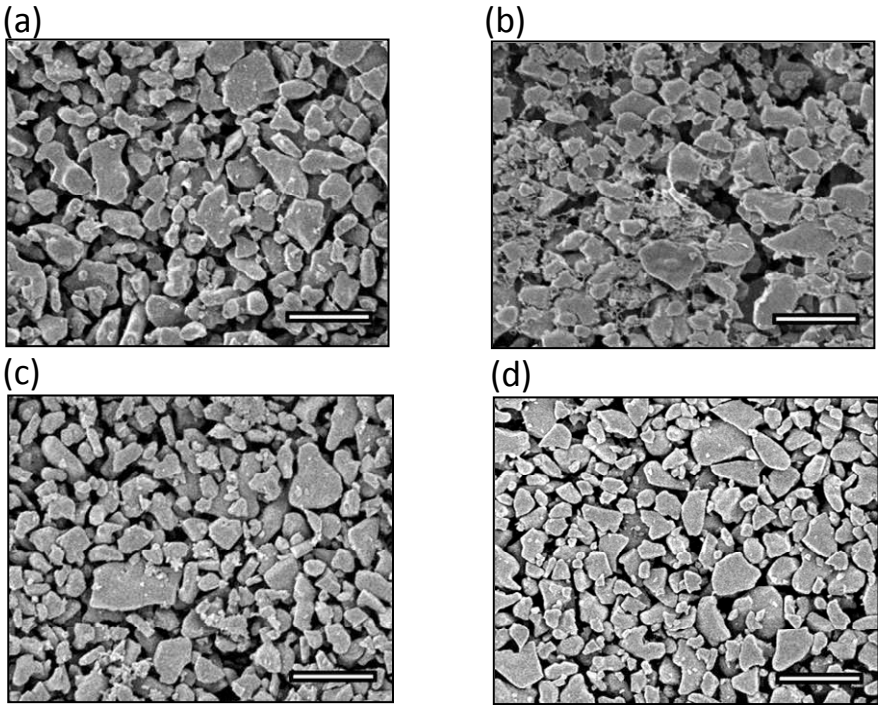


Image III- 3 : Observations cryo-MEB des suspensions à 32 %$_{vol}$ en alumine dispersées par 0,2 %$_{mass}$ (a) et 0,3 %$_{mass}$ D[NH_4^+] (b), 0,2 %$_{mass}$ (c) et 0,4 %$_{mass}$ d[NH_4^+]. Grossissement x 25 000. Barre d'échelle = 1 µm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

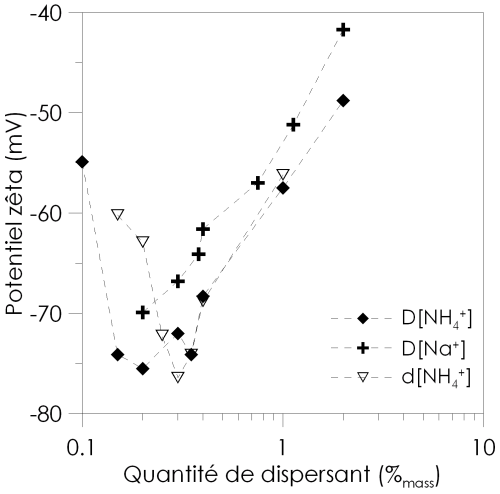


Figure III- 9 : Variation du potentiel zêta en fonction de la quantité de D[NH_4^+], D[Na^+] et d[NH_4^+].

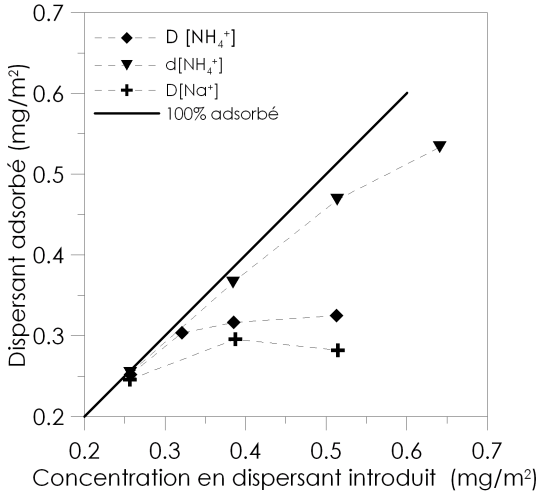


Figure III- 10 : Mesures COT permettant de quantifier la quantité de dispersant absorbée en surface des particules. La ligne en trait plein représente le cas où tout le dispersant serait adsorbé.

III. Comment modifier le coefficient de diffusion des particules ?

L'équation I-33b montre la dépendance du coefficient de diffusion à la taille (via l'équation I-16) et à la fraction volumique en particules solides. Il est également inversement proportionnel à la viscosité du milieu aqueux dans lequel évoluent les particules. Ainsi tous les paramètres influençant la viscosité du milieu aqueux auront directement un impact sur la capacité des particules à diffuser. Quelques mélanges d'eau distillée et de dispersants (D[NH_4^+], D[Na^+], d[NH_4^+]) ont été préparés de manière à obtenir des valeurs de forces ioniques différentes. La viscosité de ces solutions a été mesurée à gradient de vitesse constant égal à 50 s^{-1}. Les mesures représentées figure III-11 montrent l'augmentation de la viscosité des solutions avec la force ionique, indépendamment du type de dispersant utilisé.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

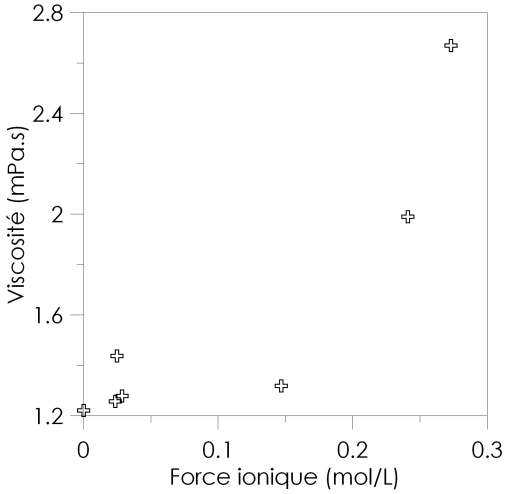


Figure III- 11 : Influence de la force ionique créée par l'ajout de dispersant à un milieu aqueux sur sa viscosité. La courbe en pointillés représente une tendance.

C'est donc essentiellement l'excès ou non de dispersant en suspension qui va modifier la viscosité du milieu aqueux, ainsi que la présence ou non de liant en suspension [figure III-7b]. Le coefficient de diffusion diminue ainsi avec l'augmentation de la viscosité [figure III-12a].

Le coefficient de diffusion varie également avec la fraction volumique en particules, il diminue légèrement entre 10 et 35%$_{vol}$ puis diverge à l'approche de Φ_{max} [figure III-12b]. Peppin et coll. [64] expliquent que le coefficient de diffusion d'une seule particule ne diverge pas à l'approche de Φ_{max} mais au contraire tend vers 0. Mais ils expliquent également que ce qui est calculé ici correspond au coefficient de diffusion mutuel des particules c'est-à-dire le coefficient de la matrice de particules. Le comportement divergent s'explique de la manière suivante.

L'équation III-1 montre que le coefficient de diffusion des particules est proportionnel au module élastique E de la suspension (déduit de l'équation 4.9 de la ref. [116]) :

$$E = \phi \times \frac{d\Pi}{d\phi} \qquad \textit{Eq -III 1}$$

La fonction Π (pression osmotique) diverge, donc le module élastique également et de ce fait, la variation du coefficient de diffusion aussi. Pour comprendre ce que représente cette divergence, prenons comme métaphore le comportement d'une éponge au module élastique variable. Quand ce dernier augmente, l'éponge requiert une force supérieure pour être compressée et tend à rebondir plus rapidement quand la force de compression est relâchée. Une suspension de sphères dures à faible concentration en particules représente une éponge à faible module élastique et répond lentement au changement de Φ. Au contraire une suspension fortement chargée, de fraction volumique proche de Φ_{max}, représente une éponge avec un module élastique élevé et répond rapidement à la compression, donc à Φ. Ce phénomène, valable pour une suspension de sphères dures, est également valable pour des suspensions de particules chargées. Guo et Lewis [68] ont effectivement mesuré cette divergence de pression osmotique à l'approche de Φ_{max}, sur des suspensions de silice dispersées en présence de sels et de toluène.

Les figures III-12 a et b montrent également que la taille des particules joue un rôle très important dans le coefficient de diffusion. Les tailles représentées sur les graphes correspondent approximativement aux limites inférieure et supérieure ainsi qu'à la taille moyenne des particules d'alumine utilisées dans cette étude. Comme les suspensions contiennent un mélange de ces tailles de particules, une partie de celles-ci aura toujours plus de facilité à diffuser que les autres.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

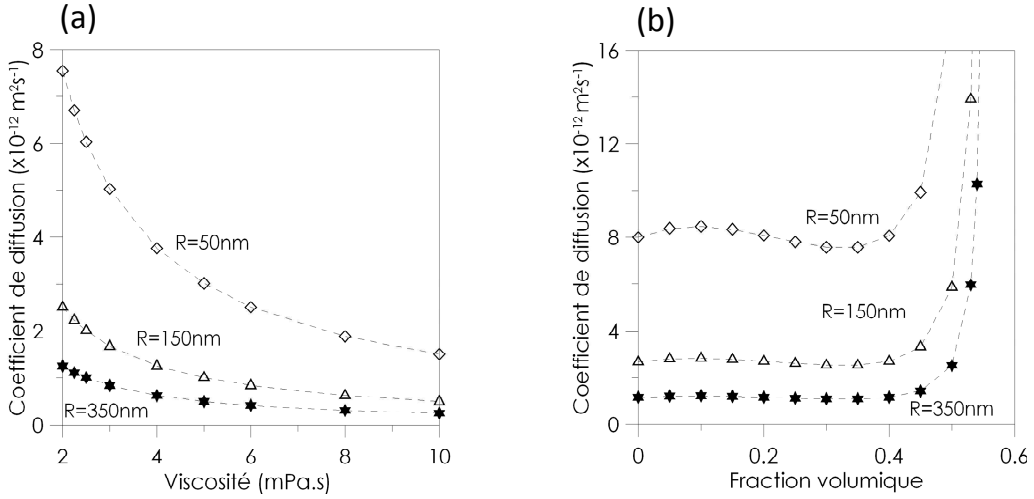


Figure III- 12 : Variation du coefficient de diffusion de suspensions à 32 $\%_{vol}$ de particules d'alumine de tailles variables en fonction de la viscosité du milieu aqueux (a). Variation du coefficient de diffusion en fonction de la teneur en alumine pour différentes tailles de particules pour une viscosité fixée à 2 mPa.s (b).

La formule utilisée pour calculer le coefficient de diffusion prend en compte la pression osmotique du système. Elle décroit rapidement avec la taille des particules selon une loi en puissance. La pression induite par des particules inférieures à 50 nm de rayon augmente rapidement et d'autant plus que la fraction volumique tend vers l'empilement maximal Φ_m [figure III-13]. Les lots d'alumine utilisés ont un rayon de particules moyen compris entre 50 et 350 nm. Rami et coll. ont montré que la pression osmotique mesurée sur des particules de zircone yttriée dispersées par des solutions d'acides nitrique et citrique était bien plus élevée que les valeurs théoriques attendues pour un tel système. Cette augmentation est justifiée par la présence de la population des plus fines particules. La seconde conséquence de leur présence est que l'empilement maximal des particules est atteint plus prématurément [117]. Cette influence critique de la présence de petites particules au sein d'une même poudre fait augmenter la pression osmotique et va ainsi modifier le coefficient de diffusion qui sera plus élevé en réalité que le coefficient de diffusion attendu pour des particules de rayon moyen 0,15 µm.

Ce coefficient de diffusion est d'autant plus élevé s'il existe un gradient de forces ioniques au sein du milieu dans lequel diffusent les particules. Abécassis et coll. [118] ont montré que des particules de silice de 200 nm ont un coefficient de diffusion apparemment plus élevé, mais en réalité elles sont entrainées par les sels qui diffusent.

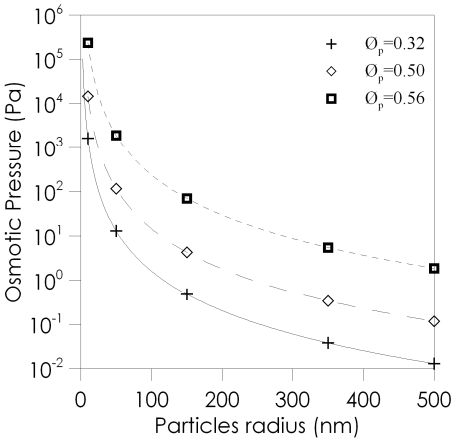


Figure III- 13 : Variation de la pression osmotique calculée d'après l'équation I-16 avec la taille et la fraction volumique en particules.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale

« Pour les observations in situ de la congélation et des échantillons congelés, les suspensions suivantes ont été choisies en fonction du paramètre à étudier. Nous tenons à préciser que l'effet de l'acide chlorhydrique sur les mécanismes de dispersion est différent de celui des dispersants et que son cas a été moins approfondi.

Influence à étudier	***Suspensions concernées***
Quantité de dispersant-Viscosité-Charge de surface	*0,2-0,4-0,7-1-1,5-2%$_{mass}$ D[NH_4^+]-32%$_{vol}$$Al_2O_3$*
Excès/non excès du dispersant dans le milieu aqueux-Contre-ion- Longueur de chaine-Viscosité	*0,2 - 2%$_{mass}$ D[NH_4^+] et D[Na^+]-32$_{vol}$%Al_2O_3* *0,2 - 1%$_{mass}$ d[NH_4^+]-32$_{vol}$%Al_2O_3*
Signe de la charge de surface- Ions versus dispersant-pH-Quantité d'ions	*3,1 et 6 10^{-2} mol/L d'HCL- 32$_{vol}$%Al_2O_3 vs toutes les autres contenant D[NH_4^+], D[Na^+], d[NH_4^+]*
Fraction volumique en particules d'alumine	*0,2-2%$_{mass}$ D[NH_4^+]-32 vs 50%$_{vol}$ Al_2O_3*

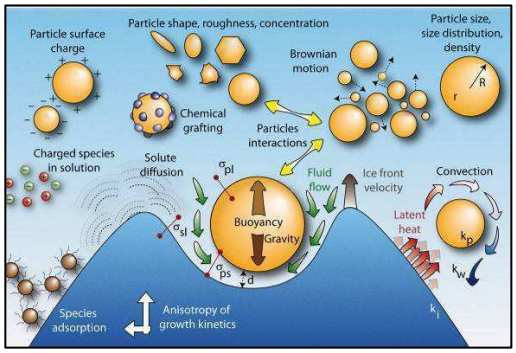
Tableau III- 1: Suspensions sélectionnées pour l'étude de la congélation et des microstructures congelées.

Nos choix concernant les matières premières présentent plusieurs limites :

- *La poudre céramique : comme expliqué en introduction, des particules d'alumine non sphériques et électriquement chargées ont été choisies à la place d'un système modèle. Ce dernier aurait pu être représenté par des particules sphériques de silice présentant des interactions électrostatiques ou plus modèle encore, des particules non chargées de polystyrène par exemple. La raison de ce choix est le souci d'apporter des réponses concrètes aux applications des produits qui peuvent découler de cette méthode de mise en forme.*
- *Les dispersants : les trois dispersants choisis ne sont pas foncièrement différents. Seul le contre-ion ou la longueur de chaine carbonée varie, mais la base chimique reste la même. Nous aurions pu choisir de comparer le polyméthacrylate d'ammonium à un dispersant présentant une courte chaine squelette carbonée avec de longues ramifications pouvant jouer un rôle stérique important, tels que les comb copolymères [91] ou un cycle benzénique comme le sel de sodium de l'acide 4,5-dihydroxy-1,3-benzène disulfonique commercialement appelé Tiron. Grâce à leur configuration moléculaire, ces dispersants présentent un encombrement stérique différent et leurs groupements pourraient avoir des interactions différentes avec la glace (ceci reste une supposition). Nous avons choisi d'étudier dans un premier temps les effets les plus simples des dispersants et choisir les plus traditionnellement utilisés dans le domaine de la mise en forme des céramiques. Faire varier leur configuration moléculaire pourrait faire partie des perspectives de ce travail.*
- *Le liant : nous sommes conscient que l'alcool polyvinylique n'est pas forcément le liant le mieux adapté à notre étude dans le sens où ce liant est capable d'interagir avec la glace. Certains auteurs ont montré que l'APV s'adsorbe sur les faces pyramidales {10$\underline{1}$x} et sur les faces prismatiques {10$\underline{1}$0} et {11$\underline{2}$0} de la glace [50]. Il agit comme une molécule antigel telles que celles présentes dans le sang de certains insectes ou poissons afin d'éviter aux cristaux initiés par des températures inférieures à 0°C de croitre [119]. Mais dans les quantités testées et comme nous le verrons dans les chapitres V et VI, il n'empêche pas les cristaux de glace de croitre mais peut éventuellement avoir un effet sur leur épaisseur. Il s'agit également d'un liant communément utilisé dans la mise en forme des matériaux céramiques. Notre étude doit nécessairement avoir un point de départ, nous choisissons des suspensions simples de compositions traditionnellement utilisées pour la mise en forme de pièces céramiques.»*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre IV
Croissance cristalline et redistribution des particules dans le cas de suspensions non maitrisées. Observation in-situ



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre IV
Croissance cristalline et redistribution des particules dans le cas de suspensions non maitrisées. Observations in-situ

« Ce chapitre est une étude préliminaire au chapitre V. Il traite des mécanismes régissant à la fois le comportement global et local de la structuration par ice-templating. Des suspensions aqueuses contenant des particules d'alumine et du dispersant, dont les propriétés n'ont ni été optimisées ni caractérisées, ont été congelées ; la dynamique du phénomène a été suivie par radiographie X et les microstructures congelées observées par tomographie X. Les résultats obtenus permettent de définir les phases de la congélation et les microstructures résultantes et ainsi de préciser la terminologie utilisée dans le chapitre suivant pour décrire les domaines de congélation et les paramètres étudiés ou mesurés. Ces résultats ont fait l'objet de quatre publications qui permettent d'apporter à la littérature de nouvelles bases quant à la compréhension de la structuration par ice-templating.

Nous expliquerons pourquoi nous avons choisi la tomographie/radiographie X comme méthode d'observation et nous décrirons les autres techniques auxquelles nous avons eu accès pendant toute la durée du projet NACRE. Enfin l'étude préliminaire apportera les bases de la compréhension des phénomènes ainsi que les définitions utilisées. »

Partie I. Choix de la technique d'observation in situ

«Au cours du projet NACRE, plusieurs créneaux d'observation au synchrotron de l'ESRF ont été obtenus. Tomographie et radiographie in situ ont donc été les techniques les plus utilisées pour observer et comprendre les phénomènes de congélation. Nous avons également eu accès à deux autres techniques complémentaires : la microscopie environnementale (ESEM) et la congélation en lames minces qui fournissent d'autres résultats, complémentaires et utiles à notre compréhension des phénomènes de structuration par ice-templating. »

I. La microscopie électronique environnementale

L'idée initiale qui nous a conduit à utiliser cette technique a été de bénéficier de la résolution de quelques nanomètres offerte par cet appareil pour des observations in situ de la congélation.

Equipée d'une platine Peltier, le microscope utilisé nous a permis de congeler des suspensions en suivant ou en ne suivant pas la courbe d'équilibre d'état de l'eau, et d'observer les microstructures obtenues.

Plusieurs paramètres ont été testés afin d'étudier la faisabilité de l'expérience et de trouver les conditions permettant de se rapprocher des caractéristiques des échantillons préparés au laboratoire (2 cm de diamètre, congélation directionnelle hors équilibre dans un moule en téflon sur une plaque de cuivre) tout en étant limité par les conditions d'observation en microscopie, peu adaptées aux échantillons de grande taille.

La première difficulté a été de contrôler la vitesse de refroidissement. La suspension congelée est composée de 20 $\%_{vol}$ d'alumine, 2 $\%_{mass}$ de D[NH_4^+]. Les images IV-1 a à f sont un assemblage de plusieurs clichés pris entre les bords du creuset dans lequel est congelée la suspension. Dans toutes les observations qui vont suivre le gradient thermique est dirigé du bas du creuset vers le haut. La congélation est donc unidirectionnelle comme dans les expériences réalisées au laboratoire.

Le creuset utilisé a un diamètre de 3 mm, l'intérieur a une géométrie tronconique tel que dessiné sur la figure IV-1 ; la suspension est congelée à 1°C/min hors équilibre. Le fait qu'une zone dense apparaisse sur les bords vient de la différence d'épaisseur de paroi qui existe dans le creuset [image

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV-1a], et qui modifie les transferts thermiques au sein de la suspension. Sur les bords est encore présente ce qu'on appelle la zone initiale de congélation alors qu'au centre le régime stationnaire de la congélation est déjà atteint. Ces domaines de congélation seront définis précisément dans la partie II. Certaines parties de l'échantillon ne sont pas structurées en lamelles. Ce phénomène est encore plus important en congelant dans des conditions d'équilibre [image IV-1b] car dans ces conditions la vitesse de refroidissement est trop faible pour structurer l'échantillon en lamelles. Les observations qui suivent ont donc toutes été réalisées hors équilibre afin d'observer l'impact de certains facteurs sur la microstructure congelée.

Un creuset de diamètre 9 mm (un peu plus de deux fois plus petit que celui utilisé pour les congélations au laboratoire) a pu être utilisé pour cette expérience. 40 µL de suspension ont été congelés à 10 °C/min hors équilibre [image IV-1c]. La microstructure lamellaire typique apparait de manière hétérogène, avec toujours une zone dense au bord du creuset due à son épaisseur plus fine sur les bords.

L'homogénéité de la microstructure ne s'améliore pas en augmentant la vitesse de congélation à 30 °C/min [image IV-1d].

Le volume maximal que peut contenir le creuset est de 40 µL. Afin d'augmenter cette contenance une paille de diamètre 5 mm est placée au centre du creuset. Les bords de cette paille ont une épaisseur constante contrairement au creuset. Le volume de suspension maximal introduit peut ainsi être augmenté jusqu'à 100 µL.

La suspension est alors congelée respectivement à 5 et 10 °C/min [images IV-1e, f]. La zone dense présente sur les bords disparait et une structure lamellaire très homogène est obtenue.

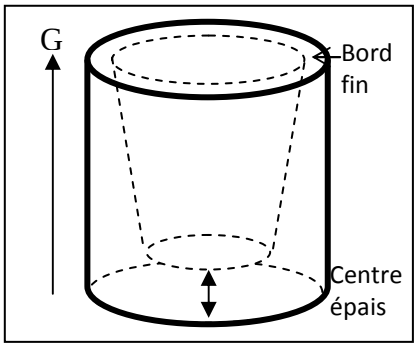


Figure IV- 1 : Représentation schématique du creuset.

Il est donc possible de congeler et de structurer une suspension d'alumine dans l'ESEM. Il est possible d'obtenir des lamelles bien définies et homogènes en congelant hors équilibre à des vitesses de 5 à 30 °C/min. Utiliser l'ESEM permet l'observation de la microstructure une fois congelée, sans passer par une étape de frittage qui peut modifier l'aspect des lamelles. Grâce à la résolution du microscope, il est possible d'observer dans le détail l'agencement des particules dans une lamelle [image IV-2]. Par contre la congélation ne peut pas être suivie au cœur de l'échantillon et seule la partie émergeante de la microstructure est observable.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

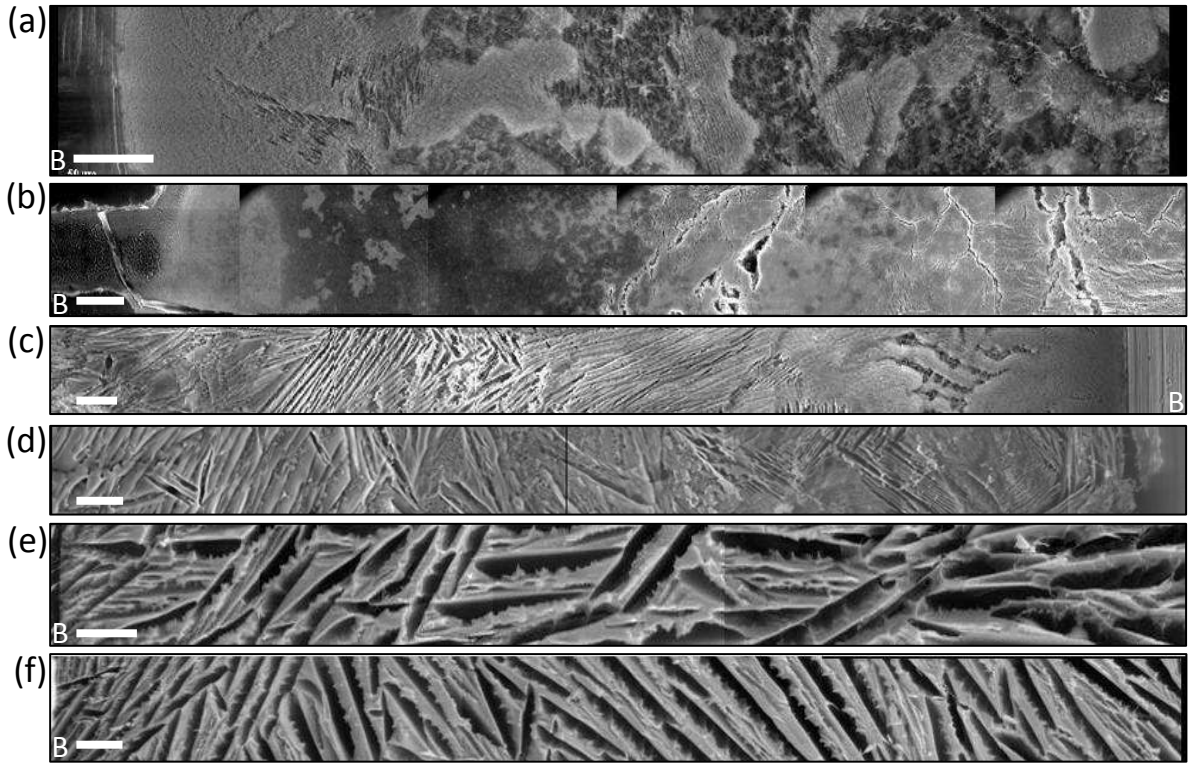


Image IV- 1 : Images ESEM : creuset de diamètre 3mm, suspension à 20 $\%_{vol}$ en alumine congelée à 1 °C/min hors équilibre (HE) (a), suivant l'équilibre (E) (b), moule de diamètre 9 mm-10°C/min-HE (c), à 30 °C/min (d), augmentation du volume de suspension à congeler par ajout d'une paille dans le moule, 5 °C/min-HE (e) 10°C/min [f]. B signifie bord du creuset. Les phases claires correspondent aux phases riches en particules d'alumine, les phases sombres correspondent aux cristaux de glace. Barre d'échelle = 100 µm.

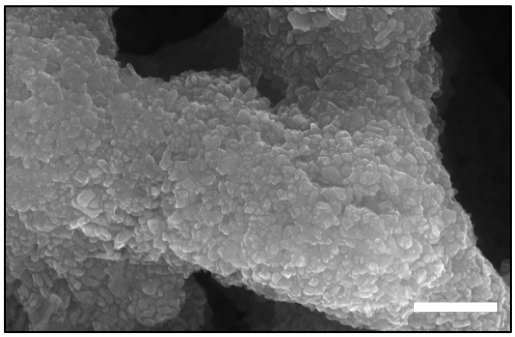


Image IV- 2 : Détails d'une lamelle obtenue en congelant dans l'ESEM. Grâce à la bonne résolution du microscope, les particules d'alumine sont discernables individuellement. Barre d'échelle = 2 µm.

II. La congélation en lames minces

La congélation en lames minces dont le principe a été expliqué en détails dans le chapitre II, consiste à introduire quelques microlitres de suspension d'alumine entre deux lames séparées de quelques dizaines de micromètres. La congélation est suivie optiquement en deux dimensions et une seule couche de cristaux est présente dans l'épaisseur de la lame. La forme des cristaux en croissance peut ainsi être observée de manière individuelle [images IV-3a à d] et le rejet de petits amas de particules ainsi que leur trajet entre les cristaux de glace suivis. Les images montrent l'arrivée d'un amas de particules devant les cristaux. L'amas entre en contact avec la pointe qui le rejette et le fait rouler le long de sa pointe jusqu'à ce qu'il soit pris entre deux cristaux. Suite à une perturbation, un cristal peut se scinder en deux et donner naissance à une dendrite, comme observé sur les images IV-4a à d.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Il a également été possible de faire subir à la suspension un cycle gel/ dégel/ re-gel. La structuration créée au premier cycle de gel reste formée pendant le dégel. Lors du second cycle de gel les cristaux de glace grandissent alors dans le chemin préférentiel créé par les cristaux du premier cycle (ce phénomène n'est pas représenté ici).

Toutefois cette technique requiert des suspensions faiblement concentrées (inférieures à 11 $\%_{vol}$) et il est particulièrement difficile de descendre en dessous de -12 °C avec le montage disponible, alors que nos suspensions congèlent entre -10 °C et -20 °C. Il a donc fallu initier la congélation en plaçant les lames au contact d'un glaçon à -18 °C, afin de produire les premiers germes. Les premiers instants de la congélation se font donc en dehors de l'appareil d'observation et restent non observables.

Chaque cristal de glace subit une influence très atténuée de la part des autres cristaux par rapport à une congélation en volume. S'il existe des interactions mécaniques ou électrostatiques entre les cristaux, la congélation observée en lames minces sera supposée être différente à cause de cette atténuation.

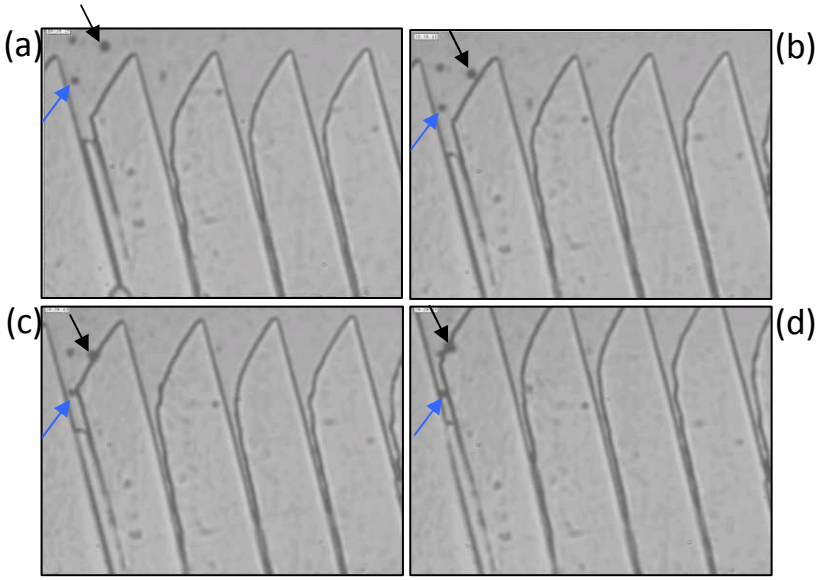


Image IV- 3 : Observation en lames minces du rejet d'un amas de particules par le sommet des cristaux de glace. Les flèches bleues et noires indiquent les particules à suivre au cours du temps (a, b, c, d).

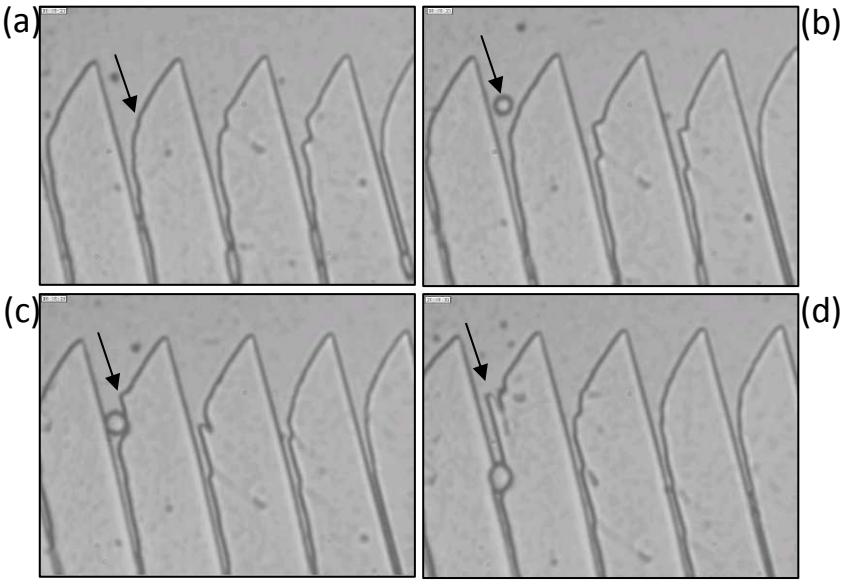


Image IV- 4 : Formation de dendrites sur le côté d'un cristal de glace suite à une perturbation provoquée par une bulle d'air. Les flèches noires indiquent l'endroit à suivre au cours du temps sur les images a, b, c, d.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. Conclusions

La microscopie environnementale nous a permis d'observer l'influence de paramètres tels que la vitesse de congélation ou la fraction volumique en particules solides sur la microstructure obtenue après congélation. L'utilisation de cette technique a été interrompue car elle n'était pas la plus pertinente pour répondre aux objectifs de notre étude. Pour la suite, nous avons choisi l'observation en dynamique/statique et en trois dimensions par tomographie et radiographie réalisées au synchrotron de Grenoble. Nous verrons dans les parties suivantes que ces techniques sont plus appropriées à notre étude, car elles permettent d'observer la congélation de suspensions céramiques sans limitation de fraction volumique, contrairement à l'observation en lames minces et sur des tailles d'échantillons proches de celles du laboratoire.

La congélation en lames minces est une opportunité qui nous a été proposée au cours du projet par l'IRPHE de Marseille. Elle a donc été testée en tant que technique complémentaire et pour voir la faisabilité d'une telle expérience sur des suspensions céramiques ; elle est habituellement utilisée sur des solutions de succinonitrile par exemple [109]. Elle offre des perspectives intéressantes notamment pour visualiser précisément la forme des cristaux selon divers paramètres ainsi que le trajet des particules.

Partie II. Résultats préliminaires sur les mécanismes de congélation par ice-templating.

«Un premier créneau de temps de faisceau obtenu à l'ESRF pour utiliser la tomographie/radiographie X au synchrotron nous a permis d'identifier, sur des suspensions d'alumine non optimisées ni contrôlées, les différentes phases de la congélation à savoir les instants initiaux de croissance des cristaux, comportant un état transitoire, et un régime de croissance permanent. Nous avons défini les paramètres ou mécanismes caractérisant ces phases (hauteur de la zone initiale, existence d'une zone de transition, comportement de la vitesse d'avancée de l'interface, morphologie des microstructures congelées obtenues). Des phénomènes plus particuliers et ponctuels ont également été mis en évidence tels que l'existence d'instabilités de l'avancée de l'interface S/L apparemment responsables de la création de défauts dans la microstructure. Enfin l'influence de paramètres simples tels que la taille des particules, a été étudiée. Cette partie sert également à présenter les définitions et la terminologie utilisées pour analyser les résultats ultérieurs obtenus sur des suspensions dont les propriétés ont été caractérisées et maitrisées. »

I. Les instants initiaux de la congélation

Les résultats présentés dans cette partie ont été publiés dans la référence [120].

Une suspension de particules d'alumine de diamètre moyen 0,2 µm de surface spécifique 14,5 m²/g dispersée par 1 $\%_{mass}$ de D[NH_4^+] a été congelée à 5 °C/min dans un moule en polypropylène de diamètre 3,2 mm. La vitesse de congélation est trop rapide pour qu'elle puisse être analysée en tomographie. Nous utilisons donc d'abord la radiographie, technique beaucoup plus rapide que la tomographie, pour observer in situ la phase dynamique de la congélation de nos suspensions. Après congélation, l'échantillon est maintenu à basse température grâce à la platine de congélation et il est scanné en tomographie.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

La vitesse de l'interface S/L

La séquence de radiographies [images IV-5a à f] montre les premiers instants de la congélation. La vitesse d'avancée de l'interface peut être calculée en mesurant la position du front au cours du temps sur la séquence d'images radiographiques. Les bandes horizontales observables sur ces radiographies sont dues à des imperfections du monochromateur utilisé. Ces imperfections, habituellement corrigées par soustraction d'une image du détecteur sans l'échantillon, sont parfois difficiles à éliminer comme dans le cas présenté sur ces images. Malgré ces imperfections, il est relativement facile d'observer sur ces radiographies, la différence entre la suspension encore liquide, très homogène et la suspension congelée, très hétérogène. Toutes les radiographies présentées dans ce manuscrit sont des images où le niveau de gris est proportionnel à la transmission des rayons X. Une zone claire correspond donc à une zone qui absorbe localement peu les rayons X.

La **vitesse initiale** est définie comme le ratio du déplacement du front de congélation entre la radiographie prise au temps t, où la suspension est encore visiblement liquide et la suivante prise au temps t+1, où visiblement la partie basse de la suspension a commencé à congeler, sur Δt. Dans le cas présenté, elle est égale au moins à 750 µm/s. La vitesse du front décroit ensuite très rapidement jusqu'à une valeur quasiment constante de 50 µm/s lorsque l'état stationnaire est atteint [figure IV-2]. La décroissance suit une loi de puissance $V= at^{-x}$ (a, une constante, t, le temps, x, un exposant caractéristique). Il s'agit de la réponse classique d'un système auquel une rampe de refroidissement linéaire est imposée. La présence de quelques cristaux très dendritiques se remarque sur les images b et c, ils y sont désignés par des flèches blanches. Ils avancent plus rapidement que le front puis disparaissent. Il a été fait comme hypothèse que ces cristaux sont, dès leur germination, très favorablement orientés avec le gradient thermique et donc que leur vitesse de croissance s'en trouve accrue. L'autre hypothèse est qu'ils ont germé à la surface du plot en cuivre (et non à partir des particules d'alumine présentes servant de sites de germination hétérogène). Mais les observations en radiographie ne permettent pas de conclure de façon définitive quant à leur provenance.

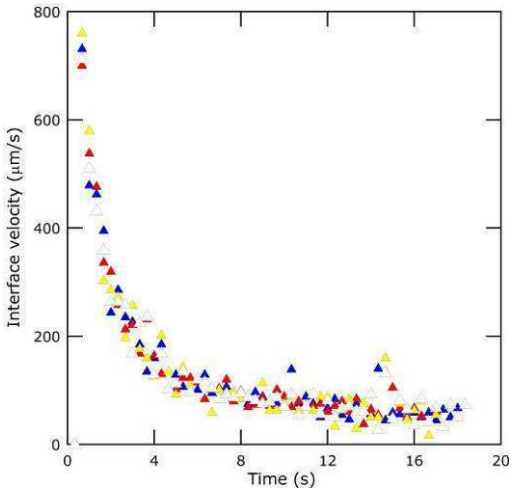


Figure IV- 2 : Vitesses instantanées d'avancée du front de congélation en fonction du temps pour un même échantillon congelé à 5°C/min. Les points de différentes couleurs représentent des mesures de vitesse à différents endroits du front de congélation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

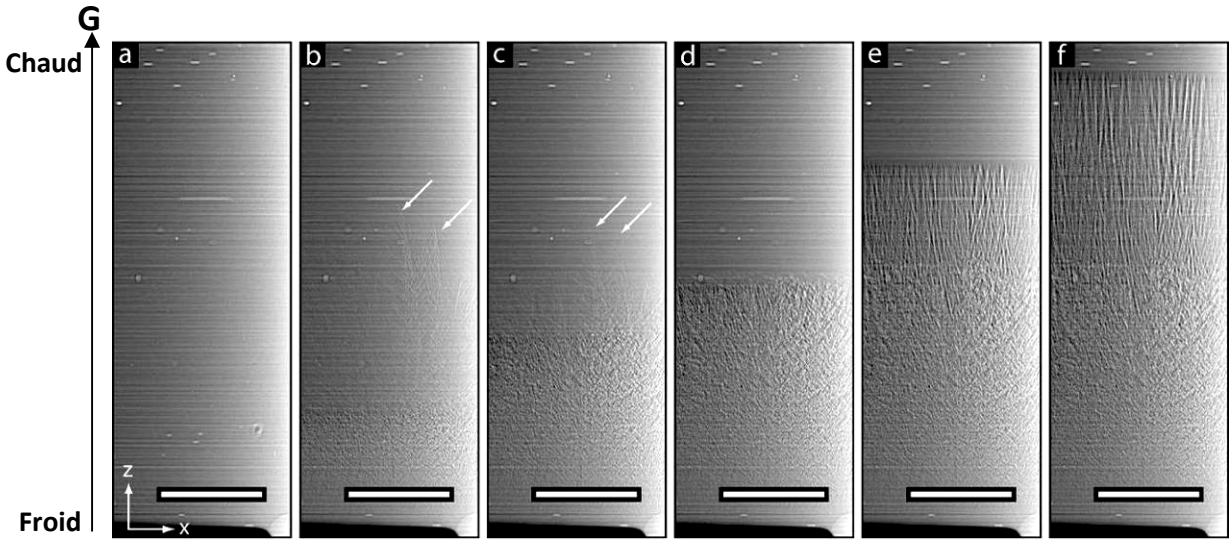


Image IV- 5 : Radiographies successives montrant l'avancement du front de congélation pendant le régime initial à partir du bas de l'échantillon. Les flèches blanches pointent la présence de cristaux grandissant plus rapidement que le front. Barre d'échelle = 500 µm.

La microstructure reconstruite après congélation

L'intérêt d'utiliser une platine de congélation est que la structure congelée peut être scannée en tomographie puis reconstruite. En effectuant une coupe parallèle à la direction du gradient thermique (direction de croissance des cristaux de glace) dans la reconstruction obtenue par tomographie [figure IV-3], l'évolution de la microstructure peut être analysée. A côté de cette coupe sont représentées les coupes perpendiculaires xy aux endroits indiqués par les lettres b, c, d, e. Contrairement à ce qui est pratiqué pour les radiographies (niveau de gris proportionnel à l'atténuation), le niveau de gris dans les images de reconstruction tomographique est proportionnel à l'absorption des rayons X. Ceci induit que le contraste dans les images reconstruites est semblable à celui déjà décrit sur les images MEB : les phases claires sont les phases riches en particules (absorbant beaucoup les rayons X) alors que les phases sombres sont les cristaux primaires de glace. Cette analogie de contraste entre le MEB et la reconstruction tomographique est liée au fait que dans les deux types d'images, le niveau de gris est proportionnel au numéro atomique. Le numéro atomique est plus important en moyenne dans les zones riches en alumine.

Trois zones peuvent être définies.

- Une **zone** d'apparence **dense** est observable tout en bas de l'échantillon. La vitesse d'avancée du front de congélation est tellement rapide qu'elle dépasse sans doute la vitesse critique à laquelle les particules d'alumine sont emprisonnées dans les cristaux de glace [chapitre I-partie III] ou dans de la glace amorphe comme nous l'avons expliqué pour la partie cryo-MEB [chapitre III-partie I]. Il est également possible que la vitesse d'avancée de l'interface atteinte dans cette zone aboutisse à des cristaux trop fins pour être observables avec la résolution disponible.
- Une **zone de transition** se situe immédiatement après la zone dense. Un mélange de parties riches en alumine (phase claire) et de cristaux de glace (phase sombre) commence à être observable. La particularité de cette zone est que la coupe e montre la présence de deux populations de cristaux différentiables par leur morphologie. La population 1 est constituée de cristaux qui seront référencés « **cristaux R »** (R pour random) dans la suite du manuscrit. Ces cristaux sont représentés en trois dimensions en bleu sur la figure IV-3. Ce sont des cristaux orientés aléatoirement, non parallèles au gradient thermique. Une seconde population notée 2, est constituée de cristaux qui seront référencés « **cristaux Z »**, c'est-à-dire favorablement orientés selon l'axe z et donc selon la direction du gradient de température. Ils sont de forme

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

lamellaire et représentés en trois dimensions en vert sur la figure IV-3. Les cristaux s'orientent de plus en plus suivant le gradient de température (selon l'axe z) en montant dans l'échantillon. La coupe d montre la diminution de la population des cristaux R. Les cristaux Z sont ceux dont la formation est recherchée.

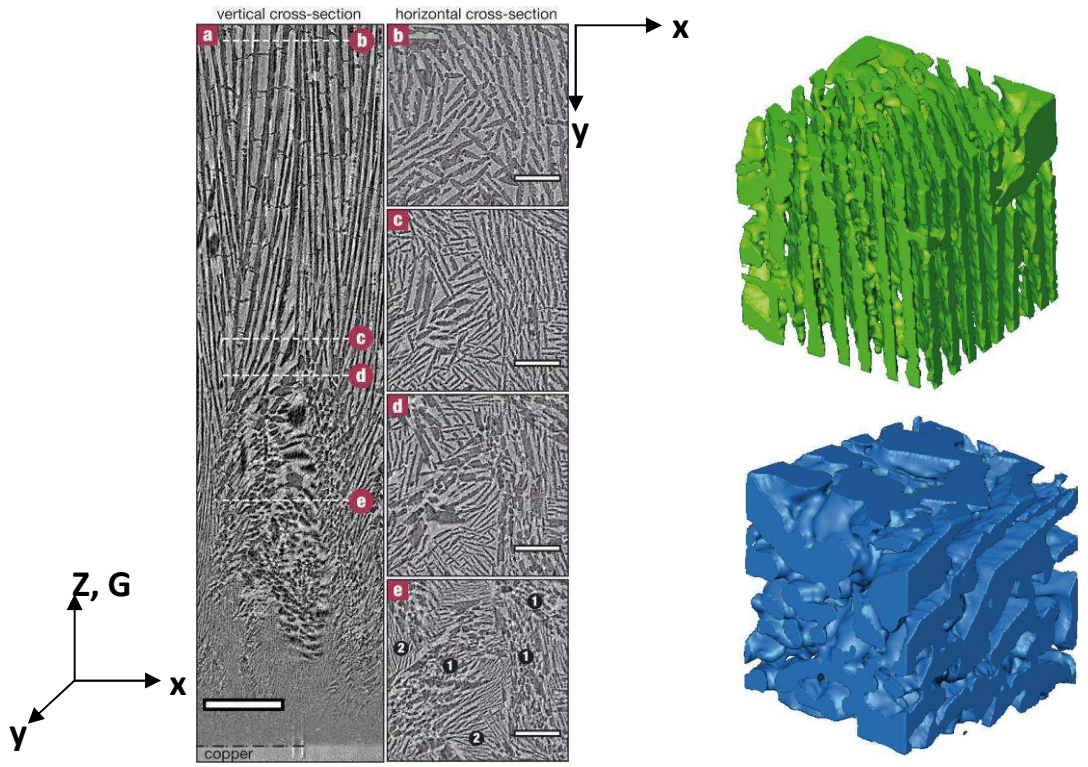


Figure IV- 3 : Coupe tomographique parallèle à la croissance des cristaux représentant la microstructure obtenue pendant le régime initial. Barre d'échelle = 250 µm. A côté se trouvent des coupes perpendiculaires xy prises aux positions référencées par les lettres a à e, barre d'échelle = 150 µm, montrant la présence d'une population de cristaux Z lamellaires (2) représentée en 3D en vert et de cristaux R orientés aléatoirement (1) représentés en 3D en bleu. Les reconstructions 3D font 160 x 160 x 160 µm.

Il convient ici de préciser que la **phase riche en particules**, correspondant à la phase claire, est constituée d'un mélange de particules rejetées par les cristaux de glace et de glace qui s'est immiscée entre eux. La fraction riche en particule correspond à la proportion occupée par cette phase par rapport à la phase constituée uniquement de glace. Elle a été mesurée en fonction de la position dans l'échantillon, ainsi que la fraction de cristaux Z et R. La fin de la zone de transition est marquée par une chute brutale de la fraction en cristaux R mais également par un saut de la fraction riche en particules [figure IV-4]. La résolution spatiale de l'appareil ne permet pas de distinguer individuellement les particules mais en mesurant les fractions occupées par les phases glace et riche en particules et en connaissant la concentration initiale en particules dans la suspension, il est possible de retrouver la fraction de particules de la phase riche en particules.

Dans cette zone la vitesse de l'interface S/L continue de diminuer. Les deux populations de cristaux ne rejettent ni ne concentrent les particules de la même manière. Les cristaux Z rejettent les particules latéralement dans le plan xy tandis que les cristaux R les rejettent dans toutes les directions, y compris dans la direction z du gradient thermique. Cette répartition différente influence la conductivité thermique qui sera supérieure dans le cas des cristaux Z. La température au dessus de ce domaine sera donc inférieure et favorisera ainsi la croissance des cristaux en maintenant un gradient thermique suffisamment important.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- Une **zone stationnaire** dans laquelle tous les cristaux sont orientés selon le gradient thermique, ce sont donc tous des cristaux Z. Les coupes c et b [figure IV-3] montrent l'obtention d'une **structure lamellaire** constituée d'une succession de cristaux de glace et de zones concentrées en particules. Cette zone contient à la fois des particules rejetées et empilées mais également de la glace qui une fois la fraction volumique critique Φ_c atteinte a pu s'immiscer entre les particules [chapitre I-partie III].

La disparition brutale des cristaux R marque la fin de la zone de transition. Ils sont supposés soit tous se transformer en cristaux Z, soit disparaitre à cause de leur orientation défavorable par rapport au gradient thermique ne laissant croitre que les cristaux Z. Lorsqu'il ne reste plus que des cristaux Z, la zone stationnaire apparait. Le régime initial de la congélation fait alors place au régime stationnaire.

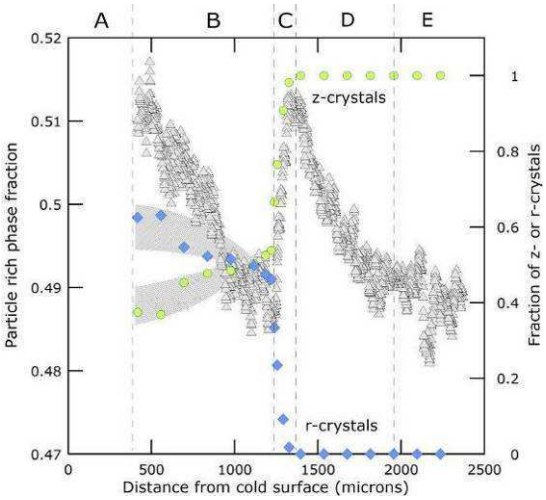


Figure IV- 4 : Variation des populations cristallines R et Z (points bleus et verts) ainsi que de la fraction riche en particules en fonction de la position z dans l'échantillon (points gris).

Influence de la taille des particules

Ces résultats sont présentés dans la référence [121]. Des suspensions d'alumine de diamètre compris entre 0,2 et 3,4 µm ont été congelées de manière unidirectionnelle à 5 °C/min.

Les résultats obtenus par radiographie et tomographie X combinés aux relevés de température effectués lors des expériences, montrent que plus la taille des particules augmente plus la température de congélation diminue [figure IV-5a]. **La température de congélation** est définie comme la température relevée par un thermocouple situé à la base de la surface de congélation en cuivre, au moment où le front apparait sur la radiographie. Si la surface développée par les particules sert de site de germination, alors une taille plus grande de particule conduit à une surface spécifique plus faible et moins de sites de germination sont donc disponibles. Le temps nécessaire pour que les germes dépassent leur taille critique et deviennent des cristaux est plus long, il faut atteindre une température plus basse. Plus la température de congélation est basse plus l'écart avec la température d'équilibre augmente : la surfusion devient importante, la vitesse initiale de croissance des cristaux est alors plus élevée dans le cas de grosses particules [figure IV-5b]. Une surfusion importante conduit à une zone de transition beaucoup plus grande [images IV-6]. La zone stationnaire apparait en effet quand la zone de surfusion disparait, les cristaux adoptent la forme d'équilibre à ces vitesses, à savoir une forme lamellaire.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

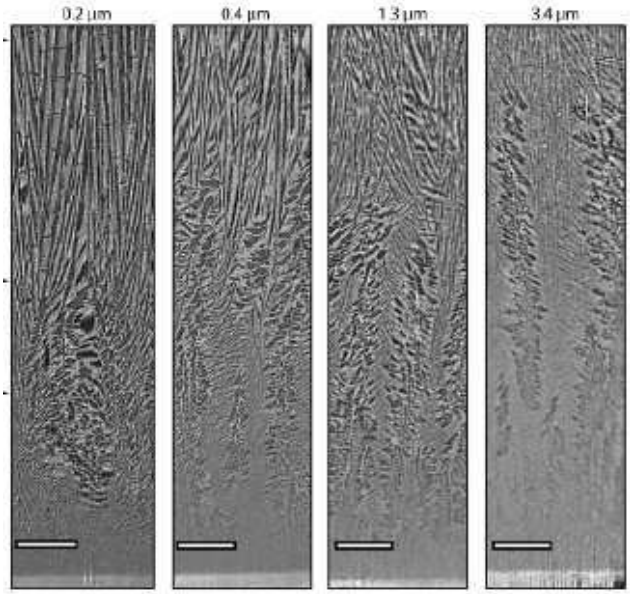


Image IV- 6 : Coupes tomographiques paralèlles à l'axe z montrant l'évolution de la hauteur de la zone de transition selon la taille de particules utilisée. Barre d'échelle = 250 µm.

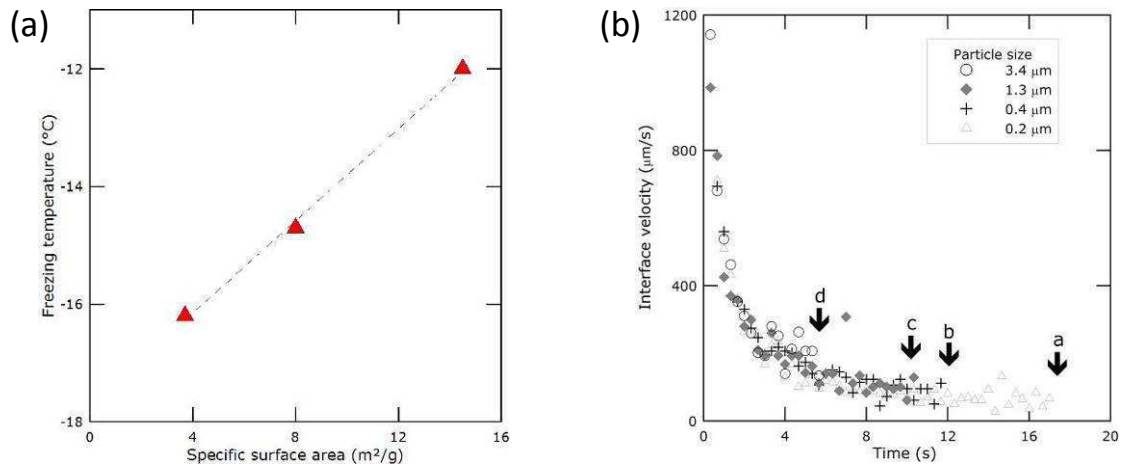


Figure IV- 5 : Température de congélation des suspensions en fonction de la surface spécifique développée par les particules d'alumine (a). Vitesse de l'interface pendant le régime initial (b). Les flèches a, b, c, d désignent respectivement le moment où l'interface de congélation atteint le haut de la fenêtre d'observation pour les suspensions à 0,2–0,4–1,3–3,4 µm.

II. Le régime stationnaire de la congélation

Les résultats ont été présentés dans la référence [122]. La zone stationnaire est observée plus haut dans l'échantillon en déplaçant celui-ci vers le bas dans le faisceau de rayons X. Les radiographies et les acquisitions tomographiques sont effectuées au même endroit dans l'échantillon.

La vitesse de l'interface S/L

En régime stationnaire les cristaux de glace croissent à des vitesses plus faibles et celles-ci diminuent beaucoup plus lentement qu'en régime initial. L'interface S/L semble plane mais est lamellaire [images IV-7a à f], avance régulièrement sauf à deux endroits notés A et B où un saut est observable sur la courbe position-temps [figure IV-6]. Ces sauts sont dus à une instabilité d'avancée de l'interface qui sera discutée ultérieurement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

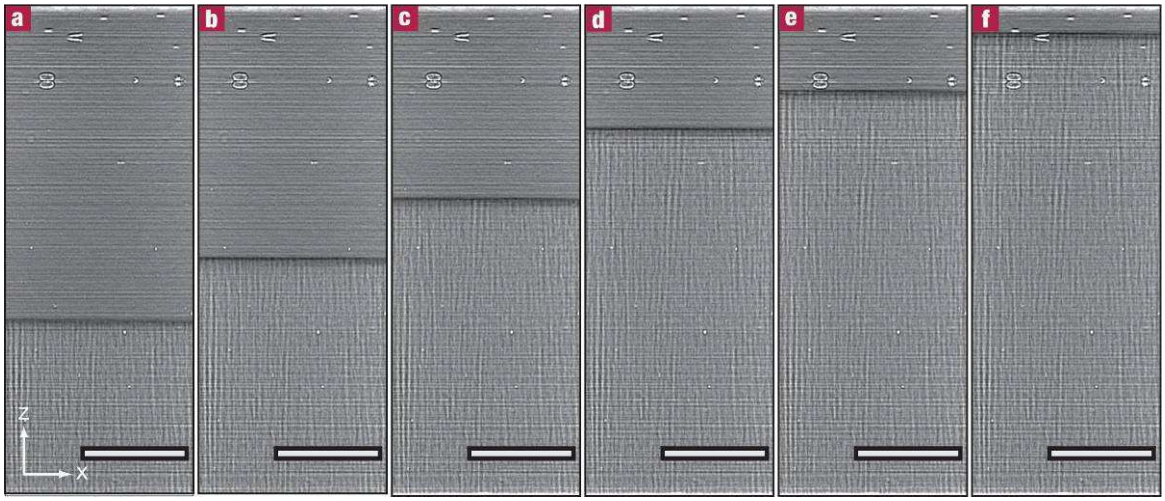


Image IV- 7 : Radiographies successives montrant l'avancée de l'interface qui présente un front lamellaire. Barre d'échelle = 500 µm.

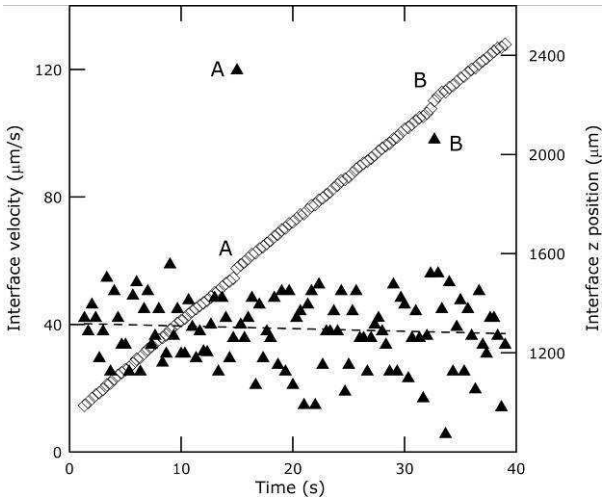


Figure IV- 6 : Vitesse d'avancée et position de l'interface en fonction du temps. La droite en pointillés montre une tendance linéaire de la décroissance de la vitesse avec le temps. Les points A et B désignent des sauts de l'interface.

La microstructure

La microstructure dans la partie stationnaire consiste en des cristaux continus grandissant selon la direction du gradient de température [figure IV-7a]. Les coupes perpendiculaires réalisées à des hauteurs successives montrent que les cristaux sont lamellaires et qu'il existe divers domaines d'orientation dépendant vraisemblablement des conditions de germination. Cette microstructure lamellaire est celle qui est habituellement visée car elle confère des propriétés intéressantes au matériau poreux obtenu après frittage. Les reconstructions 3D [figures IV-7b et c] montrent que les cristaux sont également dendritiques. Les dendrites sont désignées par des flèches blanches et noires selon leur importance. En régime stationnaire, la vitesse diminue très lentement, la fraction riche en particules est stable [figure IV-7d].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

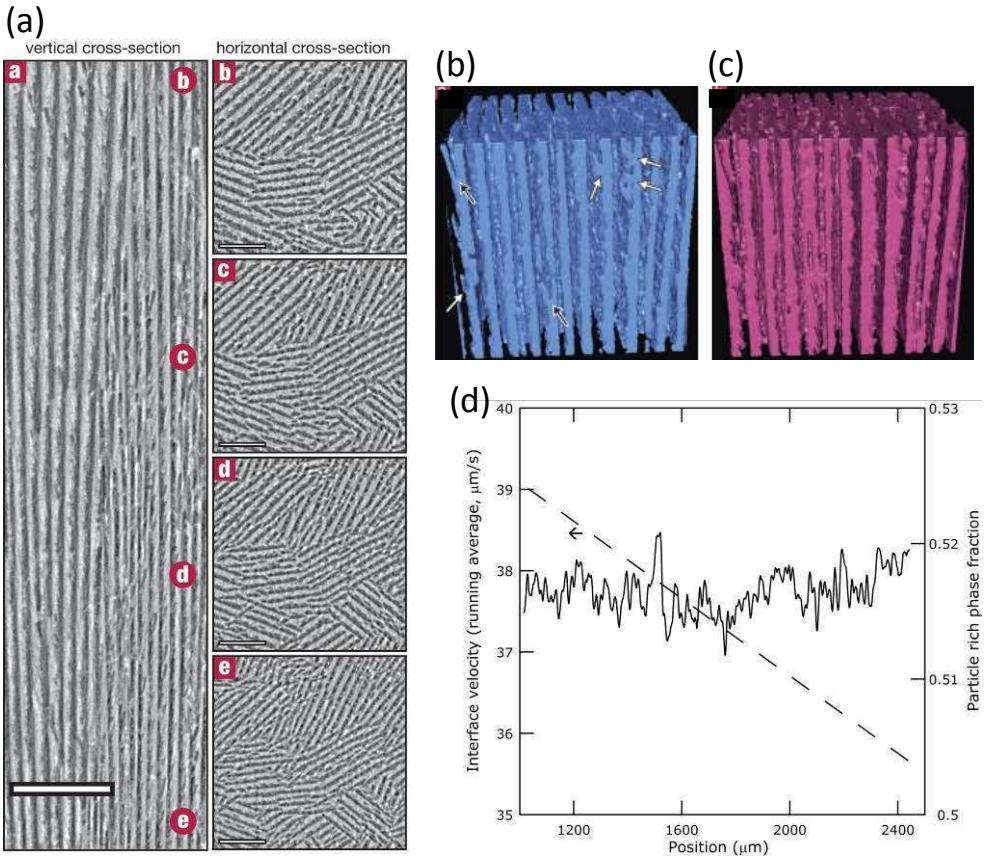


Figure IV- 7 : Coupe tomographique parallèle au gradient thermique accompagnée de coupes perpendiculaires à droite à des hauteurs notées b-c-d-e. Barre d'échelle 300 µm en coupe parallèle et 150 µm en coupe perpendiculaire. En régime stable les cristaux sont lamellaires orientés (a). Représentation 3D des cristaux de glace, les flèches blanches désignent des dendrites protubérantes et les flèches noires montrent des dendrites provenant d'une séparation de dendrites en deux (b). Représentation 3D des parois en alumine correspondantes (c). Variations de la fraction riche en particules en fonction de la position dans l'échantillon. La droite en pointillés représente la vitesse de l'interface (d).

Effet de la taille des particules sur leur redistribution

La redistribution des particules dépend de la vitesse de l'interface. Si celle-ci avance très rapidement les particules sont rejetées et concentrées entre les cristaux de glace même si leur taille leur permet de diffuser sous l'effet du mouvement brownien. Si la vitesse de l'interface est très faible (< 1 µm/s) alors les particules sont concentrées devant l'interface car elles ont assez de temps pour diffuser en amont du front.

La redistribution des particules varie également avec leur taille et avec la distance entre deux cristaux. Des radiographies prises en haute résolution [figure IV-8b] permettent de voir qu'une couche de particules de diamètre moyen 3,4 µm, trop grosses pour diffuser, s'accumule devant un front avançant entre 16 et 24 µm/s. La diffusion n'est pas responsable de cette accumulation. Il est donc supposé que les particules s'empilent très difficilement entre deux cristaux car la distance séparant ces derniers est proche de la taille des particules. Ce problème n'a pas lieu avec de plus petites particules. Cette accumulation au dessus du front de congélation a une conséquence sur la vitesse de l'interface : elle diminue plus rapidement qu'avec une suspension contenant de plus petites particules ne s'accumulant pas [figure IV-8a].

Finalement la redistribution des particules dépend essentiellement de l'orientation des cristaux vis à vis du gradient de température. Elle n'est pas dictée par la diffusion. En supposant que l'orientation des cristaux reste constante et que la distance entre deux cristaux est suffisamment grande par rapport à la taille des particules, les particules seront redistribuées de manière homogène dans le plan xy et non dans la direction z.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

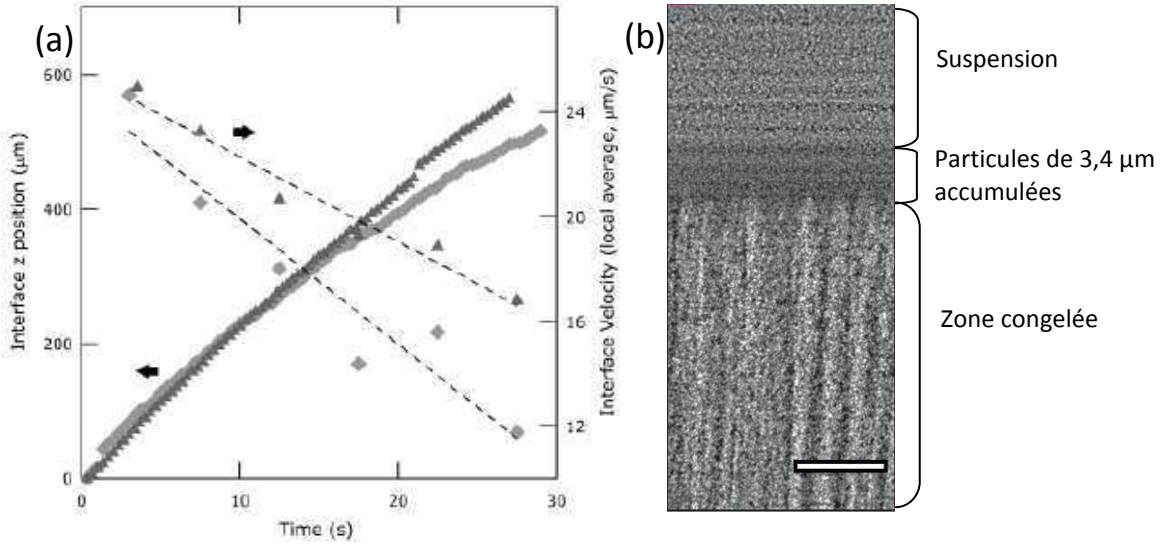


Figure IV- 8 : Position (points continus) et vitesse (tendance en pointillés) de l'interface en fonction du temps pour des suspensions contenant des particules de taille 3,4 µm (losanges) et 1,2 µm (triangles) (a). Radiographie montrant l'accumulation de particules de 3,4 µm au dessus du front de congélation (b). Barre d'échelle = 100 µm.

Présence d'instabilités lors de l'avancée de l'interface S/L

Ces résultats ont été présentés dans la référence [123].

Comme observé sur la courbe de position de l'interface en fonction du temps [figure IV-6], l'interface peut parfois se déplacer localement très rapidement, c'est-à-dire que la vitesse instantanée augmente brusquement puis revient à sa valeur moyenne. Cette perturbation de la vitesse correspond à une **instabilité**. Ces instabilités de l'interface sont globales et affectent toute l'interface. Elles se traduisent par l'apparition de bandes blanches sur les radiographies [figure IV-9a]. Ces bandes correspondent à une diminution de la fraction riche en particules [figure IV-9b] qui concordent avec l'augmentation brutale de la vitesse d'avancée de l'interface [figure IV-9c]. En observant la microstructure formée par les cristaux en trois dimensions, deux types d'instabilités peuvent être définis : lorsque ponctuellement des cristaux croissent latéralement entre deux cristaux verticaux sur toute la largeur de l'échantillon, l'**instabilité** est qualifiée de **globale**. C'est celle qui est observée sur la radiographie. Lorsqu'un cristal lie deux cristaux verticaux localement (pas sur toute la largeur de l'échantillon) l'**instabilité** est qualifiée de **locale** [figure IV-9d]. Toutes ces instabilités sont responsables de défauts dans la microstructure poreuse obtenue après traitement thermique.

L'apparition de ces instabilités semble exister sous certaines conditions de taille de particules et de vitesse d'interface S/L. Les domaines instables/métastables ont été mis en évidence sur les figures IV-10a, b. Le terme métastable est employé car la congélation se fait hors équilibre à cause de la vitesse de congélation imposée.

Pour expliquer les sauts de l'interface, l'hypothèse de la diffusion des particules comme facteur favorisant l'apparition d'une zone de surfusion plus étendue, source de ces instabilités globales, a été faite. L'hypothèse est la suivante [figure IV-11].

- Au sommet des cristaux existe une zone dans laquelle la concentration en particules est légèrement supérieure à la concentration initiale en particules (dans la suspension) mais inférieure à la concentration en particules entre les cristaux. La zone de surfusion est alors étendue au-delà de la pointe des cristaux.
- L'extension de la surfusion est promue par la capacité des particules à diffuser, sous certaines conditions de vitesses et de taille de particules. Plus les particules diffusent, plus la zone de surfusion s'étend.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- Dans cette zone de nouveaux cristaux peuvent alors germer, s'ils sont favorablement orientés dans le plan xy et peuvent croitre latéralement. La présence de ces cristaux provoque une chute de la fraction riche en particules.
- Les cristaux orientés en z dont la pointe arrive dans la zone de surfusion vont vouloir rejoindre la température d'équilibre située à la fin de cette zone ($z_{diff/s}$) : ils avancent donc brusquement : l'interface fait un saut.

Ce scénario repose sur l'hypothèse que la zone de surfusion s'étend au-delà de la pointe des cristaux, condition nécessaire à la germination de nouveaux cristaux, et que les particules peuvent diffuser au-delà de la pointe des cristaux, favorisant ainsi l'allongement de la zone de surfusion. Nos travaux ont apporté de nouveaux éléments sur ce phénomène d'instabilité qui seront présentés dans le chapitre V.

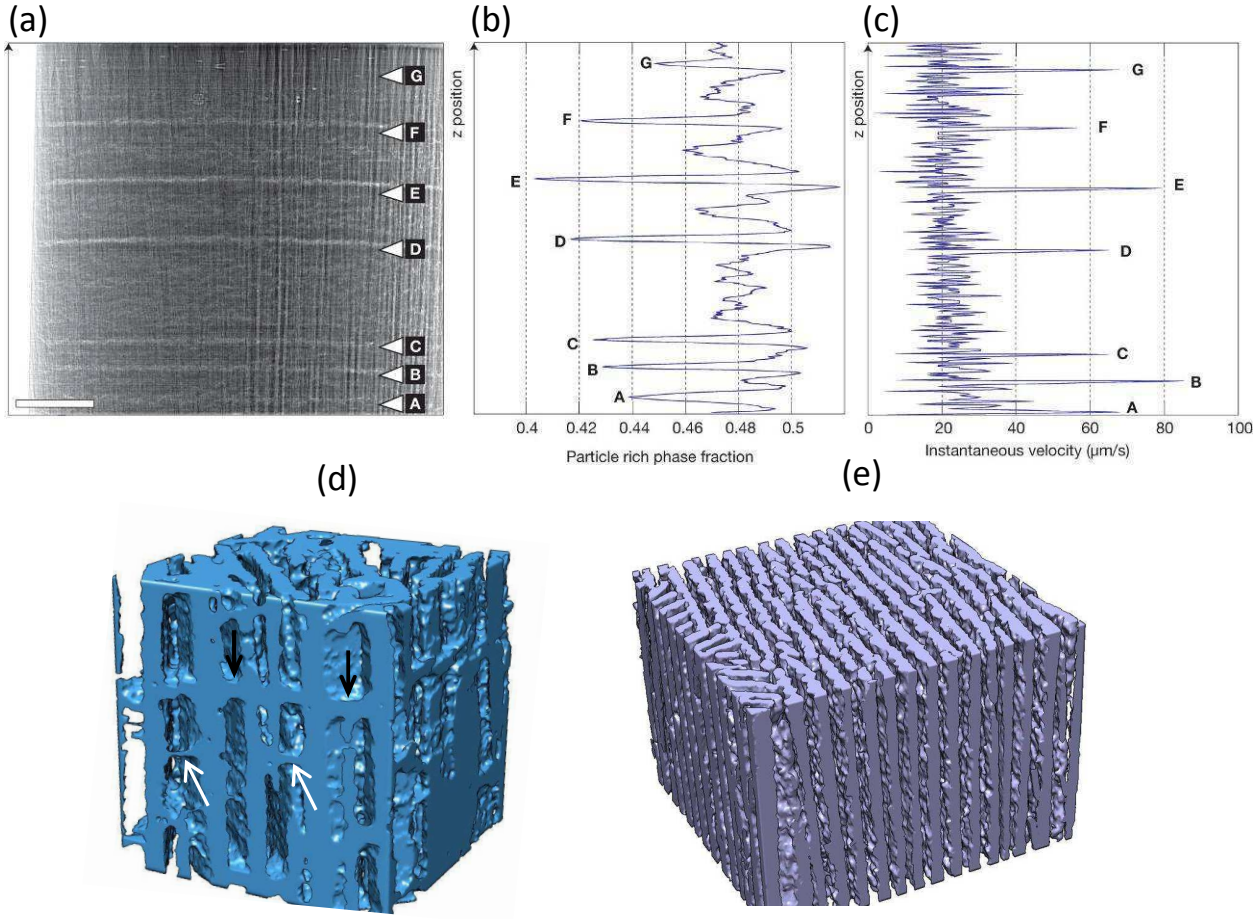


Figure IV- 9 : Radiographie montrant en régime stationnaire l'apparition de bandes blanches correspondant à des instabilités notées de A à G (a). A chaque instabilité la fraction riche en particules varie brutalement (b) ainsi que la vitesse instantanée (c). Les représentations en 3D des cristaux de glace montrent la présence de cristaux de glace horizontaux pointés par des flèches blanches dans le cas d'un phénomène local et en noir dans le cas d'un phénomène global (d), la représentation de droite montre la microstructure formée par les cristaux dans le cas où l'interface n'est pas instable (e).Dimensions des blocs (d et e) : 360 x 360 x 360 µm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

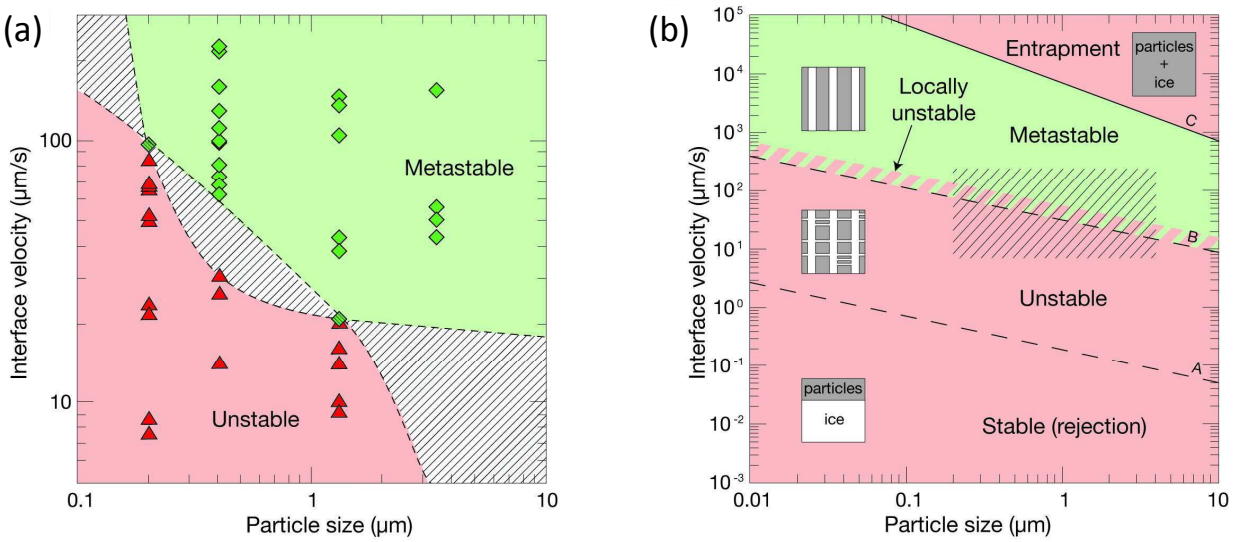


Figure IV- 10 : Diagramme représentant la variation de la vitesse de l'interface avec la taille de particules. Les points verts et rouges correspondent respectivement à une interface stable et instable. Deux domaines peuvent être alors définis : un stable l'autre instable dont les limites sont représentées de manière hypothétique par des pointillés (a). Le second diagramme permet de visualiser la microstructure obtenue selon les domaines de stabilité (b). Le domaine hachuré correspond au domaine du plan d'expérience réalisé dans cette étude.

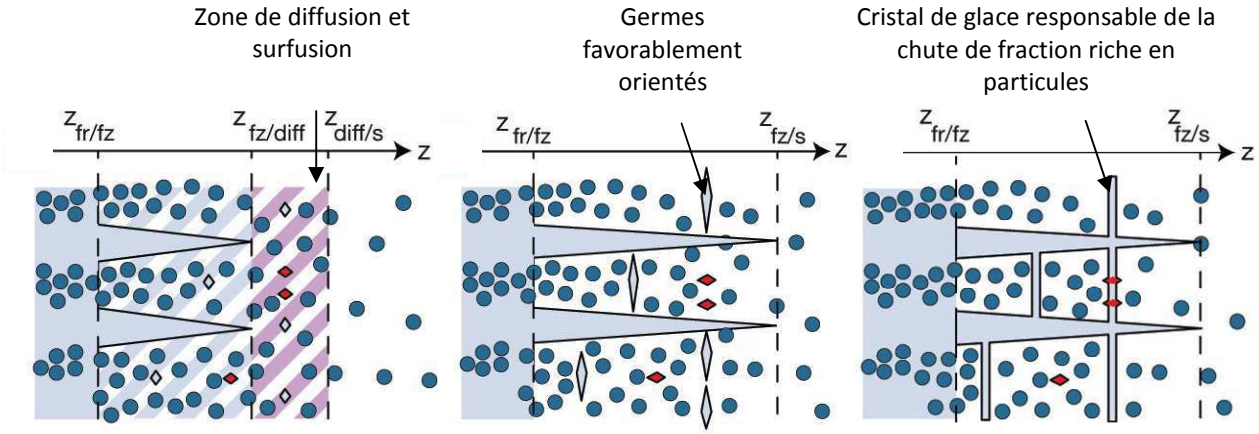


Figure IV- 11 : Représentation schématique montrant le développement des instabilités avec la germination et la croissance des cristaux de glace dans la zone de surfusion et la couche de diffusion située au dessus de la pointe des cristaux.

III. Conclusions

L'étude préliminaire basée sur la congélation de suspensions aux propriétés non maitrisées a permis de poser un ensemble de définitions qui seront utilisées dans le chapitre V. Trois domaines de congélation ont été définis : dense, transitoire et stationnaire. Les définitions de vitesse initiale et de la température de congélation, de cristaux R et Z, de la phase riche en particules, de la structure lamellaire et des instabilités ont été explicitées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale

« Ces études préliminaires ont permis de valider l'intérêt des techniques de radiographie et tomographie X. Deux régimes de congélation ont été définis. Tout d'abord le régime initial durant lequel a lieu la germination/croissance des cristaux. La vitesse de l'interface S/L est très rapide puis décroit très rapidement. Une zone dense et une zone de transition de hauteur variable forment la zone initiale. La zone de transition est constituée d'une population de cristaux R et Z qui se différencient par leur orientation par rapport au gradient de température et la manière dont ils rejettent les particules. La disparition des cristaux R marque la fin de la zone de transition.

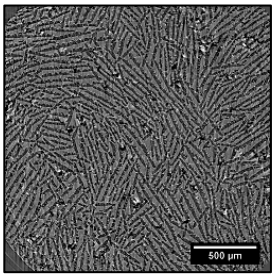
Intervient ensuite le régime stationnaire, dans lequel seuls les cristaux lamellaires Z croissent et pendant lequel la vitesse de l'interface de congélation décroit très lentement. L'avancée du front subit parfois des instabilités responsables de l'apparition de cristaux horizontaux créateurs de défauts dans la microstructure finale. Ces instabilités trouvent leur origine dans l'existence d'une zone de surfusion. L'hypothèse de la diffusion des particules comme facteur favorisant l'extension de la zone de surfusion au delà de la pointe des cristaux a été avancée pour expliquer ce phénomène.

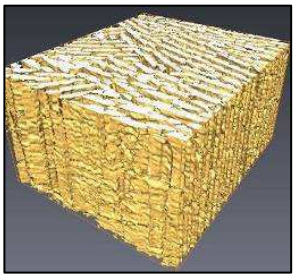
Cependant les suspensions utilisées dans cette partie de l'étude avaient volontairement été simplifiées et n'ont pas été réellement caractérisées de manière poussée comme celles présentées au chapitre III. L'influence potentielle de la composition des suspensions sur les mécanismes de congélation reste donc inconnue, à ce stade de notre étude et fait l'objet des chapitres suivants. »

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre V
Croissance cristalline et redistribution des particules dans le cas de suspensions maitrisées. Observations in situ.





Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre V
Croissance cristalline et redistribution des particules dans le cas de suspensions maitrisées. Observations in-situ.

« L'étude bibliographique a mis en évidence le manque d'information sur l'effet des composés d'une suspension sur les mécanismes de congélation. Ceux-ci ont peu été étudiés notamment d'un point de vue dynamique. L'élaboration d'un ensemble de suspensions de compositions variées et aux propriétés connues nous a permis de différencier les comportements de ces suspensions pendant la congélation. Certaines explications ou hypothèses émises dans l'étude préliminaire ont été complétées ou modifiées grâce aux nouveaux éléments apportés par les observations de l'influence de la composition des suspensions.

Comme la partie II du chapitre précédent, ce chapitre est divisé en deux parties : une première décrivant les phénomènes ayant lieu pendant le régime transitoire de la congélation, donc pendant les premiers instants, et une seconde expliquant quels mécanismes génèrent les microstructures observées en régime stationnaire et quel rôle joue la composition de la suspension congelée.

La même démarche expérimentale que celle exposée au chapitre précédent a été appliquée : suivi par radiographie X de l'interface S/L, puis caractérisation tridimensionnelle de la structure congelée par tomographie X. En combinant ces informations il est possible d'établir des liens entre la composition de la suspension et ses conséquences sur les phénomènes dynamiques, dont dépendront la microstructure et la présence d'éventuels défauts. Les méthodes de mesure et d'analyse utilisées dans ce chapitre sont explicitées en annexe 1 et 2.

Partie I. Les instants initiaux de la congélation

« L'étude des instants initiaux de la congélation nous permet de comprendre quels phénomènes contrôlent ces premiers instants et quelles en sont les conséquences sur la microstructure congelée. Nous commencerons par décrire les conditions dans lesquelles les suspensions ont été congelées, ce passage permettra de déterminer dans quelle gamme de température les suspensions congèlent. Cette température a été évaluée et discutée d'après deux techniques de mesures différentes : par DSC et par mesure directe par thermocouple. Nous expliquerons ensuite comment évolue la vitesse de l'interface S/L une fois la congélation initiée. Les résultats préliminaires ont montré que le régime initial de la congélation conduit à la formation d'une microstructure complexe caractérisée par la présence de deux populations de cristaux (R et Z). L'origine des différentes populations de cristaux, les caractéristiques de la zone de transition en fonction de la composition des suspensions ainsi que les phénomènes régissant sa formation seront détaillés.»

I. Base de données expérimentale

Les suspensions sélectionnées pour cette partie de l'étude correspondent à celles récapitulées dans le tableau III-1. Cet ensemble de suspensions finement caractérisées, permet d'étudier à la fois l'effet de la quantité de dispersant, de la longueur de chaine et du contre- ion du dispersant, du signe de la charge de surface des particules, de la présence de liant et de la fraction volumique en particules.

II. Les conditions de congélation

Les suspensions sont refroidies unidirectionnellement grâce au montage décrit dans le chapitre II. La vitesse de refroidissement devait initialement être précisément imposée mais un problème

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

technique nous en a empêchés lors des expériences à l'ESRF. Seul le débit d'injection de l'azote liquide nous a permis de faire varier la vitesse de refroidissement. Nous avons néanmoins enregistré l'évolution de la température en fonction du temps. Elle a été mesurée grâce au thermocouple situé au niveau de la surface en cuivre de congélation. Ces mesures nous permettent d'estimer la vitesse de refroidissement sur une gamme de température choisie. Afin de comparer les comportements à la congélation des différentes suspensions testées, la vitesse de refroidissement imposée a été calculée entre 0 et -20 °C. Ces calculs montrent qu'en utilisant le débit minimal de la pompe les suspensions ont été refroidies entre 3 et 5,3 °C/min.

La vitesse de refroidissement ainsi que la composition de la suspension sont deux paramètres pouvant agir sur la température de congélation. Cette dernière a été mesurée grâce à deux techniques différentes décrites dans le chapitre II : par calorimétrie différentielle à balayage à froid (DSC) et en plaçant un thermocouple à la surface du plot en cuivre servant de support de congélation lors des expériences menées à l'ESRF.

Par DSC, la température de congélation a été prise comme correspondante au début du pic de chaleur spécifique qui apparait lors de la transformation eau→glace [voir chapitre II]. Pour les mesures par thermocouple, la température de congélation correspond à la température relevée à la première apparition des cristaux de glace sur la radiographie. Les conditions de germination sont un peu différentes entre les deux systèmes. Par DSC la suspension est déposée sous forme d'une goutte de 15 µL sur un support en aluminium tandis que dans le cas du thermocouple, quelques millilitres de suspension sont introduits sur un support en cuivre. La surface et le volume de congélation sont donc différents dans chaque cas. Ces différences influencent certainement les conditions de transfert thermique, de tension de surface liquide/support et donc de germination.

Les résultats que nous avons pu tirer de ces mesures montrent que les suspensions d'alumine, quelle que soit leur composition, congèlent entre -10 et -20°C lorsque la vitesse de refroidissement du système est comprise entre 2 et 5,3°C/min. [figure V-1a]. Le seul facteur semblant influencer la température de congélation de manière importante est la présence de l'ion Na^+ dans les suspensions, introduit par le dispersant polyméthacrylate de sodium. Il donne les points de congélation les plus bas par les deux techniques de mesure. Nous supposons qu'il possède un effet antigel, tout comme le polyacrylate d'ammonium [50] car il a une composition chimique similaire, l'effet antigel étant renforcé par la nature structurante de Na^+. Cette capacité de restructuration des molécules d'eau est responsable de l'effet antigel des protéines antigel. Cet effet antigel pourrait expliquer des températures plus basses requises pour déclencher la congélation.

Pour s'affranchir de l'influence des particules d'alumine, les températures de congélation des solutions eau distillée + additifs (sans particules) [figure V-1b], de concentrations en additifs équivalentes à ce qu'elles sont dans les suspensions avec des particules, ont été mesurées. Ces températures ont été comparées aux températures de congélation des suspensions d'alumine correspondantes [figure V-1a]. Il apparait que l'eau distillée congèle entre -19 et -25 °C (loin de la température d'équilibre de solidification de l'eau pure, 0 °C) et que la présence d'additifs et aussi de particules facilite sa congélation en augmentant la température de congélation.

La gamme de températures de congélation de l'eau distillée peut sembler surprenante. Il faut toutefois garder en mémoire que le refroidissement des solutions est relativement rapide (plusieurs degrés par minute) et les solutions sont placées dans des capsules de petites dimensions et ultrapropres, offrant donc peu de sites de germination hétérogènes pour la glace. Ces conditions sont donc favorables à une surfusion importante lors du refroidissement, la congélation se fait donc loin de l'équilibre.

Les résultats apportés par les figures V-1a et b montrent que les solutions eau + additifs congèlent dans la même gamme de température que les suspensions. A cause de la variabilité des mesures il est impossible de conclure sur l'effet de la présence des particules. Le résultat attendu étant des températures de congélation plus élevées en présence de particules, ces dernières faisant office de sites de germination privilégiés, la congélation devrait être facilitée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

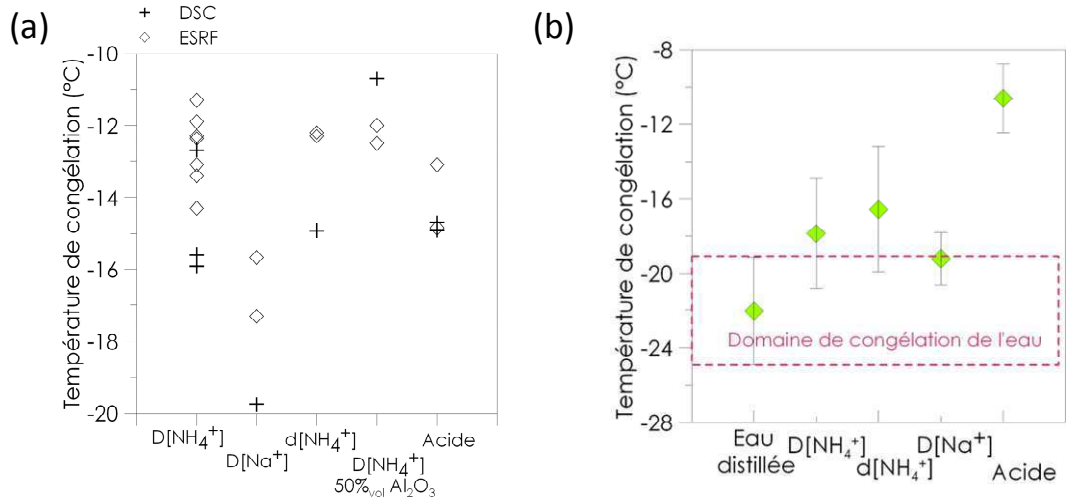


Figure V- 1 : Effet de la composition des suspensions d'alumine sur la température de congélation indépendamment de la technique de mesure et de la quantité d'additifs introduite et de la vitesse de refroidissement (a). Influence de la présence d'additifs sur la température de congélation de l'eau distillée mesurée par DSC à 2°C/min (b)

III. La vitesse d'avancée de l'interface solide/liquide

Au-delà de la température de solidification permettant aux germes d'atteindre leur taille critique, les cristaux peuvent croitre. A cause de la vitesse de refroidissement imposée, nous supposons qu'il existe un état de surfusion important qui fait que les cristaux germent dans un état hors équilibre, responsable d'une croissance très rapide des cristaux. A cause d'une rampe de refroidissement quasiment linéaire, la vitesse d'avancée diminue rapidement. La figure V-2 représente la variation de la vitesse instantanée d'avancée du front de congélation en fonction du temps pendant le régime initial et pour plusieurs suspensions de composition différente. Le temps final de chaque essai correspondant au temps nécessaire au front de congélation pour parcourir toute la hauteur de la fenêtre d'observation soit 2240 µm. Quelle que soit la composition de la suspension, toutes les courbes de vitesses instantanées suivent la même trajectoire. Ceci signifie que l'évolution de la vitesse instantanée de l'interface S/L est indépendante de la composition de la suspension, de la vitesse de refroidissement, qui est différente pour chaque suspension comme expliqué précédemment, et de la fraction volumique en particules (32 ou 50%$_{vol}$ dans nos expériences).

Si toutes les courbes suivent la même trajectoire elles ne commencent et ne terminent pas au même moment. Ainsi la première vitesse instantanée mesurable, appelée **vitesse initiale**, et la vitesse instantanée atteinte à la fin de la radiographie dépendent des propriétés de la suspension à congeler. La composition de la suspension va modifier le degré de surfusion initial, donc les conditions de germination et la vitesse de croissance initiale de ces germes. Le temps nécessaire pour que l'interface de congélation traverse la fenêtre d'observation sera appelé plus loin **temps de parcours du front**. Etant donné que les suspensions n'ont pas été congelées à la même vitesse de refroidissement nous ne pouvons malheureusement pas comparer les suspensions entre elles pour déterminer si la nature ou la quantité de dispersant par exemple accroit ou ralentit l'avancée du front en régime initial.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

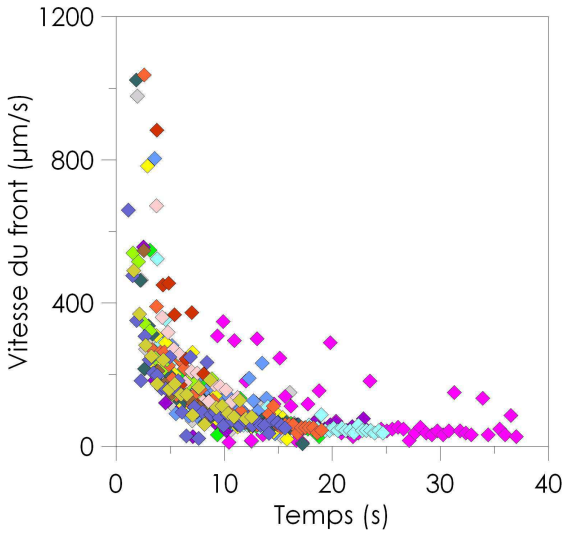


Figure V- 2 : Evolution de la vitesse instantanée du front de congélation en fonction du temps dans le régime initial de la solidification pour différents échantillons.

IV. La microstructure

Aspect

Comme expliqué dans la partie II du chapitre IV, le régime initial se caractérise par l'apparition de deux zones. La zone dense caractérisée par une microstructure extrêmement fine, en termes de taille de cristaux et de parois céramiques, et la zone de transition caractérisée par la coexistence de deux populations de cristaux : les cristaux Z, des cristaux lamellaires orientés dans la direction du gradient thermique et des cristaux R de formes et orientations aléatoires.

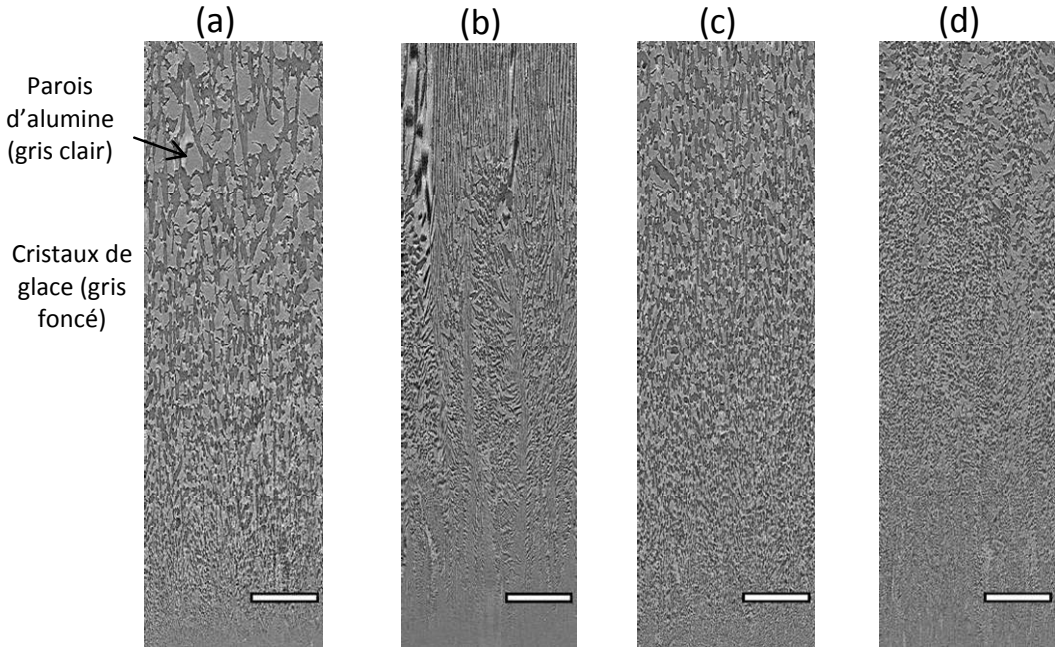


Image V- 1 : Coupes parallèles (a à d) extraites des acquisitions tomographiques montrant les différentes morphologies obtenues dans la zone de transition pour les suspensions 0,2 $\%_{mass}$ $D[NH_4^+]$ (a), 2 $\%_{mass}$ $D[NH_4^+]$ (b), 0,2 $\%_{mass}$ $D[Na^+]$ (c), 2 $\%_{mass}$ $D[Na^+]$ (d) contenant 32 $\%_{vol}$ d'Al_2O_3.. Barre d'échelle = 200 µm.

Les images V-1a à d montrent que les zones de transition s'arrêtent à des hauteurs différentes et ont un aspect différent selon les suspensions. Dans certains cas nous n'avons pas pu observer la fin de la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

zone de transition dans la fenêtre d'observation, notamment pour les suspensions dispersées par D[Na^+] [images V-1c, d]. La zone de transition de ces échantillons est donc plus étendue que celle des deux autres observés contenant D[NH_4^+] [images V-1a, b]. Les suspensions contenant D[Na^+] développent une microstructure majoritairement ou uniquement constituée de cristaux R cellulaires [images V-2b] contrairement à la suspension contenant 2%D[NH_4^+] dont la zone de transition correspond à un mélange des cristaux R et Z comme ceux décrits dans le chapitre IV [image V-2a]. Les cristaux pourraient prendre une forme spécifique de par la nature du contre ion Na^+.

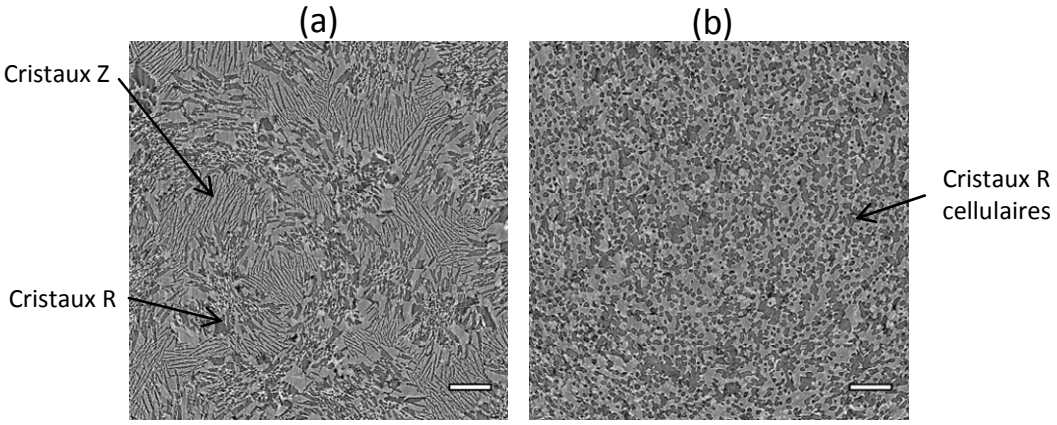


Image V- 2 : Coupes tomographiques perpendiculaires à la direction de congélation montrant la forme des cristaux composant la zone de transition de la suspension 2%D[NH_4^+] (a) et 0,2%D[Na^+] (b). Barre d'échelle = 200 µm.

Fin de la zone de transition

La zone de transition peut être repérée visuellement dans les cas simples où les cristaux R disparaissent de manière flagrante. Elle peut également se localiser en mesurant l'évolution de la fraction riche en particules qui, lorsqu'elle diminue brusquement, marque la fin de la transition, comme présenté au chapitre précédent [figure IV-4]. Deux populations de cristaux apparaissent systématiquement sur les radiographies des images V-3a, b. Elles croissent à des vitesses très différentes. De grands cristaux, apparemment à morphologie très dendritique, croissent initialement bien au-delà du front de congélation apparaissant par la suite et avec une vitesse de croissance très supérieure. Toutes suspensions confondues, leur vitesse a été mesurée sur les radiographies comme ayant une valeur moyenne de 4 500 µm/s soit cinq à quinze fois plus élevée que le front. Ces cristaux atteignent leur hauteur maximale en moins d'une seconde puis fondent légèrement.

En comparant les radiographies et les reconstructions tomographiques, les images V-3a, b correspondantes montrent que la hauteur d'arrêt de ces grands cristaux dendritiques correspond approximativement à la fin de la zone de transition. La refonte de la pointe des grands cristaux, non illustrée ici, est également observable. La hauteur de ces grands cristaux n'est pas toujours facile à mesurer. En effet ils se voient peu sur les radiographies à cause d'un bruit de fond très important [annexe 2], caractérisé par des bandes horizontales de niveau de gris variables sur chaque arrière plan des radiographies. De plus, les images obtenues par radiographie correspondent à un signal moyenné sur toute l'épaisseur de l'échantillon, l'observation de la hauteur d'arrêt des grands cristaux est encore plus difficile. D'où les incertitudes de localisation représentées à la fois par des pointillés rouges et verts sur une même image.

Les hypothèses suivantes ont été faites pour corréler la présence et la grandeur des cristaux dendritiques avec la hauteur de la zone de transition.

- Ces grands cristaux doivent correspondre aux premiers germes formés et dépassant leur taille critique pour la croissance, et ce dans un état de surfusion important. Le fait qu'ils s'arrêtent à un endroit précis de la suspension puis refondent légèrement laisse supposer qu'ils stoppent leur croissance là où la température de la suspension a atteint la température d'équilibre. La refonte partielle de ces cristaux est due à la chaleur latente dégagée lors de la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

transformation eau → glace qui a le temps de réchauffer ces cristaux car ils restent entourés d'eau liquide tant que le front de congélation ne les a pas rattrapé.

- Ces grands cristaux disparaissent à l'endroit où la zone de transition prend fin. Or la fin de celle-ci est caractérisée par la disparition des cristaux R. Les grands cristaux doivent donc correspondre aux cristaux R identifiés sur les coupes tomographiques. La figure IV-4 montre que la fraction de cristaux R diminue brusquement pour être immédiatement remplacée par les cristaux Z. Comme les grands cristaux ne continuent pas de grandir, mais refondent sous l'effet de la chaleur latente, quand les cristaux Z rattrapent leur hauteur d'arrêt, eux seuls continuent de grandir. D'où la brusque chute de cristaux R et la brusque hausse simultanée de la fraction de cristaux Z, identifiée au chapitre précédent.
- On sait que la morphologie des cristaux formés est directement liée à leur vitesse de croissance [figure I-19]. Les cristaux grandissant très rapidement adoptent une morphologie très dendritique ou cellulaire [figure I-19], alors que ceux grandissant à une vitesse moins élevée présentent une morphologie lamellaire [images V-2a].

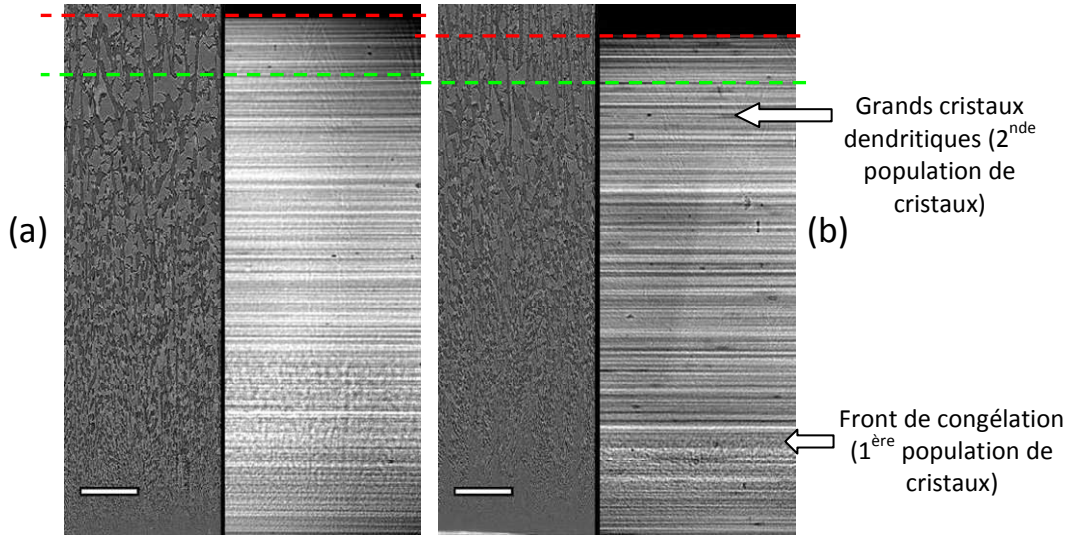


Image V- 3 : Coupes tomographiques parallèles à z accompagnées de la radiographie correspondante des suspensions 0,2%$_{mass}$ D[NH_4^+] (a), 0,4 %$_{mass}$ D [NH_4^+] (b) à 32 %$_{vol}$ d'Al_2O_3. Les pointillés verts marquent la hauteur d'arrêt des grands cristaux dendritiques quand ils s'arrêtent avant la fin de la radiographie et les pointillés rouges quand ils touchent le haut de la radiographie. Ces pointillés permettent d'établir un domaine d'incertitude quant à la hauteur d'arrêt des grands cristaux. Barre d'échelle : 200 µm.

Ajustement de la hauteur de la zone de transition

La figure V-3a montre qu'une augmentation de la température de congélation de la suspension d'alumine augmente le temps que met le front à parcourir la fenêtre d'observation et diminue donc la vitesse d'avancée de l'interface. Ceci a pour conséquence de diminuer la hauteur de la zone de transition [figure V-3b]. Sur la figure V-3a un point est situé complètement en dehors de la tendance, il s'agit de la suspension 0,7 %$_{mass}$ D[NH_4^+]-32 %$_{vol}$ Al_2O_3. Le comportement de cette suspension sera expliqué dans la partie II.

La vitesse initiale d'avancée de l'interface doit être directement dépendante du degré de surfusion initial. Ce résultat est confirmé par la figure V-3a qui montre que le temps de parcours augmente (donc la vitesse d'interface diminue) quand la température de congélation de la suspension augmente (et donc se rapproche de la température d'équilibre). Ainsi plus la surfusion initiale est faible, plus la position à laquelle la suspension est à une température égale à la température d'équilibre sera basse, plus les grands cristaux dendritiques s'arrêteront bas dans la suspension et plus petite sera la hauteur de la zone de transition.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Nous savons que les suspensions contenant le dispersant D[Na^+] congèlent à plus basses températures que les autres. D'après ce qui vient d'être montré, il est possible d'agir sur la hauteur de la zone de transition en modifiant les ions présents en suspension. La microstructure cellulaire observée sur l'image V-2b s'explique par le fait que l'abaissement de la température de congélation provoque une augmentation de la vitesse d'avancée de l'interface. Or la figure I-19 a montré que la forme des cristaux dépend de la vitesse de l'interface qui en augmentant rend propice la morphologie cellulaire des cristaux. Il est également possible que ces cellules représentent l'intersection avec les branches des grands cristaux très dendritiques. Les conditions de surfusion initiales peuvent également être ajustées avec la vitesse de refroidissement appliquée. Barregi et coll. [124] ont montré que l'extension de la zone de transition dépend du profil de la rampe de refroidissement appliquée. Ils en ont testé trois types : linéaire (lin), parabolique (par) et constante (const), cette dernière correspondant à l'application d'une température fixe proche de la température de congélation [figure V-4a]. Son étude a été menée sur des suspensions d'alumine de composition unique afin de se soustraire à l'effet de la composition. Plus la rampe est rapide, donc plus la vitesse de refroidissement est rapide amenant à un état de surfusion plus important, plus la transition initiale est rapide [figure V-4b].

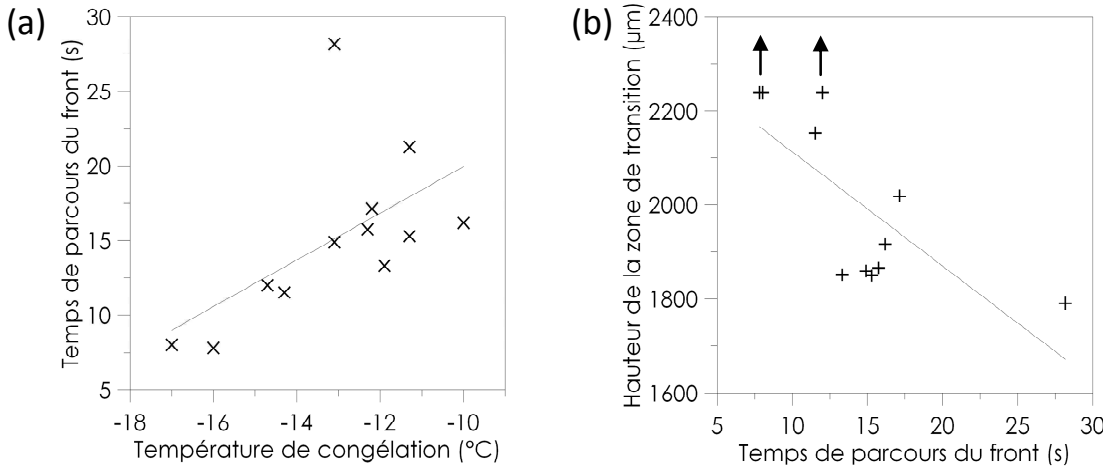


Figure V- 3 : Influence de la température de congélation des suspensions sur le temps que met le front à parcourir toute la hauteur de la radiographie. Les deux points les plus bas correspondent aux suspensions contenant le dispersant D[Na^+] (a). Influence du temps mis par le front pour parcourir la fenêtre d'observation de la radiographie sur la hauteur de la zone de transition. Les points représentent les résultats expérimentaux, toutes suspensions confondues. Les flèches au dessus des points à 2240 µm représentent les suspensions pour lesquelles la zone de transition dépasse la fenêtre d'observation (b).

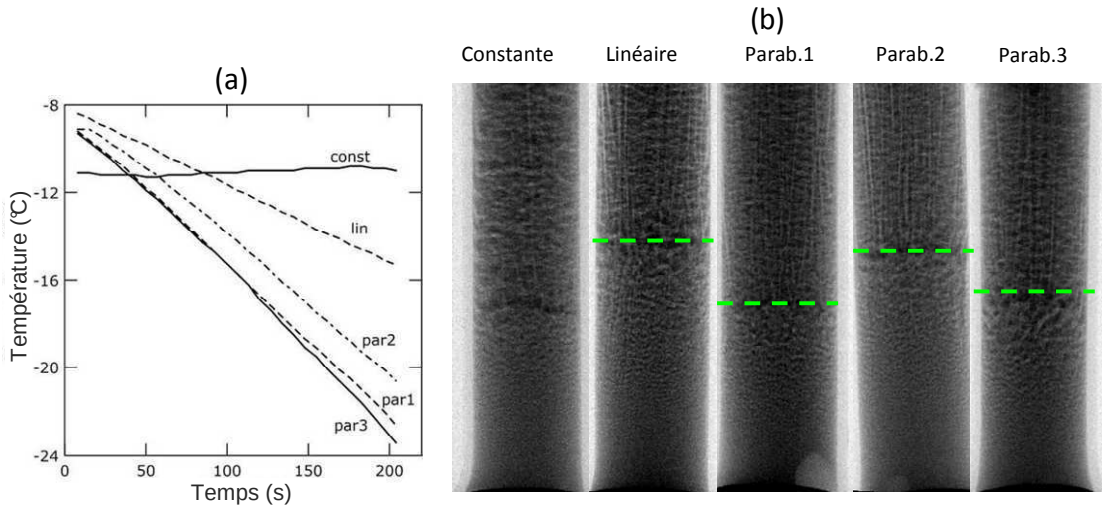


Figure V- 4 : Profils de température selon les rampes appliquées, constante, linéaire et parabolique (a). Radiographies représentant les différentes zones développées selon les rampes de refroidissement appliquées. Les pointillés verts marquent la fin de la zone de transition. En blanc, les cristaux, en noir, les particules (b).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

V. Conclusions

Les premiers instants de la congélation sont maintenant mieux compris :

- La congélation initiale se fait systématiquement hors équilibre, dans un état de surfusion important. Les premiers germes formés et atteignant une taille critique pour la croissance vont donc grandir très rapidement, jusqu'à atteindre une position où la surfusion disparait. Ces cristaux correspondent aux cristaux R mis en évidence au chapitre précédent. Ces cristaux fondent légèrement sous l'effet de la chaleur latente dissipée à leur voisinage.
- Une fois ces premiers cristaux apparus, la congélation se fait de manière homogène, sous forme de cristaux lamellaires (cristaux Z). La position où ces cristaux rattrapent les cristaux R marquent la fin de la zone de transition initiale.
- Le degré de surfusion initial dépend partiellement de la température de congélation essentiellement affectée dans notre étude par la présence de l'ion Na^+. Le degré de surfusion peut également être contrôlé par le profil de température imposé pour refroidir la suspension.

Ces résultats apportent donc des éléments essentiels de compréhension des mécanismes contrôlant les premiers instants de la congélation.

Partie II. Le régime stationnaire de la congélation

« En régime stationnaire, les cristaux sont a priori orientés selon le gradient de température et de forme lamellaire. Après avoir observé comment se comporte le front de congélation et les microstructures résultantes, nous chercherons à déterminer les paramètres responsables des phénomènes observés. Enfin nous proposerons un mécanisme permettant d'expliquer les microstructures obtenues. Cette zone reste la plus intéressante à étudier car il s'agit de la zone dont les propriétés morphologiques, dont découlent les propriétés mécaniques et physiques, déterminent le potentiel d'utilisation et le type d'application possible pour le matériau final mis en forme par ice-templating.

L'influence de la quantité de dispersant a été testée à plusieurs taux de D[NH_4^+], de D[Na^+] et de d[NH_4^+]. Ces suspensions ont toutes un pH basique. L'effet de la quantité d'espèce dispersante a également été étudié sur des suspensions à pH acide, contenant 0,03 mol/L et 0,06 mol/L d'acide chlorhydrique afin de voir si un tel changement de composition, faisant passer les charges de surface des particules de négatives à positives, a une influence sur les mécanismes de congélation. Tous les échantillons ont été observés dans la zone où le régime est dit stationnaire. Les résultats préliminaires ont montré qu'en régime stationnaire les cristaux issus des suspensions dites « non maitrisées » sont tous orientés en z et sont continus. Des observations plus approfondies, décrites dans ce chapitre, révèlent en fait de nouvelles structures.»

I. Observations expérimentales

Présence d'une zone de déplétion devant le front de congélation

L'observation des radiographies en régime stationnaire révèle un comportement qui évolue avec la concentration en dispersant dans la suspension. Les images extraites des radiographies ont été observées par soustraction d'images [annexe 1], qui traduisent les variations de l'absorption du faisceau X entre deux radiographies successives. Pour rappel, les pixels blancs représentent une diminution de la fraction en particules entre deux images, et les pixels noirs une stagnation ou une augmentation. Le profil de variation de niveau de gris correspondant à l'image observée a été superposé à ladite image.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Lorsque le dispersant est introduit en quantité optimale, c'est-à-dire qu'il n'est pas en excès dans la suspension, une couche de particules accumulées devant le front apparait [figure V-5a]. Plus la quantité de dispersant augmente, moins la couche de particules accumulées devant le front est importante [figures V-5b, c].

De plus, la figure V-5a met en évidence une bande de pixels blancs devant cette couche accumulée. La bande de pixels blancs est toujours présente à quantité de dispersant en excès moyen [figure V-5b], mais disparait lorsque le dispersant est en large excès [figure V-5c]. Cette bande de pixels blancs traduit donc la présence d'une zone appauvrie en particules, appelée **zone de déplétion**. Cette zone de déplétion existe dans tous les cas où les particules s'accumulent quelle que soit la composition de la suspension testée. Elle n'existe pas pour les suspensions à très fort excès en dispersant. Elle existe dès le moment où les particules s'accumulent et ne disparait plus.

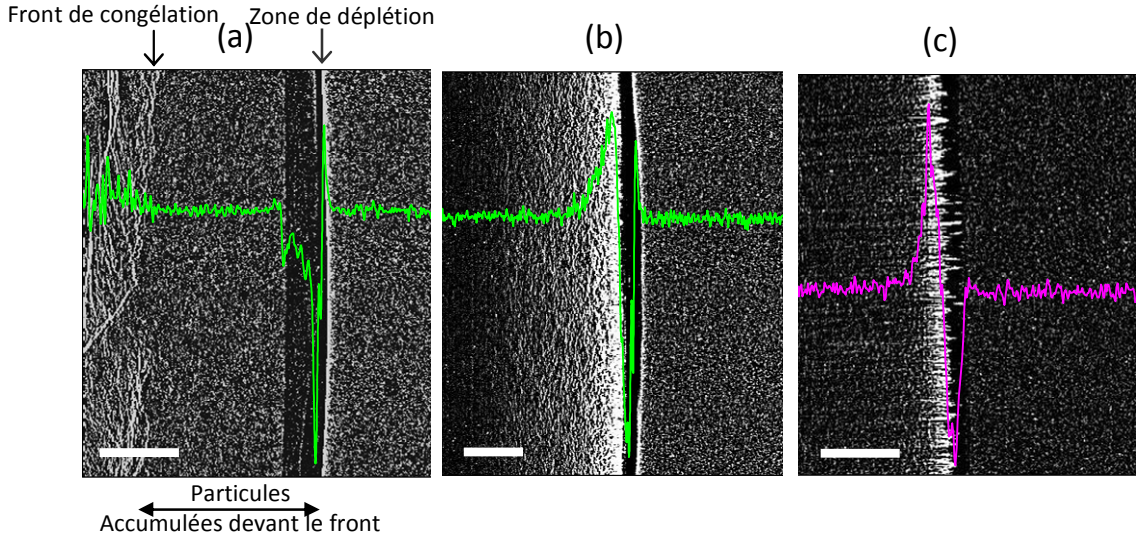


Figure V-5: Profil de variation du niveau de gris sur une image obtenue par soustraction de deux radiographies mettant en évidence l'apparition d'une couche de déplétion. Suspension 0,2 %mass $D[NH_4^+]$-32 $\%_{vol}$ Al_2O_3 : cas où il existe deux interfaces $I_{g/p}$ et $I_{p/s}$ avec une épaisse couche de particules accumulées (a), suspension 1 $\%_{mass}$ $D[NH_4^+]$-32 $\%_{vol}$ Al_2O_3 : cas où les deux interfaces existent mais l'épaisseur de particules accumulées a diminué (b), suspension 2 $\%_{mass}$ $D[NH_4^+]$-32 $\%_{vol}$ Al_2O_3 : cas où une seule interface $I_{g/s}$ existe (c). La signification des interfaces est donnée ci-dessous. Barre d'échelle = 200 µm.

Accumulation de particules devant le front de congélation

Les précédentes observations nous permettent de définir plusieurs **interfaces**. Quand les particules s'accumulent devant le front, deux interfaces existent [images V-4a, b]. Une première interface entre le front de congélation et la couche de particules accumulées, notée $\mathbf{I_{g/p}}$ et une seconde interface entre la couche de particules accumulées et la suspension non congelée, notée $\mathbf{I_{p/s}}$. Dans le cas où les particules ne s'accumulent pas devant le front de congélation il n'existe qu'une seule interface entre le front et la suspension, notée $\mathbf{I_{g/s}}$ [image V-4c].

Les radiographies montrent que l'accumulation de particules au-delà d'une certaine épaisseur au delà du front est associée à une désorientation des cristaux par rapport à la direction de congélation [image V-4a]. Il existe cependant une exception : la suspension dispersée par 0,03 mol/L d'acide chlorhydrique. Deux radiographies en régime stationnaire ont été réalisées [images V-5a, b] mais sur les deux, seule une très fine couche de particules, qui finit par disparaitre, est visible au dessus des cristaux telle que celle observée sur la suspension 1 $\%_{mass}$ $D[NH_4^+]$-32$\%_{vol}$ Al_2O_3 [image V-4b]. Pourtant contrairement à cette dernière suspension, un mélange de cristaux très orientés en z et de cristaux désorientés est observable sur les radiographies. Cette suspension dispersée par l'acide chlorhydrique est une exception parmi les suspensions étudiées. Plus tard, nous la classerons malgré tout dans la catégorie des suspensions pour lesquelles il y a désorientation des cristaux associée à une accumulation de particules au dessus du front.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

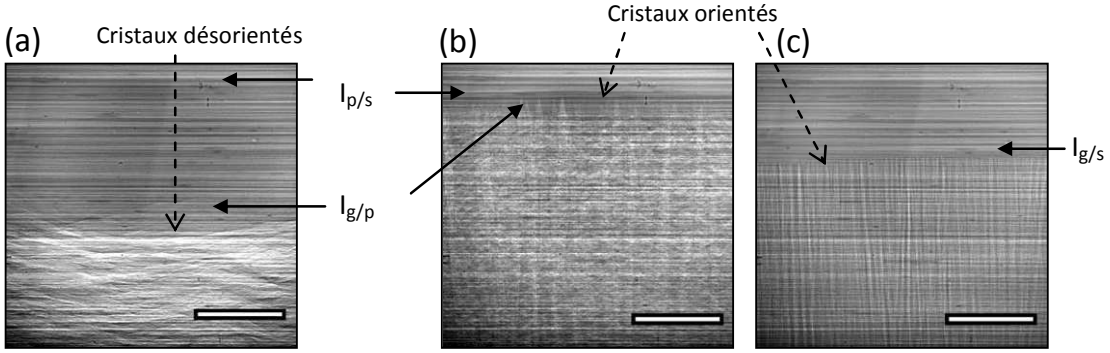


Image V- 4 : Images extraites des radiographies montrant que trois types d'interfaces existent : lorsque beaucoup de particules s'accumulent il existe deux interfaces $I_{g/p}$ et $I_{p/s}$ (a) ces deux interfaces restent présentes tout en étant plus proches l'une de l'autre quand la quantité de particules accumulées diminue (b) pour ne faire plus qu'une interface $I_{g/s}$ lorsque les particules ne s'accumulent plus [c]. De a vers c la concentration en dispersant augmente. Barre d'échelle = 500 µm.

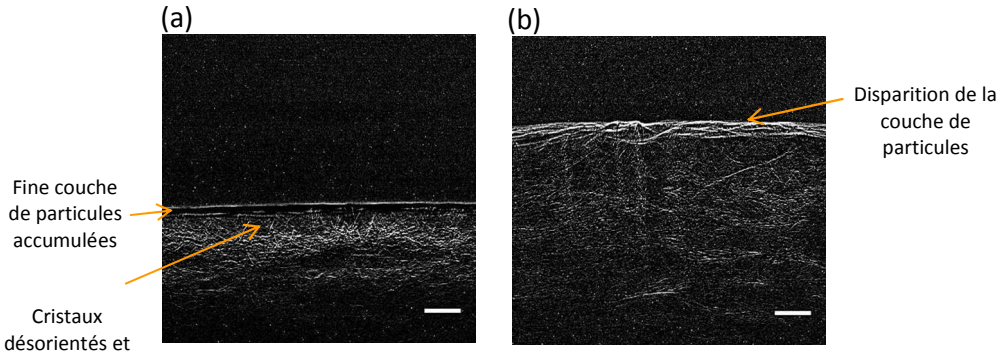


Image V- 5 : Radiographies en soustraction d'images de la suspension 0,03 mol/L HCl-32 $\%_{vol}$ Al_2O_3 au milieu de l'échantillon (a) et en haut (b). Barre d'échelle = 200 µm.

Influence de l'accumulation de particules sur la microstructure congelée

En présence d'une accumulation en particules importante au dessus du front de congélation une microstructure particulière nommée en **« îlots » de particules** est obtenue**.** Pour de faibles quantités de D[NH_4^+], 0,2 et 0,4 $\%_{mass}$, les cristaux ne s'orientent pas selon z mais tendent plutôt a être orientés dans le plan xy de manière plus ou moins inclinée [images V-6a, b], correspondant à une microstructure non lamellaire mais en forme d'ilots [images V-7a, b]. Ces suspensions ont une viscosité faible (par rapport aux suspensions contenant plus de dispersant) et les particules d'alumine ont une charge de surface négative élevée [figures III-5 et 8]. A 0,7 $\%_{mass}$ de D[NH_4^+], quand la viscosité de la suspension augmente brusquement, une microstructure transitoire, avec des cristaux orientés en z et d'autres désorientés, est observée [image V-6c], ce qui correspond à un mélange d'îlots de particules et de cristaux lamellaires [image V-7c].

En introduisant le dispersant en large excès dans la suspension, la couche de particules accumulées devant le front est fine voire inexistante [images V-4b, c]. Donc en augmentant la viscosité tout en diminuant les forces de répulsions électrostatiques entre les particules, les cristaux s'alignent complètement selon la direction de congélation [images V-6d, e] et deviennent lamellaires [images V-7d, e]. Les reconstructions permettent de visualiser plus nettement l'évolution de la microstructure avec la quantité de dispersant (D[NH_4^+]). L'orientation progressive des cristaux et ainsi des parois sous forme de lamelles est bien visible [figure V-6].

Le phénomène de désorientation des cristaux accompagné de l'accumulation de particules au dessus du front est reproductible avec les dispersants d[NH_4^+] [figure V-7] et D[Na^+]. Systématiquement, lorsque le dispersant est en faible quantité, la microstructure est désorientée, en forme d'ilots. Elle s'oriente avec l'ajout de dispersant en large excès.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le cas de la suspension contenant HCl reste un peu différent puisque les observations [image V-7f] montrent un mélange de cristaux lamellaires correspondant à des cristaux orientés en z et une microstructure en forme d'ilots de particules traduisant la présence de cristaux désorientés comme ceux montrés précédemment [images V-5a, b].

Dans tous les cas où les cristaux sont orientés en z, les parois d'alumine sont régulièrement fissurées traduisant la présence de cristaux de glace transversaux. Ce phénomène a été expliqué dans les résultats préliminaires comme provenant de la surfusion. Nous proposerons dans cette partie de nouveaux éléments.

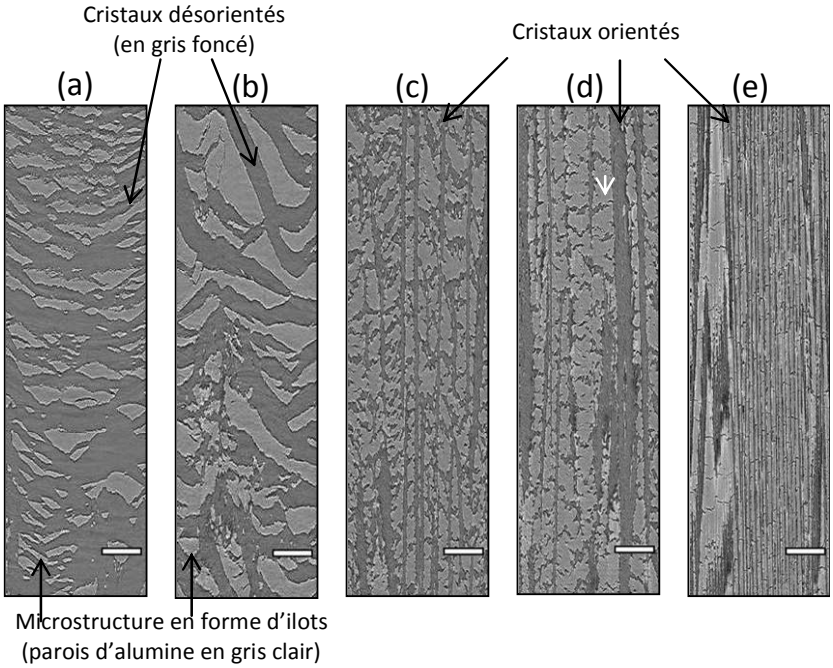


Image V- 6 : Coupes parallèles à z de tomographie des microstructures obtenues sur les suspensions de fraction volumique en alumine 0,32, dispersées avec 0,2 (a) 0,4 (b), 0,7 (c) 1 (d) et 2 $\%_{mass}$ de $D[NH_4^+]$ (e). La flèche blanche sur l'image d permet de désigner ce qu'on appelle une fissure dans les parois d'alumine. Barre d'échelle = 500 µm.

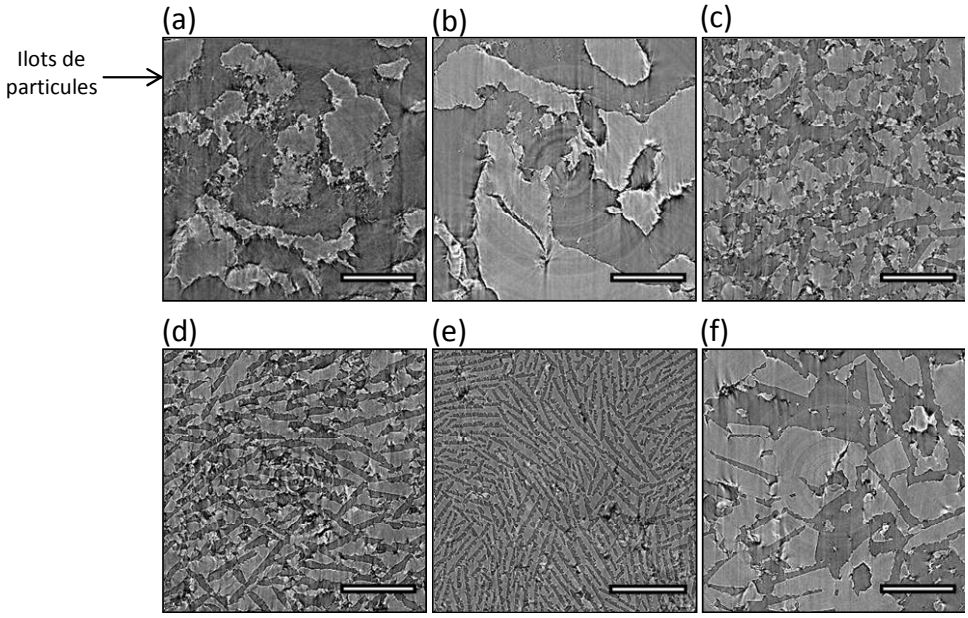


Image V- 7 : Coupes perpendiculaires extraites des acquisitions tomographiques de 0,2 % (a), 0,4 % (b), 0,7 % (c), 1 % (d) et 2 $\%_{mass}$ $D[NH_4^+]$-32 $\%_{vol}Al_2O_3$ (e) ainsi que de la suspension acide 0,03 mol/L HCl-32 $\%_{vol}Al_2O_3$ (f). Barre d'échelle = 500 µm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

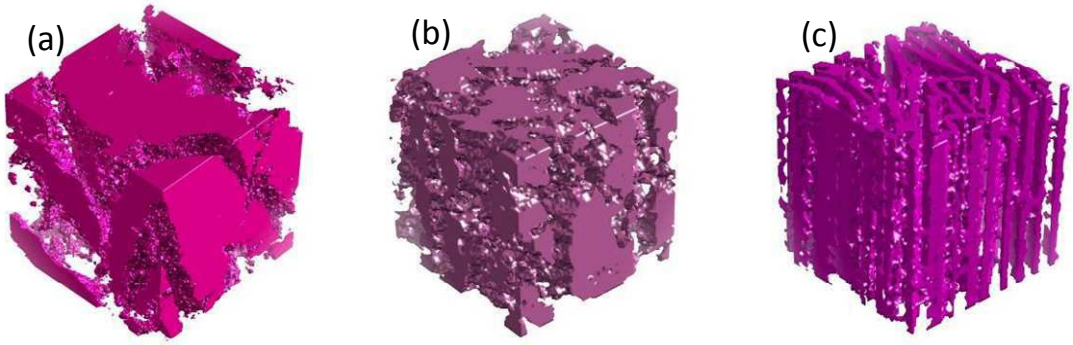


Figure V- 6 : Reconstruction en 3D de la morphologie des parois d'alumine pour 0,2% (a), 0,7 % (b) et 2 %D[NH_4^+]-32 $\%_{vol}$ Al_2O_3 (c). Dimensions : 140 x 140 x 140 µm.

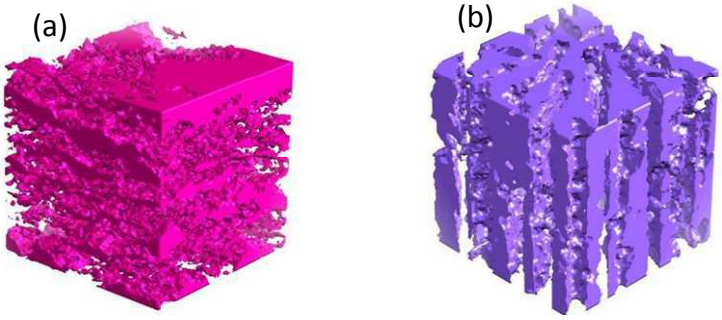


Figure V-7 : Reconstruction en 3D de la morphologie des parois d'alumine pour 0,2% (a) et 1% d[NH_4^+]-32$\%_{vol}$ Al_2O_3 (b). Dimensions : 140 x 140 x 140 µm.

Evolution de la congélation en présence d'une couche de particules accumulées

Nous avons vu que l'accumulation des particules devant le front s'associe à une microstructure en forme d'ilots. Les observations [figure V-8] montrent qu'en régime stationnaire la microstructure peut tout d'abord être constituée de cristaux lamellaires puis devenir ultérieurement une microstructure en forme d'îlots. Ceci montre que l'accumulation des particules au dessus du front n'est pas un phénomène ayant lieu instantanément lors du passage du régime initial au régime stationnaire. Des valeurs moyennes d'épaisseur de la couche de particules accumulées ont été mesurées et reportées en fonction de la position dans l'échantillon, pour trois quantités de D[NH_4^+]. La congélation progressant, les particules s'accumulent, aboutissant à une couche d'épaisseur allant jusqu'à 1000 µm [figure V-8a].

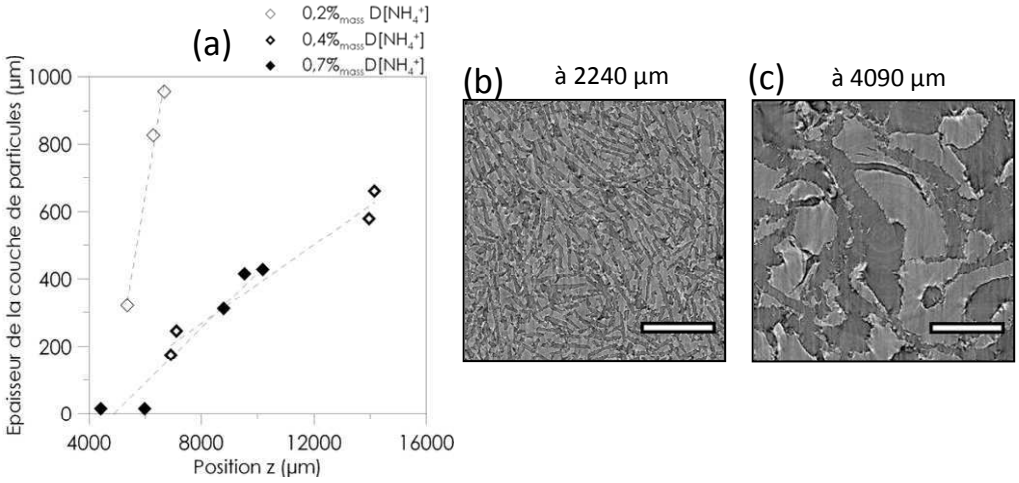


Figure V-8 : Evolution de l'épaisseur de la couche de particules au cours du temps qui proportionnel à la hauteur z dans l'échantillon (a), évolution de la microstructure dans l'échantillon 0,4 $\%_{mass}$ D[NH_4^+]-32 $\%_{vol}$ D[NH_4^+] (b) et (c). Barre d'échelle 500 µm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

La vitesse moyenne peut être estimée à partir du suivi de la position de l'interface. Nous avons choisi un ajustement linéaire pour obtenir facilement une estimation de la vitesse moyenne mais la courbe réelle ne suit pas nécessairement une droite sur toute sa durée. L'interface glace/particules avance moins rapidement que l'interface particules/suspension. Au cours du temps la vitesse de ces deux interfaces diminue et l'écart entre les vitesses de $I_{g/p}$ et $I_{p/s}$ quant à lui augmente [figures V-9a, b]. L'augmentation de cet écart provient de l'accumulation de plus en plus importante de particules.

L'accumulation de particules au dessus du front influence non seulement le rejet des particules et donc la microstructure mais également la vitesse d'avancée des deux interfaces mises en jeu. L'accumulation des particules ralentit la vitesse de l'interface glace/particules [figure V-10a], qui est dans 80% des cas mesurés, inférieure à la vitesse de l'interface particules/suspension [figure V-10b]. Plus la couche accumulée devient importante plus l'écart entre les deux vitesses augmente [figure V-11].

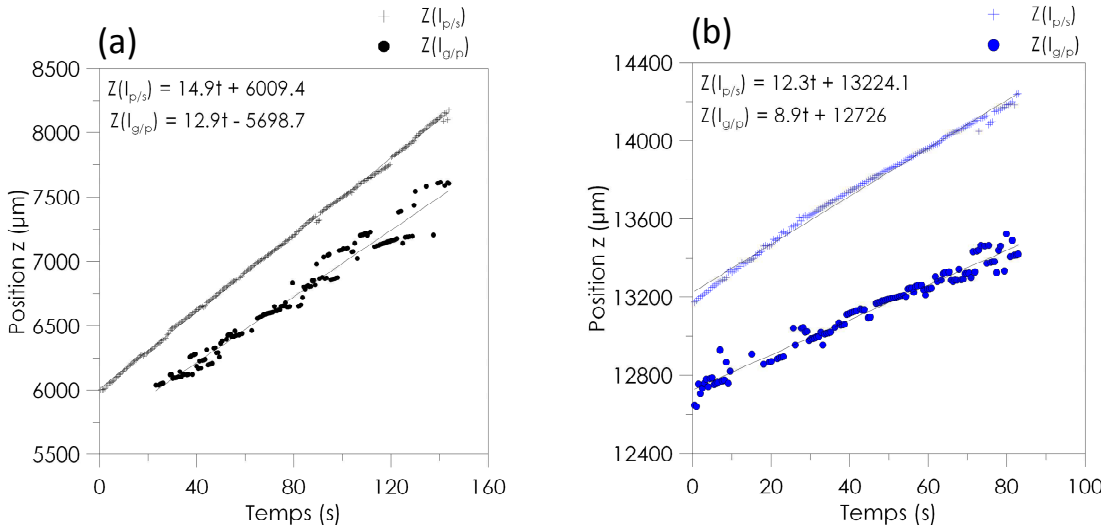


Figure V-9 : Position des interfaces $I_{g/p}$ et $I_{p/s}$ en fonction du temps entre z = 6000 et 8500 µm (a) puis entre 12 600 et 14 400 µm (b) pour la suspension 0,4 $\%_{mass}$ $D[NH_4^+]$-32 $\%_{vol}$ Al_2O_3. Toutes les courbes sont ajustées par une droite dont l'équation est reportée sur le graphe.

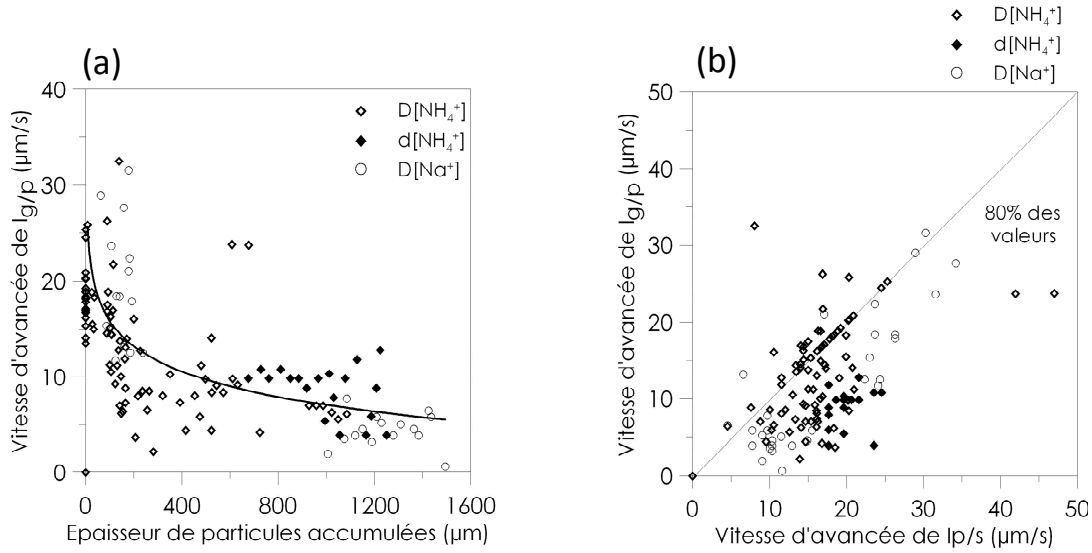


Figure V- 10 : Influence de l'épaisseur de la couche de particules accumulées au dessus du front sur la vitesse d'avancée de l'$I_{g/p}$ (a), Vitesse de l'$I_{g/p}$ par rapport à celle de l'$I_{p/s}$ (b).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

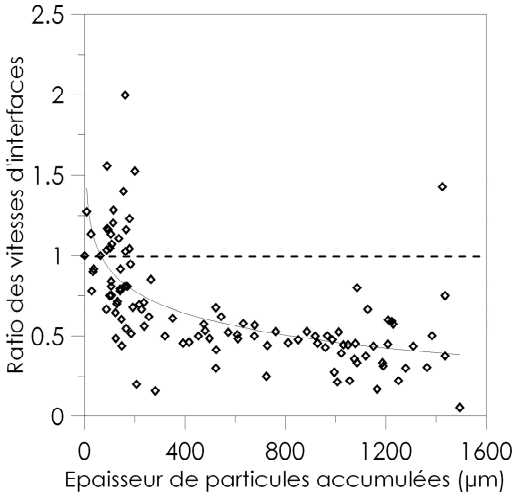


Figure V- 11 : Ratio des vitesses d'avancée des interfaces $I_{g/p}$ et $I_{p/s}$ en fonction de l'épaisseur de particules accumulées. Au dessus de la droite en pointillés l'interface $I_{g/p}$ avance plus rapidement que l'interface $I_{p/s}$, en dessous, c'est l'inverse.

II. Paramètres responsables de l'accumulation des particules et de la désorientation des cristaux

Influence des propriétés physico-chimiques des suspensions

Les propriétés physico-chimiques de la suspension permettent d'identifier un certain nombre de paramètres contrôlant l'accumulation de particules et la déstabilisation de l'interface.

- La **quantité de dispersant** introduite semble être un paramètre clé contrôlant l'accumulation de particules, en considérant uniquement les suspensions de pH basique, dispersées par D[NH_4^+], d[NH_4^+], D[Na^+] [figure V-12]. La courbe en pointillés de séparation des domaines est estimée à partir des points disponibles. Un plus grand nombre de mesures affinerait évidement ce domaine de séparation. La courbe de séparation part du point correspondant à la suspension 0,7 $\%_{mass}$ D[NH_4^+] -32$\%_{vol}$ Al_2O_3 car nous l'avons placé dans deux domaines à la fois. En effet sur une première radiographie réalisée en régime stationnaire, les cristaux sont orientés et peu de particules sont accumulées, tandis que sur une radiographie réalisée plus haut dans la suspension, une couche épaisse de particules accumulées est présente et les cristaux sont désorientés. C'est la suspension pour laquelle l'accumulation des particules, ayant comme conséquence une microstructure en forme d'îlots, arrive le plus tard. D'où le choix de cette suspension, comme point de transition entre les deux domaines. Plus il y a de dispersant et plus le temps de parcours diminue, moins les particules s'accumulent et plus les cristaux sont orientés.
- La **viscosité** des suspensions semble également critique [figure V-13a]. Un point sort toutefois du domaine de séparation le plus probable, résultat correspondant à la suspension 0,06 mol/L HCl-32 $\%_{vol}$ Al_2O_3.
- Finalement, la **force ionique** apparait comme déterminante [figure V-13b]. Un effet du signe de la charge de surface ou du mécanisme de dispersion, électrostatique avec HCl et électrostérique avec les dispersants polymériques, pourrait être responsable du fait que la suspension 0,06 mol/L HCl-32 $\%_{vol}$ Al_2O_3 soit hors domaine. Plus d'essais seraient nécessaires pour évaluer ce paramètre. L'effet des charges de surface va être discuté un peu plus loin.

En observant les graphes il apparait également que finalement aucune tendance précise concernant l'évolution du temps de parcours (traduisant l'état de surfusion initial) ne peut être corrélée à l'accumulation ou non des particules au dessus du front, car pour des temps similaires des particules

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

peuvent être ou non accumulées. Par contre la suspension contenant 0,7 $\%_{mass}$ de $D[NH_4^+]$ donne un point systématiquement très démarqué des autres et permet la délimitation des domaines. Elle pourrait correspondre à une valeur de quantité de dispersant ou de viscosité ou de force ionique, permettant le changement de régime.

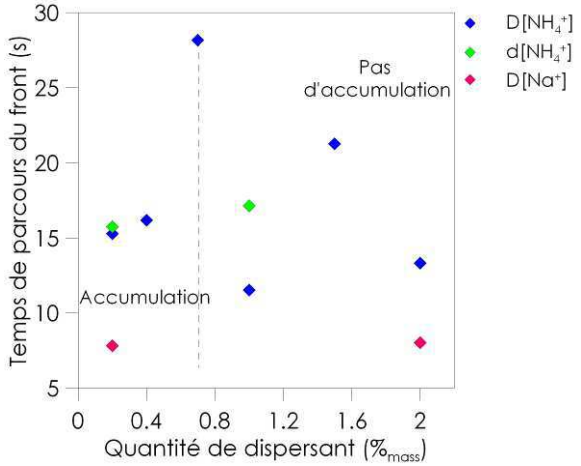


Figure V- 12 : Influence des conditions de congélation initiales temps de parcours/quantité de dispersant sur la future accumulation en régime stationnaire des particules devant le front.

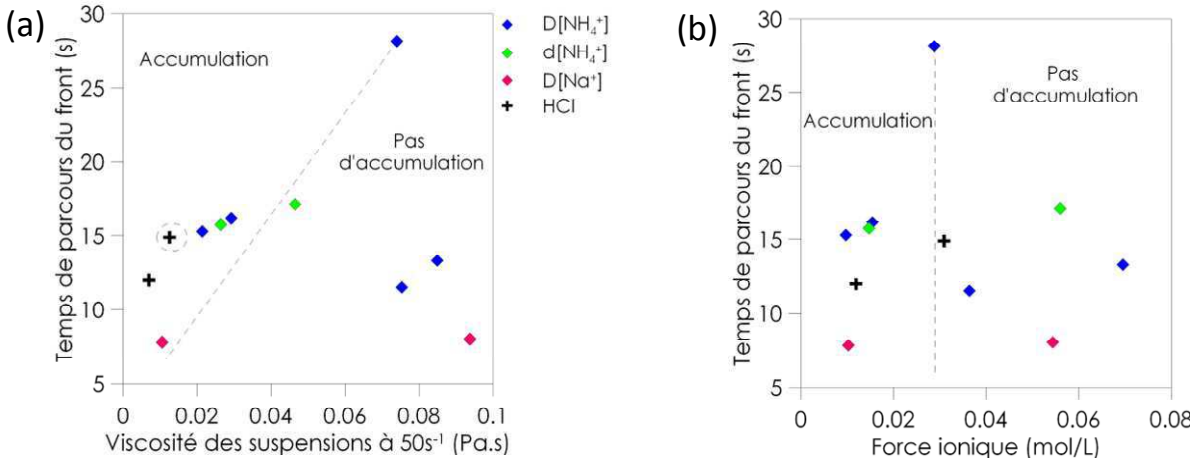


Figure V- 13 : Influence des conditions initiales temps de parcours/viscosité des suspensions (a) et temps de parcours-force ionique des suspensions (b) sur la future accumulation des particules devant le front en régime stationnaire.

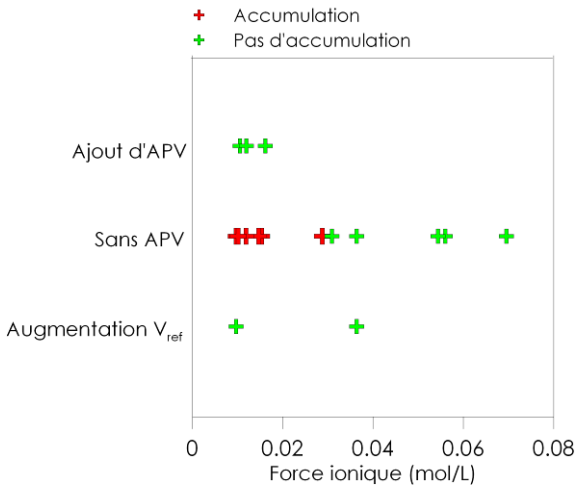


Figure V- 14 : Accumulation ou non des particules en fonction de la force ionique, de l'ajout de liant (APV) ou de l'augmentation de la vitesse de refroidissement (V_{ref}) toutes suspensions confondues.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Influence de la vitesse de refroidissement et de l'ajout de liant

La périodicité de la structure, définie comme la somme de l'épaisseur d'une paroi et d'un pore, diminue avec l'augmentation de la vitesse d'avancée de l'interface, qui augmente avec la vitesse de refroidissement [voir chapitre VI-figure VI-4]. Ce résultat est retrouvé ici [images V-8c, d]. De plus, lorsqu'une suspension congèle avec une microstructure de type « ilots », l'alignement des cristaux et leur continuité changent radicalement [images V-8a, b] lorsque la vitesse augmente. Les microstructures intermédiaires entre les images a et b doivent certainement suivre la même évolution que celle observée sur les images V-6 a à e. Dans les cas où la vitesse de refroidissement augmente, l'accumulation de particules au dessus du front est faible voire inexistante.

A faible teneur en dispersant les suspensions congèlent de manière désorientée, en formant des îlots de particules. L'ajout du liant APV réoriente, dans la direction du gradient thermique, les cristaux de glace qui rejettent de nouveau les particules dans les directions x, y. Nous verrons dans le chapitre suivant concernant l'observation des échantillons après frittage, que quelle que soit la composition de la suspension, avec peu ou beaucoup de dispersant, les cristaux sont systématiquement orientés en z lorsque l'APV est ajouté. Sa présence limite l'accumulation des particules au dessus du front.

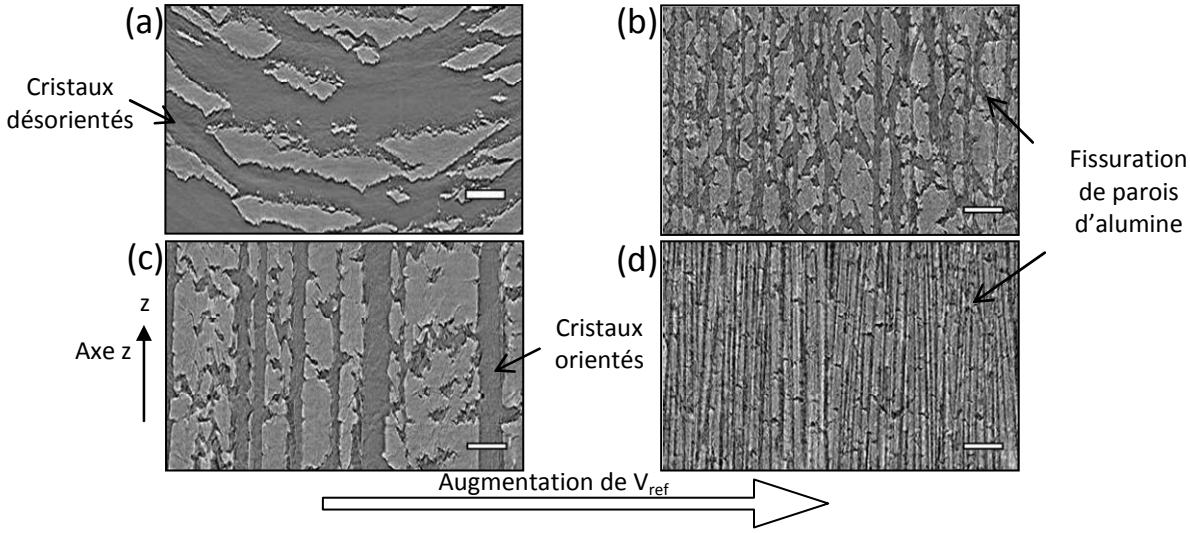


Image V- 8 : Coupes parallèles tomographiques montrant l'influence de l'augmentation de la vitesse de refroidissement sur la microstructure des suspensions dispersées par 0,2 $\%_{mass}$ $D[NH_4^+]$ (a) et (b) et par 1 $\%_{mass}$ $D[NH_4^+]$ (c) et(d). Fraction volumique en alumine 0,32. Barre d'échelle = 200 µm.

Les paramètres critiques contrôlant l'accumulation des particules sont résumés sur la figure V-14. Les résultats obtenus avec la dispersion à l'acide chlorhydrique montrent que les valeurs critiques des paramètres physico-chimiques conduisant à l'accumulation de particules sont vraisemblablement dépendantes du mécanisme de dispersion (stérique, électrostatique, électrostérique …).

L'accumulation des particules au dessus du front de congélation semble être responsable de la désorientation des cristaux de glace, qui rejettent alors les particules dans la direction z [figure V-15], et ainsi de la perte de la microstructure lamellaire typique. Dans le cas d'une microstructure lamellaire, les particules sont rejetées et concentrées dans le plan xy [figure V-15].

Cas particulier des suspensions contenant de l'acide chlorhydrique

Le cas des suspensions contenant de l'acide chlorhydrique semble plus complexe. Dans ce cas les interactions entre la glace et les particules sont de nature et d'amplitude différentes. La charge de surface des particules d'alumine et des cristaux de glace pourrait affecter le rejet des particules. A pH situé entre 3 et 4, la glace est très faiblement chargée ou de charge nulle car son PIE est entre 3 et 4,6. Les particules d'alumine dispersées par HCl sont très fortement chargées positivement [figure III-8b]. Il existe peu de répulsions entre les cristaux et les particules, le rejet serait donc indépendant

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

des charges électriques. A pH basique, la glace et les particules d'alumine dispersées par D[NH_4^+], d[NH_4^+] ou D[Na^+] sont fortement chargées négativement [figure III-8a]. Il existe de fortes répulsions électrostatiques entre les cristaux et les particules qui pourraient favoriser leur rejet mais aussi leur accumulation devant le front. Il faudrait réaliser plus d'essais en milieu acide pour conclure sur l'effet des charges de surface des cristaux et des particules dans les mécanismes de rejet.

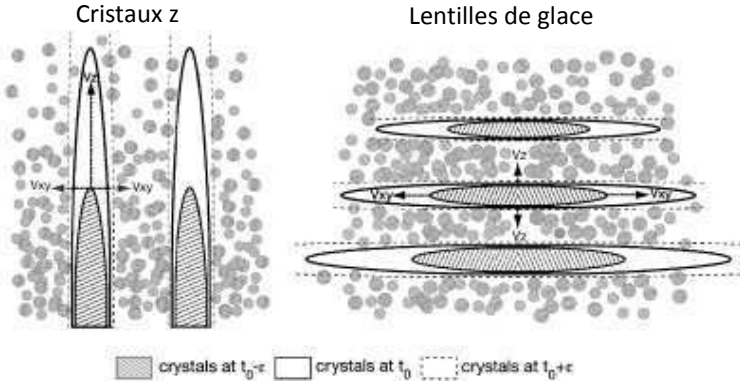


Figure V- 15 : Direction de rejet des particules suivant l'orientation des cristaux de glace.

III. Mécanismes proposés : déplétion, déstabilisation, déstructuration

Accumulation des particules à partir de la zone de déplétion

Nous avons supposé que les particules accumulées devant le front proviennent de la zone appauvrie en particules appelée zone de déplétion [figures V-5a, b]. Toutefois nous avons préalablement évalué la capacité des particules à s'accumuler au dessus du front de congélation sous l'effet de la diffusion. Les résultats préliminaires ont expliqué la formation d'instabilités dans l'avancée du front et ainsi la création de fissures dans les parois d'alumine par la création d'une zone de surfusion et par la possible diffusion des particules. En supposant un cas idéal où la viscosité du milieu aqueux est faible et les particules sphériques, le coefficient de diffusion des plus petites particules d'alumine présentes en suspension, de 50 nm de diamètre, serait de 7,5 10^{-12} m²/s. Celui des plus grosses particules, de 350 nm de diamètre serait de 1,2 10^{-12} m²/s [figures III-12]. A cause des approximations faites ces valeurs sont certainement surévaluées. Afin de transcrire le coefficient de diffusion en longueur de diffusion nous permettant de comparer la vitesse d'avancée des particules sous l'effet de la diffusion par rapport à la vitesse d'avancée du front, la relation suivante [125], venant des modèles de diffusion dans les solides a été utilisée :

$$L_D = 2(Dt)^{0,5} \quad \textit{Eq V- 1}$$

avec L_D la longueur de diffusion, D le coefficient de diffusion et t le laps de temps considéré. Nous avons calculé la longueur de diffusion à partir de laquelle le front avancera plus rapidement que les particules ne peuvent diffuser ($V>L_D/t$). Cela revient à calculer les valeurs de L_D pour lesquelles t=1s. Les calculs donnent des valeurs de L_D égales à 2,2 µm et 5,5 µm pour respectivement les plus grosses et plus petites particules. Pour des valeurs de L_D supérieures, les particules mettent plus d'une seconde à diffuser, alors que pour la même distance le front n'aura mis qu'une seconde à avancer. Le front aura donc dépassé les particules en train de diffuser.

En reportant les vitesses 2,2 et 5,5µm/s sur la figure V-10, il semble raisonnable d'estimer que l'accumulation des particules ne peut pas s'expliquer par la diffusion des particules. Il est néanmoins possible que les phénomènes de diffusion aient lieu entre les cristaux de glace.

Un même phénomène régissant la fissuration des parois et la désorientation des cristaux

Les images V-6d, e montrent que les parois d'alumine sont fissurées sur les échantillons à cristaux orientés. Mais en observant les microstructures sur toute la gamme de concentration en dispersant testée [images V-6a à e], il semblerait que les fissures ne soient pas dues à un phénomène différent

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

de celui provoquant la désorientation des cristaux de glace. En allant de 2 % à 0,2 % de D[NH_4^+], le phénomène responsable de l'apparition de ces fissures parait s'amplifier de manière continue jusqu'à la complète déstructuration des parois qui deviennent des ilots indépendants.

Mécanismes de fissuration des parois d'alumine, instabilités du front

Partons de la situation initiale suivante : une fois le régime transitoire terminé, les cristaux de glace sont orientés en z et immédiatement au dessus, la suspension non congelée est dans son état initial de dispersion [figure V-16a]. Les barres bleues représentent la variation de la température de congélation. Plus le bleu est foncé plus la température de congélation diminue. L'étude bibliographique et les résultats du régime transitoire ont montré que la température de congélation diminue d'autant plus rapidement que la fraction volumique en particules augmente et que l'ion Na^+ est présent en suspension. Les barres en jaune/rouge qualifient la force ionique locale. Plus elle augmente plus les barres deviennent rouges. La force ionique augmente avec la concentration en dispersant, quel qu'il soit, mais également sous l'effet de la concentration des particules. En effet lorsqu'elles sont rejetées et concentrées entre les cristaux de glace, les ions non adsorbés sur les particules sont rejetés par les cristaux de glace et concentrés à leur proximité. Seuls des cristaux de glace pure solidifient tout comme l'eau de mer solidifie en rejetant les sels présents [126]. De plus la capacité de diffusion des ions étant beaucoup plus élevée que celle des particules d'alumine (de plusieurs ordres de grandeurs à cause de leur taille), ils vont pouvoir diffuser entre et au dessus des cristaux de glace et accroitre la force ionique locale. En résumé la force ionique augmente entre la suspension non congelée et les cristaux de glace et ce d'autant plus à l'approche des cristaux.

Le scénario suivant suit les schémas de la figure V-16.

Considérons ce qu'il peut se passer localement entre les cristaux orientés. La force ionique est plus élevée à proximité des particules accumulées entre les cristaux que dans la suspension non congelée [b]. L'augmentation locale de la force ionique provoque une déstabilisation locale de la suspension. En effet l'augmentation locale de la force ionique comprime la couche diffuse des particules se trouvant à proximité. La portée des forces de répulsion étant diminuée, les particules commencent à se rapprocher les unes des autres pour former de petits agglomérats [b].

Sous l'effet de la déstabilisation/agglomération, la zone déstabilisée se vide en particules, qui ont floculé, créant ainsi une zone de déplétion entre les cristaux [c]. Localement la fraction en particules a diminué, le point de congélation augmente. Il est par ailleurs énergétiquement plus favorable de continuer la croissance à partir du cristal existant que de créer de nouveaux germes dans la zone de déplétion. Des cristaux peuvent donc y croitre à partir de la paroi d'un cristal et grandir dans le plan thermique le plus favorable, le plan xy [d, e].

Une fois que le cristal grandissant dans le plan xy rencontre une autre paroi cristalline, il s'arrête de croitre. Un pont cristallin apparait alors entre deux cristaux Z, créant ainsi les « fissures » observées dans les coupes parallèles tomographiques. Tant que le phénomène reste localisé entre les parois de deux cristaux Z, de nouveaux ponts peuvent se créer, générant ainsi les nombreuses fissures observées sur toute la hauteur de l'échantillon.

Dans le cas où la zone de déplétion atteint le sommet des cristaux pour le dépasser légèrement, la pointe des cristaux z se retrouve dans une zone où il y est plus facile de congeler à cause de l'augmentation du point de congélation. Cette facilité provoque une accélération ponctuelle du front [f] et se traduit donc par une instabilité accompagnée d'une nouvelle croissance latérale dans le plan xy. Ces instabilités d'avancée du front ont été constatées visuellement sur les radiographies.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

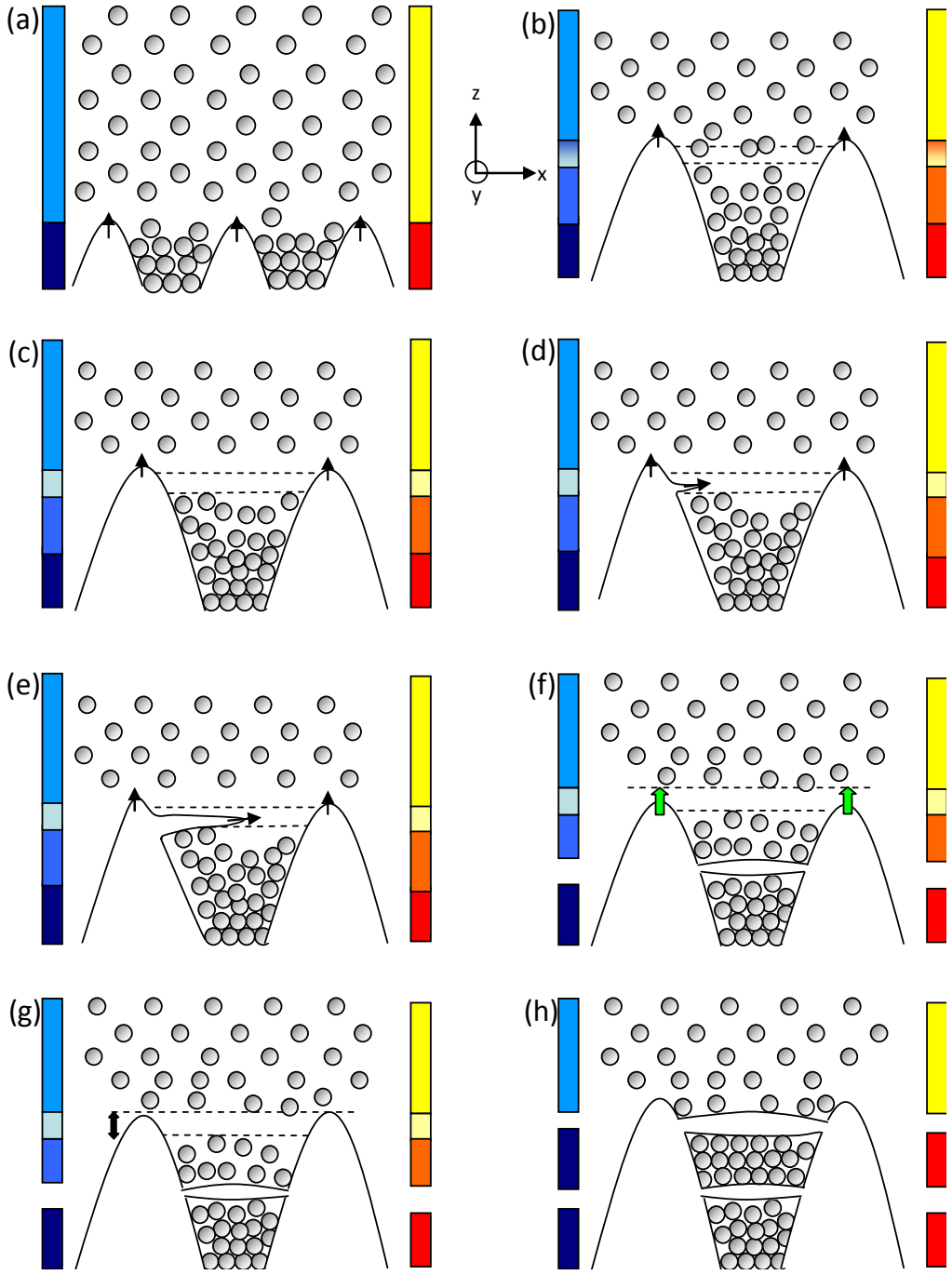


Figure V-16 : Schéma permettant d'expliquer la formation de fissures dans les parois d'alumine et les instabilités du front. L'image a représente la situation initiale considérée. Les barres bleues et rouges montrent respectivement la variation de la température de congélation et de la force ionique de la suspension.

Amplification du phénomène de déplétion/déstabilisation

Lorsque la suspension contient un fort excès de dispersant le phénomène de déplétion/déstabilisation reste localisé entre les cristaux de glace. Dans ce cas les cristaux de glace rejettent des ions et des chaines de polymère chargées puisque le dispersant est initialement présent en large excès en suspension. Seules les particules à proximité des ions rejetés par les cristaux vont être affectées par l'augmentation ionique locale. Nous supposons que l'excès de dispersant en suspension empêche la déstabilisation de s'amplifier, en créant une barrière de « protection » autour des particules en suspension. Mais lorsque le dispersant n'est plus ou est très peu en excès dans la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

suspension non congelée, nous supposons que la force ionique créée par les ions rejetés par les cristaux va affecter plus fortement l'épaisseur de couche diffuse autour des particules d'alumine. Ces dernières seront directement exposées à l'augmentation de la force ionique locale sans qu'un excès de dispersant soit présent pour créer une barrière de protection autour d'elles.

Nous avons vu précédemment que la désorientation des cristaux n'est pas un phénomène immédiat lors de l'entrée en régime stationnaire. Ainsi pour les suspensions bien dispersées contenant peu de dispersant, les phénomènes de déplétion/déstabilisation ont lieu tout d'abord entre les cristaux. Puis, selon la quantité de dispersant introduit en suspension, la déplétion va avoir lieu au sommet des cristaux puis dépasser leur pointe. Elle apparait alors sur toute la largeur de la suspension. C'est la bande de pixels blancs que nous avons observée sur la figure V-5. La situation initiale correspond donc à des cristaux lamellaires entre lesquels ont germé des cristaux perpendiculaires à la direction de congélation [figure V-17a]. Lorsque la zone de déplétion apparait au dessus des cristaux les particules de cette zone floculant, viennent se positionner au dessus du front [b]. La couche de particules accumulées commence à apparaitre.

Par répétition du phénomène, la couche s'enrichit de plus en plus en particules [c, d]. Dans cette zone, la fraction volumique en particules s'élève, la température de congélation diminue mais elle augmente dans la zone de déplétion. Cette dernière devient la zone la plus énergétiquement favorable pour la germination [e]. La configuration de cette zone fait que la croissance dans le plan xy ou incliné par rapport à ce plan est favorisée, d'où la croissance des germes sous forme de **lentilles de glace** [f]. Ce cristal est orienté dans le plan xy et va donc rejeter et concentrer les particules dans la direction z.

Le phénomène de déplétion continue à se produire et la couche de particules à s'enrichir d'autant plus rapidement que l'apparition de lentilles de glace, qui concentrent les particules dans la direction z, favorise la présence d'une couche de particules en avant du front de congélation [g]. Ce qui explique l'augmentation de la vitesse d'enrichissement de la couche et l'augmentation de son épaisseur dans le temps. Le phénomène s'amplifie donc au cours du temps et de plus en plus de lentilles de glace apparaissent. La couche de particules continue à augmenter puisqu'elle est maintenant favorisée par l'orientation des lentilles de glace. Au bout d'un certain temps, dépendant de la vitesse d'accumulation des particules, elle-même dépendante de la composition de la suspension, seules les lentilles de glace existent, les cristaux z ayant complètement disparu et la configuration créée par le rejet en z des particules n'étant plus favorable à leur croissance [h].

L'apparition de ces lentilles a été observée en radiographie. L'image V-9 met également en évidence la formation d'une lentille de glace au sein d'une couche de particules. Des îlots de particules l'un au dessus de l'autre ont des géométries qui s'emboitent parfaitement. Les flèches orange désignent quelques points faciles à suivre visuellement et montrent qu'avant la germination des lentilles, les particules constituant les îlots appartenaient à un seul et même amas de départ. Le phénomène de déplétion/floculation n'est vraisemblablement pas un phénomène global mais local. Le fait que les coupes tomographiques montrent que les lentilles de glace ne traversent pas toute la largeur de l'échantillon vient appuyer cette supposition. Donc lorsqu'une lentille de glace croit, à côté d'elle, existe une zone où les cristaux continuent de croitre verticalement selon z et déplacent ainsi la couche de particules accumulées qui se retrouve dans le même plan que la lentille. Celle-ci en continuant de grandir dans le plan xy va traverser la couche de particules accumulées. C'est ainsi que nous proposons d'expliquer les amas de particules séparés en deux parties formant des ilots s'emboitant parfaitement. Comme la formation de lentilles n'a pas nécessairement lieu sur toute la surface de l'échantillon, il existe un état intermédiaire pendant lequel il y a à la fois des cristaux Z et des lentilles de glaces, les particules étant rejetées à la fois dans le plan xy et dans la direction z. Ceci explique que la formation d'îlots de particules ne soit pas immédiate, et que sur certaines images de tomographie des cristaux lamellaires et des ilots de particules coexistent.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'image V-9 montre la présence d'une **trainée de particules** qui n'est pas systématiquement observable sur les microstructures en forme d'îlots. Lorsque les lentilles de glace germent au sein de la couche de particules accumulées, la suspension continue d'être refroidie par le bas. Ce refroidissement perpétuel unidirectionnel est responsable d'une surfusion du milieu liquide. Pour rattraper la température d'équilibre, les cristaux n'ont d'autre moyen que de croitre rapidement et d'accélérer à cause du refroidissement continu. En accélérant, le cristal finit par figer une partie des particules à repousser. Localement la vitesse critique d'emprisonnement des particules doit être atteinte. Ceci expliquerait l'effet de « trainée » de particules près des îlots.

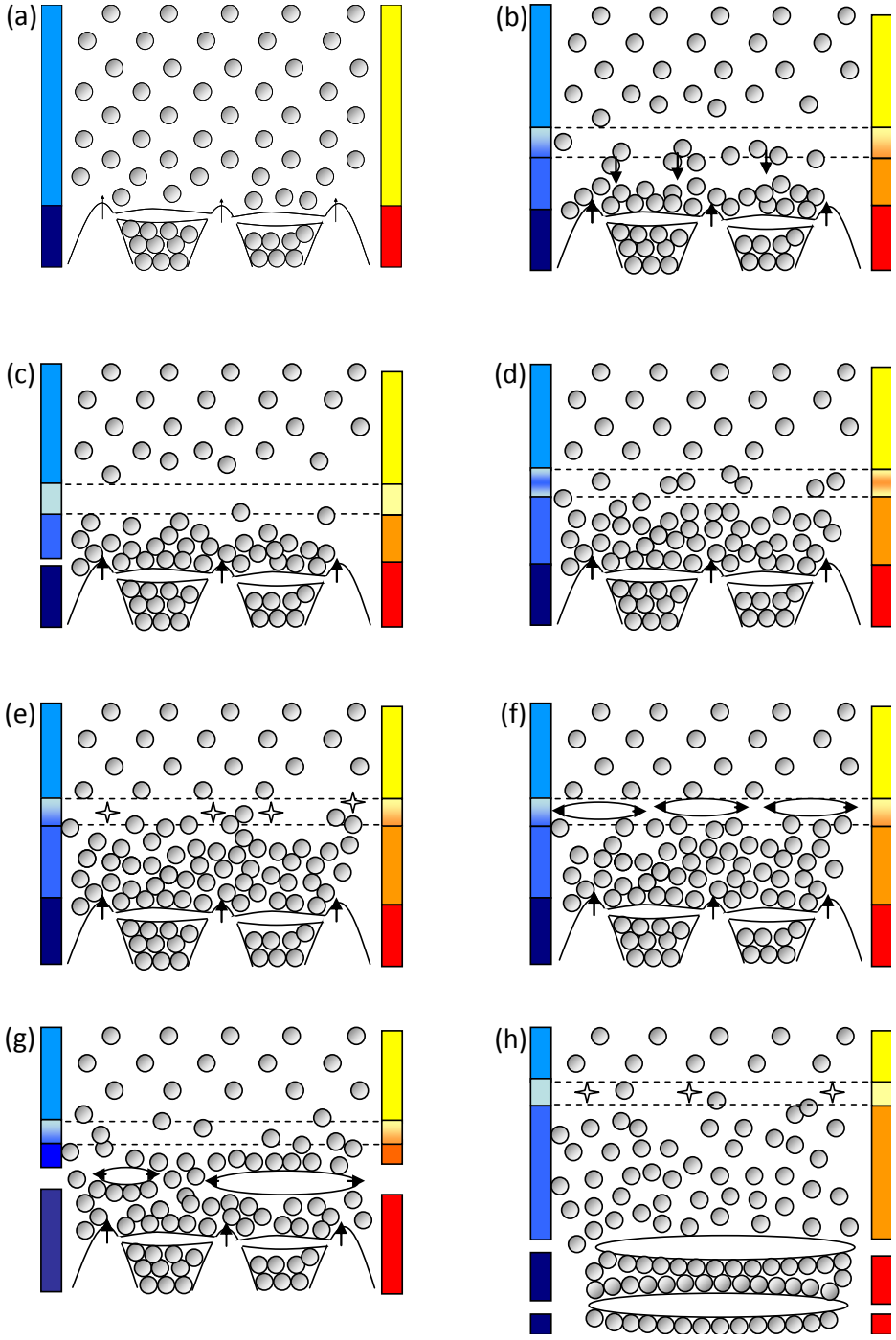


Figure V- 17 : Schéma expliquant la désorientation des cristaux et la formation des lentilles de glace responsables de la microstructure en forme d'îlot.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

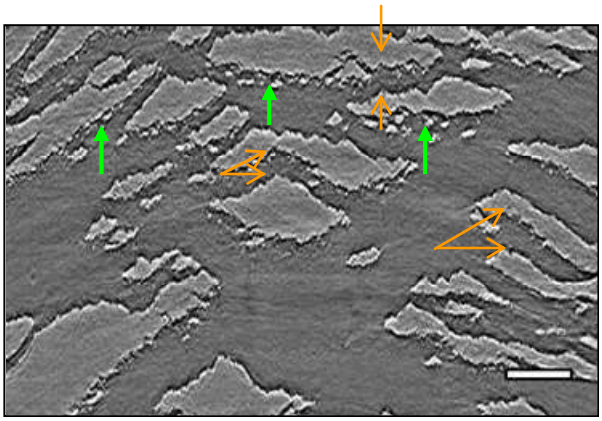


Image V-9 : Coupe parallèle tomographique montrant qu'avant d'être séparés, certains îlots ne formaient qu'un. Des exemples de géométries s'emboitant sont désignés par des flèches oranges. Les flèches vertes marquent la présence de trainées de petits amas de particules derrière les îlots. Barre d'échelle 500 µm.

Cas particulier de la suspension contenant de l'acide chlorhydrique

La suspension dispersée par 0,03 mol/L d'acide chlorhydrique n'accumule pas de particules mais le phénomène de déplétion existe car la bande de pixels blancs caractéristique de sa présence apparait sur les radiographies en soustraction d'images [images V-5]. Une partie des cristaux reste orientée et l'autre non. Le potentiel zêta de cette suspension est plus élevé de 10 mV environ que celui des suspensions contenant D[NH_4^+], D[Na^+] et d[NH_4^+]. Les forces de répulsions électrostatiques sont donc plus élevées. Il est plus difficile de déstabiliser cette suspension par une augmentation de la force ionique due aux ions rejetés par les cristaux. L'enrichissement en particules devant le front de solidification n'a donc pas le temps d'avoir lieu. Cependant, même si le phénomène est plus difficile à obtenir, la déplétion a bien lieu. La vitesse moyenne de l'interface glace/suspension est, à hauteur égale dans la suspension, supérieure de 3 à 9 µm/s à la vitesse de l'interface glace/particules des suspensions contenant du dispersant. Ainsi, la zone de déplétion reste localisée entre les cristaux ou à leurs sommets, ce qui explique la présence des cristaux Z, une augmentation de la vitesse favorisant l'orientation en z, mais reste insuffisante pour orienter la totalité des cristaux. Entre les cristaux nous supposons que le phénomène de déplétion prend plus d'ampleur que pour des suspensions contenant du dispersant polymérique en excès : la germination de lentilles de glace entre les cristaux devient plus facile et plus conséquente. Une partie des cristaux est donc désorientée, rejettent les particules en z, tandis les cristaux Z rémanents, rejettent les particules dans le plan xy, d'où le fait que la microstructure en ilots [image V-7f] soit moins marquée qu'avec 0,2%$_{mass}$ de D[NH_4^+] par exemple [image V-7a].

Prévention de la déstructuration par contrôle de la vitesse de refroidissement et par ajout de liant

L'augmentation de la vitesse de refroidissement est un autre facteur favorisant l'orientation et la croissance en z. Elle augmente la vitesse d'avancée de l'interface glace/suspension. La vitesse d'avancée des cristaux est trop rapide pour laisser le temps à la déplétion/floculation d'avoir lieu au dessus du front. Cette zone de déplétion peut continuer d'exister mais reste localisée entre les cristaux de glace, d'où la fissuration des parois céramiques même quand la vitesse de refroidissement augmente [image V-8]. En combinant une grande force ionique, liée à un excès de dispersant, à une vitesse de refroidissement suffisamment élevée, les fissures disparaissent. C'est pourquoi nous avions obtenu des microstructures lamellaires continues sans fissure dans les résultats préliminaires [figure IV-7].

L'ajout du liant APV oriente également systématiquement les cristaux quelle que soit la force ionique initiale de la suspension. Deux explications peuvent être envisagées.

- Le liant, dans les quantités introduites, crée un encombrement stérique autour des particules et les rend moins sensibles au gradient de forces ioniques en créant une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

barrière autour d'elle. Le liant limite le rapprochement des particules dû à la déstabilisation causée par les variations de forces ioniques. Ainsi même si une couche de particules commence à s'accumuler elle ne sera pas suffisante pour provoquer la germination des lentilles de glace au dessus du front.

- L'autre hypothèse est basée sur la capacité de l'APV à se fixer sur la face basale des cristaux de glace. L'APV en s'adsorbant ou en s'approchant de la couche quasi-liquide en surface des cristaux, limite la diffusion des molécules d'eau du liquide vers le cristal. Sa croissance est alors favorisée selon les axes a du cristal et donc dans la direction z. Mais cette hypothèse n'explique pas le fait que les particules ne s'accumulent pas suffisamment pour permettre la germination des lentilles de glace. Ensuite nous n'introduisons le liant qu'en très faibles quantités, vraisemblablement insuffisantes pour créer une barrière tout le long des faces basales des cristaux.

L'hypothèse la plus probable est donc la première, celle de l'encombrement stérique.

L'ajout de liant ou l'introduction de dispersant en large excès augmente la **viscosité** de la suspension. Or dans ces conditions il a été montré que les cristaux s'orientent selon l'axe z et que les particules s'accumulent peu ou pas au dessus du front de congélation. Une augmentation de la viscosité due à la présence de polymères (dispersant ou liant) en suspension semble également être un facteur favorisant l'obtention de matériaux congelés à la microstructure orientée.

Les points restant à élucider

Il faudrait pouvoir prouver qu'il existe bien un gradient de force ionique au sein de la suspension et que celui-ci est suffisant pour déstabiliser localement les particules en modifiant leur épaisseur de couche diffuse. Nous pourrions utiliser des sels afin d'ajuster précisément la force ionique de la suspension mais cela compliquerait le système à congeler. En effet la congélation de mélanges eau-sels passent par la création de phases secondaires eau-sels dont nous ne connaissons pas l'effet sur les mécanismes de congélation. Nous pourrions également congeler les suspensions de haut en bas en adaptant le montage. Ainsi l'effet supposé de déstabilisation locale ne pourrait pas faire s'accumuler les particules au dessus du front de congélation par floculation de celle-ci. Il serait intéressant de vérifier si dans ce type de congélation « inversée » la composition de la suspension influence autant ou différemment les mécanismes de congélation et les microstructures obtenues.

L'aspect viscosité a été minimisé dans nos explications qui s'appuient essentiellement sur la variation de la force ionique. Cependant il est probable que la viscosité joue un rôle dans ces phénomènes, notamment en modifiant la diffusivité des particules. Localement les cristaux en croissance provoquent un cisaillement dans la suspension et modifient de fait la viscosité. La congélation d'une suspension contenant de l'eau lourde D_2O dont la viscosité sera plus élevée qu'avec H_2O, permettrait de caractériser l'effet propre de la viscosité sur les mécanismes de congélation.

IV. Lien avec la congélation des sols en géophysique

La formation de lentilles de glace est un phénomène connu et étudié en géophysique [171-173] car elle est responsable des dommages créés lors des cycles gel/dégel dans les routes ou les oléoducs par exemple. Les mécanismes de formation ont été étudiés [127-129] et modélisés [130, 131] afin de comprendre le phénomène et d'être capable d'anticiper ou de limiter l'apparition de ces lentilles dans les infrastructures. L'aspect des structures obtenues après formation de lentilles de glace dans les sols est représenté sur l'image V-10 [132].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

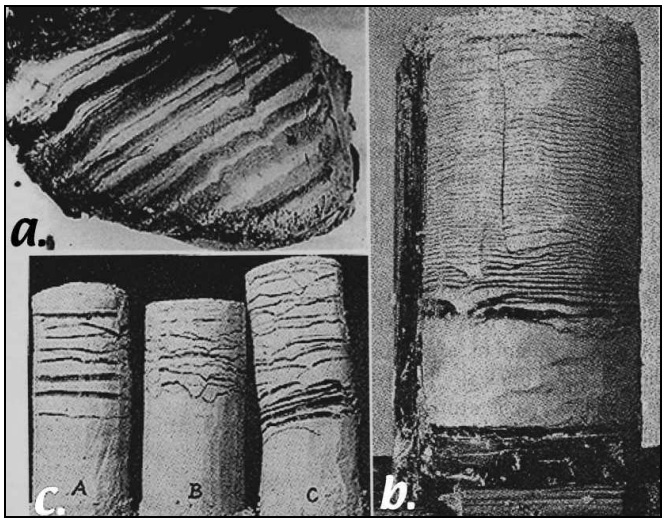


Image V-10 : Aspect d'une colonne de sédiments marins dans laquelle des lentilles de glace ont grandit.

Nos microstructures obtenues à partir de suspensions de particules d'alumine ressemblent à ces structures mais avec un aspect moins prononcé et non continu sur toute la largeur de l'échantillon.

La formation des lentilles de glace a également été observée dans des suspensions de billes de verre [128, 129] ou d'argile [70] [images V-11a et b], donc des systèmes similaires aux nôtres mais ne contenant pas de dispersant. Contrairement à nos expériences, la vitesse de refroidissement imposée est très lente, 100 à 1000 fois plus que pour notre étude. De ce fait la congélation se fait sous forme d'un front plan qui repousse les particules, alors que dans notre cas la congélation se fait sous forme de croissance de cellules. Watanabe [128] constate qu'en augmentant la vitesse de refroidissement il existe une valeur critique au dessus de laquelle les lentilles de glace ne peuvent plus se former. Nous avons constaté un phénomène similaire. Peppin et coll. ont congelé lentement une suspension de kaolinite concentrée à 60% massique en milieu aqueux de pH 9, en déplaçant comme Watanabe, la cellule de congélation au sein d'un gradient de température fixe. Une microstructure constituée uniquement de lentilles de glace est observée dans ce cas. Peppin et coll. expliquent que les lentilles de glace apparaissent grâce à une germination possible des cristaux dans une zone de surfusion située immédiatement au dessus de la couche de particules accumulées.

Ils obtiennent cependant des microstructures plus semblables aux nôtres en congelant rapidement une suspension de montmorillonite concentrée à 50 % en masse en milieu aqueux [image V-12b] alors que la même suspension concentrée à 5 % seulement congèle sous forme de cristaux dendritiques orientés sans formation de lentilles [image V-12a]. Dans ce cas le paramètre provoquant l'apparition des lentilles est la concentration en particules. Nous avons constaté qu'en passant de 32 à 50 % volumique, la variation de concentration en particules d'alumine n'affectait pas la formation des lentilles de glace. Cependant nous n'avons pas testé le phénomène en milieu dilué, mais nous savons qu'en plus de la variation de force ionique, la concentration en particules joue un rôle dans la formation ou non de lentilles. En effet elle est conditionnée par l'existence d'une zone de surfusion devant l'interface qui est liée à la température de congélation qui diminue quand la concentration en particules augmente. Dans ces conditions faire l'hypothèse qu'une augmentation de la concentration en particules favorise l'apparition de lentilles de glace semble pertinente puisque nos observations vont dans ce sens.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

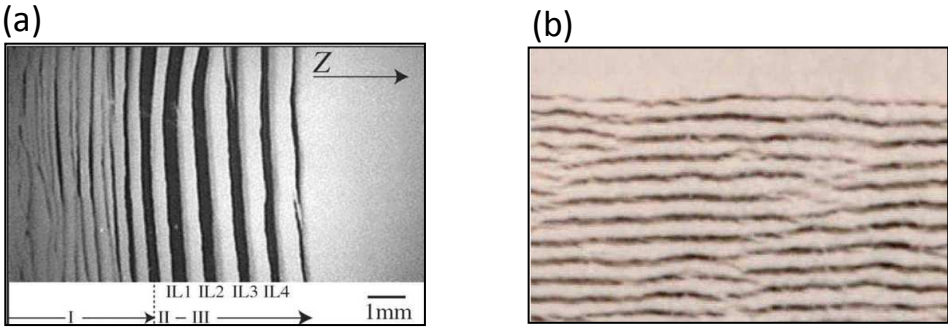


Image V- 11 : Formation de lentilles de glace dans une suspension de billes de verre. Fig.3 de l réf.12 (a) et de kaolinite (b).

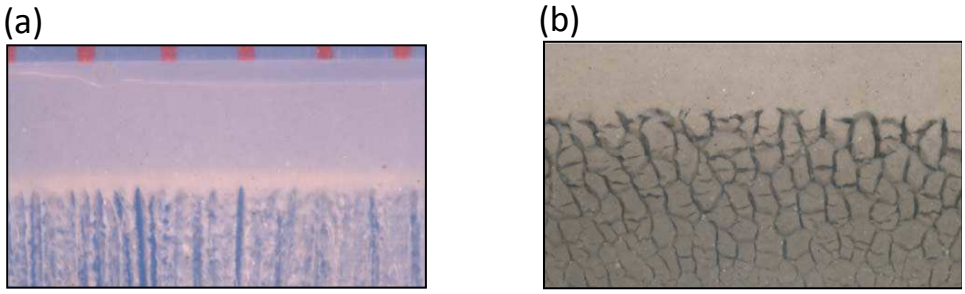


Image V- 12: Formation de lentilles entre les cristaux orientés dans une suspension de montmorillonite lorsque la fraction massique en poudre passe de 5 % (a) à 50 % (b).

V. Conclusions

En régime stationnaire, une force ionique importante de la suspension, la présence de liant et la vitesse de refroidissement sont les paramètres clefs aboutissant à une microstructure lamellaire orientée. Les suspensions à faible force ionique congèlent de manière désorientée et donnent des microstructures en forme d'îlots.

L'apparition d'une zone de déplétion, née du gradient de forces ioniques entre la suspension nominale et les particules concentrées entre les cristaux Z à l'issue du régime initial, est responsable :

- de la fissuration des parois d'alumine,
- de l'accumulation des particules devant le front de congélation,
- de la germination de lentilles de glace,
- des microstructures en forme d'îlots.

Enfin les expériences ont mis en évidence un cas particulier, celui de la dispersion par l'acide chlorhydrique. Les particules ne s'accumulent pas au dessus du front mais la zone de déplétion existe. Des lentilles de glace peuvent germiner entre les cristaux Z et prendre de l'ampleur jusqu'à obtenir une microstructure hybride mi orientée mi désorientée. La nature et la puissance des forces d'interaction entre les particules seraient responsables de ce phénomène.

Le phénomène de formation de lentilles de glace est connu de la géophysique mais a également été observé lors de la congélation de suspensions d'argile ou de billes de verre. Les conditions expérimentales sont différentes des nôtres mais ces travaux montrent que nos observations et explications peuvent être utilisées pour mieux comprendre la formation des lentilles dans un domaine différent de celui de la céramique, à savoir l'étude des sols en géophysique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale

« Les observations combinées fournies par radiographie et tomographie X, les mesures de vitesse d'avancée de l'interface, de température de congélation et de fraction riche en particules ont apporté de nouveaux éléments aux conclusions avancées à partir des études préliminaires du chapitre précédent. La formation de la zone de transition est mieux comprise et les instabilités d'avancée du front de congélation responsables de la création de défauts dans la microstructure seraient plutôt dues à une floculation locale des particules. La zone de déplétion, née de la floculation, permet la germination des cristaux horizontaux entre les cristaux lamellaires z provoquant les fissurations des parois céramiques.

Notre étude a mis en évidence que :

- *La composition de la suspension, dans la limite de celles testées, influence directement la microstructure finale.*
- *Le contrôle de la microstructure passe par la force ionique de la suspension, la vitesse de refroidissement du système et la présence de liant, la viscosité étant supposée intervenir également.*
- *Il est essentiel de connaitre les propriétés des suspensions à congeler afin d'anticiper la microstructure obtenue.*

Notre étude montre que pour produire un échantillon « utilisable » et sans défaut il est contre-productif de s'attacher à préparer une suspension la mieux dispersée possible, car la faible force ionique en découlant est responsable de la déstructuration des parois solides. Introduire le dispersant en excès, ajouter du liant qui de toutes façons sera nécessaire à la cohésion des particules après l'étape de lyophilisation et congeler rapidement sont les conditions propices à l'obtention d'un matériau poreux structuré, dans lequel les parois céramiques sont lamellaires orientées et sans fissures. »

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre VI
Changements morphologiques des microstructures obtenues après frittage. Observations ex-situ

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre VI
Changements morphologiques des microstructures poreuses obtenues après frittage. Observations ex-situ

« Ce chapitre repose sur l'observation des échantillons une fois leur mise en forme finale effectuée. Contrairement aux échantillons des chapitres IV et V observés dans leur état congelé, ceux présentés ici ont subi les étapes supplémentaires de lyophilisation/déliantage/frittage afin d'extraire les cristaux de glace et donc faire apparaitre la porosité puis consolider le matériau obtenu. Il existe une différence majeure entre les échantillons étudiés dans ce chapitre et dans les chapitres IV et V : toutes les suspensions utilisées ici contiennent du liant. Il est nécessaire à la tenue mécanique des échantillons une fois la lyophilisation terminée. La présence de ce liant a des conséquences sur l'aspect, la structure et les propriétés des échantillons poreux.

Ce dernier chapitre permet de décrire en détails les matériaux poreux fabriqués par ice-templating. Leur aspect, leurs propriétés morphologiques et leurs défauts ont été observés par microscopie électronique à balayage ou par tomographie X. Nous montrons que la composition des suspensions influence la microstructure obtenue. Les microstructures et les défauts observés sont expliqués grâce à la compréhension acquise sur les mécanismes de structuration par ice-templating dans les chapitres précédents.

Une étude complémentaire comparant l'influence de la méthode de mise en forme de pièces céramiques par coulage et par congélation sur le comportement au frittage de ces matériaux a également été initiée. Elle vise à observer si la différence d'empilement des particules engendrée par le procédé d'élaboration, influence le comportement au frittage. Cette étude est incomplète mais apporte de premiers éléments différenciant les deux méthodes de mise en forme. »

Partie I. Constatations générales sur l'état des échantillons frittés

I. Démarche

Les échantillons étudiés dans ce chapitre ont tous été élaborés par ice-templating, lyophilisés, déliantés et frittés afin de créer la porosité à la place de la glace. Une fois les échantillons consolidés, l'aspect, la tenue et la microstructure sont observés par microscopie électronique à balayage ou par tomographie X. Les constatations réalisées pourront trouver des explications grâce aux observations in situ des phénomènes de congélation expliqués dans les chapitres précédents.

II. Procédure suivie

Caractéristiques observées

Une fois l'échantillon consolidé par frittage, les caractéristiques suivantes seront observées ou mesurées :

- La **friabilité**, soit la tenue mécanique de l'échantillon lors d'une manipulation manuelle. Dans le cas d'une mauvaise tenue, de petits morceaux de parois céramiques se détachent.
- Le **retrait** dimensionnel subi par l'échantillon après frittage.
- La **morphologie** des pores.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- La **périodicité** de la porosité, notée λ. Elle correspond à la somme de l'épaisseur d'une paroi céramique et de l'épaisseur d'un pore [figure VI-1].
- Le développement des **dendrites,** qui sont des excroissances sur les côtés des parois céramiques provenant des contremarques laissées par les cristaux de glace ayant cru de manière dendritique [figure VI-1].
- La présence de **défauts** qui sont essentiellement des fissures au sein des parois solides.

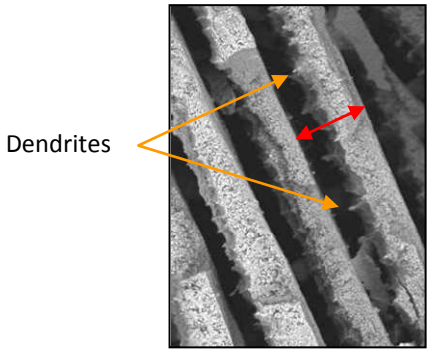


Figure VI- 1 : Définition de la périodicité par la double flèche rouge et désignation de ce qu'est une dendrite.

Protocole de mise en forme des échantillons

Chronologiquement, les premières suspensions ont été congelées à 5 °C/min sur le montage plot équipé d'une régulation thermique. Suite à une défaillance du montage, les suspensions suivantes ont toutes été congelées à 2 °C/min sur le montage plaque. De ce fait, l'influence de la vitesse de refroidissement pourra être étudiée.

Les suspensions sont préparées selon le protocole présenté chapitre III partie I. Chaque suspension est ensuite versée dans un moule rigide en téflon ou flexible en silicone. Ceci permettra de constater l'influence du moule sur l'aspect de l'échantillon. Une fois congelé, l'échantillon est lyophilisé 48 h sous une pression de 0,420 mBar à -80 °C. Il est ensuite délianté selon le cycle décrit figure VI-2, afin d'évacuer le dispersant et le liant, puis fritté à 300 °C/h à 1450 °C. Cette température a été choisie arbitrairement et maintenue durant toute l'étude, car l'optimisation des paramètres de frittage est une étude qui a été menée en parallèle et dont les résultats ont été obtenus tardivement. Mais cette température de frittage choisie n'influence pas nos observations puisque le but ici est de comparer les échantillons entre eux ; ils ont tous été élaborés dans les mêmes conditions et peuvent donc être comparés.

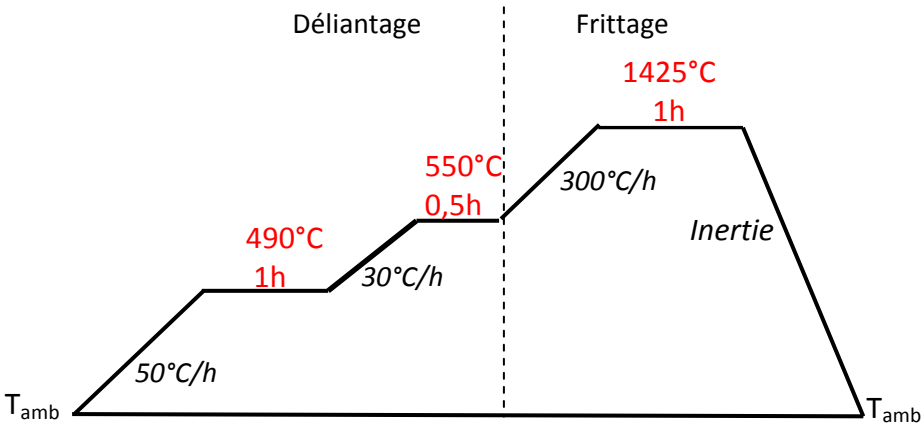


Figure VI- 2 : Cycle de déliantage/frittage des échantillons élaborés par ice-templating. En rouge sont indiqués la température et le temps de palier, en noir la vitesse de montée en température. La température de départ et d'arrivée est l'ambiante.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Mesure de la périodicité

La périodicité λ est mesurée en 2D lorsque seules des images MEB sont disponibles. Dans ce cas, plusieurs clichés pris à divers grandissements ont été utilisés. Les barres d'erreur représentent la fluctuation de λ en 2D dans le plan xy. Lorsque des acquisitions tomographiques sont disponibles, la périodicité est alors évaluée en 3D. La barre d'erreur correspond à la variation de λ sur l'axe z. La méthode de mesure est précisée pour chaque cas.

III. Etat global des échantillons

Observation générale des échantillons

Les échantillons produits au laboratoire sont des cylindres de 2 cm x 2 cm environ. Leur microstructure poreuse lamellaire peut être observée à l'œil nu quand les lamelles sont suffisamment épaisses [image VI-1a] et la morphologie des pores au MEB [b]. L'orientation des parois dans la direction z est également visible à l'œil nu [c] et parfaitement observable au MEB [d]. La microscopie électronique à balayage permet de visualiser l'aspect de la zone correspondant au régime transitoire et celle correspondant au régime stationnaire.

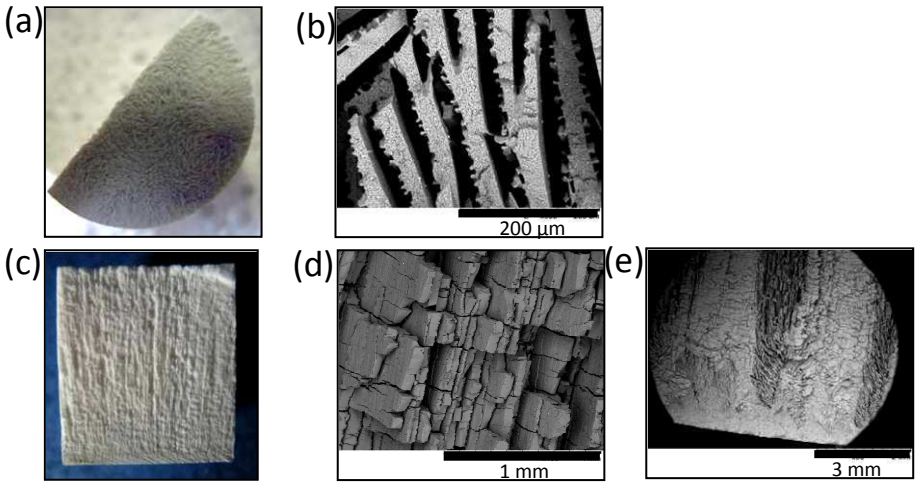


Image VI- 1: Photographies (a et c) et images MEB (b, d, e) d'échantillons mis en forme par ice-templating puis frittés.

L'orientation systématique des pores

Afin de maintenir la cohésion entre les particules céramiques, empilées entre les cristaux, pendant la lyophilisation, du liant est systématiquement ajouté. Le chapitre V a montré que l'ajout d'APV comme liant oriente les cristaux de glace dans une suspension à très faible force ionique. Ce type de suspension congèle en accumulant une couche de particules au dessus du front qui aboutit à une microstructure en ilots de particules.

Par rapport aux échantillons congelés étudiés dans les chapitres IV et V, les échantillons frittés observés dans ce chapitre présentent les caractéristiques suivantes.

- Toutes les suspensions contiennent de l'APV pour la raison évoquée précédemment.
- Une fois congelé, l'échantillon subit une étape de lyophilisation qui extrait les cristaux de glace et un cycle thermique qui évacue les matières organiques et consolide les parois. Ces traitements ne peuvent être responsables de l'alignement des pores qui a lieu au moment même de la congélation. Seules les dimensions de l'échantillon sont modifiées par les retraits dus au frittage.
- La taille du moule de congélation est de 3 mm pour les échantillons congelés et observés en l'état et de 20 mm pour les échantillons consolidés. La taille du moule est supposée ne pas modifier la microstructure, d'après des observations menées sur des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

suspensions congelées dans des capillaires de 600 µm et des moules de 3 mm de diamètre. De plus 3 mm est une dimension cent fois supérieure à la taille des entités à observer, à savoir les parois et les pores. Ceci signifie que sur un diamètre de 3 mm, 50 à 100 périodes (paroi + pore) sont observables, ce qui est suffisamment représentatif. Enfin le refroidissement ne se faisant pas par les parois du moule (gradient thermique radial) mais par la base (gradient thermique orienté en z), les transferts thermiques ne sont vraisemblablement pas affectés par le changement de diamètre du moule.

- Tous les échantillons produits, quelle que soit la composition de la suspension de départ, ont donc congelé de manière orientée à cause du liant [image VI-2]. Les cristaux lamellaires rejettent les particules d'alumine pour les empiler sous forme de lamelles orientées en z. Les suspensions qui congelaient sous forme d'ilots ont toutes une microstructure lamellaire [image VI-3].

Il existe d'autres liants qui sont capables d'orienter les microstructures, comme le polyéthylène glycol, ce qui tend à confirmer l'hypothèse proposée pour expliquer l'orientation des cristaux issus d'une suspension à faible force ionique initiale. Plus que la nature du liant, c'est vraisemblablement l'encombrement stérique que le liant produit autour des particules et l'augmentation de viscosité qui protège ces dernières de l'augmentation de force ionique locale, due aux rejets des espèces ioniques par les cristaux de glace.

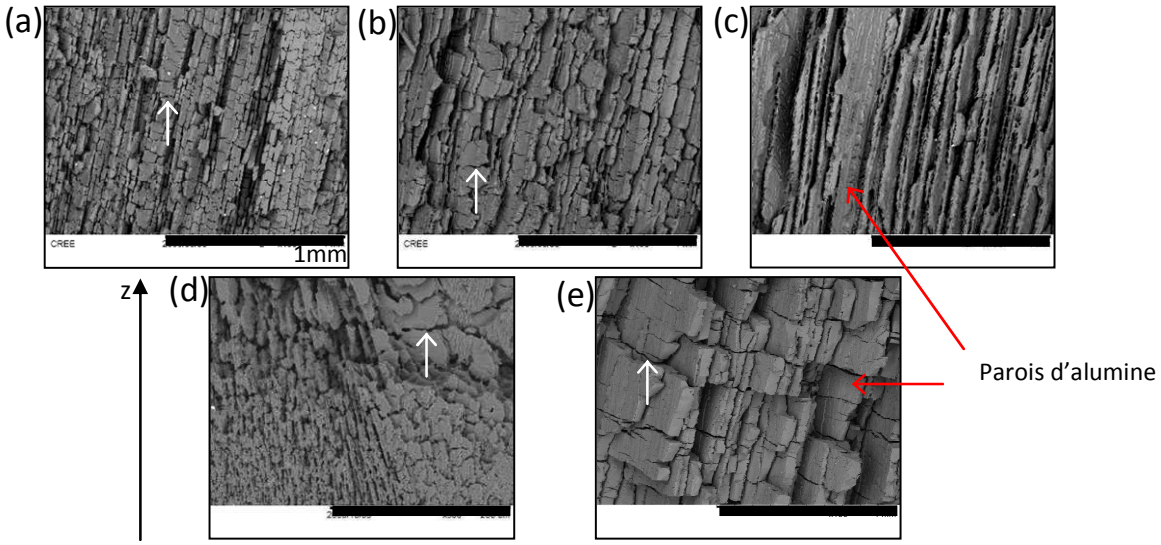


Image VI- 2 : Observation MEB dans la direction parallèle à z, de l'orientation systématique des cristaux (ici des pores) : avec 0,4 % D[Na^+] (a), 0,4 % d[NH_4^+] (b) à 5 °C/min, 2 % D[NH_4^+] (c), HCl (d) 0,3 % D[NH_4^+]-50 $\%_{vol}$ Al_2O_3 (e) à 2°C/min. Les suspensions (a à d) contiennent 32 $\%_{vol}$ Al_2O_3 et 0,5 $\%_{mass}$ APV. Les flèches blanches désignent des microfissures dans les parois.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

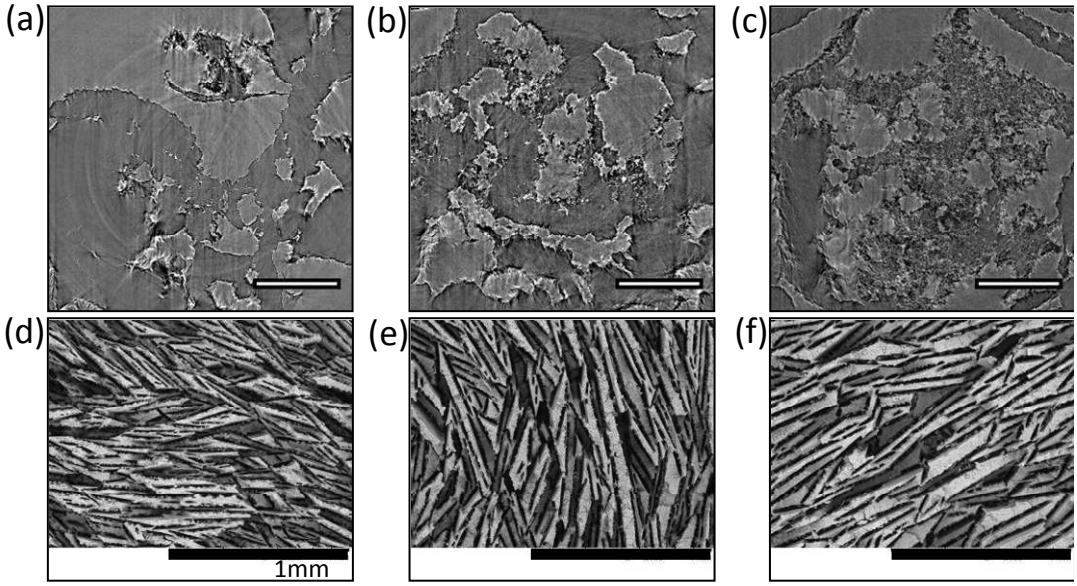


Image VI- 3 : Coupes perpendiculaires à la direction z, extraites des acquisitions tomographiques sur des échantillons congelés sans APV, barre d'échelle 500 µm (a à c). Coupes MEB perpendiculaires à z des mêmes échantillons congelés/frittés avec de l'APV, barre d'échelle 1 mm [d à f]. Les échantillons contiennent 0,2 % D[Na^+] (a, d), 0,2 % D[NH_4^+] (b, e), 0,2 % d[NH_4^+] (c, f) et 32 $\%_{vol}$ Al_2O_3.

La friabilité de la microstructure

A l'origine de l'étude, avant de connaitre les paramètres importants ayant une action notable sur les mécanismes de rejet des particules, nous voulions minimiser le nombre d'additifs entrant dans la composition des suspensions. En minimisant leur nombre mais aussi la quantité de liant, nous pensions ainsi minimiser l'interaction du liant avec les autres additifs ou son éventuelle action propre durant la congélation. La quantité minimale à ajouter pour que l'échantillon puisse résister mécaniquement à une manipulation manuelle une fois sorti du lyophilisateur, a été optimisée. Il s'agit de 0,5 % massique de la masse de poudre introduite en suspension. Cette quantité a été conservée pour toute l'étude ex situ. Mais une fois fritté, l'échantillon présente un état de friabilité plus ou moins développé selon la formulation de la suspension. Il est conseillé d'en introduire au moins le double pour conduire des essais de caractérisation tels que des mesures de porosité/densité.

La friabilité des échantillons vient de la présence des nombreuses microfissures dans les parois, observables sur les images VI-2a à e. Ces microfissures viennent de la germination/croissance de lentilles de glace entre deux cristaux Z [figure V-16]. Les paramètres diminuant la présence de ces fissures sont détaillés dans la partie II.

IV. Conclusions

Les échantillons produits au laboratoire par ice-templating et consolidés par frittage, contiennent tous du liant qui favorise l'orientation systématique de la porosité dans la direction z dans les suspensions à faible force ionique. Les microstructures obtenues sont donc lamellaires. A cause d'une faible quantité de liant combinée à la présence de nombreuses microfissures dans les parois d'alumine, les échantillons sont friables.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Partie II. Impact du procédé et de la formulation des suspensions

I. Périodicité de la texture lamellaire

Définitions

La périodicité est définie comme la somme de l'épaisseur d'une paroi et d'un pore. Pour pouvoir évaluer l'effet d'un additif ou de la quantité d'un additif, les périodicités doivent être mesurées sur des échantillons contenant une même fraction volumique en particules. Elle peut en effet être égale pour deux échantillons contenant une fraction volumique en particules très différente, alors que l'ajout de particules en suspension a effectivement une influence sur la taille des parois [figure VI-3]. Pour observer l'effet de la fraction volumique il faut alors comparer uniquement la taille des parois ou seulement la taille des pores.

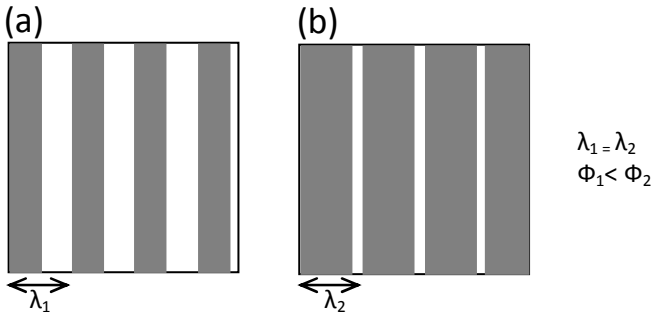


Figure VI- 3 : Périodicité d'un échantillon contenant une fraction volumique en particules Φ_1 (a) et Φ_2 (b) avec $\Phi_1 < \Phi_2$. La périodicité peut être identique mais les tailles de parois et de pores sont différentes.

La périodicité dépend de la vitesse d'avancée de l'interface et donc de tous les paramètres affectant cette vitesse. Plus la vitesse de l'interface augmente plus la périodicité sera faible, en effet les cristaux ont moins de temps pour grossir selon leur axe c perpendiculairement orienté à z : il en résulte des cristaux plus fins. La périodicité est également affectée par la taille des particules. Plus les particules sont petites plus leur empilement devrait être optimal. Mais une diminution de la taille provoque une augmentation de la pression osmotique du système. Ainsi la concentration critique Φb, à partir de laquelle les particules sont emprisonnées dans la glace, diminue. Ceci a pour effet de diminuer l'empilement maximal que peuvent atteindre les particules au sein des parois, affectant ainsi leur épaisseur. Enfin quand la fraction volumique en particules augmente, les parois d'alumine s'épaississent. La figure VI-4 publiée par Deville et coll. [55], résume les variations de la périodicité avec les paramètres cités.

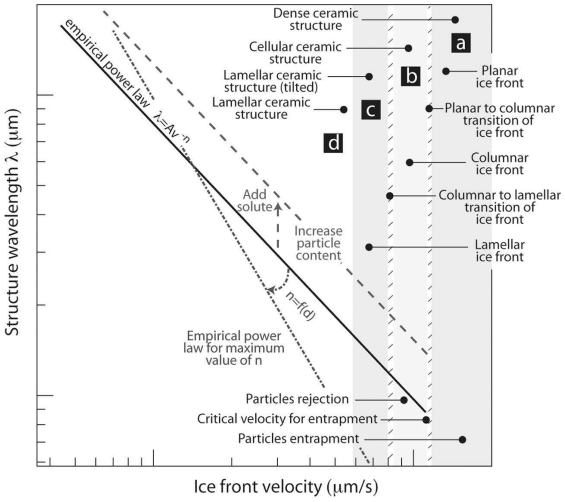


Figure VI- 4 : La périodicité λ diminue avec la vitesse d'avancée du front de congélation jusqu'à ce que celle-ci atteigne la valeur critique à partir de laquelle les particules ne sont plus rejetées mais emprisonnées dans la glace. La droite suit une loi empirique en puissance dont l'exposant n varie avec la taille des particules. En ajoutant du soluté ou en augmentant la fraction volumique en particules la droite est déplacée vers le haut.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour toutes les observations faites dans ce chapitre nous ne connaissons pas la vitesse d'avancée de l'interface, mais seulement la vitesse de refroidissement. Les mesures de périodicité effectuées donnent une valeur moyenne d'un paramètre de structure et permettent d'avancer des hypothèses sur l'effet de tels ou tels paramètres. Mais il faut garder à l'esprit que seules des mesures effectuées à vitesses d'avancée de l'interface identiques permettent de conclure sur le véritable effet d'un additif. Pour les raisons expliquées en annexe 1, nous n'avons pas pu mesurer la périodicité sur les échantillons congelés. Mais sur les échantillons frittés, sans connaitre la vitesse d'avancée de l'interface il est possible de comparer les échantillons de la manière suivante :

- Pour une même composition de suspension, il est possible de conclure sur l'effet de la nature du moule ou sur l'effet de la vitesse de refroidissement.
- Pour une même vitesse de refroidissement dans un même moule : la composition de la suspension va affecter la vitesse d'avancée de l'interface et donc la périodicité. Un même volume de suspension étant congelé, en mesurant la périodicité dans la zone constante, l'effet de la composition de la suspension à fraction volumique constante pourra être analysé.

Résultats

Plusieurs paramètres permettent de diminuer la périodicité, à conditions de congélation constantes :

- Utiliser le contre ion Na^+ à la place de NH_4^+, car il augmente la vitesse d'avancée de l'interface [tableau VI-1]. Les images VI-4a et b montrent l'affinement des cristaux issus d'une suspension contenant Na^+ par rapport à la même suspension contenant NH_4^+. Ces observations sont issues d'un traitement d'images qui permet à partir d'une image binarisée de traduire l'épaisseur locale de l'objet concerné par un code couleurs allant du jaune pour les objets les plus épais au violet pour les plus fins. Plus la couleur est foncée plus fin est l'objet, ici les cristaux de glace. Le violet et le rouge sont majoritaires sur l'image correspondant à Na^+, donc les cristaux y sont plus fins.

Concernant les deux premières lignes du tableau, les mesures ont été effectuées sur les radiographies X en zone constante. Pour les deux dernières lignes, la vitesse a été estimée en relevant la température de départ, la température une fois l'échantillon entièrement congelé, la hauteur de l'échantillon et le temps total pour congeler l'échantillon entre les deux températures notées. Il s'agit d'une vitesse moyenne sur toute la hauteur de l'échantillon, zone initiale comprise puisqu'il est difficile de suivre l'avancée du front dans notre montage. Les données sur les vitesses d'avancée de l'interface et sur la périodicité montrent que malgré la présence du liant, l'effet du contre-ion reste prédominant.

- Utiliser de l'acide chlorhydrique pour disperser des particules d'alumine [figure VI-5]. Ces suspensions ont été préparées afin d'observer l'influence de la charge de surface. Elles ont un pH acide et une charge de surface positive contrairement à toutes les suspensions préparées avec des dispersants organiques. Il s'avère que les échantillons congelés à partir d'HCl présentent une périodicité en moyenne inférieure à celle développée à partir de dispersants. Aucune donnée comparable n'est disponible sur les vitesses d'avancée du front.

Nous savons par l'étude bibliographique que la glace présente elle-même un point isoélectrique et donc une charge de surface variant avec le pH. Les suspensions acides testées sont à pH situé entre 3 et 4, un pH proche du PIE de la glace qui est compris entre 3 et 4,6. Les cristaux de glace sont donc soit très faiblement chargés soit ils ont atteint leur PIE et sont en présence de particules d'alumine fortement chargées positivement. Les interactions électrostatiques glace/particules sont faibles. Dans le cas des suspensions basiques à pH compris entre 9 et 9,5, dispersées par D[Na^+], D[NH_4^+] ou d[NH_4^+], les surfaces sont fortement chargées négativement ainsi que la surface des cristaux. Il existe dans ce cas des forces de répulsion électrostatiques qui vont favoriser le rejet des particules par les cristaux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'énergie d'interface entre la glace et le liquide sera plus forte dans le cas des suspensions basiques à cause de charges de surface plus élevées, développées par la glace. Or les énergies de surface entrent dans l'équation VI-1 proposée par Zhang [80], via le terme Γ, ratio entre l'énergie de surface et la chaleur latente de fusion. Cette équation permet d'exprimer les perturbations de l'interface solide/liquide δ en fonction de la périodicité 2π/ω. Cette équation s'exprime également en fonction de la vitesse d'avancée de l'interface V, des gradients thermiques de soluté à l'interface S/L G_c et des coefficients de partition k et de diffusion D des espèces en suspension. Il est donc envisageable que le pH des suspensions d'alumine ait une conséquence sur la périodicité de la structure via les variations d'énergie interfaciales provoquées par la force des interactions glace/liquide/particules. Mais il est également possible que le front de congélation avance plus rapidement en présence d'acide diminuant ainsi la périodicité. Cette donnée est indisponible, il n'est pas possible de conclure pour le moment.

$$\frac{\dot{\delta}}{\delta} = \frac{V\omega\left\{-2T_m\Gamma\omega^2\left[\omega^* - \frac{v}{D}(1-k)\right] - 2G\left[\omega^* - \frac{v}{D}(1-k)\right] + 2mG_C\left[\omega^* - \frac{v}{D}\right]\right\}}{2G\left(\frac{k_s - k_l}{k_s + k_l}\right)\left[\omega^* - \frac{v}{D}(1-k)\right] + 2\omega mG_C}$$

Avec $\omega^* = \frac{v}{D} + \left[\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \omega^2\right]^{\frac{1}{2}}$

Eq VI- 1 : Equation proposée par Zhang montrant la dépendance de la périodicité (2π/ω) à différents paramètres.

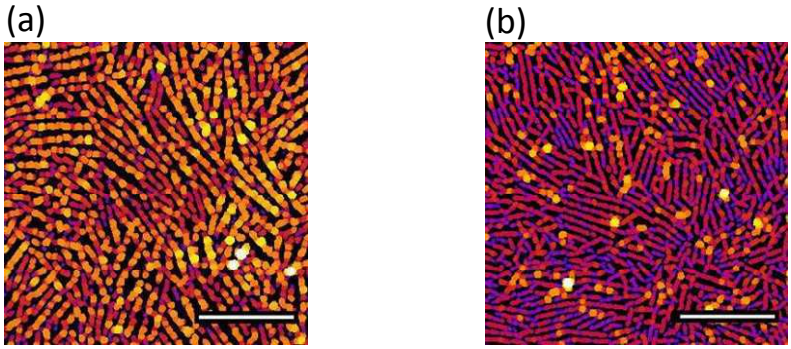


Image VI- 4 : Représentation de l'épaisseur locale des cristaux par variation de couleurs, des suspensions dispersées par 2 % de D[NH_4^+] (a), D[Na^+] (b) en présence de liant, congelées et frittées. Les images sont prises à une même hauteur dans l'échantillon. Plus la couleur tend vers le violet plus les cristaux sont fins. Barre d'échelle = 500 µm.

Suspension	Vitesse de refroidissement (°C/min)	Position z de mesure (µm)	Vitesse moyenne de l'interface (µm/s)	Position z de mesure (µm)	Vitesse moyenne de l'interface (µm/s)
2%D[NH_4^+]-32%Al_2O_3	4,8	5000	22,8	10000	18,6
2%D[Na^+]-32%Al_2O_3	5,3	7000	29,4	10000	19,5
0,3%D[NH_4^+]-50%Al_2O_3-0,5%APV	2	/	30	/	/
0,3%D[Na^+]-50%Al_2O_3-0,5%APV	2	/	36,5	/	/

Tableau VI- 1: Effet de la nature du contre-ion sur la vitesse d'avancée de l'interface de congélation, en présence ou non d'APV. La vitesse de refroidissement est indiquée pour chaque essai. La vitesse moyenne de l'interface a été mesurée à partir des radiographies X à deux hauteurs z différentes, sur les suspensions sans liant. Sur les suspensions contenant du liant, la vitesse moyenne de l'interface a été mesurée d'après le temps mis par l'échantillon pour congeler.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- L'augmentation de la quantité d'alcool polyvinylique de 0,5 à 1 $\%_{mass}$ [images VI-5a, b]. Pekor et coll. [133] ont obtenu ce résultat sur des suspensions de particules d'alumine de 0,4 µm de fraction volumique 0,25, dispersées par du $D[NH_4^+]$, donc sur des suspensions très proches des compositions testées dans notre étude. La périodicité est mesurée par analyse d'images sur des échantillons frittés dont une zone de 5 mm de haut a été observée en tomographie X. Plus la teneur en APV augmente dans la suspension plus la taille des pores diminue.

Les cristaux de glace rejettent l'APV lors de la solidification. Le milieu liquide s'enrichit de plus en plus en APV. Or comme précisé dans l'étude bibliographique, l'APV a un effet antigel, diminuant la température d'équilibre locale et abaissant le point de congélation. Cet effet peut être responsable d'une diminution de la taille des cristaux quand la quantité d'APV augmente. Il est envisageable que le degré de surfusion du liquide proche des cristaux en croissance augmente. Pour rejoindre la température d'équilibre, les cristaux grandissent plus rapidement. En augmentant la vitesse de l'interface, l'augmentation de la quantité d'APV diminue la périodicité.

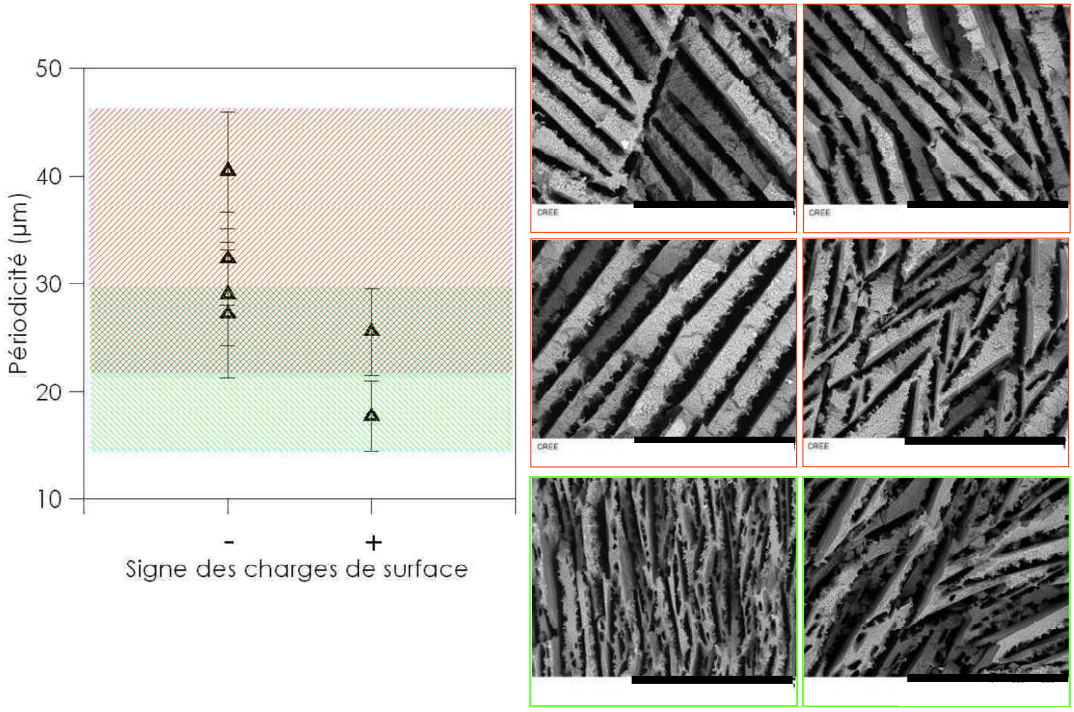


Figure VI- 5 : Effet de la charge de surface sur la périodicité mesurée en 2D sur des images MEB. Les images MEB entourées en rouge sont des échantillons contenant du dispersant et celles en vert contiennent de l'acide chlorhydrique. Vitesse de refroidissement = 5 °C/min. Coupes perpendiculaires à z.

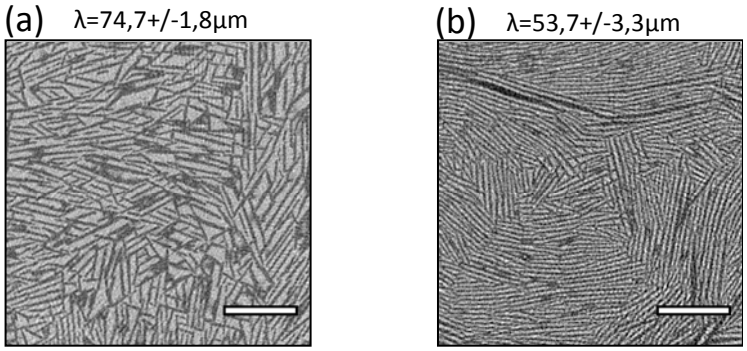


Image VI- 5 : Effet de la quantité d'APV, 0,5% (a) 1% (b) sur la périodicité d'un d'échantillon fritté et observé par tomographie X. Barre d'échelle = 500 µm. Coupes perpendiculaires à z.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

II. Morphologie poreuse/texturation dendritique

Quelle que soit la composition de la suspension, tous les échantillons présentent une microstructure lamellaire. Cette morphologie trouve son origine dans l'anisotropie de croissance des cristaux de glace. Les solvants tels que le naphtalène-camphor [3] ou le camphène [25] cristallisent sous forme cellulaire très dendritique. De plus, les additifs dans la nature et quantité utilisées, ne bloquent pas la croissance des faces cristallines, la structure lamellaire est donc conservée.

Le chapitre précédent a montré que sans liant, les suspensions bien dispersées contenant peu de dispersant, congèlent sous forme d'îlots de particules. Les cristaux germent sous forme de lentilles de glace. L'introduction de liant ou de dispersant en large excès oriente les cristaux et une fois la suspension congelée, la microstructure lamellaire est obtenue.

En présence systématique de liant, les parois d'alumine sont lamellaires quelle que soit la quantité de dispersant mais c'est le développement des dendrites qui est modifié. Tout comme le liant, le dispersant est rejeté par les cristaux de glace. Il semblerait qu'une augmentation de soluté dans le milieu liquide favorise la croissance des dendrites. Elles peuvent devenir si grosses qu'elles lient deux parois lamellaires d'alumine fermant ainsi la porosité. La dimension des pores est donc affectée par la quantité de dispersant [images VI-6a à h]. Sans liant, le phénomène d'excroissance dendritique est bien moins conséquent ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle c'est la quantité de soluté dans le milieu liquide qui favorise la croissance dendritique [images VI-6c, f, i]. Il peut également être supposé que le dispersant en excès modifie l'énergie de surface des cristaux. L'augmentation de l'énergie de surface favorise la formation d'une structure dendritique.

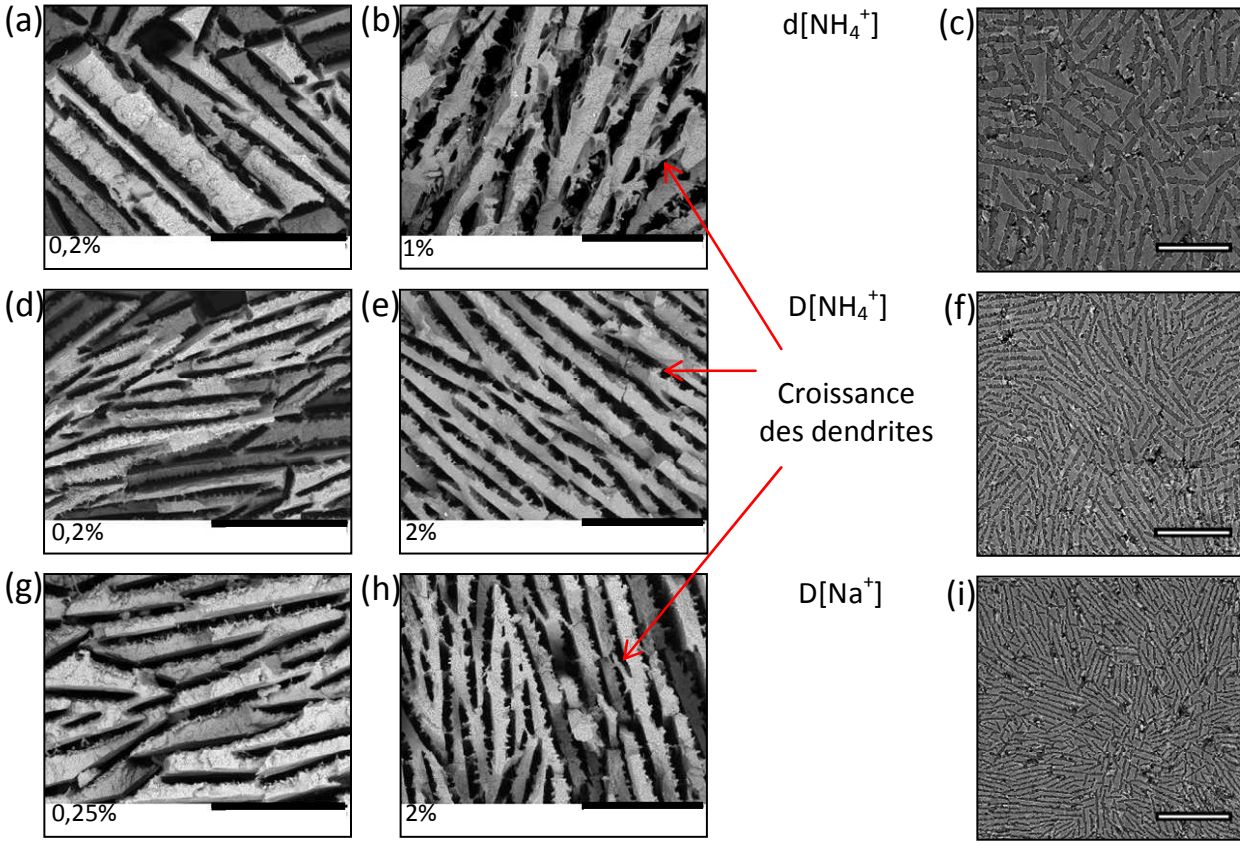


Image VI- 6 : Coupes xy prises par MEB, des échantillons contenant du liant et dispersant qui est respectivement en faibles quantités et en large excès de d[NH_4^+] (a, b), D[NH_4^+] (d, e), D[Na^+] (g, h). Suspensions congelées à 2 °C/min. Observation par tomographie X des échantillons correspondant contenant un large excès de dispersant, congelés sans liant (c, f, i). La quantité de dispersant utilisée est indiquée en bas à gauche des images MEB. Barre d'échelle 500 µm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. Défauts de microstructure

Irrégularités dans la zone initiale

Les irrégularités de microstructure désignées par des flèches noires sur les images VI-7a à d sont observées sur toutes les suspensions congelées à 5 °C/min sur le montage « plot ». Elles sont indépendantes de la composition de la suspension et disparaissent en utilisant le montage « plaque » et en congelant à 2 °C/min dans des moules en téflon ou en silicone. Elles disparaissent également en congelant sur le montage plot sans régulation thermique. Ces irrégularités se traduisent par une fissure suivie d'un bourrelet de particules traversant toute la largeur de l'échantillon [image VI-8].

Puisque ces irrégularités n'ont été observées que dans ces uniques conditions de congélation, la régulation thermique est mise en cause. Des artefacts de variation de l'anneau chauffant pourraient être responsables de brusques changements de température sur un temps très court mais suffisant pour que l'avancée de l'interface de congélation en soit perturbée. Ces irrégularités perdent de l'intensité jusqu'à disparaitre lorsque la distance à la surface de congélation et donc par la même occasion de l'anneau chauffant, augmente. Plus le front de congélation s'éloignera de la surface de congélation plus il faudra de temps aux perturbations thermiques pour se propager. Leur impact sur la microstructure se fera de moins en moins ressentir.

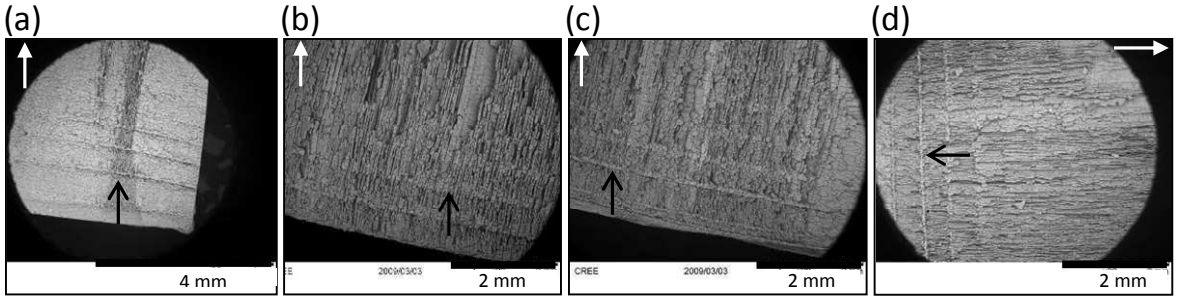


Image VI- 7 : Images MEB montrant l'impact des irrégularités de régulation thermique sur la microstructure de la zone initiale des échantillons, quelque soit la composition de la suspension : HCl (a), 0,4 % d[NH_4^+] (b) 0,4 % D[Na^+] (c) 0,2 % D[NH_4^+] (d). Toutes les suspensions contiennent 0,5 % APV et 32 $\%_{vol}$ Al_2O_3. Les flèches blanches indiquent la direction de congélation, l'axe z, les flèches noires désignent une irrégularité.

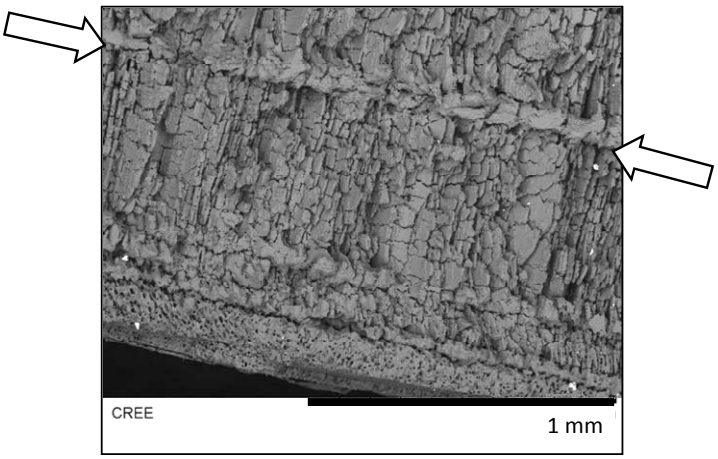


Image VI- 8 : Image MEB montrant le détail d'une irrégularité. Les flèches blanches désignent la fissure préalable à l'accumulation de particules.

Déformation globale

La transformation eau → glace s'accompagne d'une expansion volumique de 9 %. Dans un moule rigide en téflon cette expansion est comprimée dans le plan xy à cause des parois du moule mais pas dans la direction z. Les parois de particules d'alumine rejetées par les cristaux sont soumises à de fortes contraintes qui permettent de concentrer plus efficacement les particules que dans un moule

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

souple en silicone. Ceci se traduit par une plus grande friabilité des échantillons obtenus dans un moule en silicone qui permet à l'expansion d'avoir lieu. Dans le domaine initial, la zone dense est alors moins compacte que dans un moule en téflon [images VI-9a à d].

La souplesse du moule cause une déformation de l'échantillon entre sa base et son sommet. Cette déformation a été estimée en mesurant la différence entre le diamètre du bas de l'échantillon et celui pris en haut. Alors qu'il existe moins de 0,25 mm de différence dans un moule en téflon, celle-ci peut atteindre 2,25 mm soit une variation linéaire de plus de 10% [figure VI-6].

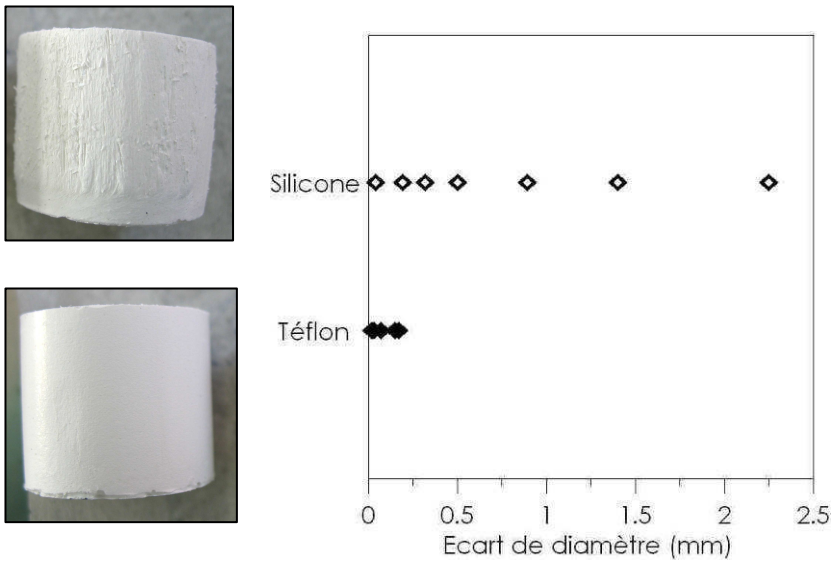


Figure VI- 6 : Effet de la nature du moule sur la déformation de l'échantillon cru, caractérisé par l'écart entre le diamètre mesuré en haut et en bas de l'échantillon.

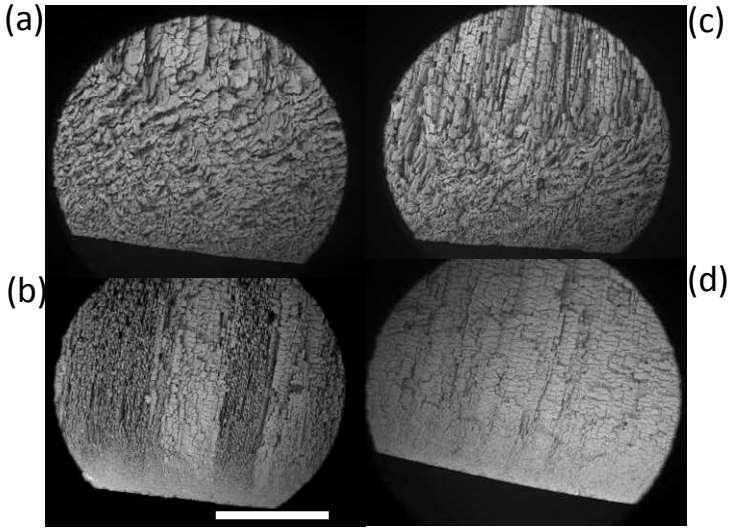


Image VI- 9 : Images MEB des zones initiales de suspensions congelées dans un moule en silicone (a, c) et dans un moule en téflon (b, d). Suspensions : 0,2 % D[NH_4^+] (a, b) 0,25 % D[Na^+] (c) 0,3 % D[Na^+] (d) avec 32 $\%_{vol}$ Al_2O_3 et 0,5 % APV. Barre d'échelle = 2 mm, grossissement x25.

Fissuration des parois

Que les échantillons aient été congelés à 2 ou 5 °C/min dans un moule en silicone ou en téflon, leurs parois d'alumine sont fissurées pour une grande partie des compositions testées. Ces fissures résultent du phénomène de déplétion/germination de lentilles de glace entre les cristaux expliqué dans le chapitre précédent.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Sans liant, les observations par tomographie X ont montré que les fissures persistent quand le dispersant est en excès. Par contre l'introduction de liant, nécessaire à la mise en forme finale des échantillons, diminue voire supprime la présence de ces microfissures. Les images VI-10 a, b montrent qu'avec une faible force ionique, donc peu de dispersant, les parois fissurent pour les raisons évoquées précédemment. Mais en présence d'APV, en augmentant la quantité de D[NH_4^+] jusqu'à 2 %, les fissures disparaissent, contrairement aux observations in situ pour lesquelles il n'y a pas d'APV [images VI-10 c, d]. L'ajout de 0,5 % d'APV a été suffisant pour neutraliser ce phénomène. Ce résultat confirme l'hypothèse émise dans le chapitre V sur l'action du liant. En présence d'une faible force ionique il permet aux cristaux de rester orientés en z en supprimant la germination de lentilles de glace au dessus du front de congélation. Il est supposé agir comme un écran contre l'influence de l'augmentation locale de force ionique qui déstabilise localement la suspension. Mais dans une suspension de faible force ionique (contenant peu de dispersant) il n'empêche pas le phénomène d'avoir lieu entre les cristaux, d'où la fissuration. La combinaison d'une forte force ionique et de la présence d'APV est donc capable d'empêcher la déplétion locale inter cristalline d'avoir lieu.

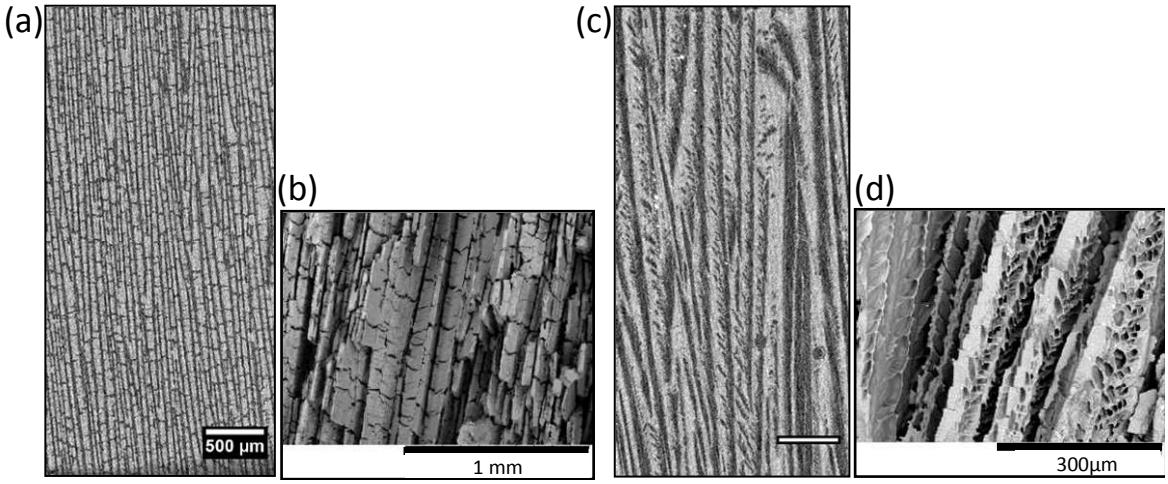


Image VI- 10 : Coupes parallèles à z extraites des acquisitions tomographiques (a, c) (barre d'échelle = 500 µm) et images MEB (b, d). Les parois fissurent avec 0,2 % D[NH_4^+] (a, b). La mise en excès du dispersant à 2 % supprime la fissuration (c, d).Tous les échantillons contiennent de l'APV.

IV. Conclusions

L'observation des échantillons consolidés par frittage a permis de montrer que quelle que soit la composition des suspensions, les pores sont tous orientés selon la direction de congélation et les parois sont de forme lamellaire. Malgré le manque d'information sur les vitesses d'avancée de l'interface, il a été mis en évidence que la périodicité lamellaire diminue avec :

- l'utilisation du contre ion Na^+ en remplacement de NH_4^+ dans les dispersants,
- l'acide chlorhydrique utilisé comme espèce dispersante,
- l'augmentation de la teneur en APV.

L'introduction du dispersant en excès modifie non seulement la morphologie des pores, en rendant les parois très dendritiques mais supprime également la micro fissuration des parois et ce grâce à la présence de liant. En faible quantité, les fissures persistent et rendent l'échantillon friable. Ainsi mettre en forme un échantillon à partir d'une suspension dont l'état de dispersion est optimal est néfaste pour l'intégrité du matériau dont l'état de friabilité est directement affecté. Enfin la nature du moule, rigide ou souple, joue un rôle sur les contraintes résiduelles appliquées aux parois d'alumine et sur la déformation des échantillons sous l'effet de l'expansion de la glace.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Partie III. Comparaison du comportement au frittage des matériaux mis en forme par ice-templating et par coulage

« L'objectif de cette partie de l'étude est de comparer l'influence de la mise en forme (par coulage et par ice-templating) d'une suspension d'alumine stabilisée sur les mécanismes de frittage.

Ces deux méthodes de mise en forme amènent un empilement de particules différent. Pendant la congélation les particules sont empilées et concentrées par les cristaux de glace. L'empilement va dépendre de la forme, taille et fraction volumique des particules et de la vitesse d'avancée du front. Pendant le coulage l'empilement des particules est libre de toutes contraintes. Les particules s'empilent sous l'effet de l'évaporation du solvant lors du séchage. Meilleur est l'état de dispersion, plus fortes sont les forces de répulsion entre les particules et plus homogène sera l'empilement, à cause de l'absence d'agglomérat. Cette étude vise à savoir si la différence d'empilement peut influencer les mécanismes de frittage. Elle n'a pas pu être menée à son terme par manque de temps, néanmoins les essais menés donnent de premiers éléments de réponse intéressants.

Les échantillons sont produits à partir de la suspension 0,2 $\%_{mass}$ $D[NH_4^+]$-32 $\%_{vol}$ Al_2O_3 0,5 $\%_{mass}$ APV. Le protocole de préparation des échantillons ainsi que les étapes suivies dans cette étude sont précisés en annexe 3. La méthode d'analyse repose sur les travaux de Bernard-Granger et coll. [134-137] et de la thèse de Nassira Benameur [138].

Une partie du projet NACRE a également été consacrée à étudier la faisabilité d'un suivi in-situ du frittage de pastilles coulées et d'échantillons poreux obtenus par ice-templating au sein d'un microscope électronique environnemental couplé à un four. Les résultats de cette étude seront abordés dans cette partie. »

I. Etude dilatométrique

Pour identifier la fenêtre de frittage intéressante pour le matériau et la méthode de mise en forme associée, trois vitesses de montée en température ont été testées : 300, 600, 900 °C/h. Que ce soit par coulage ou par ice-templating, le retrait linéaire du matériau est plus prononcé à 300 °C/h [figures VI-7 a, b]. Le retrait est exprimé en pourcentage et correspond au ratio entre le déplacement ΔL subit par le matériau pendant l'essai de dilatomètrie à une température donnée et la longueur initiale de l'échantillon avant l'essai L_0 [équation VI-2].

$$retrait = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \qquad \textit{Eq VI- 2}$$

La température pour laquelle le retrait est maximal est différente : 1425 °C par coulage et 1373 °C par congélation. Le retrait final est plus important sur les échantillons congelés que sur les échantillons coulés, surement à cause de la présence de macropores, inexistant dans la mise en forme par coulage [figures VI-7a, b].

La longueur instantanée de l'échantillon $L_{(T)}$ qui dépend du coefficient de dilatation thermique α, est calculée à partir de la longueur initiale L_o. T_0 est la température initiale [équation VI-3].

$$L_{(T)} = L_0 e^{\alpha(T-T_0)} \qquad \textit{Eq VI- 3}$$

Traditionnellement, les températures de densification sont déterminées à partir des courbes de variation du retrait vertical en fonction de la température. Cette représentation à partir d'un paramètre linéaire, ne permet pas de représenter l'anisotropie du frittage s'il a lieu. C'est pourquoi il est préférable de tracer la variation de la vitesse de densification qui tient compte des variations volumiques de l'échantillon via la densité relative instantanée $D_{(T)}$ et la densité relative instantanée à température ambiante $D^0_{(T)}$ [équation VI-4], en fonction de la température [138].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$D_{(T)} = 100\frac{\rho_{(T)}}{\rho_{(T)}^{th}} \qquad D_{(T)}^{0} = 100\frac{\rho_{(T)}}{\rho_{0}^{th}} \qquad \text{Eq VI- 4}$$

Avec

$\rho_{(T)}$: la masse volumique du matériau à température T.

ρ_0^{th} : la masse volumique théorique de l'alumine à température ambiante.

$\rho_{(T)}^{th}$: la masse volumique théorique de l'alumine à température T.

La masse volumique instantanée $\rho_{(T)}$ est obtenue à partir de l'équation 5 :

$$\rho_{(T)} = \frac{\rho_0}{\xi^2\left[1+\frac{\Delta L_{(T)}}{L_0}\right]^3} \qquad \text{Eq VI- 5}$$

Avec $\xi = (\phi_f / \phi_0)(L_0 / L_f) = (\phi_{(T)} / \phi_0)(L_0 / L_{(T)})$ qui est un terme permettant de rendre compte du retrait anisotrope de l'échantillon. Il se calcule à partir du diamètre initial et final Φ_0 et Φ_f, de la longueur initiale et finale L_0 et L_f de l'échantillon cylindrique utilisé pour l'essai de dilatométrie ; $\Phi_{(T)}$ et $L_{(T)}$ le diamètre et la longueur instantanée. ρ_0 est la masse volumique de l'échantillon à cru (avant l'essai de dilotométrie).

La densité instantanée relative des échantillons $D_{(T)}$ coulés ou congelés est alors obtenue en combinant les équations VI-3 et 4 et 5 :

$$D_{(T)}(\%) = 100\frac{\rho_0}{\rho_0^{th}}\frac{1}{\xi^2\left[1+\frac{\Delta L_{(T)}}{L_0}\right]^3}e^{3\alpha(T-T_0)} \qquad \text{Eq VI- 6}$$

La vitesse de densification instantanée se calcule alors à partir de l'équation VI-7 :

$$\frac{dD_{(T)}}{dt} = \frac{D_{T+\delta T}^{t+\delta t} - D_{T-\delta T}^{t-\delta t}}{2\delta t} \qquad \text{Eq VI- 7}$$

En comparant les courbes de vitesse de densification obtenues à 600 et 900 °C il apparait également que 300 °C/h permet une densification à plus basse température [figures VI-8a et b]. A vitesse de montée en température égale, les vitesses maximales de densification sont équivalentes, que les échantillons aient été mis en forme par coulage ou par congélation. Cela signifie que les macropores présents dans les échantillons congelés n'influencent pas la vitesse de densification des parois. Cependant la présence des macropores se note par l'apparition d'une bosse avant le pic de densification vers 1125 °C quelle que soit la vitesse de montée en température. L'origine de cette différence n'a pas été traitée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

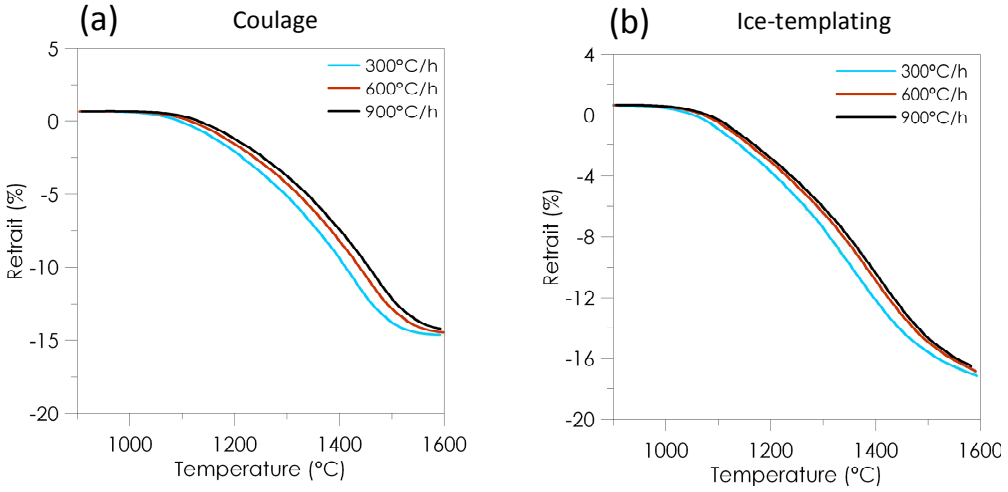


Figure VI- 7 : Retrait vertical subit par les échantillons coulés (a) et congelés (b) en fonction de la température et de la vitesse de montée en température.

Pour la suite de l'étude, une vitesse de montée en température de 300 °C/h est choisie pour comparer les échantillons puisqu'elle requiert une température moindre pour densifier et qu'elle est technologiquement plus facile à atteindre que les autres dans les fours disponibles. Les températures de frittage testées correspondent à la température de densification maximale obtenue par dilatomètrie +/-25°C, comme expliqué en annexe 3.

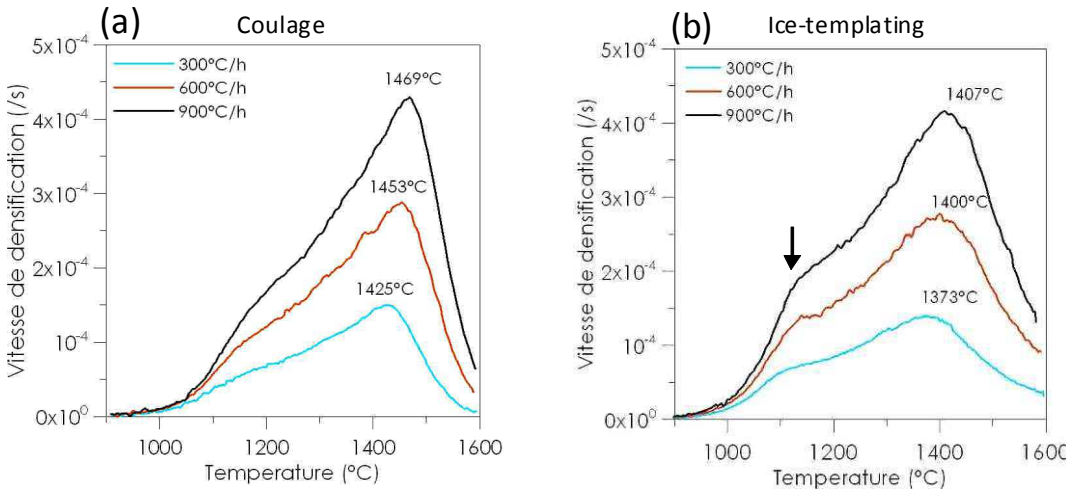


Figure VI- 8 : Vitesse de densification des échantillons coulés (a) et congelés (b) en fonction de la température et de la vitesse de montée en température. La flèche met en évidence le pic supplémentaire de densification cité dans le texte concernant les échantillons congelés.

II. Croissance des grains

Par coulage, plus le palier de température augmente, meilleure est la densification du matériau. Le grossissement des grains est rapide entre 5 et 60 minutes de palier puis il ralentit à des temps de maintien plus longs. Pour atteindre la condition de fermeture de la porosité ouverte du matériau (D > 90- 92 %) il est nécessaire de faire un palier de 20 à 30 minutes [figure VI-9a]. Trop peu de points sont disponibles pour les échantillons congelés pour conclure. Il est à noter que les paliers testés permettent à peine d'atteindre pour ces échantillons la condition de fermeture de la porosité et que des temps de paliers plus longs sont requis pour que la densité soit supérieure à 92% [figure VI-9b].

Les images MEB montrent l'évolution de la microstructure avec le palier et la température de frittage. Par coulage, on observe un grossissement des grains qui s'accompagne de la fermeture de la porosité intergranulaire [images VI-11 a à h]. Cette dernière n'apparait pas encore sur les images

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

MEB disponibles des échantillons congelés, mais le grossissement des grains a bien commencé et les joints de grains deviennent de plus en plus nets [images VI-12 a à d].

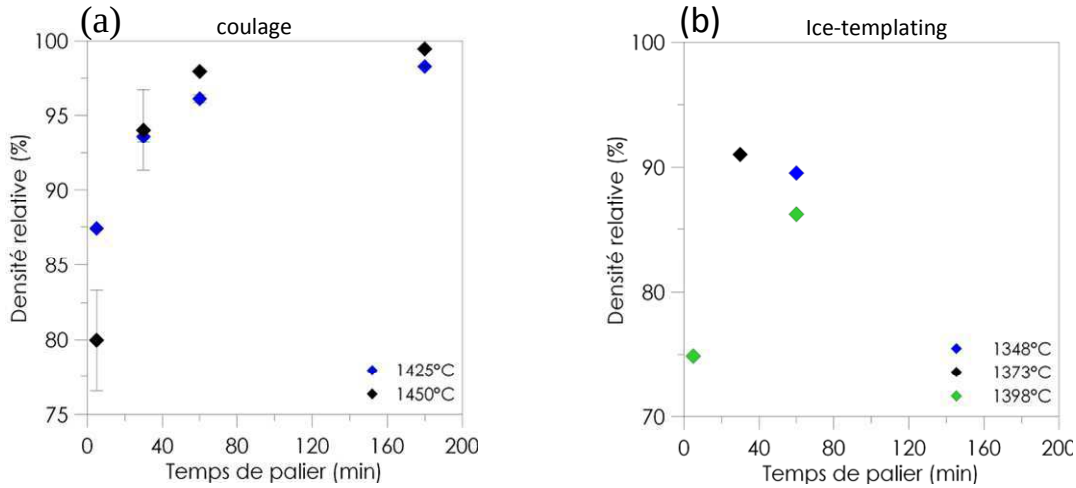


Figure VI- 9 : Influence du temps de palier sur la densité relative des échantillons coulés (a) et des parois des échantillons congelés (b) pour différentes températures de frittage.

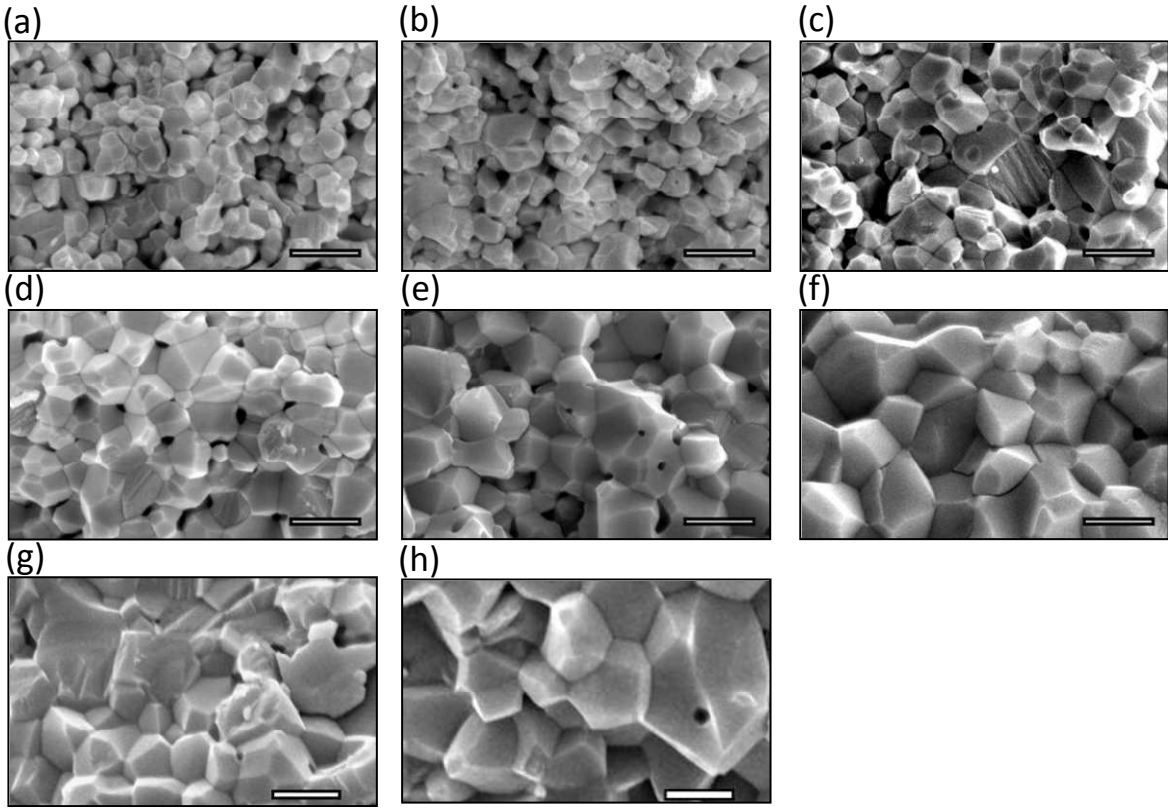


Image VI- 11 : Images MEB représentant le grossissement des grains sur une fracture d'échantillon élaboré par coulage pour différents temps de palier et températures de frittage. 1450 °C- 5 min (a) 1425 °C-5 min (b) 1425 °C-30 min (c) 1450 °C-30 min (d) 1425 °C-60 min (e) 1425 °C-180 min (f) 1450 °C-60 min (g) 1450 °C-180 min (h). Barre d'échelle =1 µm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

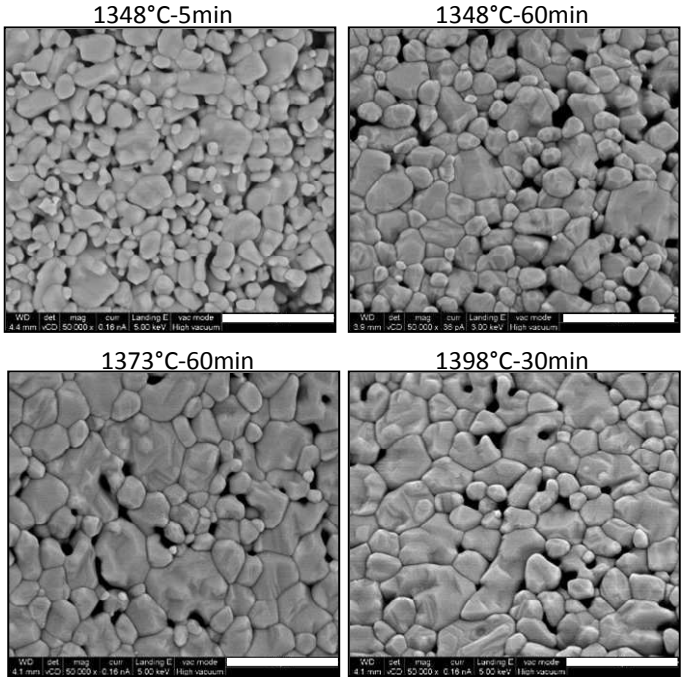


Image VI- 12 : Images MEB représentant le grossissement de grains dans les parois des échantillons congelés sous l'effet de la température et du palier de frittage. Barre d'échelle = 2 µm.

III. Carte de frittage

La carte de frittage, présentée sur la figure VI-10a, représente l'évolution de la taille des grains avec la densité relative pour différents couples température/palier de frittage. Les points se retrouvent alignés sur une seule et même trajectoire. Cela signifie que différents couples température/palier peuvent conduire à une même microstructure mais aussi qu'à une densité relative donnée correspond une seule taille de grain quelles que soient les conditions de frittage. Quand la porosité est fermée (D > 92 %) la taille de grain atteinte, par la méthode de mise en forme du coulage, est de 0,5 µm. Des résultats similaires sont obtenus par Bernard Granger & coll sur une alumine plus fine (D_{50} = 100- 150 nm) [134].

La carte de frittage des échantillons mis en forme par ice-templating est incomplète [figure VI-10b]. Elle ne peut pas être superposée avec celle des échantillons coulés pour être comparée, car la méthode de mesure des densités est différente, par imbibition pour le coulage, par porosimétrie mercure et calcul pour la congélation. Il aurait donc été nécessaire de créer des abaques permettant de passer d'une densité mesurée par une technique à l'autre afin de convertir tous les points de mesure de densité sous une seule et même technique. Ou alors il aurait été nécessaire de refaire toutes les mesures de densité par porosimétrie mercure sur les échantillons coulés. Le déroulement des expériences a fait que nous avons commencé par réaliser la carte de frittage des échantillons coulés. Le problème d'utiliser une technique de mesure de densité des parois différente de celle utilisée pour le coulage, n'est apparu que tardivement et nous ne pouvions plus refaire toutes les expériences avec des pastilles coulées. Le nombre d'étape nécessaires (coulage, nombre de traitements thermiques différents, mesure de densité et ré-observation au MEB des pastilles dont la densité aurait été remesurée) était trop consommatrice de temps.

L'information visée était de savoir si les deux courbes se superposeraient ou si l'une des techniques permettait d'atteindre la densification maximale pour des tailles de grains plus petites ou plus grosses. La seule information disponible par comparaison des données est que la densification des parois d'alumine a lieu plus prématurément en termes de température de frittage et que les premières tailles de grains mesurées sont similaires à celles mesurées sur les échantillons coulés. Des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

tailles de grains similaires sont donc obtenues mais à des températures de frittage plus basses. La technique de mise en forme semble bien avoir un impact sur les mécanismes de frittage.

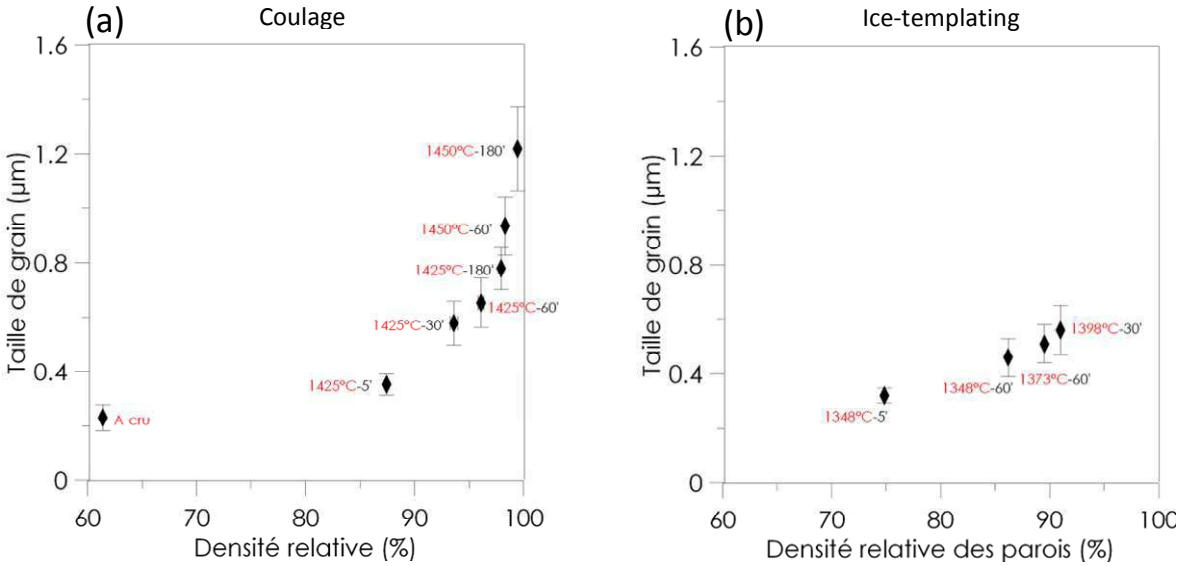


Figure VI- 10 : Cartes de frittage des échantillons élaborés par coulage (a) et par congélation (b). Les couples température-palier de frittage sont indiqués pour chaque point.

IV. Suivi in-situ du frittage au sein de l'ESEM

Des échantillons coulés et congelés à partir de la même formulation ont été soumis à un frittage suivi in-situ au sein d'un microscope électronique environnemental (ESEM).

L'intérêt d'utiliser l'ESEM est que l'évolution de la morphologie des grains peut être suivie au cours du temps et en fonction de la température grâce à la résolution spatiale de l'observation offerte par l'appareil. De telles expériences ont été menées sur des poudres métalliques et de titanate de baryum mais avec des températures ne dépassant pas 1300 °C et des grandissements n'allant pas au-delà de 5 à 10 k. Au-delà de 1300 °C l'observation devient difficile, le ratio signal sur bruit se dégradant à cause des émissions d'électrons thermiques. Mais comme l'étude de frittage l'a montré, nos échantillons doivent être traités thermiquement entre 1373 et 1425 °C ce qui représente un challenge pour l'observation par ESEM. En adaptant plusieurs paramètres tels que la nature du creuset dans lequel est introduit l'échantillon, la nature et la pression du gaz introduit dans la chambre d'observation, la taille du faisceau d'électrons et la polarisation de l'échantillon et de l'écran thermique, une température maximale d'observation de 1375 °C a pu être atteinte. Ces avancées dans le domaine de l'observation sous haute température dans l'ESEM ont fait l'objet d'une publication [139].

Les expériences menées dans l'ESEM ont visé à comparer la densification par frittage ex-situ, c'est-à-dire les résultats obtenus dans l'étude du frittage et la densification in situ dans l'ESEM. Mais plusieurs facteurs rendent toutes comparaisons directes difficiles :

- Le cycle de frittage imposé dans l'ESEM doit être plus rapide que celui appliqué lors du frittage naturel ex situ pour des questions pratiques et de sécurité. De 20 h environ, le temps total de l'expérience est réduit à 10 h. La vitesse de chauffe passe de 300 °C/h pour le frittage naturel à 1200 °C/h dans l'ESEM. Or l'augmentation de la vitesse de chauffe augmente la température de frittage du matériau comme le montre la figure VI-8b.
- L'atmosphère la plus propice à l'observation du frittage dans l'ESEM est la vapeur d'eau alors que le frittage naturel est conduit sous air. Les images VI-13a à i montrent que l'observation se dégrade respectivement en passant de la vapeur d'eau [a, c] à l'azote [d, f] puis à l'air sec [g, i] et en augmentant la température de traitement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Néanmoins des mesures de retrait effectuées sur une paroi d'un échantillon élaboré par ice-templating, montrent que l'atmosphère d'observation n'impacte pas le retrait final subit par le matériau. Mais les retraits mesurés après un traitement thermique de 1450°C sont de l'ordre de 10% alors que les échantillons frittés ex-situ subissent des retraits supérieurs, entre 12 et 14%. Cette différence vient certainement du fait que le frittage est plus rapide au sein de l'ESEM et que l'étape de grossissement des grains s'en retrouve ralentit.

Finalement le suivi en dynamique du frittage des échantillons élaborés à partir d'une suspension d'alumine Ceralox par ice-templating n'a pas pu être effectué. En effet, au-delà de 1300 °C la surface de l'échantillon réagit avec le phosphate contenu dans un des éléments du four et forme une couche de phosphate d'aluminium mis en évidence par diffraction des rayons X. Cette couche donne un aspect arrondi et vitrifié aux grains [image VI-14].

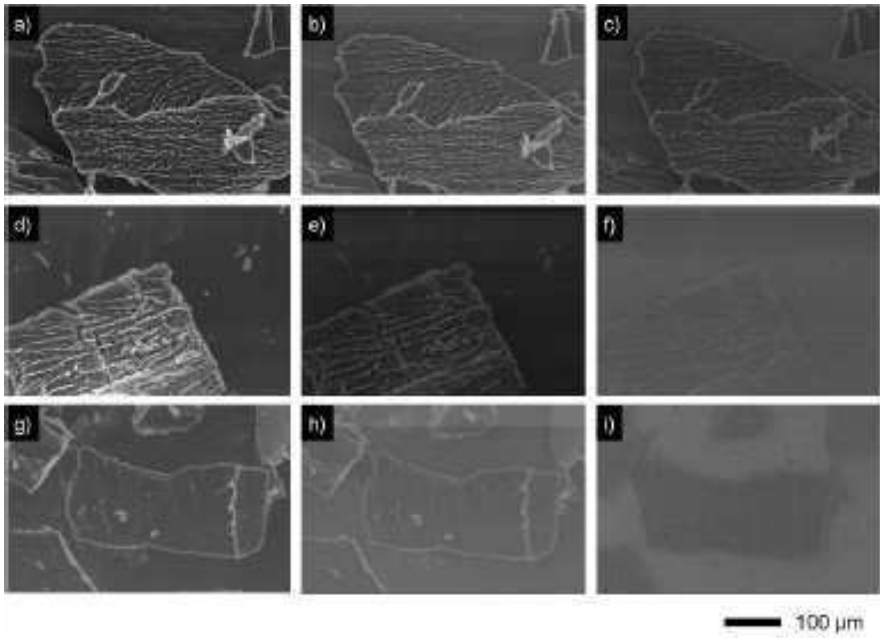


Image VI-13: Images ESEM montrant l'évolution de la qualité d'observation avec la température et selon l'atmosphère du four : à 1000 °C (a) 1200 °C (b) 1300 °C (c) sous vapeur d'eau ; à 1000 °C (d) 1100 °C (e) 1250 °C (f) sous azote ; à 900 °C (g) 1050 °C (h) 1200 °C sous air sec. Images réalisées sur une paroi d'alumine extraite d'un échantillon élaboré par ice-templating.

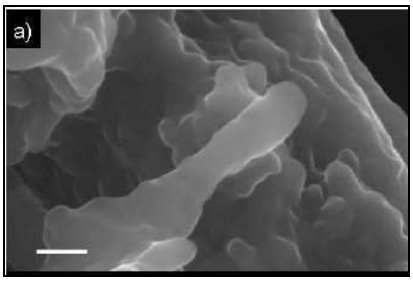


Image VI- 14 : Surface d'un échantillon d'alumine ayant été fritté in situ sous air. Elle prend un aspect vitrifié. Barre d'échelle 2 µm.

V. Conclusions

Les essais menés ne permettent pas de conclure sur l'effet de l'empilement des particules sur les mécanismes de frittage. Mais les résultats extraits des tests de dilatométrie ont montré que les échantillons mis en forme par coulage et par ice-templating se comportent légèrement différemment au frittage. Les échantillons congelés ont des températures de frittage inférieures à celles des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

échantillons coulés, à vitesse de montée en température et vitesse maximale de densification similaires. La présence de macropores qui se remarquerait par un pic secondaire de vitesse de densification à 1125 °C, inexistant par coulage et favoriserait donc la densification. Elle serait également responsable d'un retrait vertical plus important. Cette hypothèse reste néanmoins à confirmer. L'épaisseur de l'entité frittée est peut être aussi en partie responsable, car dans le cas d'un échantillon congelé ce sont les parois, d'épaisseur moyenne 45 µm qui doivent être consolidées tandis que par coulage, c'est l'épaisseur totale de quelques millimètres qui est concernée.

L'observation dynamique du déroulement du frittage par observation in-situ au sein de l'ESEM a échoué à cause d'une réaction entre la surface de l'échantillon et un des éléments phosphaté du four. Mais les expériences menées représentent de nouvelles avancées en termes de température maximale atteinte permettant une observation correcte, in situ, du frittage de matériaux céramiques.

Conclusion générale

« L'élaboration de matériaux poreux par ice-templating passe par des étapes critiques pour les propriétés obtenues ou visées. La composition de la suspension agit sur la forme et la taille des pores et parois via une influence sur les mécanismes de congélation. Ainsi la nature des espèces ioniques présentes en suspension a une influence sur la périodicité lamellaire. Ensuite la microstructure est également influencée par le procédé : nature du moule de congélation utilisé, vitesse de refroidissement appliquée, montage utilisé.

Nous avons déterminé les paramètres générateurs de défauts dans les échantillons :

- *Une suspension à faible force ionique correspondant dans notre étude à une suspension bien dispersée contenant peu de dispersant, est responsable de la microfissuration des parois d'alumine et de la friabilité de l'échantillon.*
- *L'utilisation d'un moule flexible de congélation favorise la déformation globale de l'échantillon lors de la congélation ainsi que la friabilité et diminue la magnitude des contraintes résiduelles.*
- *Une régulation thermique inconstante fait apparaitre des irrégularités à la base de l'échantillon.*
- *Une trop faible quantité de liant augmente la friabilité.*

Le recensement de ces défauts permet de déterminer les paramètres conduisant à un matériau solide à la microstructure sans défaut. Il est donc préférable de congeler une suspension avec suffisamment de liant et un grand excès de dispersant pour supprimer la friabilité du matériau. Contrairement aux autres procédés d'élaboration des céramiques, l'utilisation de suspensions très bien dispersées conduit à la création de défauts. En augmentant la vitesse de refroidissement la finesse des parois pourra être ajustée selon l'application visée. Une étude sur le comportement au frittage d'un matériau élaboré à partir d'une composition idéale permettra d'assurer une densification optimale des parois céramiques et donc d'améliorer les propriétés mécaniques finales. »

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Références

1. Yoon, B.-H., Koh, Y.-H., Park, C.-S., and Kim, H.-E., *Generation of Large Pore Channels for Bone Tissue Engineering Using Camphene-Based Freeze Casting.* Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(6): p. 1744-1752.
2. Koh, Y.-H., Lee, E.-J., Yoon, B.-H., Song, J.-H., Kim, H.-E., and Kim, H.-W., *Effect of Polystyrene Addition on Freeze Casting of Ceramic/Camphene Slurry for Ultra-High Porosity Ceramics with Aligned Pore Channels.* Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(12): p. 3646-3653.
3. Araki, K. and Halloran, J. W., *Room-Temperature Freeze Casting for Ceramics with Nonaqueous Sublimable Vehicles in the Naphthalene-Camphor Eutectic System.* Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(11): p. 2014-2019.
4. Sofie, S. W., *Fabrication of Functionally Graded and Aligned Porosity in Thin Ceramic Substrates With the Novel Freeze-Tape-Casting Process.* Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(7): p. 2024-2031.
5. Araki, K. and Halloran, J. W., *New freeze-casting technique for ceramics with sublimable vehicles.* Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(10): p. 1859-1863.
6. Sofie, S. W. and Dogan, F., *Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol.* Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(7): p. 1459-1464.
7. Moritz, T. and Richter, H.-J., *Freeze Casting of Ceramic Components using Ice Cores and Ice molds.* Advances in Science and Technology, 2006. **45**: p. 391-396.
8. Schoof, H., Apel, J., Heschel, I., and Rau, G., *Control of pore structure and size in freeze-dried collagen sponges.* Journal of Biomedical Materials Research, 2001. **58**(4): p. 352-357.
9. Guan, J. J., Fujimoto, K. L., Sacks, M. S., and Wagner, W. R., *Preparation and characterization of highly porous, biodegradable polyurethane scaffolds for soft tissue applications.* Biomaterials, 2005. **26**(18): p. 3961-3971.
10. Deville, S., Saiz, E., and Tomsia, A. P., *Ice-templated porous alumina structures.* Acta Materialia, 2007. **55**: p. 1965-1974.
11. Fukasawa, T., Deng, Z. Y., Ando, M., and Ohji, T. *Porous ceramics with controlled aligned-pores synthesized by freeze-drying process*. in *25th Annual Conference on Composites*. 2001. Cocoa Beach, FL153-160.
12. Yoon, B.-H., Choi, W.-Y., Kim, H.-E., Kim, J.-H., and Koh, Y.-H., *Aligned porous alumina ceramics with high compressive strengths for bone tissue engineering.* Scripta Materialia, 2008. **58**(7): p. 537-540.
13. Yoon, B.-H., Lee, E.-J., Kim, H.-E., and Koh, Y.-H., *Highly Aligned Porous Silicon Carbide Ceramics by Freezing Polycarbosilane/Camphene Solution.* Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(6): p. 1753-1759.
14. Tang, J., Chen, Y., Wang, H., Liu, H., and Fan, Q., *Preparation of oriented porous silicon carbide bodies by freeze-casting process.* Key Engineering Materials, 2005. **280-283**: p. 1287-1290.
15. Mukai, S., Nishihara, H., and Tamon, H., *Porous microfibers and microhoneycombs synthesized by ice templating.* Catalysis Surveys from Asia, 2006. **10**(3): p. 161-171.
16. Roy, S. and Wanner, A., *Metal/ceramic composites from freeze-cast ceramic preforms: Domain structure and elastic properties.* Composites Science and Technology, 2008. **68**(5): p. 1136-1143.
17. Li, W., Lu, K., and Walz, J. Y., *Formation, Structure and Properties of Freeze-Cast Kaolinite–Silica Nanocomposites.* Journal of the American Ceramic Society, 2010: p. in press.
18. Liu, G., Zhang, D., Meggs, C., and Button, T. W., *Porous Al2O3-ZrO2 composites fabricated by an ice template method.* Scripta Materialia, 2010. **62**(7): p. 466-468.
19. Huang, Y., Onyeri, S., Siewe, M., Moshfeghian, A., and Madihally, S. V., *In vitro characterization of chitosan-gelatin scaffolds for tissue engineering.* Biomaterials, 2005. **26**(36): p. 7616-7627.
20. Frank, G., Christian, E., and Dietmar, K., *A Novel Production Method for Porous Sound-Absorbing Ceramic Material for High-Temperature Applications.* International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010: p. in press.
21. Deville, S., Saiz, E., and Tomsia, A., *Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue regeneration.* Biomaterials, 2006. **27**: p. 5480-5489.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

22. Szepes, A., Ulrich, J., Farkas, Z., Kovács, J., and Szabó-Révész, P., *Freeze-casting technique in the development of solid drug delivery systems.* Chemical Engineering and Processing, 2007. **46**(3): p. 230-238.
23. Cable, T. L., Setlock, J. A., Farmer, S. C., and Eckel, A. J., *Regenerative Performance of the NASA Symmetrical Solid Oxide Fuel Cell Design.* International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010. **8**(1): p. 1-12.
24. Cable, T. L. and Sofie, S. W., *A symmetrical, planar SOFC design for NASA's high specific power density requirements.* Journal of Power Sources, 2007. **174**(1): p. 221-227.
25. Lee, S.-H., Jun, S.-H., Kim, H.-E., and Koh, Y.-H., *Fabrication of Porous PZT-PZN Piezoelectric Ceramics With High Hydrostatic Figure of Merits Using Camphene-Based Freeze Casting.* Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(9): p. 2807-2813.
26. Moon, J.-W., Hwang, H. J., Awano, M., Maeda, K., and Kanzaki, S., *Preparation of dense thin-film solid electrolyte on novel porous structure with parallel pore channel.* Journal of the Ceramic Society of Japan, 2002. **10**(5): p. 479-484.
27. Fu, Q., Rahaman, M. N., Dogan, F., and Bal, B. S., *Freeze casting of porous hydroxyapatite scaffolds. I. Processing and general microstructure.* Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2008. **86B**(1): p. 125-135.
28. Kisa, P., Fisher, P., Olszewski, A., Nettleship, I., and Eror, N. G. *Synthesis of porous ceramics through directional solidification and freeze-drying*. in *Materials Research Society Symposium*. 2003. Boston, MA.415-419.
29. Deng, Z.-Y., Fernandes, H. R., Ventura, J. M., Kannan, S., and Ferreira, J. M. F., *Nano-TiO_2-Coated Unidirectional Porous Glass Structure Prepared by Freeze Drying and Solution Infiltration.* Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(4): p. 1265-1268.
30. Moritz, T. and Richter, H.-J., *Ice-mould freeze casting of porous ceramic components.* Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(16): p. 4595-4601.
31. Fukasawa, T., Ando, M., Ohji, T., and Kanzaki, S., *Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing.* Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(1): p. 230-232.
32. Deville, S., Miranda, P., Saiz, E., and Tomsia, A. P. *Fabrication of porous hydroxyapatite scaffolds*. in *International Conference on Manufacturing Science and Engineering*. 2006. Ypsilanti, MI
33. Zuo, K. H., Zeng, Y.-P., and Jiang, D., *Properties of Microstructure-Controllable Porous Yttria-Stabilized Ziroconia Ceramics Fabricated by Freeze Casting.* International Journal of Applied Ceramic Technology, 2008. **5**(2): p. 198-203.
34. Deville, S., *Freezing as a path to build complex composites.* Science, 2006. **311**: p. 515-518.
35. Lee, E.-J., Koh, Y.-H., Yoon, B.-H., Kim, H.-E., and Kim, H.-W., *Highly porous hydroxyapatite bioceramics with interconnected pore channels using camphene-based freeze casting.* Materials Letters, 2007. **61**(11-12): p. 2270-2273.
36. Fu, Q., Rahaman, M. N., Dogan, F., and Bal, B. S., *Freeze casting of porous hydroxyapatite scaffolds. II. Sintering, microstructure, and mechanical behavior.* Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2008. **86B**(2): p. 514-522.
37. Hu, L., Wang, C.-A., Huang, Y., Sun, C., Lu, S., and Hu, Z., *Control of pore channel size during freeze casting of porous YSZ ceramics with unidirectionally aligned channels using different freezing temperatures.* Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(16): p. 3389-3396.
38. Zuo, K. H., Zeng, Y.-P., and Jiang, D., *Effect of polyvinyl alcohol additive on the pore structure and morphology of the freeze-cast hydroxyapatite ceramics.* Materials Science and Engineering: C, 2010. **30**(2): p. 283-287.
39. Bettge, M., Niculescu, H., and Gielisse, P. J. *Engineered porous ceramics using a directional freeze-drying process*. in *28th International Spring Seminar on Electronics Technology : Meeting the Challenges of Electronics Technology Process, 2005*. 2005. Wiener Neustadt28-34.
40. Pauling, L., *The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement.* Journal of the American Chemical Society, 1935. **57**(12): p. 2680-2684.
41. Akyurt, M., Zaki, G., and Habeebullah, B., *Freezing phenomena in ice-water systems.* Energy Conversion and Management, 2002. **43**(14): p. 1773-1789.
42. Kasapis, S., Norton, I. T., and Ubbink, J. B., *Modern Biopolymer Science*. 2009. 627.
43. Veintemillas-Verdaguer, S., *Chemical aspects of the effect of impurities in crystal growth.* Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 1996. **32**(1-3): p. 75-109.
44. Kallay, N. and Cakara, D., *Reversible Charging of the Ice-Water Interface: I. Measurement of the Surface Potential.* Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **232**(1): p. 81-85.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

45. Kallay, N., Cop, A., Chibowski, E., and Holysz, L., *Reversible charging of the ice-water interface: II. Estimation of equilibrium parameters.* Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **259**(1): p. 89-96.
46. Drzymala, J., Sadowski, Z., Holysz, L., and Chibowski, E., *Ice/Water Interface: Zeta Potential, Point of Zero Charge, and Hydrophobicity.* Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **220**(2): p. 229-234.
47. Girardet, C. and Toubin, C., *Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice: a theoretical survey.* Surface Science Reports, 2001. **44**(7-8): p. 159-238.
48. Taillandier, A.-S., *Evolution de la surface spécifique de la neige. Etudes expérimentales et de terrain, paramétrisation.*, in *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement*. 2006, Université Joseph Fourier - Grenoble I: Grenoble. p. 188.
49. Van Rosmalen, G. M. and Bennema, P., *Characterization of additive performance on crystallization: Habit modification.* Journal of Crystal Growth, 1990. **99**(1-4, Part 2): p. 1053-1060.
50. Funakoshi, K., Inada, T., Tomita, T., Kawahara, H., and Miyata, T., *Thermal hysteresis induced by ammonium polyacrylate as antifreeze polymer.* Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(14): p. 3342-3347.
51. Kurz, W., *Fundamentals of solidification*, D.J. Fisher, Editor. 1989. p. 21-44.
52. Van Hook, A., *Crystallization, Theory and Practice*. 1961, Reinhold publishing corporation. p. 92-153.
53. Lambert, R. A. and Rangel, R. H., *Linear stability analysis of the solidification of a supercooled liquid in a half-space.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002. **45**(23): p. 4577-4587.
54. Sekerka, R. F., *Morphological stability.* Journal of Crystal Growth, 1968. **3-4**: p. 71-81.
55. Deville, S., *Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues.* Advanced Engineering Materials, 2008. **10**(3): p. 155-169.
56. Sekhar, J. A. and Trivedi, R., *Solidification microstructure evolution in the presence of inert particles.* Materials Science and Engineering A, 1991. **A147**(1): p. 9-21.
57. Pfeiler, W., *Alloy physics : a comprehensive reference*. 2007: Wiley-VCH. 973.
58. kurz, W., *fundamentals of solidification*, D.J. Fisher, Editor. 1989. p. 46-61.
59. Mullins, W. W. and Sekerka, R. F., *Stability of a planar interface during solidification of dilute binary alloy.* Journal of Applied Physics, 1964. **35**(2): p. 444-451.
60. Dutta, B. and Surappa, M. K., *Directional dendritic solidification of a composite slurry: Part II. Particle distribution.* Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 1998. **29**(4): p. 1329-1339.
61. Asthana, R. and Tewari, S. N., *Engulfment of foreign particles by a freezing interface.* Journal of Materials Science, 1993. **28**(20): p. 5414-5425.
62. Neumann, A. W., Omenyi, S. N., and Van Oss, C. J., *Attraction and repulsion of solid particles by solidification fronts. III. van der Waals interactions.* Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(8): p. 1267-1270.
63. Azouni, M. A., Casses, P., and Sergiani, B., *Capture or repulsion of treated nylon particles by an ice-water interface.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997. **122**(1-3): p. 199-205.
64. Peppin, S. S. L., Elliot, J. A. W., and Worster, M. G., *Solidification of colloidal suspensions.* Journal of Fluid Mechanics, 2006. **554**: p. 147-166.
65. Rempel, A. W. and Worster, M. G., *Particle trapping at an advancing solidification front with interfacial-curvature effects.* Journal of Crystal Growth, 2001. **223**(3): p. 420-432.
66. Shanti, N. O., Araki, K., and Halloran, J. W., *Particle redistribution during dendritic solidification of particle suspensions.* J. Am. Ceram. Soc., 2006. **89**: p. 2444-2447.
67. Shanti, N. O., Araki, K., and Halloran, J. W., *Particle Redistribution During Dendritic Solidification of Particle Suspensions.* Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(8): p. 2444-2447.
68. Guo, J. J. and Lewis, J. A., *Aggregation Effects on the Compressive Flow Properties and Drying Behavior of Colloidal Silica Suspensions.* Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(9): p. 2345-2358.
69. Carnahan, N. F. and Starling, K., *Equation of state for nonattracting rigid spheres.* Journal of Chemical Physics, 1969. **51**(2): p. 635-636.
70. Peppin, S. S. L., Elliot, J. A. W., and Worster, M. G., *Solidification of colloidal suspensions.* J. Fluid Mech., 2006. **554**: p. 147-166.
71. Liu, D.-M., *Particle packing and rheological property of highly-concentrated ceramic suspensions: φm determination and viscosity prediction.* Journal of Materials Science, 2000. **35**(21): p. 5503-5507.
72. Rempel, A. W. and Worster, M. G., *The interaction between a particle and an advancing solidification front.* Journal of Crystal Growth, 1999. **205**(3): p. 427-440.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

73. Lipp, G., Koerber, C., and Rau, G., *Critical growth rates of advancing ice-water interfaces for particle encapsulation.* Journal of Crystal Growth, 1990. **99**(1 -4 pt 1): p. 206-210.
74. Lipp, G. and Korber, C., *On the engulfment of spherical particles my a moving solid liquid interface.* Journal of Crystal Growth, 1993. **130**: p. 475-489.
75. Peppin, S. S. L., Wettlaufer, J. S., and Worster, M. G., *Experimental verification of morphological instability in freezing aqueous colloidal suspensions.* Phys. Rev. Lett., 2008. **100**: p. 238301-238304.
76. Liu, G., Zhang, D., Meggs, C., and Button, T. W., *Porous Al2O3-ZrO2 composites fabricated by an ice template method.* Scripta Materialia. **62**(7): p. 466-468.
77. Kurz, W., *Fundamentals of solidification*, D.J. Fisher, Editor. 1989. p. 62-92.
78. Munch, E., *Architectural control of freeze-cast ceramics through additives and templating.* J. Am. Ceram. Soc., 2009. **92**: p. 1534-1539.
79. Gutierrez, M. C., Ferrer, M., and del Monte, F., *Ice-Templated Materials: Sophisticated Structures Exhibiting Enhanced Functionalities Obtained after Unidirectional Freezing and Ice-Segregation-Induced Self-Assembly.* Chem. Mater., 2008. **20**(3): p. 634-648.
80. Zhang, H. F., *Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles.* Nature Mater., 2005. **4**: p. 787-793.
81. Zuo, K. H., Zeng, Y.-P., and Jiang, D., *Effect of polyvinyl alcohol additive on the pore structure and morphology of the freeze-cast hydroxyapatite ceramics.* Materials Science and Engineering: C. **30**(2): p. 283-287.
82. Ye, F., Zhang, J., Zhang, H., and Liu, L., *Pore structure and mechanical properties in freeze cast porous Si3N4 composites using polyacrylamide as an addition agent.* Journal of Alloys and Compounds. **506**(1): p. 423-427.
83. Zhang, Y., Hu, L., Han, J., and Jiang, Z., *Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol for porous ceramics.* Ceramics International. **36**(2): p. 617-621.
84. Zou, J., Zhang, Y., and Li, R., *Effect of Suspension State on the Pore Structure of Freeze-Cast Ceramics.* International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009: p. no-no.
85. Jolivet, J.-P., *De la solution à l'oxyde* EDP Sciences ed. 1994, Paris. 387.
86. Salmang, H., *Ceramics, Physical and chemical fundamentals*. 1961, London: Butterworths.
87. Davies, J. and Binner, J. G. P., *The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions.* Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(10): p. 1539-1553.
88. Lu, K., *Theoretical analysis of colloidal interaction energy in nanoparticle suspensions.* Ceramics International, 2008. **34**(6): p. 1353-1360.
89. Wei, W.-C. J., Lu, S. J., and Yu, B.-K., *Characterization of submicron alumina dispersions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte.* Journal of the European Ceramic Society, 1995. **15**(2): p. 155-164.
90. Kim, D. J., Kim, H., and Lee, J. K., *Dependence of the rheological behaviour of electrostatically stabilized alumina slurries on pH and solid loading.* Journal of Materials Science, 1998. **33**(11): p. 2931-2935.
91. Palmqvist, L., Lyckfeldt, O., Carlström, E., Davoust, P., Kauppi, A., and Holmberg, K., *Dispersion mechanisms in aqueous alumina suspensions at high solids loadings.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **274**(1-3): p. 100-109.
92. Tsubaki, J., Kato, M., Miyazawa, M., Kuma, T., and Mori, H., *The effects of the concentration of a polymer dispersant on apparent viscosity and sedimentation behavior of dense slurries.* Chemical Engineering Science, 2001. **56**(9): p. 3021-3026.
93. Poncet-Legrand, C., Lafuma, F., and Audebert, R., *Rheological behaviour of colloidal dispersions of hydrophobic particles stabilised in water by amphiphilic polyelectrolytes.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. **152**(3): p. 251-261.
94. Pugh, R. J. and Bergström, L., *Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing*. 1994: NewYork. p. 103-104.
95. Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., Kervadec, D., and Haussonne, J. M., *Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements.* Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(6-7): p. 1017-1021.
96. Wyss, H. M., Hütter, M., Müller, M., Meier, L. P., and Gauckler, L. J., *Quantification of Microstructures in Stable and Gelated Suspensions from Cryo-SEM.* Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **248**(2): p. 340-346.
97. Wyss, H. M., Tervoort, E., Meier, L. P., Müller, M., and Gauckler, L. J., *Relation between microstructure and mechanical behavior of concentrated silica gels.* Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **273**(2): p. 455-462.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

98. Luo, H., Scriven, L. E., and Francis, L. F., *Cryo-SEM studies of latex/ceramic nanoparticle coating microstructure development.* Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **316**(2): p. 500-509.
99. Zingg, A., Holzer, L., Kaech, A., Winnefeld, F., Pakusch, J., Becker, S., and Gauckler, L., *The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes -- New insight by cryo-microscopy.* Cement and Concrete Research, 2008. **38**(4): p. 522-529.
100. Srivastava, A., Menon, A. R., and Bellare, J. R., *Electron Microscopy of Modified Aluminum Alkoxide Microstructures on Freeze-Drying.* Journal of Colloid and Interface Science, 1997. **191**(2): p. 521-524.
101. Moor, H. and Riehle, U., *Snap-freezing under high pressure: a new fixation technique for freeze-etching.* proc. 4th European Reg. Conf. Electron Microscopy., 1968. **2**: p. 33-34.
102. Moor, H., *Theory and practice of high pressure freezing*, in *Cryotechniques in biological electron Microscopy*, R.A.S.a.K. Zierold, Editor. 1987, Springer-Verlag, Berlin. p. 175-191.
103. Rolf, D. and Staehelin, L. A., *High-pressure freezing for the preservation of biological structure: Theory and practice.* Journal of Electron Microscopy Technique, 1989. **13**(3): p. 165-174.
104. Dahl, R. and Andrew Staehelin, L., *High-Pressur freezing for the preservation of biological structure: Theory and practice.* Journal of Electron Microscopy Technique, 1988. **13**(3): p. 165-174.
105. Takahashi, M., Oya, M., and Fuji, M., *Transparent observation of particle dispersion in alumina slurry using in situ solidification.* Advanced Powder Technology, 2004. **15**(1): p. 97-107.
106. Bowen, W. R. and Mongruel, A., *Calculation of the collective diffusion coefficient of electrostatically stabilised colloidal particles.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998. **138**(2-3): p. 161-172.
107. Singh, B. P., Bhattacharjee, S., Besra, L., and Sengupta, D. K., *Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C.* Ceramics International, 2004. **30**(6): p. 939-946.
108. Singh, B. P., Menchavez, R., Takai, C., Fuji, M., and Takahashi, M., *Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions.* Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **291**(1): p. 181-186.
109. Georgelin, M. and Pocheau, A., *Characterization of cell tip curvature in directional solidification.* Journal of Crystal Growth, 2004. **268**(1-2): p. 272-283.
110. Lasalle, A., Guizard, C., Deville, S., Rossignol, F., and Carles, P., *Investigating the Dispersion State of Alumina Suspensions: Contribution of Cryo-Field-Emission Gun Scanning Electron Microscopy Characterizations.* Journal of the American Ceramic Society, 2010. **94**(1): p. 244-249.
111. Mishima, O. and Stanley, H. E., *The relationship between liquid, supercooled and glassy water.* Nature, 1998. **396**: p. 329-335.
112. Studer, D., Michel, M., Wohlwend, M., Hunziker, E. B., and Buschmann, M. D., *vitrification of articular cartilage by high-pressure freezing.* Journal of Microscopy, 1995. **179**(3): p. 321-332.
113. Sosinsky, G. E., Crum, J., Jones, Y. Z., Lanman, J., Smarr, B., Terada, M., Martone, M. E., Deerinck, T. J., Johnson, J. E., and Ellisman, M. H., *The combination of chemical fixation procedures with high pressure freezing and freeze substitution preserves highly labile tissue ultrastructure for electron tomography applications.* Journal of Structural Biology, 2008. **161**(3): p. 359-371.
114. Korber, C., Rau, G., Cosman, M.D., Cravalho, E.G., *Interaction of particles and a moving ice-liquid interface.* Journal of Crystal Growth, 1985. **72**: p. 649-662.
115. Hidber, P. C., Graule, T. J., and Gauckler, L. J., *Citric Acid—A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions.* Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(7): p. 1857-1867.
116. Style, R. W. and Peppin, S. S. L., *Crust formation in drying colloidal suspensions.* Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science, 2011. **467**(2125): p. 174-193.
117. Rami, M.-L., Meireles, M., Cabane, B., and Guizard, C., *Colloidal Stability for Concentrated Zirconia Aqueous Suspensions.* Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**: p. S50-S56.
118. Abecassis, B., *Boosting migration of large particles by solute contrasts.* Nature Mater., 2008. **7**: p. 785-789.
119. Inada, T. and Modak, P. R., *Growth control of ice crystals by poly(vinyl alcohol) and antifreeze protein in ice slurries.* Chemical Engineering Science, 2006. **61**(10): p. 3149-3158.
120. Deville, S., Maire, E., Lasalle, A., Bogner, A., Gauthier, C., Leloup, J., and Guizard, C., *In Situ X-Ray Radiography and Tomography Observations of the Solidification of Aqueous Alumina Particle Suspensions ;Part I: Initial Instants.* Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(11): p. 2489-2496.
121. Deville, S., Maire, E., Lasalle, A., Bogner, A., Gauthier, C., Leloup, J., and Guizard, C., *Influence of Particle Size on Ice Nucleation and Growth During the Ice-Templating Process.* Journal of the American Ceramic Society. **93**(9): p. 2507-2510.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

122. Deville, S., Maire, E., Lasalle, A., Bogner, A., Gauthier, C., Leloup, J., and Guizard, C., *In situ X-Ray Radiography and Tomography Observations of the Solidification of Aqueous Alumina Particles Suspensions. Part II: Steady State.* Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(11): p. 2497-2503.
123. Deville, S., Maire, E., Bernard-Granger, G., Lasalle, A., Bogner, A., Gauthier, C., Leloup, J., and Guizard, C., *Metastable and unstable cellular solidification of colloidal suspensions.* Nat Mater, 2009. **8**(12): p. 966-972.
124. Bareggi, A., Maire, E., Lasalle, A., and Deville, S., *Dynamics of the freezing front during the solidification of a colloidal alumina aqueous suspensions: in situ X-ray radiography, tomography and modeling.* Journal of the American Ceramic Society, 2011. **accepted**.
125. Glicksman, M. E., *Diffusion in solids. Field Theory, Solid-State Principles, and Applications*. 2000: Wiley-Interscience.
126. Worster, M. G. and Wettlaufer, J. S., *Natural convection, solute trapping, and channel formation during solidification of saltwater.* Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(32): p. 6132-6136.
127. Torrance, J. K., Elliot, T., Martin, R., and Heck, R. J., *X-ray computed tomography of frozen soil.* Cold Regions Science and Technology, 2008. **53**(1): p. 75-82.
128. Watanabe, K., *Relationship between growth rate and supercooling in the formation of ice lenses in a glass powder.* Journal of Crystal Growth, 2002. **237-239**(Part 3): p. 2194-2198.
129. Watanabe, K. and Mizoguchi, M., *Ice configuration near a growing ice lens in a freezing porous medium consisting of micro glass particles.* Journal of Crystal Growth, 2000. **213**(1-2): p. 135-140.
130. Bronfenbrener, L. and Bronfenbrener, R., *Modeling frost heave in freezing soils.* Cold Regions Science and Technology. **61**(1): p. 43-64.
131. Bronfenbrener, L., *The modelling of the freezing process in fine-grained porous media: Application to the frost heave estimation.* Cold Regions Science and Technology, 2009. **56**(2-3): p. 120-134.
132. Krause, F. F., *Genesis and geometry of the Meiklejohn Peak lime mud-mound, Bare Mountain Quadrangle, Nevada, USA: Ordovician limestone with submarine frost heave structures--a possible response to gas clathrate hydrate evolution.* Sedimentary Geology, 2001. **145**(3-4): p. 189-213.
133. Pekor, C., Groth, B., and Nettleship, I., *The Effect of Polyvinyl Alcohol on the Microstructure and Permeability of Freeze-Cast Alumina.* Journal of the American Ceramic Society. **93**(1): p. 115-120.
134. Bernard-Granger, G., Guizard, C., and Addad, A., *Sintering of an ultra pure α-alumina powder I. Densification, grain growth and sintering path.* Journal of materials science 2007 **42**(15): p. 6316-6324.
135. Bernard-Granger, G., Monchalin, N., and Guizard, C., *Sintering of ceramic powders: Determination of the densification and grain growth mechanisms from the "grain size/relative density" trajectory.* Scripta Materialia, 2007. **57**(2): p. 137-140.
136. Bernard-Granger, G. and Guizard, C., *New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders.* Acta Materialia, 2008. **56**(20): p. 6273-6282.
137. Bernard-Granger, G. and Guizard, C., *Apparent Activation Energy for the Densification of a Commercially Available Granulated Zirconia Powder.* Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(4): p. 1246-1250.
138. Benameur, N., *Elaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge*. 2009, Université des Sciences et Technologies de Lille.
139. Joly-Pottuz, L., Bogner, A., lasalle, A., Malchère, A., Thollet, G., and Deville, S., *Improvements for imaging ceramics sintering in ESEM.* Journal of Microscopy, 2011. **soumis**.
140. Maire, E., Carmona, V., Courbon, J., and Ludwig, W., *Fast X-ray tomography and acoustic emission study of damage in metals during continuous tensile tests.* Acta Materialia, 2007. **55**(20): p. 6806-6815.
141. Terzi, S., Salvo, L., Suéry, M., Limodin, N., Adrien, J., Maire, E., Pannier, Y., Bornert, M., Bernard, D., Felberbaum, M., Rappaz, M., and Boller, E., *In situ X-ray tomography observation of inhomogeneous deformation in semi-solid aluminium alloys.* Scripta Materialia, 2009. **61**(5): p. 449-452.
142. Bernard-Granger, G., Guizard, C., and Addad, A., *Influence of Co-Doping on the Sintering Path and on the Optical Properties of a Submicronic Alumina Material.* Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(5): p. 1703-1706.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Publications issues du projet NACRE

- Deville, S., Maire, E., Lasalle, A., Bogner, A., Gauthier, C., Leloup, J., and Guizard, C., In Situ X-Ray Radiography and Tomography Observations of the Solidification of Aqueous Alumina Particle Suspensions; Part I: Initial Instants. *Journal of the American Ceramic Society, 2009. 92(11): p. 2489-2496.*

- Deville, S., Maire, E., Lasalle, A., Bogner, A., Gauthier, C., Leloup, J. and Guizard, C., In situ X-Ray Radiography and Tomography Observations of the Solidification of Aqueous Alumina Particles Suspensions. Part II: Steady State. *Journal of the American Ceramic Society, 2009. 92(11): p. 2497-2503.*

- Deville, S., Maire, E., Lasalle, A., Bogner, A., Gauthier, C., Leloup, J. and Guizard, C., Influence of Particle Size on Ice Nucleation and Growth During the Ice-Templating Process. *Journal of the American Ceramic Society. 93(9): p. 2507-2510.*

- Deville, S., Maire, E., Bernard-Granger, G., Lasalle, A., Bogner, A., Gauthier, C., Leloup, J., and Guizard, C., Metastable and unstable cellular solidification of colloidal suspensions. *Nature Materials, 2009. 8(12): p. 966-972.*

- Lasalle, A., Guizard, C., Deville, S., Rossignol, F., and Carles, P., Investigating the Dispersion State of Alumina Suspensions: Contribution of Cryo-Field-Emission Gun Scanning Electron Microscopy Characterizations. *Journal of the American Ceramic Society, 2010. 94(1): p. 244*-249.

- Joly-Pottuz, L., Bogner, A., lasalle, A., Malchère, A., Thollet, G., and Deville, S., Improvements for imaging ceramics sintering in situ in ESEM. *Journal of Microscopy, 2011. accepté*

- Bareggi, A., Maire, E., Lasalle, A., and Deville, S., Dynamics of the freezing front during the solidification of a colloidal alumina aqueous suspensions: in situ X-ray radiography, tomography and modeling. *Journal of the American Ceramic Society, 2011. accepté*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Bilan & Perspectives

Les travaux de thèse ont été réalisés au LSFC-Saint-Gobain CREE, dans le cadre du projet NACRE financé par l'ANR et sont le résultat d'une collaboration avec les laboratoires :

- SPCTS de Limoges qui a notamment permis les observations par cryo-microscopie de l'état de dispersion des suspensions,
- MATEIS de l'INSA de Lyon ainsi que l'ESRF de Grenoble grâce à qui les microstructures poreuses obtenues par ice-templating ont pu être caractérisées par tomographie et radiographie X,
- MATEIS qui a rendu possible la congélation in situ et l'observation du frittage d'échantillons in situ dans l'ESEM mais qui ont également permis de faire des mesures par DSC à froid pour obtenir la température de congélation des suspensions,
- IRPHE de Marseille avec qui nous avons mené des essais de congélation de suspensions céramiques en lames minces (laboratoire extérieur au projet NACRE),
- ESRF de Grenoble qui nous a permis de mener la majeure partie des observations par radiographie et tomographie X.

Les objectifs de ce projet étaient d'une part de comprendre les mécanismes de structuration par ice-templating et d'autre part de comprendre l'influence de la composition des suspensions céramiques sur ces mécanismes et sur les microstructures obtenues. En effet l'étude bibliographique a mis en évidence le manque d'information sur ces deux points. Les travaux réalisés jusqu'à présent sur la mise en forme par ice-templating reposent essentiellement sur l'influence des conditions thermiques, de la fraction volumique de poudre et la présence et quantité de certains additifs sur la morphologie poreuse, la densité et résistance mécanique du matériau consolidé par frittage. Ces observations ont été réalisées ex-situ et non sur l'évolution dynamique du rejet des particules. Le projet NACRE et le sujet de thèse, avaient donc pour objectif de répondre à ce manque d'information.

L'ensemble des techniques de caractérisation et d'observation utilisées dans le but de comprendre les mécanismes de congélation et de caractériser les microstructures obtenues a été répertorié sur la figure ci-après. Cette figure est une synthèse des informations principales recueillies à partir de chaque technique et fait apparaitre les limites majeures dans le traitement de ce sujet.

Les phénomènes régissant la structuration des suspensions céramiques ont été mis en évidence sur des suspensions aux propriétés non maitrisées puis grâce à un panel de suspensions dont nous avons caractérisé précisément les propriétés physico-chimiques. Ainsi nous avons élaboré un panel de suspensions de pH basique contenant des dispersants organiques dont la quantité, la longueur de chaine et le contre-ion varient, et d'autres suspensions à pH acide, dispersées par de l'acide chlorhydrique afin d'étudier l'effet du signe de la charge de surface. Les susppensions ont été caractérisées par des mesures de viscosité, potentiel zêta, pH, titration d'excès de dispersant et par des observations cryo-MEB afin de pouvoir dégager les paramètres influençant le processus de mise en forme par ice-templating.

Les observations combinées par radiographie et tomographie X ont mis en évidence la structuration de l'échantillon congelé en domaines : une zone dense et une zone de transition dans laquelle coexistent des cristaux définis comme R et Z qui se structurent pendant le régime initial de la congélation et une zone stable, lorsque le régime stationnaire de la congélation est atteint, constituée de cristaux lamellaires Z orientés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pendant le régime initial des cristaux grandissent beaucoup plus rapidement que les autres et dépassent ainsi largement le front de congélation. Ces cristaux s'arrêtent à une hauteur bien précise, que nous avons définie comme étant la position dans la suspension où la température correspond à celle de l'équilibre, et refondent sous l'effet de la chaleur latente qu'ils libèrent. Nous supposons que ces cristaux correspondent aux cristaux nommés R et que la fin de la zone de transition est marquée par leur brusque disparition qui ne laissent place qu'à la croissance des cristaux Z et donc au régime stationnaire. Seul le changement de contre ion semble réellement affecter le comportement en régime initial des suspensions. Ainsi Na^+ diminue le point de congélation, accélère l'avancée du front et conduit à une zone de transition plus haute que celle des autres suspensions. Nous avons donc apporté deux nouveaux éléments pour affiner la compréhension de la formation/disparition de la zone de transition. Il est important de comprendre comment réguler la hauteur de cette zone car elle peut être indésirable pour certaines applications. Ainsi Andrea Bareggi du laboratoire MATEIS, a étudié l'influence de la rampe de refroidissement imposée au système sur la hauteur et l'aspect de cette zone et il a pu établir des tendances. Nous avons également constaté l'influence de la taille des particules sur la hauteur de la zone de transition.

En régime permanent, les observations des microstructures en fonction de la composition des suspensions ont fait apparaitre de manière inattendue, des microstructures qui ne sont pas systématiquement lamellaires orientées. Des cristaux ont croit de manière non orientée par rapport au gradient de température et ont pris une forme en lentilles de glace comme celles observées en géophysique lors de la congélation des sols, repoussant ainsi les particules non plus dans le plan xy mais selon z, créant ainsi une microstructure que nous avons nommée en forme d'ilots de particules.

Nous avons invoqué l'effet de la force ionique de la suspension pour expliquer ce phénomène. Nous avons constaté l'apparition, sous certaines conditions, d'une zone de déplétion au-dessus du front de congélation, que nous supposons pouvoir exister également entre les cristaux. Elle nait d'une déstabilisation locale de la suspension sous l'effet de l'augmentation locale de la force ionique créée par les ions et chaines de dispersants rejetés par les cristaux en croissance. La zone de déplétion est favorable à la germination de lentilles de glace qui, soit grandissent entre deux cristaux orientés en z et créent ainsi des fissures dans les parois d'alumine, soit au dessus du front et elles expliquent alors les instabilités de l'avancée du front ainsi que la microstructure en forme d'îlots.

En déterminant l'ensemble des paramètres, non exhaustif, faisant disparaitre le phénomène de croissance des lentilles, nous avons déterminé que les conditions favorables à l'obtention de cristaux lamellaires orientés et de parois d'alumine non fissurées sont : une force ionique importante, la présence de liant et une vitesse de refroidissement élevée.

Il a également été montré que l'avancée de l'interface de congélation peut devenir instable sous certaines conditions de vitesse et de taille de particules. Ces instabilités sont génératrices de défauts dans la microstructure, elles font apparaitre des fissures dans les parois. Pour les applications industrielles éventuelles des produits poreux ainsi élaborés, ce phénomène est à éviter car il est dommageable pour les propriétés mécaniques du matériau. Ainsi une carte des domaines d'instabilités a été établie pour les suspensions d'alumine permettant d'anticiper le phénomène.

Les observations réalisées in-situ représentent une source d'information précieuse pour expliquer et comprendre les propriétés des matériaux obtenus après consolidation par frittage. Les observations ex-situ par MEB et tomographie des échantillons poreux consolidés par frittage ont montré que la composition de la suspension agit sur la périodicité de la structure. La maitrise de la quantité de liant et du procédé via la nature du moule de congélation, le montage et la vitesse de refroidissement permettent de contrôler la friabilité et l'apparition de défauts dans l'échantillon. Les observations in-situ et ex-situ mettent en évidence de manière inattendue que contrairement aux autres procédés d'élaboration des produits céramiques, l'utilisation d'une suspension très dispersée génère des défauts dans le matériau. Il est donc préférable d'utiliser des suspensions contenant un excès de dispersant.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Une étude comparative entre la mise en forme par coulage et par ice-templating fait apparaitre un comportement différent avec notamment une température de densification maximale plus basse par ice-templating. Nous avons attribué cela à la présence des macro-pores et l'épaisseur de l'entité à densifier : une paroi de quelques dizaines de microns pour l'ice-templating et une épaisseur de quelques millimètres pour le coulage. Le projet NACRE nous a permis d'étudier en parallèle le comportement au frittage de nos matériaux in situ dans l'ESEM. Des observations de l'évolution de la microstructure d'échantillon d'alumine mis en forme par ice-templating ont pu être menées jusqu'à 1375°C, une température non atteinte jusqu'à présent dans la littérature.

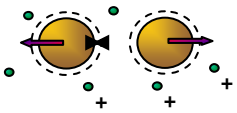
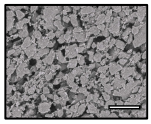
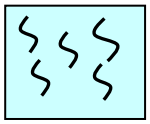
La combinaison des résultats issus de ces travaux permet de mieux appréhender les conditions de mise en forme par ice-templating. En effet la compréhension des mécanismes de congélation, des paramètres responsables de la création de défauts et l'influence de la composition de la suspension à congeler a été initiée ou améliorée.

Mais ces travaux sont non exhaustifs et bien des pistes restent à explorer. En voici quelques unes :

- Tester des dispersants de natures différentes des polyacrylates, en observant par exemple l'effet de dispersants contenant des cycles benzéniques ou ayant une très grande masse molaire. Cela modifierait l'encombrement stérique créé par le dispersant autour des particules ainsi que les interactions éventuelles avec la glace lorsqu'il est en excès dans la suspension.
- Approfondir l'effet de la nature des interactions répulsives entre les particules à savoir électrostatiques, en utilisant des acides/bases à petites molécules telles que HCl, et électrostériques en utilisant des dispersants polymériques. Nous avons fait une première constatation de la formation de microstructures hybrides avec les suspensions acides qui semblent se comporter différemment des suspensions contenant des dispersants à chaines polymériques chargées.
- Tester l'influence de la morphologie des particules. Une thèse est engagée à ce jour au LFSC.
- Introduire des additifs plus complexes que des dispersants en les sélectionnant par rapport à leur action sur la glace. Tester également des liants différents de l'APV ou faire varier la longueur de chaine de celui-ci.
- Poursuivre les observations de la congélation en lames minces qui apportent un point de vue différent de celui proposé dans notre étude.
- Enfin il reste à mener un travail de caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux produits en fonction de la composition des suspensions qui n'a malheureusement pas pu être conduit. Ceci permettrait de quantifier les effets du changement de composition et de la présence ou non de défauts et aussi de compléter les informations recueillies sur les matériaux issus de ce procédé afin d'en extraire les applications possibles.

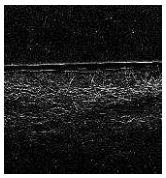
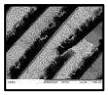
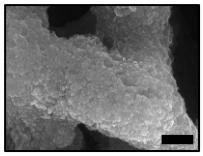
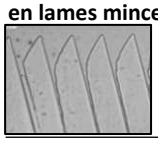
Un autre aspect a été abordé dans le projet NACRE mais n'apparait pas dans ce manuscrit. Il s'agit de l'étude des interactions entre le front et les particules par microscopie à force atomique. Cette étude est actuellement menée au SPCTS et va permettre de qualifier et quantifier les forces exercées par la glace sur les particules et vice et versa. Ces travaux pourront éventuellement être corrélés avec une étude de l'influence de la nature des interactions entre les particules, électrostatiques et électrostériques, sur le comportement de la congélation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

	Zêtamètre	Viscosimètre	pHmètre	Cryo-MEB	COT
Technique					
Informations tirées	Signe et valeur de la charge de surface Mesurer l'épaisseur de la couche diffuse En déduire la force	Valeur de viscosité et comportement rhéologique	Suspensions acide ou basique ? Position par rapport au PIE	Discriminer les suspensions Observer l'état de dispersion Voir l'excès de dispersant	Titrer l'excès de dispersant en suspension

Propriétés des suspensions maitrisées

Congélation et (ou pas) frittage

Technique	Caractéristique	Informations tirées	Inconvénients / Limites
Tomographie X	Basse résolution (BR) = 1.4 µm Haute résolution = 0.35 µm Tension accélération 20keV Acquisition sur 180°C en quelques minutes	Aspect microstructure Orientation des cristaux Défauts Tailles des pores et des parois Fraction riche en particule Hauteurs des domaines	Traitement informatique très long pour reconstruire les acquisitions et pour faire du traitement d'images Image indirecte de la microstructure Possibilité de déformation par effet lentille du faisceau X
Radiographie X 	Basse résolution = 2.8 µm Hauteur d'observation = 2240µm	Vitesse d'avancée du front de congélation / instabilités Grands cristaux marquant la fin de la zone de transition Zone de déplétion	Germination non observable Limite de la hauteur d'observation Images moyennées sur l'épaisseur de l'échantillon Suivi du trajet individuel des particules impossible (résolution)
MEB 	Grandissement maximal x10000 Electrons rétrodiffusés	Morphologie des pores et des parois frittées Aspect des défauts Mesure de la périodicité	Observations post process et ex situ
ESEM 	Résolution nanométrique	Congélation ou frittage in situ Observation précise grâce à la HR Evolution de la microstructure en cours de frittage à haute température	Observation du frittage sous air difficile Interaction du faisceau avec un composé du four : altération de la microstructure Congélation trop rapide pour être suivie en dynamique
Microscopie optique en lames minces 	Observation en optique L'échantillon bouge dans un gradient thermique fixe Epaisseur = 30-50µm	Forme des cristaux individuellement observable Trajet de petits amas de particules	Difficulté pour initier la congélation Limitation de fraction volumique en particules ($<11\%_{vol}$)

Techniques de caractérisation utilisées pour comprendre les mécanismes de congélation et caractériser les microstructures obtenues, les informations recueillies et les limites.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 1 : Techniques expérimentales in-situ et méthode d'analyse d'images

Techniques expérimentales utilisées pour la congélation et l'observation in situ des suspensions d'alumine

Les suspensions sont préparées suivant le protocole expliqué dans le chapitre III. La suspension est prélevée à l'aide d'une seringue biseautée puis injectée au fond du moule fixé sur le montage de congélation (voir chapitre II). Une attention toute particulière est portée sur la présence de bulles dans la suspension. Si lors de l'injection, des bulles se forment, l'opération est renouvelée. La pompe servant à injecter l'azote liquide est mise en route au débit voulu, faible pour avoir une vitesse de refroidissement lente, fort pour une vitesse rapide. Le système de régulation thermique étant défaillant au moment de ces expériences, la vitesse de refroidissement n'a pu être réglée que par l'ajustement du débit de la pompe. Les essais sont tous menés au débit de pompe le plus faible. Quelques essais ont été réalisés à fort débit pour observer l'effet de la vitesse de refroidissement.

Le refroidissement du système lancé, la température est suivie via un ordinateur relié à un thermocouple situé à la base du plot en cuivre. Une caméra filme la suspension. Grâce à elle l'échantillon est placé de manière à ce que les bords du moule correspondent aux bords de l'écran d'observation. Une fois cette température égale à environ -5°C, le faisceau de rayons X est ouvert, la radiographie commence.

Les radiographies sont prises à deux ou trois hauteurs différentes dans l'échantillon afin de pouvoir recueillir l'évolution de la vitesse sur la majeure partie de l'échantillon et d'observer à la fois le régime initial et le régime stationnaire. La première radiographie est réalisée à la base de l'échantillon, de manière à voir le plot en cuivre. Dès que les premiers cristaux apparaissent la température de congélation est relevée. Une fois que le front touche le haut de la fenêtre d'observation, l'échantillon est déplacé verticalement (en z) de 4 à 5 mm afin d'essayer de dépasser le front et de regarder à nouveau la congélation sur la hauteur d'une fenêtre d'observation de dimension 800 x 1024 px. Selon la vitesse du front il n'est pas toujours possible de le rattraper, dans ce cas soit son avancée est observée, même s'il est déjà présent sur quelques centaines de micromètres, soit la caméra est déplacée plus haut pour essayer de faire une nouvelle observation.

Une fois l'échantillon entièrement congelé, plusieurs acquisitions tomographiques sont réalisées aux positions des radiographies précédemment faites, afin de relier la vitesse d'avancée de l'interface à la morphologie observée.

Problèmes et limites de la technique de radiographie X

Le faisceau de rayons X réagit avec les molécules d'eau et peut créer des bulles dans la suspension [image A-1]. Tant que le phénomène se limite à quelques bulles, l'observation n'est pas dégradée, mais dans le cas où la suspension est soumise trop longtemps au faisceau, la multitude des bulles rend l'observation difficile. Il faut alors fermer le faisceau et recommencer l'opération avec un nouvel échantillon en ouvrant le faisceau de rayons X plus tard mais avant le début de la congélation. Cet instant aura été noté lors de la première tentative. Pendant la tomographie, l'exposition au faisceau peut provoquer un réchauffement de l'échantillon, c'est pourquoi le temps d'acquisition fait l'objet d'optimisation constante [140, 141]. Nos acquisitions ont duré entre 5 et 10 minutes et le suivi de la température nous a permis de nous assurer qu'aucune refonte ne pouvait avoir lieu.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

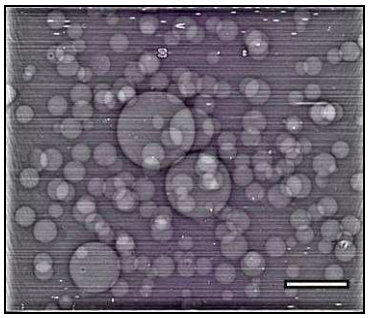


Image A-1 : Bulles crées par le faisceau de rayons X. Barre d'échelle = 500 µm.

Notre matériau est constitué de deux phases : une phase solide, les particules d'alumine, qui absorbe les rayons X et une phase liquide (ou solide) l'eau (la glace) très peu absorbante. Ces deux milieux ont des indices de réfraction différents que nous supposons pouvoir être responsables d'une déviation du faisceau lorsqu'il passe d'une phase à l'autre. L'hétérogénéité du système concerné fait qu'il peut exister un effet lentille du faisceau de rayons X. La divergence/convergence provoquée par le changement de milieu traversé par le faisceau, provoquerait alors une déformation de l'image renvoyée. Cet effet est détaillé en annexe 2. Nous avons mesuré par analyse d'image l'évolution de la périodicité avec la position z dans l'échantillon. Alors que nous aurions du obtenir des tendances quasiment linéaires (expliquées dans le chapitre VI) nos courbes ont toutes pris une forme de cloche (périodicité qui augmente puis chute) indépendamment de la suspension. Nous n'avons pas pu déterminer l'origine de cette déformation des courbes mais nous avons supposé que l'effet lentille pouvait être une des explications possibles. Les mesures d'épaisseur de parois et de cristaux n'ont donc pas pu être effectuées sur les images extraites des acquisitions tomographiques in-situ.

Le traitement des images obtenues à partie de la radiographie et de la tomographie X

Les acquisitions tomographiques sont renvoyées sous la forme de sept blocs de 256 images en 2048 x 2048 px en basse résolution de 1,4 px. L'échantillon est entièrement observable [image A-2a]. Une partie de l'image est inutile pour les traitements d'image dont nous avons besoin. C'est pourquoi chaque bloc sera découpé en 1400 x 1400 px afin d'obtenir une image carrée sur laquelle n'apparait que la microstructure [image A-2b].

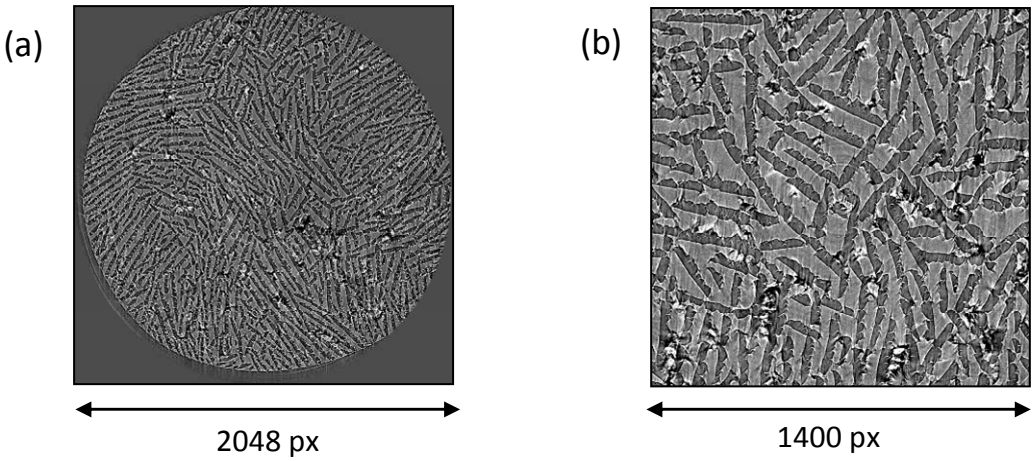


Image A-2 : Coupe tomographique initiale en 2048 x 2048 px (a). Image après redimensionnement afin de s'affranchir de la zone vide en 1400 x 1400 px (b).

Les radiographies sont renvoyées sous forme d'une succession d'images en 800 x 1024 px de résolution 2,8 µm en mode binning. Le nombre d'images dépend du temps pendant lequel la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

suspension a été filmée. Les fichiers informatiques étant très lourds, ils sont découpés de manière à obtenir une radiographie de largueur 612 px prise au milieu de l'échantillon. L'interface S/L est légèrement convexe, il a été vérifié que cette découpe ne fausse pas les mesures de vitesse d'interface. Pour chaque échantillon le nombre d'images acquis par minute a été recompté grâce aux heures d'enregistrement des images, car dans certains cas les radiographies n'ont pas été acquises en continu, créant ainsi de fausses brusques avancées de l'interface S/L qui auraient pu être attribuées à des instabilités. Ainsi le temps d'acquisition est mesuré précisément afin de ne pas sous ou surestimer les vitesses d'avancée de l'interface.

Mesure de la vitesse d'avancée de l'interface S/L

Nous avons automatisé la mesure des vitesses d'avancée de l'interface à l'aide d'une macro créée dans le logiciel Image J. La présence d'un bruit de fond important sur les radiographies a déterminé le choix de la méthode à utiliser pour mesurer la vitesse [annexe 2]. En faisant la soustraction de deux images successives, une radiographie binaire est obtenue. Le profil d'intensité est mesuré sur chaque image de cette radiographie sur la largeur x, pour chaque hauteur z. Sur la radiographie binaire obtenue, les pixels blancs correspondent à une variation d'intensité positive, les pixels noirs à une variation d'intensité négative. La glace étant beaucoup moins absorbante que l'alumine, une variation d'intensité positive signifie une diminution de la fraction en particules d'alumine ou une augmentation de la fraction occupée par la glace. Une variation négative correspond quant à elle à une augmentation de la fraction en particules [figure A-1].

Plusieurs solutions sont alors possibles pour mesurer la position de l'interface en fonction du temps. Il est possible de mesurer uniquement le minimum ou le maximum d'intensité. Dans ce cas la position z_i du minimum (ou du maximum) sera attribuée à la position de l'interface et la vitesse d'avancée instantanée V_{inst} est calculée à partir de l'équation suivante. Il est nécessaire de regarder la radiographie en parallèle du profil d'intensité afin de savoir quelle interface la macro mesure selon qu'on souhaite suivre le maximum ou le minimum.

$$V_{inst} = \frac{z_i - z_{i-1}}{t_i - t_{i-1}}$$

Cette technique possède deux limites :

- La première est que la vitesse instantanée initiale est forcément erronée car nous sommes soumis au laps de temps Δt entre deux images. Sur la première image montrant des cristaux la vitesse sera supérieure à celle mesurée car la germination pourra avoir eu lieu entre 0 et Δt. La première vitesse instantanée mesurée représente donc la valeur minimale de la vitesse initiale.
- Comme il sera montré et expliqué plus loin, il existe parfois deux interfaces : une interface cristaux de glace /particules et une autre particules/suspension non congelée. Dans ce cas une attention toute particulière doit être accordée aux valeurs de position z_i mesurées car selon que ce soit le minimum ou le maximum d'intensité qui est mesuré, l'une ou l'autre interface peut être considérée. Un exemple est donné sur la figure A-1. Le pic 1 caractérise l'interface cristaux/particules et le pic 2, l'interface particules/suspension non congelée. Pour suivre la première interface il faut demander à renvoyer le minimum, si l'on souhaite la position de la deuxième, il faut alors entrer une valeur seuil du maximum.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

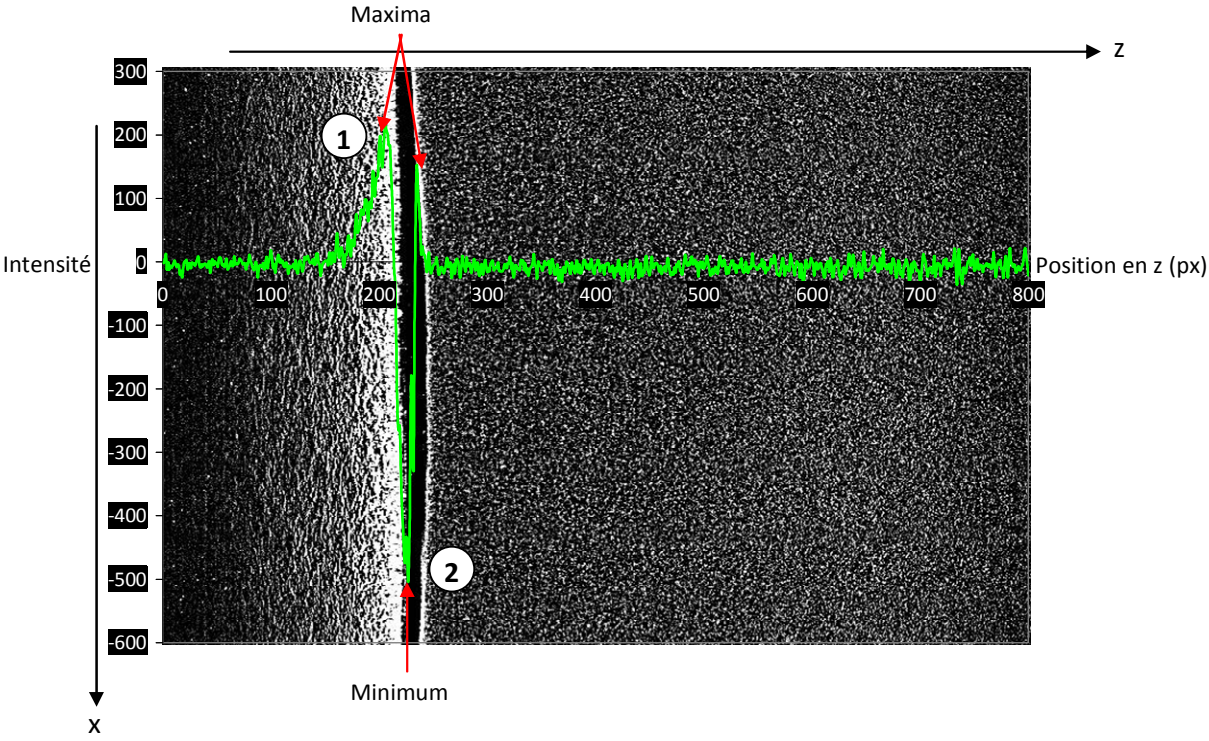


Figure A- 1 : Variation entre deux radiographies caractérisée par des pixels blancs ou noirs. Le profil d'intensité est reporté sur l'image en vert avec les extrema désignés par les flèches rouges. 1 et 2 permettent de numéroter les pics et d'y faire référence dans le texte. Barre d'échelle = 300 µm.

Mesure de la hauteur de particules accumulées devant le front

Certaines suspensions ont accumulé des particules devant l'interface S/L pendant la congélation. D'où la définition de trois interfaces [images A-3a, b] : l'interface glace/particules accumulées notée $I_{g/p}$ et l'interface séparant les particules accumulées et la suspension non congelée notée $I_{p/s}$. Dans le cas où il n'y a pas de particules accumulées, une seule interface existe séparant le front de congélation (glace) de la suspension non congelée notée $I_{g/s}$.

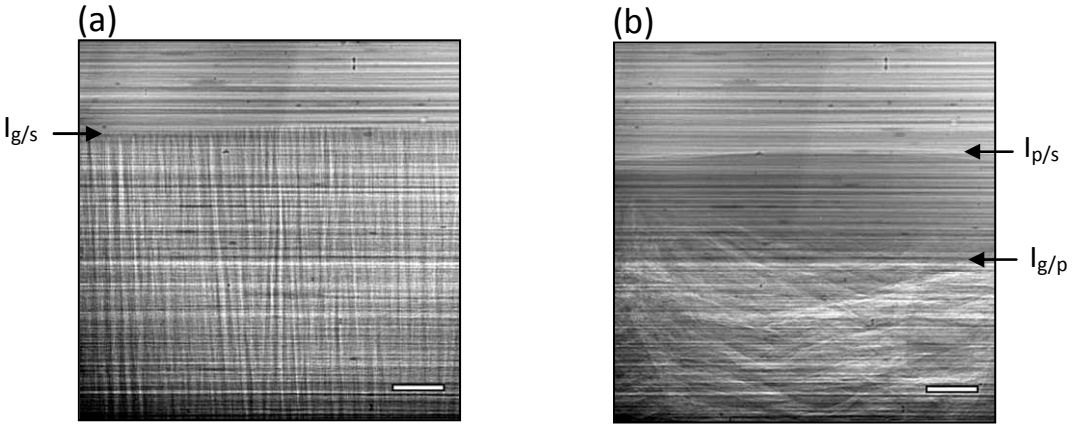


Image A- 3 : Définition des interfaces observées pendant la congélation dans le cas où des particules ne sont pas accumulées (a), dans le cas contraire (b). Barre d'échelle 200 µm.

Comme le montre l'image A-3b l'interface de congélation peut être non plane lorsque des particules sont accumulées. La macro ne peut alors pas être utilisée pour effectuer la différence de position entre l'$I_{s/p}$ et l'$I_{g/s}$ qui donnerait l'épaisseur de particules accumulées. Pour avoir cette épaisseur la position du cristal en z et celle de la couche de particules située à la verticale de ce cristal sont

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

mesurées. L'épaisseur de couche de particules accumulées est obtenue en faisant la différence des deux positions.

Afin d'observer l'impact de cette couche accumulée sur la vitesse de l'interface, les vitesses instantanées de l'avancée de la couche et de celle du cristal ou interface g/p située à la verticale immédiate, sont mesurées pour différentes positions z dans l'échantillon au cours du temps et à plusieurs endroits de l'interface en x. Afin d'optimiser la précision des mesures, il est plus facile de travailler sur des images binaires obtenues par soustraction d'images [image A-4].

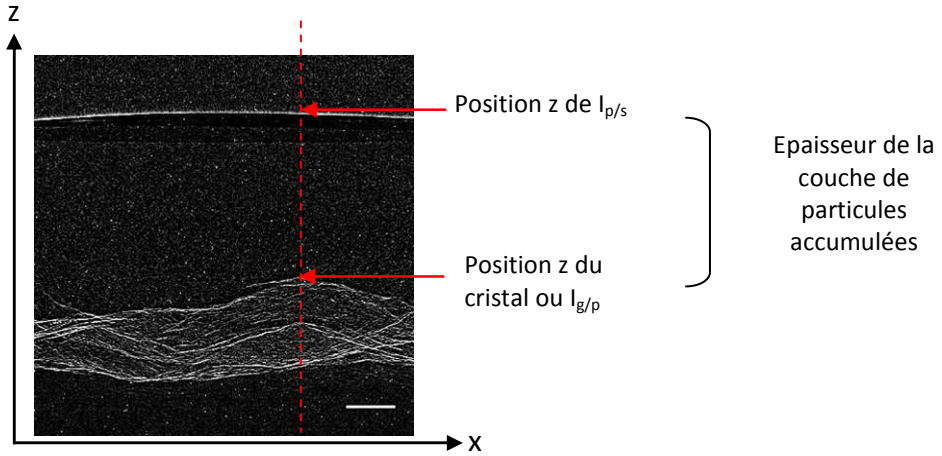


Image A- 4 : Localisation des mesures effectuées pour obtenir l'épaisseur de la couche accumulée. Barre d'échelle = 200 µm.

Localisation de la fin de la zone de transition et mesure de la variation de la fraction riche en particules

Ces informations sont obtenues via les images générées par la tomographie. Les résultats préliminaires ont montré que la fin de la zone de transition se traduit par une brutale variation de la fraction riche en particules (correspondant à l'extinction des cristaux R). Ils ont également mis en évidence que les instabilités d'avancée de l'interface de congélation se traduisent par une diminution de cette même fraction. La récupération de ces variations passe par plusieurs traitements d'images.

Les blocs de tomographie sont binarisés grâce à une fonction de segmentation que propose le logiciel Fiji, « trainable segmentation ». Plusieurs étapes sont à suivre. Tout d'abord il faut définir les domaines à segmenter. Dans notre cas deux domaines sont définis : le premier correspond aux parois d'alumine et est appelé phase riche en particules et le second correspond aux cristaux de glace. Après des affinages successifs manuels de cette segmentation [images A-5a, b], la segmentation finale est appliquée à tous les blocs de tomographie, le niveau de gris n'étant pas supposé changer entre chaque bloc puisqu'ils proviennent d'une seule et même tomographie. A l'issu du traitement, un bloc en noir et blanc représentant les domaines définis est obtenu [image A-5c].

Un nouveau traitement est appliqué à ces blocs afin de quantifier la proportion de pixels noirs par rapport à la proportion de pixels blancs sur chaque image du bloc et d'obtenir ainsi la fraction riche en particules dans la direction z. La position de la fin de zone de transition et la localisation d'instabilités peuvent être repérées en traçant la variation de la fraction riche en particules en fonction de la position z dans l'échantillon. Concernant la zone de transition, elle doit prendre fin durant l'acquisition tomographique réalisée à la base de l'échantillon pour être mesurée. Elle se traduit par une variation brusque de la fraction riche en particules et sera localisée à la position z correspondant à la fraction maximale atteinte pendant cette variation. Les instabilités sont quant à elles repérées par une chute brutale de la fraction en particules.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

La localisation de la fin de la zone de transition peut également se faire visuellement en faisant défiler les images de la zone initiale observée par tomographie et en repérant la hauteur de changement de la microstructure.

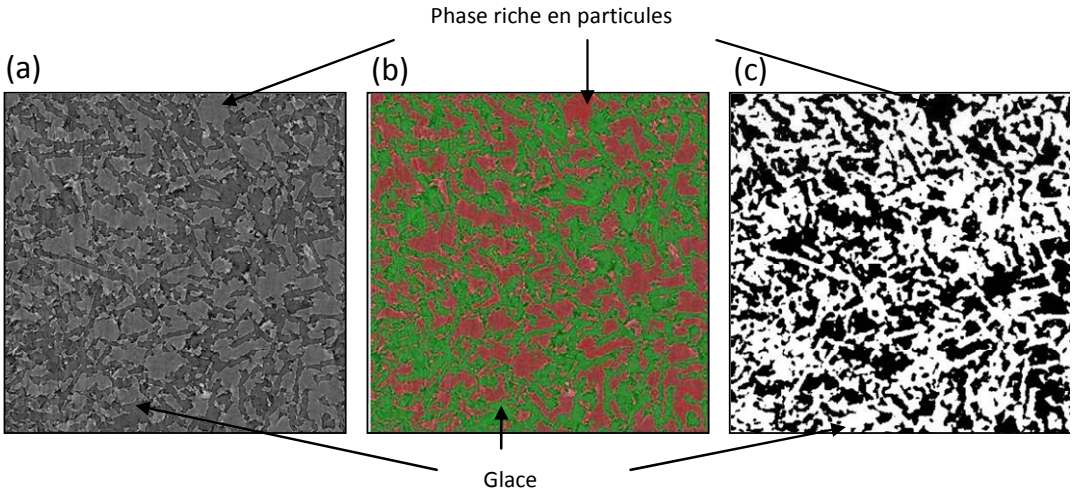


Image A- 5 : Image traitement après traitement pour localiser la fin de la zone de transition, image tomographie initiale (a), après segmentation (b), image binarisée finale (c).

Mesure de la périodicité et de l'épaisseur des cristaux ou des parois céramiques

L'image, ou l'ensemble d'images obtenues par tomographie est binarisée. Des érosions/dilatations (ouvertures morphologiques) successives de taille croissante sont appliquées à cette image. Si les parois sont binarisées en pixels blancs alors pour chaque ouverture, le nombre de pixels blancs disparus est compté. Tant qu'il reste des pixels blancs, l'opération est renouvelée en augmentant progressivement la taille de l'érosion. L'épaisseur locale d'une paroi correspond à la taille en pixel de l'érosion/dilatation qu'il a fallu effectuer pour la faire entièrement disparaitre. La figure A-2 illustre le principe des ouvertures morphologiques. Le traitement est appliqué deux fois, l'image étant inversée la deuxième fois. Les pixels blancs deviennent noirs et vice et versa, afin de mesurer l'épaisseur des parois et l'épaisseur des cristaux de glace, la somme des deux étant appelée la **périodicité**.

Cette technique présente une limite importante : elle fonctionne très bien sur des parois ou cristaux aux bords lisses non dendritiques mais lorsque des dendrites se développent, les mesures sont faussées car lorsqu'une dendrite disparait elle est alors comptée comme une paroi. Cette technique ne devra alors être appliquée qu'aux microstructures présentant des parois lisses ou peu dendritiques. Dans le cas contraire il faudra effectuer des mesures manuelles sur un grand nombre de parois et/ou de cristaux pour obtenir une valeur moyenne correcte.

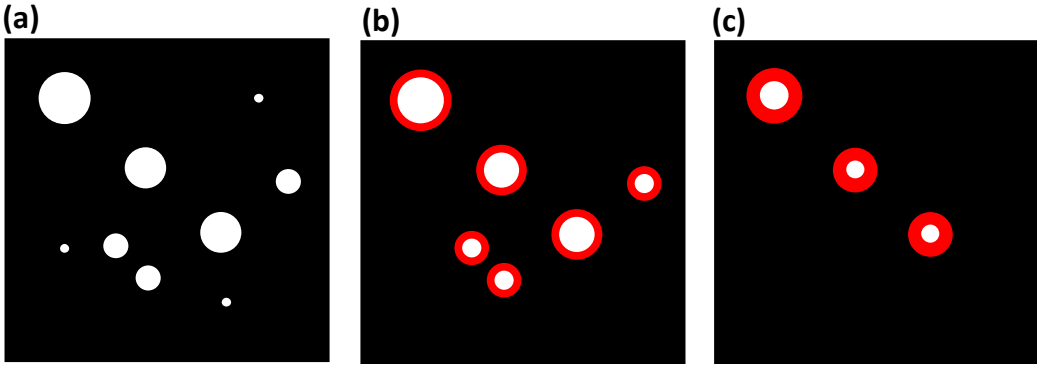


Figure A- 2 : Processus d'érosion dilatation successive. Image de départ (a), après une érosion-dilatation de taille x (b), après plusieurs érosions/dilatations (c). En rouge est représenté ce qui a disparu sur les objets restants. Les objets ayant complètement disparu après une érosion/dilatation de taille x sont comptés. Quand un objet disparait sa taille est considérée égale à la taille de l'érosion/dilation qui l'a fait disparaitre.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 2 : Effet lentille et impact du bruit de fond

Impact de l'effet lentille sur les mesures de périodicité

L'effet lentille correspond à une convergence/divergence du faisceau de rayon X lorsque celui-ci traverse un milieu hétérogène.

La figure A-3 explique le phénomène. Dans le cas d'un milieu homogène, le faisceau incident parallèle de rayons X traverse la suspension sans être dévié. L'image recueillie, qui correspond à une moyenne du signal sur toute l'épaisseur de l'échantillon, reflète alors les dimensions réelles de l'objet traversé par le faisceau [a]. Lorsque le faisceau parallèle traverse un milieu hétérogène, il peut être dévié soit de manière divergente [b_1] soit convergente [b_2]. Les dimensions observées sont alors faussées. Dans le premier cas l'objet est fictivement agrandi, dans le second, il est rétréci.

Quand les cristaux de glace grandissent dans la suspension, la partie liquide de la suspension peut être considérée homogène, dans ce cas le faisceau traversant la partie non congelée de la suspension n'est pas dévié. Mais quand le faisceau arrive sur la pointe des cristaux il subit une déviation, la partie observée dans cette zone est donc déformée. Une image avec des parties déformées et non déformées est alors obtenue [c]. Nous avons supposé que nos mesures de périodicité, réalisées sur des images extraites des acquisitions tomographiques in situ, étaient faussées à cause de ces possibles déformations. Ce phénomène reste pour le moment hypothétique.

Impact du bruit de fond des radiographies sur la technique de mesure de la vitesse d'avancée du front

L'avancée du front est suivie en radiographie. Elle est obtenue en suivant la position du front au cours du temps. Quatre possibilités s'offrent à nous pour mesurer cette vitesse :

- Soit la position du front au cours du temps est évaluée visuellement, mais cette technique restera imprécise car dépendante de la qualité de l'image qui peut induire en erreur l'évaluation de la position du front, notamment à cause d'un bruit de fond très important.
- Soit par analyse d'images :
- en relevant les extrema du signal au cours du temps, qui correspondent aux différentes interfaces existantes (Ig/s, Ig/p, Ip/s) sans aucune correction du bruit de fond,
- en soustrayant l'image au temps t à l'image prise au temps t_0 (la première image) et en relevant les extrema au cours du temps,
- en soustrayant l'image prise au temps t à celle prise au temps t-1, afin de pouvoir évaluer ce qui a changé entre deux images et suivre l'évolution des extrema d'intensité du signal au cours du temps.

Il s'avère que parmi les trois techniques de mesure de la vitesse par analyse d'image, la première est inutilisable car les variations d'intensité sont peu détectées à cause du bruit de fond trop important [figure A-4c]. Le bruit de fond se traduit par l'apparition de bandes noires horizontales sur les radiographies. Elles reflètent les défauts du monochromateur utilisé pour sélectionner la bande d'énergie du faisceau de rayons X qui nous intéresse.

Aucun extrema d'intensité n'apparait, il est impossible d'en déduire la position du front [figure A-4a]. La seconde permet de traquer la position des extrema mais la ligne de base du signal se décale au cours du temps [figure A-4b] car le bruit de fond évolue au cours du temps. Finalement seule la technique de soustraction de l'image à l'image précédente permet à la fois de suivre la position des extrema d'intensité au cours du temps, tout en conservant quasiment la même ligne de base du signal. Le bruit de fond modifie peu le signal lorsque seule la variation de signal entre deux images est considérée [figure A-4c]. Cette technique permet de suivre plus précisément l'avancée du front

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

que la technique de soustraction par rapport à la première image qui ne permet pas de se soustraire complètement au bruit de fond [figure A-4e]. En effet de fines bandes noires qui sont des empreintes du bruit de fond, traverse la partie congelée en de nombreux endroits.

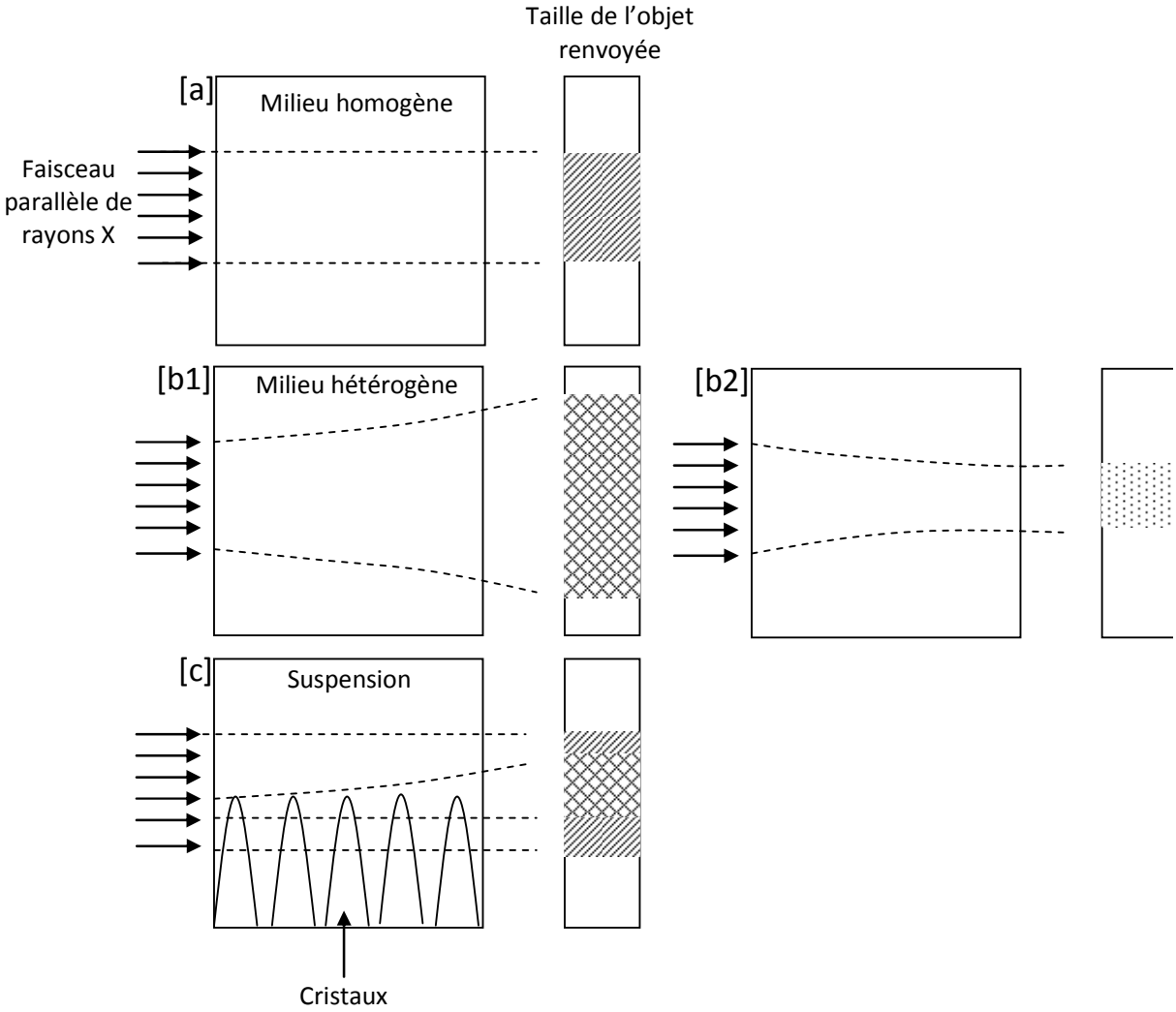


Figure A- 3 : Effet de l'homogénéité du milieu à traverser, sur la déviation du faisceau de rayons X, dans un milieu homogène [a], hétérogène avec divergence [b1] ou convergence [b2], mixte dans le cas de la congélation des suspensions[c].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

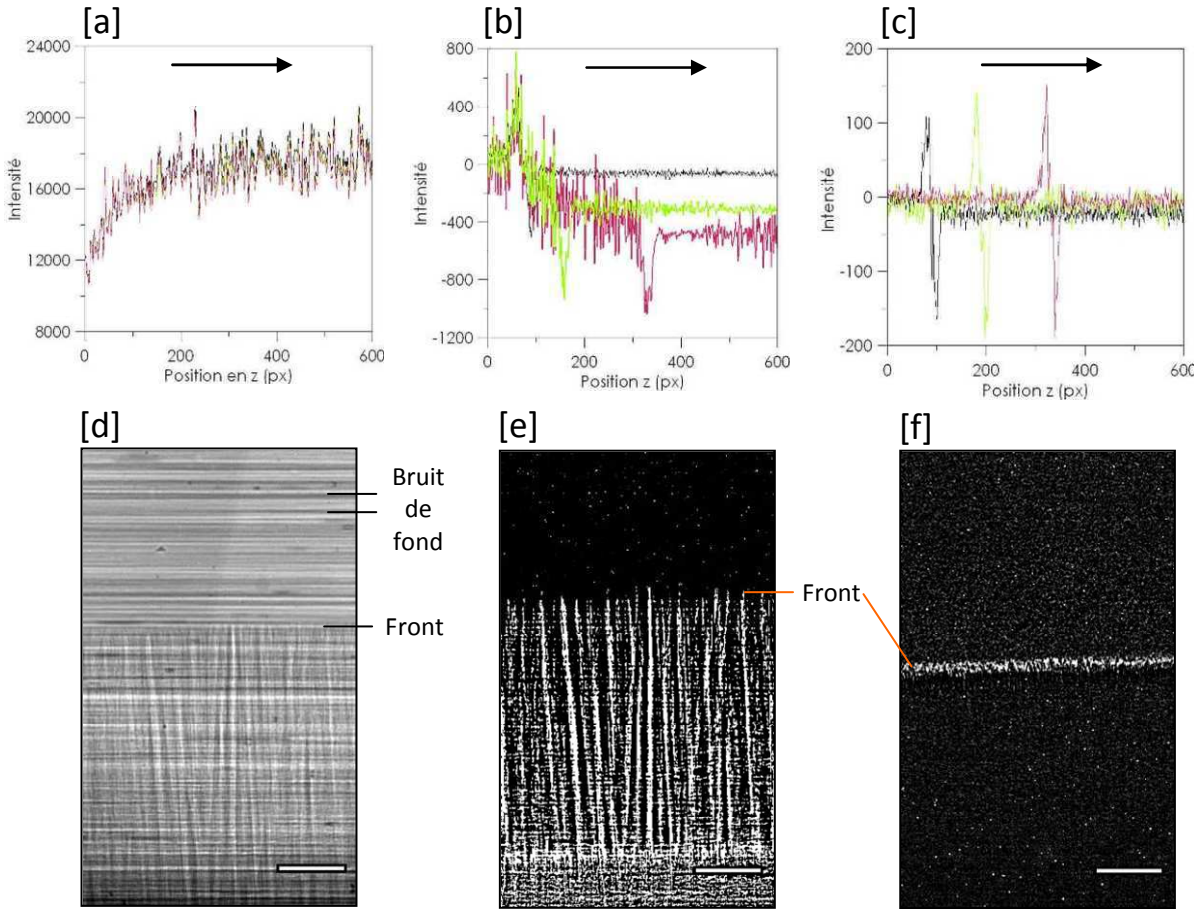


Figure A- 4 : Influence des corrections appliquées aux radiographies sur les profils d'intensité, la radiographie correspondante obtenue après traitement est située sous chaque graphe : sans correction [a, d], en soustrayant la première image [b, e], en soustrayant l'image précédente [c, f]. La flèche indique le sens de déplacement du front de congélation sur la radiographie.

Annexe 3 : Protocole suivi pour l'étude du frittage

Protocole suivi pour la mise en forme par coulage

La suspension est coulée sur une plaque de plâtre perforée de trous cylindriques de dimensions 10 x 15 mm. Les échantillons sont séchés à l'air libre pendant 24 h. Ils sont ensuite extraits de la plaque puis poncés afin d'obtenir un cylindre ayant deux faces parallèles et planes. Ce sont les conditions nécessaires pour faire une dilatométrie verticale.

Ils sont ensuite déliantés suivant le cycle présenté figure VI-1. Le liant ayant disparu, l'échantillon est trop fragile pour être manipulé. Il est nécessaire de réaliser un préfrittage à 900 °C, afin de créer une légère cohésion entre les grains sans commencer la densification par frittage.

Le parallélisme des faces du cylindre est à nouveau contrôlé et réajusté si nécessaire. Puis les échantillons sont introduits dans le dilatomètre vertical et chauffés suivant trois vitesses de montée en température : 300, 600, 900 °C/h, de la température ambiante à 1700 °C. A partir de ces résultats, la vitesse de montée en température V_f la plus efficace et la température de frittage T_d approximative vont être déterminées. La densité à cru et frittée de ces mêmes échantillons est

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

mesurée géométriquement pour la première et par imbibition pour la seconde. Ces valeurs sont nécessaires pour les calculs des vitesses de densification.

Pour étudier l'influence des paramètres de frittage sur le grossissement des grains et sur la densification, des pastilles sont coulées sur une plaque en plâtre. Elles seront frittées soit à T_f, soit à T_f + 25 °C , soit T_f – 25 °C à des paliers de 5, 30, 60, 180 minutes.

A l'issue de chaque frittage, la densité est mesurée par imbibition sur trois pastilles différentes ayant subi le même cycle de frittage. Elles sont finalement fracturées et observées au MEB pour avoir accès à la taille des grains.

Protocole suivi pour la mise en forme par congélation

Les échantillons élaborés par ice-templating subissent les mêmes étapes aux différences près suivantes :

- Les échantillons réservés à la dilatométrie sont coulés dans des moules en téflon de 10 x 15 mm et refroidis à 2 °C/min. Ils sont ensuite lyophilisés puis leur densité à cru est mesurée géométriquement. Ils sont ensuite déliantés et préfrittés selon les mêmes conditions que les échantillons coulés.
- Les échantillons sont très fragiles et friables à cause de la fissuration des parois. Il est donc impossible d'obtenir deux faces parallèles. Une pastille d'alumine a été ajoutée à la surface de l'échantillon du côté où la congélation se termine, afin de créer un parallélisme artificiel.
- Les échantillons qui subissent les différents traitements thermiques, sont congelés dans des moules de dimensions 2 x 2 cm. La densité qui nous intéresse n'est pas celle de l'échantillon entier mais seulement celle des parois. Il a donc fallu broyer légèrement l'échantillon pour détacher les parois et mesurer par porosimétrie à mercure la porosité ouverte puis retrouver par calcul la densité des parois. La densité par imbibition est une technique appropriée pour mesurer la densité d'échantillons monolithiques mais pas broyés. C'est la raison pour laquelle nous avons du changer de technique de mesure pour les échantillons élaborés par ice-templating.
- Ce sont également les parois qui sont observées au MEB pour mesurer la taille de grain.

Dans tous les cas, coulage ou ice-templating, la taille moyenne des grains est mesurée sur les images MEB en utilisant la méthode des intercepts sur un minimum de 400 grains. Un facteur de correction tridimensionnel de 1,2 est appliqué sur les mesures signifiant que les grains sont approximés par des sphères [142].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

Thèse soutenue devant l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

NOM : LASALLE DATE de SOUTENANCE : 8 Juin 2011

PRENOMS : Audrey Andrée

TITRE : Les céramiques venues du froid… Formulation, congélation et structuration par ice-templating

NATURE : Doctorat NUMERO D'ORDRE :

ECOLE DOCTORALE : Matériaux de l'INSA de Lyon

SPECIALITE : Matériaux

Cote B.I.U. - Lyon : et bis CLASSE :

RESUME :
La mise en forme par ice-templating est un procédé d'élaboration permettant via la congélation d'une suspension, d'obtenir des matériaux poreux à porosité contrôlée. L'analyse des mécanismes régissant la congélation de suspensions concentrées en particules et leurs conséquences sur les microstructures poreuses, est très peu développée dans la littérature du point de vue de l'influence de la composition de la suspension, en termes de nature et quantité d'additifs.
Les objectifs de ces travaux de thèse sont d'observer et caractériser in situ et ex situ la formation des structures par ice-templating. Il s'agit également d'établir les liens entre la composition des suspensions, le procédé et la morphologie poreuse obtenue pour les structures congelées et frittées qui en découlent.
L'évolution de l'avancée du front de congélation d'un panel de suspensions d'alumine aux propriétés caractérisées a été observée par radiographie X et la microstructure des échantillons congelés et frittés a été caractérisée par tomographie X ou par MEB. Nous avons ainsi pu caractériser les différentes étapes de la congélation par ice templating, les microstructures congelées associées, l'influence de la composition de la suspension ainsi que les mécanismes générateurs de défauts. La force ionique générée par la quantité de dispersant, la présence ou non de liant et la vitesse de refroidissement des suspensions sont trois paramètres ayant des conséquences critiques sur la microstructure et sur l'orientation ou la désorientation des cristaux. Nos résultats apportent un éclairage inédit sur les mécanismes de congélation des sols étudiés en géophysique et notamment la formation de glace lenticulaire.

MOTS-CLES : Ice-templating, Porosité, Suspensions, Additifs, Tomographie/Radiographie X

LABORATOIRE DE RECHERCHE : MATEIS

DIRECTEUR DE THESE: Eric Maire

PRESIDENT DE JURY : Jean-Marc Chaix

COMPOSITION DU JURY : Jean-Marc Chaix, Aza Azouni, Dominique Chatain, Eric Maire, Christian Guizard, Sylvain Deville, Fabrice Rossignol

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0070/these.pdf
© [A. Lasalle], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés