



**HAL**  
open science

# Influence du procédé de coulage-congélation sur la microstructure et les propriétés de matériaux

Anthony de Marcos

► **To cite this version:**

Anthony de Marcos. Influence du procédé de coulage-congélation sur la microstructure et les propriétés de matériaux. Autre. Université de Limoges, 2014. Français. NNT : 2014LIMO0027 . tel-01127553

**HAL Id: tel-01127553**

**<https://theses.hal.science/tel-01127553v1>**

Submitted on 7 Mar 2015

**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.

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE SI-MMEA

Laboratoires SPCTS et GEMH, Ecole ENSCI

Thèse pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Science des Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

présentée et soutenue par

Anthony DE MARCOS

le 16 Décembre 2014

## **Influence du procédé de coulage-congélation sur la microstructure et les propriétés de matériaux**

Thèse dirigée par Claire PEYRATOUT, Cécile PAGNOUX et Benoit NAIT-ALI

JURY:

Président du jury

Mme **Anne Leriche**, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, LMCPA, Maubeuge

Rapporteurs

Mme **Romana Piat**, Institute of Engineering Mechanics, Department of Mechanical Engineering, Karlsruhe, Allemagne

Mme **Anne Leriche**, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, LMCPA, Maubeuge

Examineurs

M. **Sylvain Deville**, Unité mixte de recherche Saint-Gobain/CNRS (CREE), Cavaillon

Mme **Cécile Pagnoux**, SPCTS-ENSCI, Limoges

M. **Benoit Nait-Ali**, GEMH-ENSCI, Limoges

Mme **Claire Peyratout**, GEMH-ENSCI, Limoges



## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Centre Européen de la Céramique (CEC) au sein des laboratoires Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes (GEMH) rattaché à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, Limoges) et Sciences et Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces (SPCTS, CNRS, Université de Limoges). Cette thèse est financée par le conseil scientifique de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI, Limoges).

Je tiens à remercier Madame Anne LERICHE, Madame Romana PIAT et Monsieur Sylvain DEVILLE pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. J'associe à mes remerciements mes encadrants de thèse Madame Claire PEYRATOUT, Madame Cécile PAGNOUX et Monsieur Benoit NAIT-ALI pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances scientifiques ainsi que de leurs conseils et pour leur aide. Merci pour le temps que vous m'avez accordé, votre patience et votre disponibilité. J'adresse également mes remerciements à Monsieur David S. SMITH et Monsieur Nicolas TESSIER-DOYEN pour avoir relu mon manuscrit et pour leurs commentaires pertinents, ainsi que Monsieur Arnaud ALZINA pour son aide à l'utilisation du logiciel à éléments finis Code\_Aster.

Je souhaite remercier le personnel technique de l'ENSCI, du CEC, et en particulier Monsieur Yann LAUNAY et Monsieur Patrice DUPORT pour m'avoir appris à utiliser le microscope électronique à balayage, et Monsieur Gilles DESVERGNE, pour l'usinage des moules. Merci également à Madame Sandra BLANCHET et Monsieur Mickael LACROIX pour leur aide à l'utilisation des machines de caractérisation.

Un grand merci à Monsieur Jérémie GRANDJEAN, Monsieur Etienne YGOUT et Monsieur Christoph KEIDEL, que j'ai eu le plaisir d'encadrer dans le cadre de leur stage Master, pour l'aide que vous m'avez apportée dans ce travail.

Enfin, je tiens à remercier tous mes collègues doctorants pour leur amitié.

# Sommaire

Introduction générale.....	7
----------------------------	---

## **Chapitre 1 : Matériaux poreux par lyophilisation et propriétés thermiques ..... 13**

I- Introduction .....	13
II- Le procédé de séchage par lyophilisation.....	14
III- Quelques résultats majeurs sur l'alumine .....	17
IV- Les matériaux phyllosilicatés poreux : applications et procédés .....	22
V- Résultats concernant la préparation d'autres matériaux par le procédé de coulage-congélation.....	24
VI- Conductivité thermique des matériaux poreux .....	26
a. Conductivité thermique intrinsèque du solide .....	26
b. Résistance thermique des joints de grains.....	27
c. Conductivité thermique effective des matériaux poreux .....	28
d. Anisotropie de la conductivité thermique .....	29

## **Chapitre 2 : Formulation des suspensions ..... 36**

I- Introduction .....	36
II- Origine des charges de surface .....	36
III- La théorie D.L.V.O.....	37
IV- Dispersion de suspensions à l'aide d'additifs .....	40
a. Dispersions de suspensions concentrées en milieu aqueux .....	40
b. Les dispersants à effet électrostatique.....	40
V- Caractérisations des poudres et suspensions .....	41
a. Caractéristiques des suspensions et des poudres d'oxydes (matériaux de base) ...	41
i. L'alumine.....	41
ii. Caractéristiques des suspensions et poudres de bentonite .....	46
b. Caractérisations des additifs .....	49
i. Caractéristiques du liant minéral, la laponite .....	50
ii. Caractéristiques du liant organique, le chitosane .....	54
iii. Caractéristiques du cryoprotecteur tréhalose .....	55
iv. Caractéristiques du dispersant, l'hexamétophosphate de sodium .....	56
VI- Conclusion .....	57

### **Chapitre 3 : Élaboration de matériaux poreux par coulage-congélation.....60**

I- Introduction .....	60
II- Mode opératoire.....	60
III- Effet du procédé de coulage-congélation sur la microstructure.....	62
IV- Mise en forme par moulage .....	63
V- Modélisation à l'aide de Code_Aster .....	65
a. Intérêt .....	65
b. Géométrie du moule.....	65
c. Conditions aux limites et initiales.....	66
d. Propriétés ( $C_p$ , $\rho$ , $\lambda$ ) des suspensions.....	66
VI- Echantillons à base d'alumine .....	69
a. Influence de la vitesse de congélation sur la microstructure .....	69
b. Influence de la nature du liant sur la microstructure.....	73
c. Influence de la température de consolidation sur la microstructure .....	74
VII- Echantillons à base de bentonite .....	76
a. Influence de la vitesse de congélation sur la microstructure .....	76
b. Influence de l'ajout d'un additif sur la microstructure .....	78
c. Influence de la température de consolidation sur la microstructure .....	81
VIII- Conclusion .....	82

### **Chapitre 4 : Propriétés thermiques.....85**

I- Modèles analytiques utilisés .....	85
a. Modèles série et parallèle (Limites de Wiener) .....	86
b. Limites de Hashin et Shtrikman (HS).....	86
c. Théorie de la percolation du milieu effectif.....	87
II- Détermination de la conductivité thermique par la méthode flash laser .....	89
III- Etude des échantillons d'alumine .....	91
a. Influence du procédé de séchage .....	91
b. Influence de la vitesse de congélation .....	93
c. Influence de la nature du liant.....	97
IV- Etude des échantillons de bentonite .....	98
a. Influence du procédé de séchage .....	99
b. Influence de la vitesse de congélation .....	101

c.	Influence du traitement thermique .....	102
d.	Influence de la nature du liant.....	102
V-	Conclusion .....	104
<b><u>Chapitre 5 : Propriétés mécaniques .....</u></b>		<b>108</b>
I-	Introduction .....	108
II-	Comportement élastique linéaire .....	108
a.	Elasticité linéaire.....	108
b.	Coefficients d'élasticité linéaire.....	109
III-	Résistance à la rupture des matériaux .....	110
IV-	L'influence de la porosité.....	111
a.	Effet de la porosité sur le module d'Young : description des modèles .....	111
b.	Effet de la porosité sur la contrainte à la rupture .....	113
V-	Propriétés mécaniques des matériaux poreux.....	115
VI-	Description de l'appareillage et mode opératoire .....	117
VII-	Etude des échantillons d'alumine .....	118
a.	Influence de la vitesse de congélation et du procédé de séchage.....	118
b.	Influence de la nature du liant.....	121
c.	Influence de la température de consolidation .....	121
VIII-	Etude des échantillons de bentonite .....	122
a.	Influence de la vitesse de congélation et du procédé de séchage.....	122
b.	Influence de la nature du liant.....	124
c.	Influence de la température de consolidation .....	125
IX-	Conclusion .....	126
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>130</b>

## Introduction générale

L'utilisation de matériaux céramiques à architecture contrôlée est de plus en plus développée dans divers secteurs, par exemple, des plus en pointe technologiquement comme celui des matériaux céramiques pour la santé, au plus traditionnels, comme le bâtiment. La problématique de ce travail de thèse est d'élaborer des matrices minérales poreuses à base d'oxydes et de comprendre et d'établir un lien entre les paramètres du procédé de séchage, la microstructure des matériaux et leurs propriétés d'usage (propriétés thermiques et mécaniques). Il existe de nombreuses façons d'élaborer des matériaux poreux. On peut citer par exemple le frittage partiel, l'introduction de substrats sacrificiels ou à répliquer. Quatre méthodes utilisées au sein des laboratoires du CEC pour élaborer des matériaux poreux silicatés sont décrites ci-après.

La 1<sup>ère</sup> méthode consiste à élaborer un échantillon qui sera la réplique d'une préforme poreuse, en général une mousse polymérique. Après une étape d'imprégnation et d'infiltration, l'échantillon est séché et la préforme est éliminée par calcination, décomposition, réaction ou dissolution. Le matériau poreux résultant présente une taille de pore allant du nanomètre au millimètre (Figure 1.a). La majorité des mousses céramiques actuelles sont fabriquées industriellement suivant cette technique. Le polymère principalement utilisé pour élaborer la mousse polymérique est le polyuréthane, mais le polychlorure de vinyle, le polystyrène, la cellulose ou encore le latex sont également mis en œuvre.



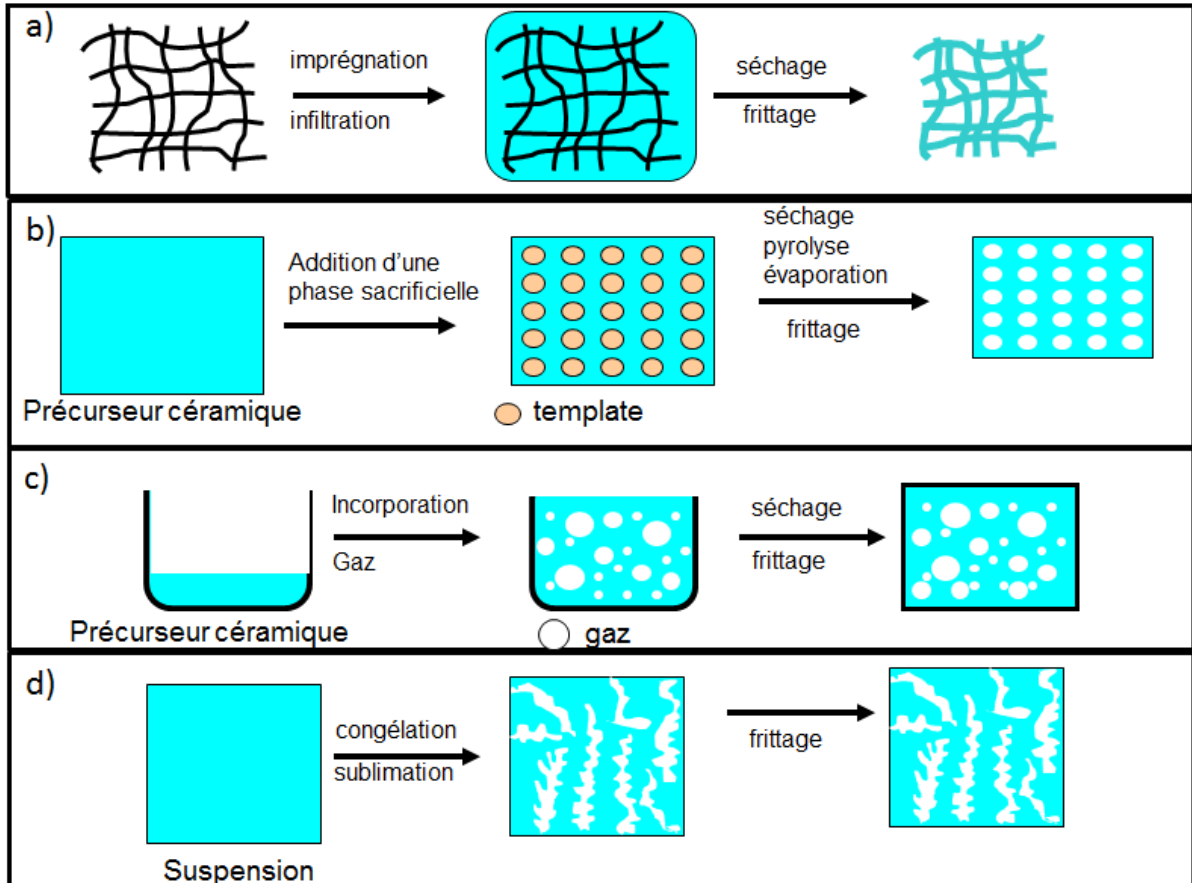


Figure 1 : (a) Production de mousse céramique par imprégnation d'une préforme (b) Méthode d'ajout de phase sacrificielle pour fabriquer des matériaux poreux (c) Méthode d'incorporation d'un gaz pour fabriquer des matériaux poreux (d) Méthode « coulage-congélation » pour fabriquer des matériaux poreux, adaptée de [1]

La 2<sup>ème</sup> méthode, décrite sur la Figure 1.b, consiste à ajouter une phase sacrificielle à un précurseur céramique (solide ou liquide). La phase sacrificielle est ensuite supprimée par évaporation, pyrolyse ou séchage. Une étape de frittage est nécessaire pour maintenir la cohésion de l'ensemble. De nombreuses microcharges polymériques denses, comme le polyméthylmétacrylate, le polystyrène, le polychlorure de vinyle ont été testées [2 - 7]. Les agents de remplissage conditionnent la quantité, la forme et la taille des pores.

La 3<sup>ème</sup> méthode consiste à incorporer un gaz dans la suspension céramique via des agents moussants (Figure 1.c). Suite à des étapes de séchage et frittage, des céramiques macro et microcellulaire de structure ouverte ou fermée sont générées.

Enfin, une dernière méthode, relativement récente, pour élaborer des matériaux poreux est la technique du coulage-congélation (Figure 1.d). Dans cette technique, une suspension généralement aqueuse est préparée puis congelée. Ensuite, le solvant solidifié est sublimé et

l'échantillon est consolidé par frittage. La porosité est une réplique directe du solvant éliminé sous forme solide. Divers paramètres, comme le taux de charge initial de la suspension ou la vitesse de congélation, conditionnent la porosité finale. Cette thèse s'intéresse aux propriétés des matériaux poreux élaborés avec cette technique.

Actuellement en utilisant un séchage conventionnel par évaporation, il est possible d'obtenir des matériaux argileux avec des conductivités thermiques de l'ordre de  $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Le séchage par coulage-congélation provoque une texturation supplémentaire des matériaux lors de la sublimation des cristaux de glace, qui rend les matériaux obtenus anisotropes. Cette thèse cherche à mettre en évidence la corrélation éventuelle entre cette microstructure particulière et les propriétés thermiques. De plus cette technique provoque peu de fissures du matériau en présence de liant. La mise en œuvre de matériaux à l'aide de ce procédé paraît donc être une bonne alternative à un séchage traditionnel par évaporation.

Les matériaux obtenus présentent une porosité orientée suivant la direction de congélation. Une des problématiques adressée dans cette thèse est de vérifier qu'il existe bien une corrélation entre la microstructure et les propriétés d'usage, notamment thermiques ; en effet, il serait intéressant d'élaborer des matériaux présentant une anisotropie contrôlée des propriétés. Cela permettrait d'orienter des flux (de chaleur, mais également de matière) au sein d'un matériau.

Une des applications possibles est l'isolation thermique. Lorsque les matériaux poreux sont utilisés comme isolant thermique, la propriété qui gouverne leur pouvoir d'isolation est la conductivité thermique. Les valeurs de cette propriété s'étendent sur plusieurs ordres de grandeur, de quelques dixièmes de  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour les polymères, à quelques centaines de  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , essentiellement pour les métaux. Du fait de la faible conductivité thermique de l'air, la présence de pores dans les matériaux contribue à diminuer la conductivité thermique, augmentant ainsi les facultés d'isolation. Un matériau est dit isolant thermique s'il possède une conductivité thermique inférieure à  $0,10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Actuellement, les principaux isolants thermiques utilisés dans le domaine de la construction sont le chanvre, la laine de verre, les mousses de polymère, basse densité, et de façon plus expérimentale, les aérogels. Dans la perspective d'obtenir des matériaux céramiques présentant des valeurs de conductivité thermique inférieures à  $0,10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , il est indispensable de choisir avec soin la nature de la phase solide du matériau et de maîtriser sa microstructure.

Dans le cas des matériaux de construction, le contrôle de la structure des matériaux à base d'argiles s'effectue en préparant des matériaux multicouches ou poreux, ceci permettant d'améliorer les propriétés d'usage, notamment mécaniques et thermiques. La conductivité thermique de l'air et des argiles étant très basses, respectivement égale à  $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et de l'ordre de  $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , il est possible, en jouant sur le taux de porosité d'obtenir des matériaux argileux avec des conductivités thermiques compatibles avec l'utilisation des produits comme isolants thermiques. Le contrôle de la microstructure représente donc un champ d'investigation pour la fabrication de matériaux poreux isolants thermiques. Cette microstructure est influencée par les procédés de séchage, au cœur des problématiques énergétiques actuelles. L'étape de séchage influe sur la distribution de la porosité, sa structuration, sur la taille des pores et donc sur la structure finale du matériau. Il apparaît nécessaire de connaître son influence sur les propriétés d'usage du matériau final et établir une corrélation entre les propriétés et la microstructure.

Le choix des matériaux adéquats se base sur des travaux précédemment menés [8 - 12]. Dans cette présente étude, deux oxydes sont utilisés pour élaborer les matériaux par coulage-congélation. Il s'agit de l'alumine  $\alpha$ , dont la dispersion et l'utilisation pour élaborer des matériaux poreux par coulage-congélation sont très répandues, et une bentonite, minéral argileux de la famille des phyllosilicates. Les liants choisis sont soit minéral, comme la laponite, phyllosilicate de synthèse de taille nanométrique, soit organique, comme le chitosane, polymère naturel issu de la carapace de crustacés.

Le choix de l'alumine comme matériau modèle se justifie par le fait que les caractéristiques des suspensions sont bien connues [13] et que cet oxyde est très utilisé dans divers procédés de mise en forme. L'utilisation de cet oxyde simple permettra de mettre en évidence les différents paramètres influençant la microstructure des matériaux élaborés par coulage-congélation. Cet oxyde sera ensuite substitué par un phyllosilicate naturel, la bentonite.

L'ajout de liants modifie la microstructure et peut contribuer à améliorer les propriétés mécaniques et thermiques. Dans cette optique, deux liants de nature différente sont donc testés.

Dans ce contexte, ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre, consacré à l'étude bibliographique, présente le procédé de coulage-congélation ainsi que les différentes propriétés obtenues par cette technique. De plus, ce chapitre s'intéresse également

aux procédés de mise en forme des argiles. Le second chapitre présente, en première partie, le phénomène de dispersion ainsi que l'origine des charges de surface, et en deuxième partie les caractérisations des matières premières et des suspensions utilisées. Le troisième chapitre détaille les procédés d'élaboration d'échantillons ainsi que les résultats de modélisation obtenus à l'aide du code de calcul Code\_Aster. Le quatrième chapitre porte sur l'étude de la conductivité thermique des deux systèmes utilisés, l'alumine et la bentonite. Ensuite, une étude analogue est menée dans le cinquième chapitre sur les propriétés mécaniques.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale rassemblant les principaux résultats obtenus lors des trois années de thèse et présente les perspectives futures à envisager lors d'études complémentaires.

Ce travail a été effectué au Centre Européen de la Céramique (CEC) au sein des laboratoires Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes (GEMH, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, Limoges) et Sciences et Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces (SPCTS, CNRS, Université de Limoges). Cette thèse est financée par le conseil scientifique de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI, Limoges).

## Références bibliographiques

- [1] : A.R. STUDART, U.T. GONZENBACH, E. TERVOORT, L.J. GAUCKLER, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 1771-1789, 2006.
- [2] : P. COLOMBO, E. BERNARDO, *Composites Science and Technology*, 63, p. 2353-2359, 2003.
- [3] : R.A. LOPES, A.M. SEGADAES, *Materials Science and Engineering a-Structural, Materials Properties Microstructure and Processing*, 209, p. 149-155, 1996.
- [4] : P. COLOMBO, E. BERNARDO, L. BIASETTO, *Journal of the American Ceramic Society*, 87, p. 152-154, 2004.
- [5] : Y.W. KIM, C.M. WANG, C.B. PARK, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 115, p. 419-424, 2007.
- [6] : M. SHIBUYA, T. TAKAHASHI, K. KOYAMA, *Composites Science and Technology*, 67, p. 119-124, 2007.
- [7] : CHRISTIAN, M. MITCHELL; D.P. KIM, P.J.A. KENIS, *Journal of Catalysis*, 241, p. 235-242, 2006.
- [8] : H.J. WANG, D.Y. KIM, J.W. MOON, *Fabrication of porous clay materials with aligned pore structures by freeze-drying*, *Materials Science Forum*, pp. 906-909, 2006.
- [9] : S. DEVILLE, E. SAIZ, A.P. TOMSIA, *Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering*, *Biomaterials* 27, pp. 5480-5489, 2006.
- [10] : S. DEVILLE, E. SAIZ, R.K. NALLA, A.P. TOMSIA, *Freezing as a path to build complex composites*, *Science* 311, pp. 515-518, 2006.
- [11] : Y. SINCHUK, S. ROY, J. GIBMEIER, R. PIAT, A. WANNER, *Numerical study of internal load transfer in metal/ceramic composites based on freeze-cast ceramic preforms and experimental validation*, *Materials Science and Engineering A* 585, pp 10-16, 2013.
- [12] : S. ROY, A. WANNER, *Metal/ceramic composites from freeze-cast ceramic preforms : Domain structure and elastic properties*, *Composites Science and Technology* 68, pp. 1136-1143, 2008.
- [13] : R. LAUCOURNET, *Dispersions d'alumine en milieux aqueux : préparation de suspensions concentrées et mise en forme d'objets par coagulation*, Université de Limoges, 2001.

# Chapitre 1 : Matériaux poreux par lyophilisation et propriétés thermiques

## I- Introduction

Ce chapitre fait l'état de l'art sur le procédé de séchage des suspensions céramiques par congélation depuis une dizaine d'années. Cette activité de recherche a donné lieu à un nombre croissant de publications, comme indiqué sur la Figure 2.

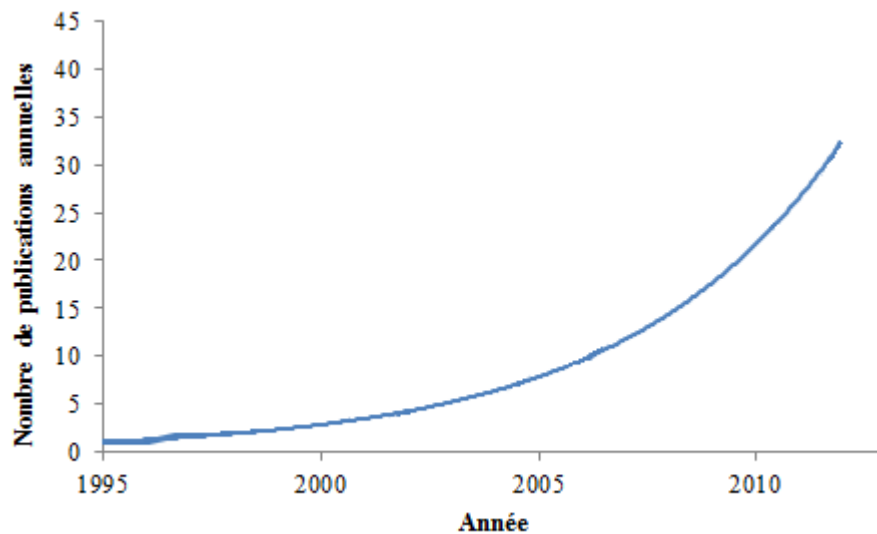


Figure 2 : Nombre de publications (mots-clés : freeze casting and ceramics) par an au cours des 20 dernières années [14]

Comparé à un séchage par évaporation du milieu dispersif, la méthode de séchage de matériaux céramiques par coulage-congélation permet d'obtenir une texturation du matériau différente et donc une modification de la microstructure et des propriétés d'usage. Ce procédé a déjà été appliqué dans de nombreux domaines, allant des applications biomédicales à l'agroalimentaire.

Ce chapitre s'articule autour de cinq parties : une première partie décrit le procédé de coulage-congélation, une deuxième partie porte sur les applications liées au séchage par coulage-congélation de l'alumine, matériau très largement utilisé dans les procédés de mise en forme, une troisième partie s'intéresse aux applications et aux modes d'élaboration des argiles, une quatrième partie décrit les autres matériaux élaborés par coulage-congélation et

une dernière partie porte sur la conductivité thermique des matériaux poreux, isotropes et anisotropes.

## II- Le procédé de séchage par lyophilisation

La lyophilisation constitue la procédure la moins génératrice de défauts pour déshydrater les produits biologiques et chimiques. Elle est basée sur le phénomène physique de la sublimation, c'est à dire le passage direct de l'état solide à l'état gazeux. Elle s'effectue en trois phases majeures : une première étape de congélation, suivie par une étape de dessiccation dite primaire puis une deuxième dessiccation dite secondaire. Ce procédé nécessite une température suffisamment basse pour assurer la congélation du produit ainsi qu'une pression réduite pour assurer la sublimation rapide du solvant.

Le cycle de lyophilisation est représenté sur la Figure 3.

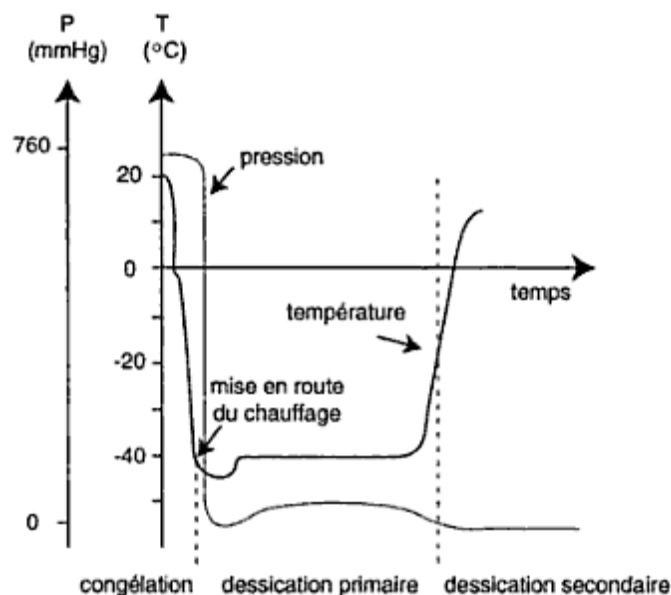


Figure 3 : Cycle de lyophilisation [15]

Le produit congelé est placé dans une chambre de dessiccation à vide [16]. Lors de la congélation, la suspension passe de l'état liquide à l'état solide. Ensuite, la pression dans l'enceinte est abaissée afin de permettre à l'eau solide de passer à l'état gazeux. Lors de ce changement de phase, l'eau libre est éliminée. La quantité d'eau éliminée sous forme de vapeur représente jusqu'à 90 % de la quantité d'eau présente dans le produit. C'est la dessiccation primaire. La dessiccation secondaire permet d'éliminer l'eau liée par adsorption à la surface des produits lors de la sublimation. Cette eau ne représente qu'une faible quantité,

mais la dessiccation secondaire requiert un vide plus poussé et s'effectue à température ambiante. La durée de cette étape dépend de la porosité du produit et de la teneur finale en eau que l'on veut atteindre dans la matière sèche.

La méthode de *congélation* et la température finale du produit congelé peuvent affecter la lyophilisation du produit à obtenir. Cette étape de congélation est la plus critique car elle peut engendrer des contraintes mécaniques ainsi que des déformations du matériau dues à la croissance de cristaux de glace. La congélation contrôlée de suspensions colloïdales permet la formation d'une structure où les particules se trouvent concentrées entre les cristaux lamellaires de glace (Figure 4). Une congélation rapide favorisera la croissance de petits cristaux de glace et permettra de préserver la structure du matériau. Une congélation lente, par contre, favorisera une croissance de plus gros cristaux (de l'ordre de 30 à 40  $\mu\text{m}$ ). Pour cette étude, les produits sont congelés à des températures basses inférieures à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (vitesse de congélation supérieure à  $20\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ce qui entraîne la formation de cristaux de glace d'épaisseur fine, de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ .

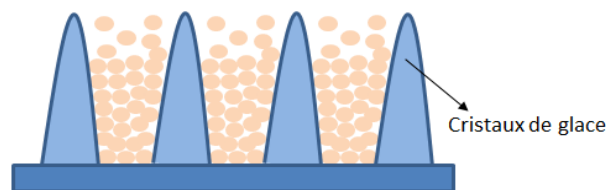


Figure 4 : Structuration de la suspension engendrée par la croissance anisotrope des cristaux de glace

Du point de vue énergétique, il est possible de comparer l'énergie nécessaire pour éliminer une mole d'eau par lyophilisation ou par séchage conventionnel. Le système thermodynamique est donc défini comme étant une mole d'eau. Pour évaluer l'énergie dépensée lors de la lyophilisation d'une mole d'eau, nous allons calculer l'enthalpie, fonction d'état.

Pour calculer l'enthalpie associée à la lyophilisation (congélation suivie par une étape de sublimation) d'une mole d'eau pure, on suppose que le système (eau liquide) est initialement à  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'eau liquide est refroidie à  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (étape 1), puis solidifiée à  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (étape 2). L'eau solide est ensuite refroidie à  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  (étape 3), puis sublimée à cette température (étape 4). Les enthalpies mises en jeu lors des différentes étapes de cette lyophilisation sont les suivantes:

$$\Delta H_1 = n C_{p_{\text{eau liquide}}} dT = 75,2 * 20 = 1,5 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_2 = n L_f = 6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3 = n C_{p_{\text{eau solide}}} dT = 37,1 * 65 = 2,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_4 = n L_s = 48 \text{ kJ}$$

L'énergie  $E_{\text{tot1}}$  représente l'énergie mise en jeu par le système « mole d'eau ». L'énergie  $E_{\text{tot2}}$  représente l'énergie mise en jeu par le procédé.

$$E_{\text{tot1}} = - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 = \mathbf{38 \text{ kJ}}$$

$$E_{\text{tot2}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \mathbf{58 \text{ kJ}}$$

Ces valeurs sont comparées avec l'enthalpie associée à l'évaporation d'**une mole** d'eau pure, initialement à l'état liquide et à la température de 20 °C. L'eau liquide est chauffée jusqu'à 70 °C (étape 1), puis évaporée à cette température (étape 2). Les enthalpies mises en jeu lors des différentes étapes de ce séchage sont les suivantes:

$$\Delta H'_1 = n C_{p_{\text{eau liquide}}} dT = 75,2 * 50 = 3,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H'_2 = E_2 = n L_v = 42 \text{ kJ}$$

$$E_{\text{tot1}} = E_{\text{tot2}} = \Delta H'_1 + \Delta H'_2 = \mathbf{45,8 \text{ kJ}}$$

avec :

$C_{p_{\text{eau liquide}}} = 75,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  : capacité thermique molaire de l'eau liquide à pression constante.

$C_{p_{\text{eau solide}}} = 37,1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  : capacité thermique molaire de l'eau solide à pression constante.

$L_f = 333 \text{ kJ.kg}^{-1} = 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  : chaleur latente de fusion de l'eau à 0 °C

$L_s = 2700 \text{ kJ.kg}^{-1} = 48 \text{ kJ.mol}^{-1}$  : chaleur latente de sublimation de l'eau à - 65 °C.  $L_s$  est obtenue grâce à la relation :

$$L_s = \mathbf{2499 - 2,386 T} \text{ avec T en } ^\circ\text{C} \quad (\text{Eq. 1}) \quad [17]$$

$L_v = 2300 \text{ kJ.kg}^{-1} = 42 \text{ kJ.mol}^{-1}$  : chaleur latente de vaporisation à 70 °C.  $L_v$  est obtenue grâce à la formule de Regnault :

$$L_v = \mathbf{3335 - 2,91 T} \text{ avec T en K} \quad (\text{Eq. 2}) \quad [18]$$

**Du point de vue « procédé », l'énergie mise en jeu pour lyophiliser une mole d'eau est plus importante que l'énergie nécessaire à sécher une mole d'eau dans une étuve à 70 °C. La diminution de la pression entraîne un coût supplémentaire.**

Dans le domaine des céramiques, un large choix de matériaux est concerné par le procédé de coulage-congélation: argiles, céramiques techniques, hydroxyapatites, etc. Néanmoins, de nombreuses études ont été menées sur le procédé de coulage-congélation de l'alumine afin de corrélérer les paramètres de congélation et de formulation avec la microstructure finale obtenue et les propriétés résultantes [10, 18 - 25]. Les paramètres essentiellement étudiés sont **la vitesse de congélation, le rôle des additifs et la concentration en solide**. Le but de ces travaux est de comprendre et contrôler à travers les paramètres cités ci-dessus la taille et la forme de la glace formée lors de l'étape de congélation. La taille et la forme des cristaux de glace jouent le rôle de substrat pour les pores et donc conditionne la microstructure finale du matériau et ses propriétés.

### III- Quelques résultats majeurs sur l'alumine

Le protocole général pour l'élaboration d'échantillon par lyophilisation est représenté sur la Figure 5.

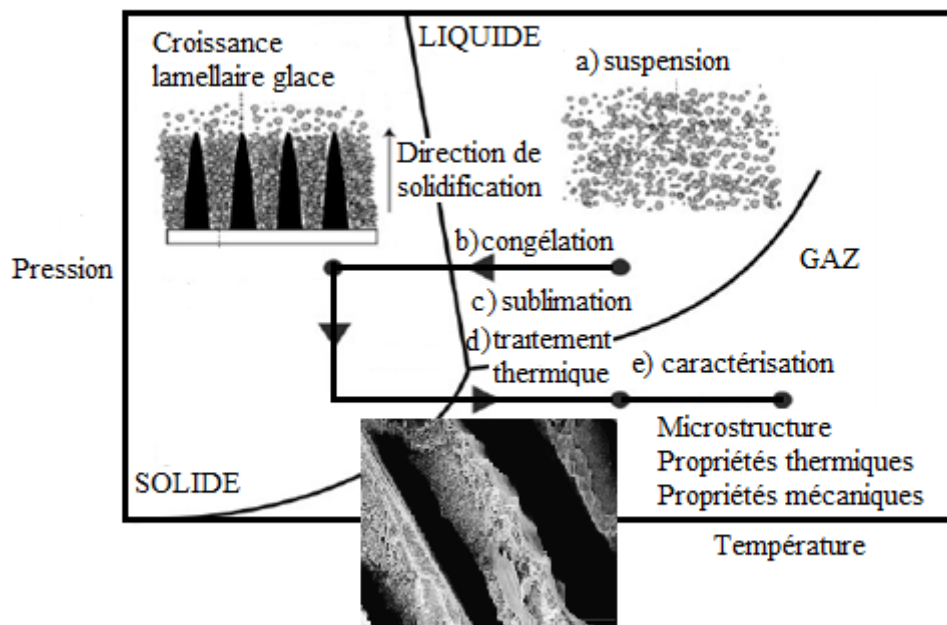


Figure 5: Les quatre étapes du coulage-congélation : Préparation de la suspension, congélation, sublimation, frittage, adapté de [18]

Tout d'abord, une suspension contenant de la poudre (dont le taux de chargement déterminera le taux de porosité), un liquide (en général de l'eau), un dispersant et éventuellement un liant est préparée. Le dispersant et le liant les plus couramment utilisés pour l'alumine sont respectivement le polyméthacrylate d'ammonium (Darvan C) et l'alcool polyvinylique (PVA) [10, 18, 19]. Ensuite, une congélation contrôlée de cette suspension permet la formation d'une structure où les particules se placent entre les cristaux lamellaires de glace. La glace peut alors être éliminée par sublimation, conduisant à la formation de macroporosité. Les pores obtenus sont donc une réplique des cristaux de glace. L'arrangement liquide/solide est donc modifié.

Après lyophilisation et une étape de consolidation et densification par traitement thermique, nécessaire pour rendre les échantillons manipulables et cohésifs, les échantillons d'alumine présentent une microstructure très particulière. Des lamelles orientées suivant le front de solidification de l'eau sont observées, ainsi que des ponts solides entre ces lamelles [18].

- *Effet de la vitesse de congélation*

Un des paramètres clés du procédé est la vitesse de congélation qui influence fortement les propriétés ainsi que la microstructure et en particulier, l'épaisseur des lamelles de glace et par conséquent des pores après lyophilisation, comme illustré sur la Figure 6. Plus la vitesse du front de congélation est importante, plus l'épaisseur des pores est faible. En effet, d'après la loi d'Arrhenius [26], une vitesse de congélation lente favorise la présence de gros cristaux de glace, ce qui entraîne plus de matière sèche repoussée et donc une augmentation de l'épaisseur des lamelles [27]. L'étape suivante de sublimation permet d'éliminer ces cristaux.

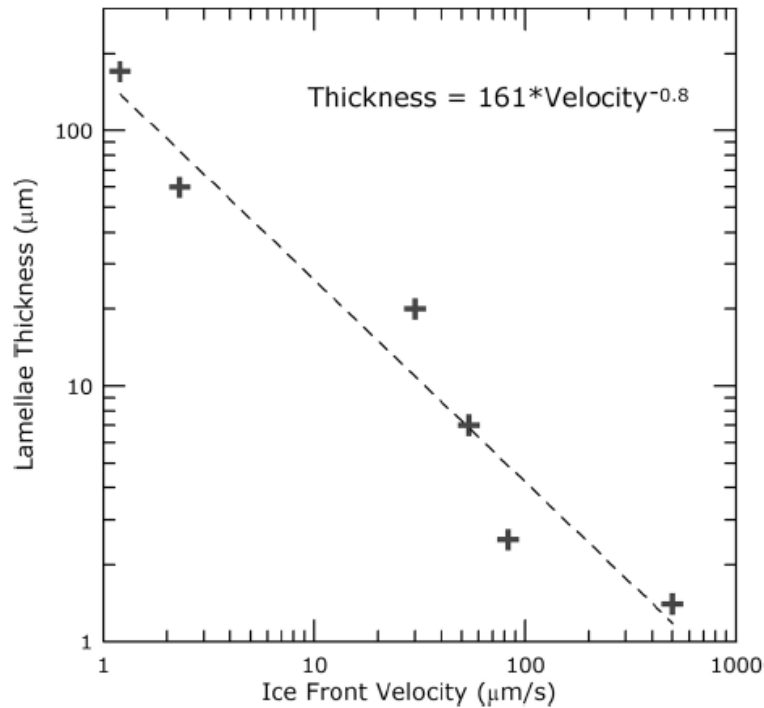


Figure 6: Influence de la vitesse du front de congélation sur l'épaisseur des lamelles [18]

La microstructure des échantillons d'alumine a été étudiée par Deville et al. [18] en fonction de la vitesse de congélation  $v$ .  $d$  représente la taille des particules. Les principaux résultats sont présentés sur la Figure 7. Cette Figure fait apparaître quatre différentes microstructures en fonction de la vitesse de congélation imposée. Lorsque la vitesse du front de congélation dépasse  $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  qui correspond à la vitesse critique (région a), le front de glace « piège » les particules solides et la microstructure se rapproche de celle d'une céramique dense. Lorsque la vitesse du front de solidification diminue, les particules solides sont expulsées du front de glace. Mais, si ces vitesses sont suffisantes ( $80 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), la glace aura une croissance colonnaire, ce qui se traduira donc par une microstructure finale cellulaire (région b). Enfin, à basse vitesse de congélation (en dessous de  $80 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), la structure devient lamellaire avec la formation de pores de taille plus importante.

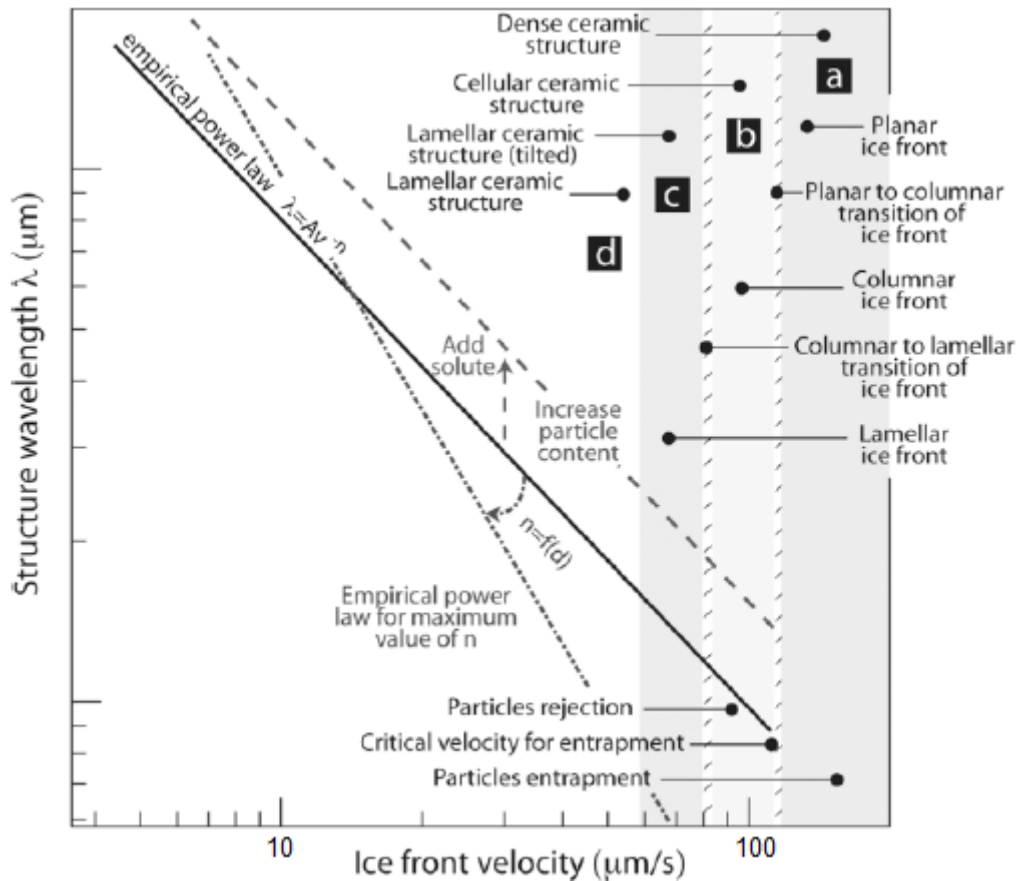


Figure 7: Influence de la vitesse du front de congélation sur la microstructure des échantillons [18]

De plus, Jing et al. [20] ont également étudié l'effet de la vitesse du front de congélation sur la microstructure et ont mis en évidence la présence de deux tailles de pores différentes dans des échantillons d'alumine congelés à très grande vitesse dans un bain d'azote liquide. La porosité la plus grossière est attribuée à la sublimation des cristaux de glace. Une macroporosité est également observée à l'intérieur des lamelles solides d'alumine et correspond à l'empilement des particules dans les lamelles.

- Effet de la nature des additifs et de la viscosité

Le deuxième paramètre influençant la microstructure et les propriétés d'usage est la nature des additifs. Ces additifs s'ajoutent à ceux requis par le procédé, comme les dispersants et les liants. Les additifs ne sont donc pas essentiels à la préparation de la suspension et peuvent éventuellement ne pas apparaître lors de l'étape de formulation. Divers additifs, tels l'alcool polyvinylique (PVA), le polyéthylène glycol (PEG), le glycérol, le polystyrène, le saccharose, l'éthanol et le chlorure de sodium ont été testés [19, 23].

Tous les additifs conduisent à une structure lamellaire des échantillons d'alumine. Toutefois, la densité de ponts entre les lamelles solides est plus importante en présence d'un sucre tel que le saccharose, ce qui entrainera de meilleures propriétés de tenue mécanique, notamment une augmentation de la contrainte à la flexion. L'action des additifs peut s'expliquer à plusieurs niveaux : ils peuvent modifier le diagramme de phase de la suspension en créant de nouveaux systèmes binaires, voire ternaires. Ils peuvent modifier la cinétique de croissance des cristaux de glace, en bloquant certaines directions de croissance cristallographique, mais également modifier certaines propriétés de la suspension, comme la viscosité, la température de congélation, la charge de surface des particules [21, 22].

Un autre exemple est l'étude de l'effet de la viscosité de la suspension initiale (ici l'alumine) sur la microstructure finale d'échantillons élaborés par coulage-congélation [23]. L'acide polyacrylique (PAA) est utilisé comme dispersant et l'ajout d'un alcool, le glycérol, dont les propriétés et la structure se rapprochent d'un sucre, permet de modifier la viscosité de la suspension. Par exemple, lorsque 10 % en masse de glycérol est ajouté, la viscosité de la suspension augmente de 20 %. En conséquence, une microstructure finale plus cohésive est obtenue. La présence d'un sucre évite également les fractures de clivage et la formation de fissures. Cela s'explique par les interactions du sucre avec les autres espèces présentes dans la suspension : le glycérol, à travers sa liaison hydrogène, va interagir avec la liaison C=O du PAA et donc la création de liaison forte entre le PAA et le glycérol va avoir lieu (Figure 8). La microstructure est alors plus homogène et sans fissures.

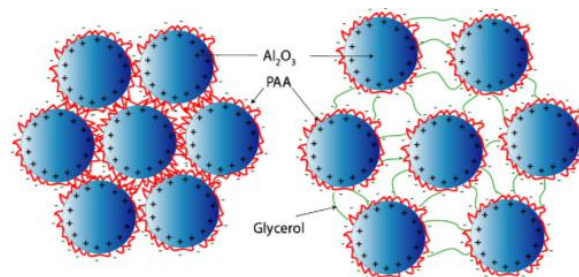


Figure 8: Illustration de l'interaction entre le glycérol et les espèces présentes dans la suspension [23]

L'influence de l'ajout d'un liant (le PVA) sur les propriétés mécaniques d'échantillons d'alumine a été également étudiée [24] dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques de céramiques poreuses. Une résine époxy est utilisée comme durcisseur et son influence sur les propriétés mécaniques est présentée.

L'ajout de la résine permet d'accroître les propriétés mécaniques, en particulier la résistance à la compression. Cela s'explique par la création de pores interconnectés qui assurent la cohésion de l'échantillon. De plus, les échantillons ayant subi un traitement thermique (traitement à 1550 °C) présentent de meilleures caractéristiques mécaniques (résistance à la compression améliorée de 15 % par rapport à celle d'un échantillon non consolidé thermiquement) car ce traitement permet une densification de l'échantillon.

Dans le cadre d'applications pour les transistors, la connaissance des propriétés thermiques des matériaux utilisés s'avère indispensable. Dans cette optique, Nakata et al. [25] ont élaboré des composites céramiques/métal (alumine/aluminium) par coulage-congélation et ont étudié l'influence de la concentration d'aluminium ajouté sur la conductivité thermique. Cette dernière est mesurée par la méthode flash laser. L'influence de l'ajout d'un polymère sur la microstructure a été menée. Il a été montré que l'ajout d'aluminium conduit à une augmentation de la conductivité thermique et que l'ajout de polymère conduisait à une microstructure avec de larges pores. Enfin, le comportement thermique de ces échantillons a été modélisé et comparé à différents modèles décrits dans le chapitre 4. Les mesures effectuées sont en corrélation avec le modèle de Maxwell, qui concerne les milieux granulaires présentant une porosité supérieure à 85 %. Ce modèle considère des pores fermés uniformément répartis dans la matrice solide. Les particules sont supposées sphériques et il n'y a pas d'interaction mutuelle entre deux particules. Par conséquent, il n'y a pas de contact entre les particules. De plus, Roy et al. [11, 12] ont également élaboré des composites céramiques/métal ( $AlSi_{12}/Al$ ) en fabriquant par coulage-congélation une préforme d'aluminium et ont étudié leurs propriétés mécaniques en fonction du taux de charge d'aluminium introduit dans la suspension initiale.

#### **IV- Les matériaux phyllosilicatés poreux : applications et procédés**

Les procédés permettant de mettre en forme les matériaux à base de minéraux argileux sont vastes : pressage, coulage, éventuellement sous pression, extrusion, etc.

Ce paragraphe présente les données bibliographiques disponibles sur la fabrication de matériaux argileux poreux, principalement à base de phyllosilicates. L'influence de différents paramètres de congélation ainsi que la formulation de la suspension sur les propriétés d'usage, principalement thermiques et mécaniques, et la microstructure ont été analysées par différents auteurs.

- Effet de la nature du liant et de la formulation de la suspension

Les aérogels d'argiles sont de plus en plus utilisés pour la fabrication de matériaux isolants thermiques. Par exemple, Hostler et al. [28] ont étudié la conductivité thermique d'un aérogel de montmorillonite élaboré par coulage-congélation et l'influence d'un liant, l'alcool polyvinylique (PVA), sur la microstructure et sur ses propriétés d'usage. Bien que les aérogels de silice soient les plus étudiés, l'argile semble être un substitut de la silice pour la création de structures poreuses. Cependant, les propriétés mécaniques sont faibles. La microstructure obtenue avec ce procédé est une microstructure lamellaire orientée.

Dans la configuration où les lamelles sont alignées perpendiculairement à la direction du front de solidification, le transport thermique suit un chemin complexe car il s'effectue en évitant les nombreux vides qui jouent le rôle de barrière thermique. La conductivité thermique est dominée par la conductivité thermique de l'air.

Dans la configuration où les lamelles sont alignées parallèlement à la direction du front de solidification, le transport thermique est beaucoup plus simple car il s'effectue directement en traversant une lamelle d'argile. La conductivité thermique est donc plus élevée lorsque les lamelles sont alignées verticalement, c'est-à-dire suivant la direction de formation de la glace.

L'ajout de liant s'effectue avant l'étape de congélation et a donc une influence sur la dispersion et la congélation de la suspension. Après ajout de PVA, les propriétés mécaniques (essentiellement la rigidité) sont améliorées et la conductivité thermique est réduite. Les causes de la réduction de la conductivité thermique sont attribuées à des interactions entre le polymère et le phyllosilicate.

Une attention particulière est portée sur le développement matériaux à haute performance utilisés dans le domaine des transports et de l'aérospatial. Pour cette application, des matériaux légers, résistants à la chaleur et aux gaz, ayant une bonne résistance mécanique et résistants aux UV sont recherchés.

Pour répondre à ces critères, Pojanavaraphan et al. [26] ont élaboré des matériaux composites caoutchouc/montmorillonite produits par coulage-congélation afin d'étudier les propriétés mécaniques. Cette étude vise à élaborer un matériau rigide tout en cherchant à obtenir une microstructure lamellaire et orientée. A partir d'une quantité suffisante en montmorillonite, correspondant à une suspension concentrée à 5 % massique, une



microstructure lamellaire est obtenue. Ce type d'architecture permet le renforcement du comportement mécanique du composite. En effet, l'addition de montmorillonite permet d'augmenter le module d'Young car les particules d'argiles permettent de mieux dissiper l'énergie. Plus la concentration d'argile est importante et plus le renforcement mécanique est conséquent. La montmorillonite utilisée ici possède un module d'Young de 170 GPa. Le module d'Young du composite [caoutchouc / 7 % massique de montmorillonite] a été estimé à 35 kPa. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Yoo et al [29].

#### **V- Résultats concernant la préparation d'autres matériaux par le procédé de coulage-congélation**

De nombreux matériaux céramiques peuvent être élaborés par coulage-congélation. En effet, ce procédé est utilisé principalement pour la mise en forme et le séchage dans le domaine des biocéramiques, des céramiques techniques et des composites : des matériaux à base de nitrure de silicium (très étudié par ZANGH J. [30] et FUKASAWA T. [31]), de zircon (HONG C. [32]), de carbure de silicium (TANG J. [33]), de silice et d'hydroxyapatite (ZUO K. [34]) ont ainsi été élaborés.

Par exemple, dans le cas de la fabrication par coulage-congélation de matériaux poreux à base de nitrure de silicium, l'effet de la fraction solide (30 à 50 % vol.) sur la microstructure et sur les propriétés mécaniques est étudié. Durant la solidification de la suspension dans un bain d'azote liquide, les particules peuvent être soit englobées ou éjectées par le front de congélation. Il a été montré qu'à partir d'une certaine fraction solide (50 % vol.), la taille des pores diminue et la microstructure lamellaire obtenue avec de faibles charges devient une microstructure présentant des pores ronds. Cette structure s'explique par le fait que les particules sont englobées dans le front de solidification. Les propriétés mécaniques obtenues sont meilleures lorsque la charge est plus importante. En effet, la porosité diminue, ce qui va donc augmenter la résistance à la propagation des fissures. Il a été obtenu un module d'Young de 189 MPa et une résistance à la rupture de 3,5 MPa pour une charge de 50 % vol. Ces valeurs sont proches des valeurs obtenues pour un échantillon dense de nitrure de silicium.

Dans le cas de l'hydroxyapatite fabriqué par coulage-congélation, la microstructure et les propriétés mécaniques sont analysées en fonction de la concentration d'un polymère, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui est le dispersant utilisé pour obtenir de larges pores en vue d'une application biomédicale. L'ajout de PMMA crée plus de résistance à la

croissance des cristaux de glace. Cette constatation est confirmée par l'analyse des micrographies des échantillons contenant 1 et 4 % vol. de PMMA. En augmentant la concentration de PMMA, la microstructure évolue d'une structure lamellaire à une structure réticulaire. La taille des pores est supérieure à 200  $\mu\text{m}$ . De bonnes propriétés mécaniques sont obtenues (résistance à la compression de 6,67 MPa) avec une concentration de PMMA faible (1 % vol.).

Egalement, plusieurs auteurs se sont intéressés aux différentes propriétés des matériaux élaborés par coulage-congélation. Ainsi, les propriétés piézoélectriques et diélectriques ont été étudiées, essentiellement pour les céramiques à base de plomb, zirconium et titane (PZT) [35]. Ces auteurs ont démontré que le coulage-congélation permettait d'obtenir des matériaux aux propriétés piézoélectriques (comme l'impédance acoustique et la permittivité) meilleures par rapport à un matériau PZT dense. Cela s'explique par une densité plus faible obtenue avec le procédé de coulage-congélation (porosité de 65 % vol.) et une structure lamellaire et orientée induite par la formation puis la sublimation des cristaux de glace. Les échantillons présentant des tailles de pores faibles auront donc de meilleures propriétés piézoélectriques.

En conclusion, de nombreux matériaux céramiques pour des applications techniques sont mis en forme par le procédé de coulage-congélation. Ce procédé permet de mettre en forme de nombreux matériaux possédant des propriétés d'usage convenables pour les applications visées, et par exemple d'obtenir des matériaux poreux sans fissuration. Le procédé de coulage-congélation touche des domaines très vastes, notamment les biocéramiques, les matériaux piézoélectriques et le domaine du transport. Cependant, dans le cadre de la fabrication de matériaux poreux isolants thermiques, un compromis est à effectuer entre la tenue mécanique, porosité et conductivité thermique de l'échantillon. En effet, l'échantillon doit être suffisamment cohésif pour être manipulable pour les caractérisations mais aussi doit posséder une conductivité thermique faible et une porosité élevée pour être considéré comme un bon isolant thermique. De plus, ce procédé apporte une texturation supplémentaire due à la sublimation de la glace, qui peut s'avérer utile dans certaines applications.

## VI- Conductivité thermique des matériaux poreux

### a. Conductivité thermique intrinsèque du solide

Pour un milieu isotrope homogène soumis à un gradient thermique, la densité de flux de chaleur ( $\vec{\varphi}$ ) à une position (x, y, z) est décrite par la loi de Fourier [36] :

$$\vec{\varphi} = -\lambda \overrightarrow{grad} T \quad (\text{Eq. 3})$$

où  $\lambda$  est la conductivité thermique en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et T est la température en (x, y, z).

Dans le cas des solides non métalliques cristallins, ce sont les vibrations du réseau souvent appelées « phonons » qui transportent la chaleur. Par analogie avec la théorie cinétique des gaz, la conductivité thermique, décrite comme un gaz de phonons, est donnée par l'expression suivante :

$$\lambda = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} c(\omega) v(\omega) l(\omega) d\omega \quad (\text{Eq. 4})$$

où  $c(\omega)d\omega$  est la contribution de la capacité thermique des modes de vibration compris entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ ,  $v(\omega)$  est la vitesse de groupe (vitesse du son dans la limite basse fréquence),  $l(\omega)$  est le libre parcours moyen des phonons et  $\omega_D$  la fréquence de Debye [37].

Dans la gamme de température allant de 20 °C jusqu'aux hautes températures, la conductivité thermique est principalement régie par le libre parcours moyen des phonons [38, 39]. Par exemple, la conductivité thermique d'un solide cristallin (isolant électrique), comme l'alumine, diminue fortement avec la température en raison de l'augmentation des collisions entre les vibrations du réseau (interactions phonon-phonon) qui limitent le libre parcours moyen (Figure 9.a). En revanche, dans un verre, où la structure n'est pas cristallisée, le libre parcours moyen des phonons est limité aux distances interatomiques et ne varie pas avec la température. Ainsi la conductivité thermique des verres est plus basse que celle des matériaux cristallisés et elle varie peu avec la température [40]. Concernant les argiles, des études sur la kaolinite ont montré un comportement de la conductivité avec la température similaire. Ceci pourrait être imputé aux espaces inter-foliaires qui agiraient comme des centres de diffusion des phonons [41, 42]. Le libre parcours moyen des phonons serait donc limité à l'épaisseur des feuillets, ce qui expliquerait les valeurs basses de conductivité thermique pour les argiles et la faible dépendance avec la température (dans les gammes de températures il n'y a pas de transformation de la matière), comme le montre la figure 9.b [43].

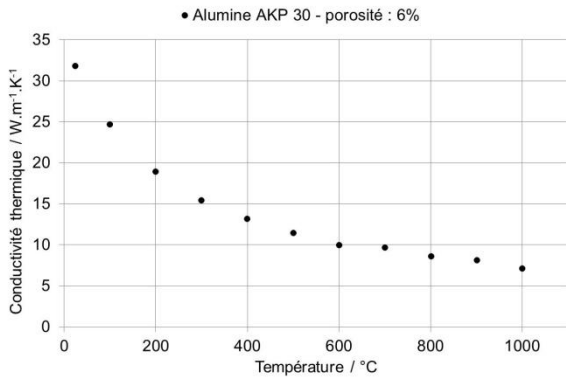


Figure 9.a: Conductivité thermique d'une alumine AKP 30 dense à 94%. Mesures réalisées sous flux d'argon par la technique flash laser.

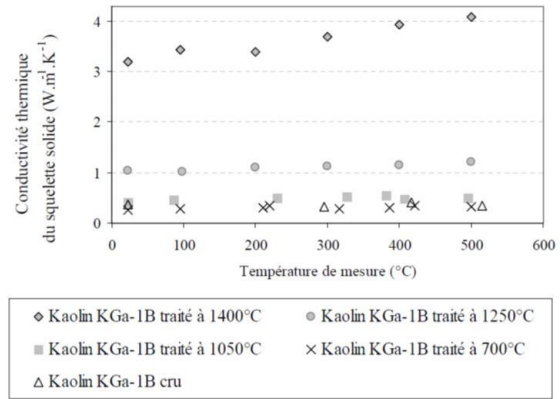


Figure 9.b: Evolution entre 23°C et 500°C de la conductivité thermique des échantillons de kaolin KGa-1B cru ou traités thermiquement à 700, 1050, 1250 ou 1400°C

En général, les différences de conductivité thermique intrinsèque entre les solides peuvent être liés à la structure cristalline ou non cristalline, à la rigidité (constantes élastiques) et la masse des atomes qui contrôlent  $v(\omega)$ .

### b. Résistance thermique des joints de grains

Les joints de grains sont les interfaces séparant deux grains de même nature chimique mais d'orientations cristallographiques différentes. Selon Klemens [43], les phonons diffusent sur les joints de grains, ce qui réduira le libre parcours moyen et la conductivité thermique. D'un point de vue macroscopique, ils peuvent être assimilés à des résistances thermiques en série avec celle du grain [44, 45]. La conductivité thermique d'une céramique polycristalline peut alors être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{1}{\lambda_{polycrystal}} = \frac{1}{\lambda_{monocrystal}} + nR \quad [45] \quad (\text{Eq. 5})$$

avec  $n$  : nombre d'interfaces par unité de longueur

$R$  : résistance thermique des joints de grains

Des travaux concernant des matériaux tels que l'alumine, l'oxyde d'étain ou la zirconie ont montré que la valeur de la résistance thermique des joints de grains, pour des échantillons consolidés thermiquement, se situait entre 0,5 et  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  [44, 46]. Lorsque la taille des grains est faible, le nombre de joints de grains par unité de longueur augmente, conduisant ainsi à la diminution de la conductivité thermique de la phase solide. Mais cet effet a moins

d'importance pour des oxydes intrinsèquement isolants tels que la zircone [47] ou les matériaux argileux [42].

### *c. Conductivité thermique effective des matériaux poreux*

Le transfert de la chaleur dans un matériau poreux se fait par conduction, dans le solide et dans le gaz ainsi que par rayonnement aux hautes températures. Dans la gamme de taille de pores qui nous concerne (< 1 mm), la convection est un phénomène négligeable [48]. La conductivité thermique d'un gaz peut s'écrire :

$$\lambda_{gaz} = \frac{1}{3} C \bar{v} l \quad (\text{Eq. 6})$$

où C est la capacité thermique volumique,  $\bar{v}$  est la vitesse quadratique moyenne et l le libre parcours moyen des molécules de gaz.

Les gaz ont une conductivité thermique plus basse que les solides (par exemple, la conductivité thermique de l'air à 20 °C et 1 atmosphère est de 0,026 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Ainsi, la présence de pores dans un matériau entraîne une diminution de sa conductivité thermique effective, qui est fonction, en plus de la conductivité thermique du gaz, de sa fraction volumique, de la forme des pores et de leur connectivité. La conductivité effective d'un matériau poreux peut être évaluée à l'aide de modèles analytiques dont certains seront décrits dans le chapitre 4. Cependant, pour déterminer précisément la conductivité thermique d'un matériau poreux par conduction à l'aide de modèles analytiques, il est nécessaire de disposer d'une valeur fiable de la conductivité thermique intrinsèque du gaz confiné dans les pores. Cette valeur dépend de la nature du gaz considéré, de la température et de la taille des pores.

Lorsque les pores sont de petite taille, le libre parcours moyen des molécules de gaz dépend des chocs que subissent les molécules sur les parois des pores. Le libre parcours moyen diminue : c'est **l'effet Knudsen**. Dans le cas d'un pore sphérique, à la pression atmosphérique, la conductivité thermique du gaz est donnée par l'équation [49] :

$$\lambda_p = \frac{\lambda_0}{1+2\beta K_n} \quad (\text{Eq. 7})$$

Où  $\lambda_0$  est la conductivité thermique du gaz déterminée lorsque le libre parcours moyen n'est pas affecté par la dimension des pores,  $\beta$  est une constante (égale à 1,5 pour l'air) et  $K_n$  est le nombre de Knudsen, défini par :

$$K_n = \frac{l_g}{d_p} \quad (\text{Eq. 8})$$

avec  $l_g$ : libre parcours moyen des molécules de gaz à la température et à la pression considérées et  $d_p$  le diamètre des pores.

L'effet Knudsen est à l'origine des valeurs extrêmement basses de conductivité thermique des aérogels de silice, inférieures à  $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  qui est la valeur de la conductivité de l'air à  $20 \text{ °C}$  et 1 atmosphère [50].

La contribution radiative ne devient, pour beaucoup de matériaux poreux, significative qu'aux hautes températures. Néanmoins, pour des matériaux très poreux ( $> 95 \%$ ), lorsque la conductivité thermique de la phase solide est petite ( $< 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et les pores de grandes dimensions (quelques centaines de micromètres), la contribution radiative peut avoir, à température ambiante, une valeur non négligeable. C'est le cas dans des mousses de kaolin contenant  $95 \%$  de porosité avec des tailles de pores jusqu'à  $400 \mu\text{m}$ , pour lesquelles, cette contribution atteint environ  $5 \%$  de la conductivité effective ( $0,55 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) [51].

#### *d. Anisotropie de la conductivité thermique*

Dans le cas des matériaux anisotropes, la loi de Fourier décrit macroscopiquement le transfert de la chaleur selon les trois directions de l'espace :

$$\begin{aligned}\vec{\varphi}_x &= - \left( \lambda_{11} \frac{dT}{dx} \vec{e}_x + \lambda_{12} \frac{dT}{dy} \vec{e}_y + \lambda_{13} \frac{dT}{dz} \vec{e}_z \right) \\ \vec{\varphi}_y &= - \left( \lambda_{21} \frac{dT}{dx} \vec{e}_x + \lambda_{22} \frac{dT}{dy} \vec{e}_y + \lambda_{23} \frac{dT}{dz} \vec{e}_z \right) \\ \vec{\varphi}_z &= - \left( \lambda_{31} \frac{dT}{dx} \vec{e}_x + \lambda_{32} \frac{dT}{dy} \vec{e}_y + \lambda_{33} \frac{dT}{dz} \vec{e}_z \right)\end{aligned}$$

En choisissant des orientations particulières pour les axes de coordonnées, le tenseur de conductivité se réduit aux termes diagonaux  $\lambda_{11}$ ,  $\lambda_{22}$ ,  $\lambda_{33}$  ( $\lambda_{ij} = 0$  pour  $i \neq j$ ).

L'anisotropie peut avoir plusieurs origines :

- La structure cristallographique peut être responsable de l'anisotropie de la conductivité thermique. C'est le cas par exemple d'un monocristal de quartz qui présente, à température ambiante, une conductivité thermique plus grande dans la direction parallèle à l'axe c ( $11$  à  $14 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) que dans la direction perpendiculaire ( $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) [52, 53]. L'anisotropie de la conductivité s'explique par des vitesses de propagation des vibrations du réseau qui sont différentes, parce que les forces de liaison sont elles-mêmes différentes, suivant les directions cristallographiques. La vitesse de propagation des vibrations affecte la conductivité thermique via

l'équation 4. Cependant pour des échantillons polycristallins, en supposant une orientation aléatoire des grains lors de la mise en forme, le matériau peut, dans certaines conditions, tendre vers un comportement isotrope à l'échelle macroscopique. Hashin propose des relations simples qui permettent d'encadrer la conductivité effective d'un matériau polycristallin en fonction des conductivités dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  [54]. Dans le cas où le procédé de mise en forme favorise une orientation préférentielle des cristaux, le matériau présentera une anisotropie de la conductivité thermique avec des valeurs pouvant dépasser les limites définies par Hashin. C'est le cas lors du pressage ou de l'extrusion de matières argileuses contenant des minéraux anisotropes, en raison de l'alignement des plaquettes. Par exemple le kaolin BIO qui contient 21 % en masse de muscovite dont la conductivité suivant la direction de mesure varie d'un facteur 10 (0,46 à 4  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) présente un ratio d'anisotropie par pressage ou extrusion de 2,5 [55].

- L'anisotropie peut avoir pour origine la forme et la taille des grains. Par exemple, un matériau avec des grains allongés va présenter une densité de joints de grains différente suivant les directions. Ainsi par l'effet de la résistance thermique des joints de grains, la conductivité à l'échelle macroscopique sera différente suivant la direction de mesure.
- L'anisotropie peut également avoir pour origine la forme et l'orientation des pores.

Dans le cas où le procédé de fabrication permet d'obtenir une microstructure avec des pores allongés et orientés préférentiellement dans une direction, alors le matériau présentera une anisotropie de la conductivité thermique [56]. Hostler et. al. ont préparé des échantillons de montmorillonite par coulage-congélation d'un aérogel, qui présentent des pores lamellaires, un taux de porosité jusqu'à 98 % et des conductivités thermiques de 0,030  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  dans la direction perpendiculaire aux pores et de 0,040  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [26] parallèlement aux pores. Bouville et al. ont élaboré des matériaux à base de nitrure de bore BN, possédant des propriétés thermiques anisotropes, par orientation des plaquettes elles-mêmes anisotropes [57]. L'origine de cette anisotropie peut s'expliquer par la forme et l'orientation des pores, mais également par la structure cristallographique. Un facteur d'anisotropie très élevé, de l'ordre de 20 a été obtenu pour ce type de matériau. Un travail analogue a été effectué pour des matériaux à base d'alumine possédant des propriétés mécaniques anisotropes [58].

## Références bibliographiques

[14] : Banque de données SCOPUS.

[15] : C. PICARD, *Thermochimie*, De Boeck Université.

[16] : A. MUSY, M. SOUTTER, *Physique du sol*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1991.

[17] : J.P. PEREZ, A.M. ROMULUS, *Thermodynamique*, Fondements et applications, p. 202, 1993.

[18] : S. DEVILLE, *Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues*, *Advanced Engineering Materials*, doi: 10.1002/adem.200700270, 2008.

[19] : S. DEVILLE, E. MUNCH, E. SAIZ, A.P. TOMSIA, *Architectural Control of Freeze-Cast Ceramics Through Additives and Templating*, *Materials Sciences Division*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 1534-1539, 2009.

[20] : L. JING, K. ZUO, Z. FUQIANG, X. CHUN, F. YUANFEI, D. JIAND, Y.P. ZENG, *The controllable microstructure of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared via a novel freeze casting route*, *Ceramics International* 36, pp. 2499-2503, 2010.

[21] : T. WASCHKIES, R. OBERACKER, M.J. HOFFMANN, *Control of Lamellae Spacing During Freeze Casting of Ceramics Using Double-Side Cooling as a Novel Processing Route*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 S79-S84, 2009.

[22] : T. WASCHKIES, R. OBERACKER, M.J. HOFFMANN, *Investigation of structure formation during freeze-casting from very slow to very fast solidification*, *Acta Materiala* 59 5135-5145, 2011.

[23] : K. LU, *Microstructural evolution of nanoparticle aqueous colloidal suspensions during freeze casting*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [12], p. 3753-3758, 2007.

[24] : D. ZHANG, Y. ZHANG, R. XIE, K. ZHOU, *Freeze gelcasting of aqueous alumina suspensions for porous ceramics*, *Ceramics International* 38, p. 6063-6066, 2012.

[25] : M. NAKATA, K. SUGANUMA, *Effect of internal structure on thermal properties of alumina/aluminum composites fabricated by gelate-freezing and partial-sintering process, respectively*, *Materials Transactions*, Vol 46, No. 1, p. 130-135, 2005.



- [26] : T. POJANAVARAPHAN T., D.A. SCHIRALDI, R. MAGARAPHAN, *Mechanical, rheological, and swelling behavior of natural rubber/montmorillonite aerogels prepared by freeze-drying*, Applied clay Science 50, p. 271-279, 2010.
- [27] : Y.M. YOUSSEF, R.J. DASHWOOD, P.D. LEE, *Effect of clustering on particle pushing and solidification behavior in TiB<sub>2</sub> reinforced aluminum PMMCs*, Composites: Part A 36, p. 747–763, 2005.
- [28] : S.R. HOSTLER, A.R. ABRAMSON, M.D. GAWRYLA, S.A. BANDI, D.A. SCHIRALDI, *Thermal conductivity of a clay-based aerogel*, International Journal of heat and Mass Transfer 52, pp 665-669, 2009.
- [29] : Y. YOO, D.R. PAUL, *Effect of organoclay structure on morphology and properties of nanocomposites based on an amorphous polyamide*, Polymer 49, pp 3795-3804, 2008.
- [30] : F. YE, J. ZHANG, L. LIU, H. ZHAN, *Effect of solid content on pore structure and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics produced by freeze casting*, Materials Science and Engineering A, 528 (3), pp. 1421-1424, 2011.
- [31] : T. FUKASAWA, Z.Y. DENG, M. ANDO, *Synthesis of porous silicon nitride with unidirectionnally aligned channels using freeze-drying process*, J. Am. Ceram. Soc. 85, pp. 2151-2155, 2002.
- [32] : C. HONG, X. ZHANG, J. HAN, J. DU, W. ZHANG, *Camphene-based freeze-cast ZrO<sub>2</sub> foam with high compressive strength*, Materials Chemistry and Physics, 119 (3), pp. 359-362, 2010.
- [33] : J. TANG, Y. CHEN, H. WANG, H. LIU, Q. FAN, *Preparation of oriented porous silicon carbide bodies by freeze-casting process*, Key Engineering Materials, 280-283 (II), pp. 1287-1290, 2005.
- [34] : K.H. ZUO, Y. ZHANG, Y.-P. ZENG, D. JIANG, *Pore-forming agent induced microstructure evolution of freeze casted hydroxyapatite*, Ceramics International, 37 (1), pp. 407-410, 2011.

- [35] : R. GUO, C.-A. WANG, A. YANG, *Effects of pore size and orientation on dielectric and piezoelectric properties of 1-3 type porous PZT ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 31 (4), pp. 605-609, 2011.
- [36] : M. FOURIER, *Théorie analytique de la chaleur*, n°24, Firmin Didot, 1822.
- [37] : P.G. KLEMENS, *Thermal conductivity and lattice vibrational modes*, Solid State Phys.- Adv. Res. Appl. 7, pp. 1-98, 1958.
- [38] : R. BERMAN, *The thermal conductivity of some polycrystalline solids at low temperatures*, Proc. Phys. Soc. London, A, 65, pp. 1029-1040, 1952.
- [39] : F.R. CHARVAT, W.D. KINGERY, *Thermal conductivity : XIII, Effect of microstructure on conductivity of single-phase ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 29, pp. 306-315, 2008.
- [40] : C. KITTEL, *Interpretation of the thermal conductivity of glasses*, Phys. Rev. 75, pp. 972-974, 1949.
- [41] : D. G. CAHILL, S. K. WATSON, R. O. POHL, *Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals*, Physical Review B 46 (10), pp. 6131-6139, 1992.
- [42] : A. MICHOT, *Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400° C*, Thèse d'Université, Université de Limoges, 2008.
- [43] : P.G. KLEMENS, *The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections*, Proceedings of the Physical Society. Section A, 68 12, pp. 1113–1128, 1955.
- [44] : D.S. SMITH, S. GRANDJEAN, J. ABSI, S. KADIEBU, S. FAYETTE, *Grain boundary thermal resistance in polycrystalline oxides : alumina, tin oxide, and magnesia*, High Temp. High Press, 35-36, pp. 93–99, 2003.
- [45] : D.S. SMITH, S. FAYETTE, S. GRANDJEAN, C. MARTIN, R. TELLE, T. TONNESSEN, *Thermal resistance of grain boundaries in alumina ceramics and refractories*, J. Am. Ceram. Soc., 86 1, pp. 105–111, 2003.

- [46] : H.-S. YANG, G. R. BAI, L.J. THOMPSON, J.A. EASTMAN, *Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia*, *Acta Mater*, 50 9, pp. 2309–2317, 2002.
- [47] : B. NAIT-ALI, K. HABERKO, H. VESTEGHEM, J. ABSI, D.S. SMITH, *Thermal conductivity of highly porous zirconia*, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 16, pp. 3567–3574, 2006.
- [48] : L. GIBSON, M. ASHBY, *Cellular Solids Structure and properties*, Second edition Cambridge University Press, 1997.
- [49] : P. COLLISHAW, J. EVANS, *An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials*, *Journal of Materials Science*, Kluwer Academic Publisher 29, pp. 2261-2273, 1994.
- [50] : J. S. Q. ZENG, P. C. STEVENS, A. J. HUNT, *Thin-film-heater thermal conductivity apparatus and measurement of thermal conductivity of silica aerogel*, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 39 (11), pp. 2311-2317, 1996.
- [51] : J. BOURRET, N. TESSIER-DOYEN, B. NAIT-ALI, F. PENNEC, A. ALZINA, C.S. PEYRATOUT, D.S. SMITH, *Effect of the pore volume fraction on the thermal conductivity and mechanical properties of kaolin-based foams*, *J. Eur. Ceram. Soc*, 33, p. 1487-1495, 2013.
- [52] : H. KANAMORI, N. FUJII, H. MIZUTANI, *Thermal diffusivity measurement of rock-forming minerals from 300 °K to 1100 °K*, *Journal of Geophysical Research*, 73, pp. 595-605, 1968.
- [53] : F. BIRCH, H. CLARCK, *The thermal conductivity of rocks and its dependence upon temperature and composition*, *Am. J. Sci.*, 238, pp. 529-558, pp. 613-635, 1940.
- [54] : Z. HASHIN, S. SHTRIKMAN, *Conductivity of Polycrystals*, *Phys. Rev.*, American Physical Society, 130, pp. 129-133, 1963.
- [55] : J. BOURRET, *Elaboration de céramiques alvéolaires à base de kaolin : propriétés thermiques et mécaniques*, Thèse de doctorat, GEMH, Université de Limoges, 2012.
- [56] : H. NAKAJIMA, *Fabrication, properties and application of porous metals with directional pores*, *Progress in Materials Science*, 52, pp. 1091–1173, 2007.

[57] : F. BOUVILLE, E. MAIRE, S. DEVILLE, *Self-Assembly of faceted particles triggered by a moving ice front*, Langmuir 30, pp. 8656-8663, 2014.

[58] : F. BOUVILLE, E. MAIRE, S. MEILLE, B. VAN DE MORTELE, A.J. STEVENSON, S. DEVILLE, *Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents*, Nature Materials 13, pp. 508-514, 2014.

## **Chapitre 2 : Formulation des suspensions**

### **I- Introduction**

L'homogénéité des suspensions ainsi que leur évolution au cours du temps sont des facteurs déterminant la microstructure et les propriétés d'usage du matériau mis en forme par coulage-congélation. Dans cette étude, l'obtention d'une suspension homogène est donc visée. L'étude de la dispersion des poudres a été menée en examinant les propriétés électrocinétiques et rhéologiques des suspensions. La mesure du potentiel zêta permet d'obtenir la charge de surface globale des colloïdes. Le comportement rhéologique permet de quantifier l'écoulement des suspensions, et donc donne des indications sur l'état d'agrégation. Ces deux méthodes de mesures complémentaires permettent de mieux décrire l'état de dispersion des poudres en suspension.

Lors de l'introduction d'une poudre d'oxyde dans un milieu liquide, une charge d'origine électrostatique se développe à la surface des particules [59]. Cette charge génère les interactions qui conditionnent l'état d'agglomération de la suspension.

Le modèle D.L.V.O., établi par Derjaguin, Landau, Verney et Overbeek en 1941, sert à décrire le potentiel d'interaction entre deux particules en suspension et permet d'établir un bilan des forces [59 - 63].

Dans ce chapitre, les origines des charges de surface des particules d'oxyde et des conditions de stabilité des suspensions aqueuses sont abordées. Ensuite, les caractéristiques physico-chimiques des matières premières utilisées pendant la thèse sont présentées.

### **II- Origine des charges de surface**

La surface des particules peut être considérée comme un défaut cristallin dans le sens où la structure périodique du réseau prend fin. Les atomes de surface, privés de leurs plus proches voisins, présentent un déficit de coordinence et se retrouvent dans un état métastable. En atmosphère humide ou en solution aqueuse, les atomes de surface ont la possibilité de compléter leur coordinence par réaction avec les molécules d'eau [64]. Ce phénomène est l'hydratation de surface, présentée sur la Figure 10.

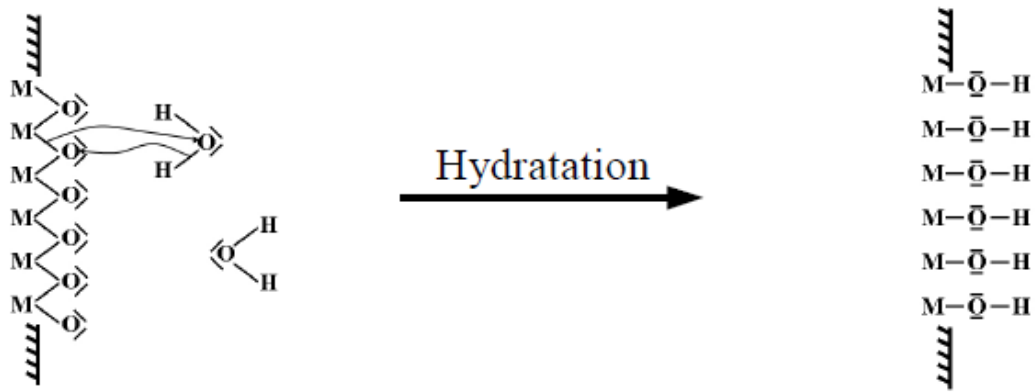


Figure 10: Chimisorption des molécules d'eau à la surface d'une poudre d'oxyde ( $M$  : métal;  $O$  : oxygène;  $H$  : hydrogène)

Les groupements hydroxyles ainsi formés présentent des propriétés acido-basiques qui sont à l'origine de la charge de surface des particules [65].

Chaque oxyde présente une valeur de pH caractéristique pour laquelle la charge globale développée à la surface des particules est nulle. Cette valeur, appelée Point de Charge Nulle (PCN), caractérise donc globalement le caractère acido-basique de la surface de la poudre. Lorsque les valeurs de pH sont inférieures au PCN, les sites hydroxyles de surface adsorbent des protons et créent des groupements  $M-OH^+$ , la charge développée est positive. Lorsque les valeurs de pH sont supérieures au PCN, la désorption des protons est favorisée et les sites de surface développent des groupements de surface  $M-O^-$ . La charge est alors négative.

Plus les valeurs de pH sont éloignées de celles du PCN, plus la densité de groupements ionisés est importante.

La valeur du PCN est directement liée à la nature de l'oxyde, notamment à la polarisation des groupes de surface par le cation métallique: plus le pouvoir polarisant de ce cation est important, plus les électrons de la liaison hydroxyle sont délocalisés vers l'atome d'oxygène. La désorption des protons est alors favorisée et le PCN est acide. La valeur du PCN pour l'alumine est de 9 [66, 67].

### III- La théorie D.L.V.O.

La théorie D.L.V.O. établit le bilan des forces entre les particules en suspension et permet de déterminer la barrière énergétique susceptible d'éviter le contact permanent entre les particules [68, 69]. Ce bilan découle de deux types d'interactions : la première, attractive,

est due aux forces de Van der Waals (courtes distances) ; la seconde, répulsive, est due aux interactions électrostatiques entre les doubles couches électroniques.

La dispersion d'une suspension résulte des interactions répulsives existantes entre les particules: plus celles-ci sont importantes et portent sur de longues distances, plus la suspension est dispersée. Une suspension est dispersée lorsque les particules qui la composent ne sont sujettes ni aux phénomènes d'agglomération ni à la sédimentation.

- Forces de Van der Waals

Ces forces attractives entre particules de même nature, résultent des fluctuations des interactions dipolaires au niveau moléculaire. Dans le cas de deux sphères identiques, de rayon  $a$ , dont les surfaces sont distantes de  $D$  (la distance centre à centre est :  $R=D+2a$ ), l'énergie potentielle d'interaction s'écrit :

$$V_a = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a^2}{R^2-4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2-4a^2}{R^2} \right) \quad (\text{Eq. 9})$$

$A$  étant la constante effective de Hamaker pour le système, qui dépend des constantes de Hamaker des particules et du milieu de dispersion et qui s'écrit de façon approchée pour des particules 1 dans un milieu 2:  $A = [\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2}]^2$

- Forces électrostatiques

Lorsque deux particules chargées se rapprochent, l'interpénétration des parties diffuses des doubles couches électriques élève localement la force ionique  $I$ , dans la zone de solution située entre les particules. Les couches diffuses, constituées des nuages de contre-ions identiques, se repoussent mais leur domaine de répulsion,  $\kappa^{-1}$ , diminue car  $\kappa$  est proportionnel à  $\sqrt{I}$ . Le rapprochement des particules entraîne donc aussi l'interaction des couches de Stern.

L'énergie de répulsion électrostatique entre des surfaces, pour de faibles potentiels de surface est :  $V_R = 2\pi\epsilon a \Psi_d^2 \ln[1 + \exp(-\kappa D)]$ ,

$a$  étant le rayon des particules, supposées sphériques,  $D$  la distance entre particules,  $\Psi_d$  le potentiel au niveau des couches de Stern qui peut être assimilé au potentiel électrocinétique  $\zeta$  et  $\epsilon$  la constante diélectrique du milieu.

- Potentiel D.L.V.O.

Le potentiel D.L.V.O. résulte de la somme des deux potentiels présentés ci-dessus. Il s'écrit :  $E_{potentiel} = V_a + V_R$ . Selon la suspension étudiée, l'évolution de ce potentiel en fonction de la distance entre les particules peut suivre différents profils. Dans le cas le plus général, un maxima et deux minima sont observés, comme le montre la Figure 11.

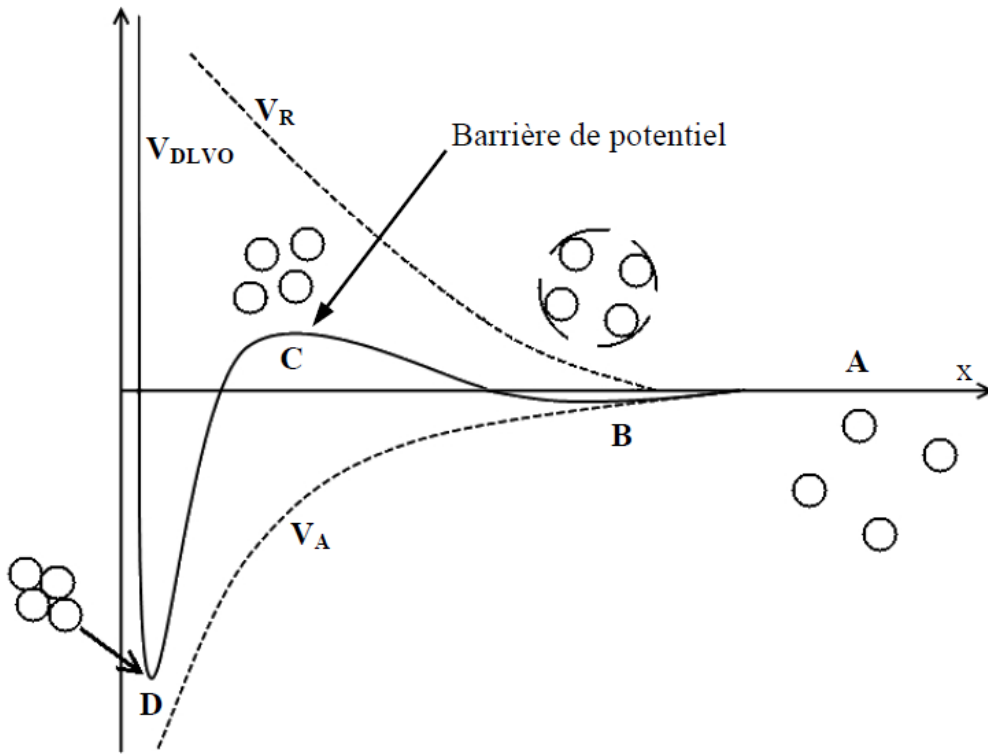


Figure 11: Evolution du potentiel D.L.V.O. en fonction de la distance entre les particules  $x$  [59]

Lorsque les particules sont suffisamment éloignées, les potentiels de van der Waals et de la double couche électronique n'ont pas d'influence (zone notée A). Pour des distances plus proches, la force attractive domine légèrement la force répulsive ce qui fait apparaître un minimum secondaire (zone B). Les particules se trouvent alors dans un état coagulé métastable, les interactions sont faibles et la coagulation est réversible. Lorsque la distance interparticulaire diminue, l'effet des forces répulsives augmente fortement. La conséquence est un maximum primaire et la création d'une barrière de potentiel (zone C). Si cette barrière est suffisamment importante, les collisions entre les particules ne conduisent pas à la création d'agglomérats, la suspension est dispersée. Si les collisions sont au contraire assez fortes pour rapprocher les particules au-delà d'une distance critique, le système flocule alors de façon irréversible (zone D).



#### **IV- Dispersion de suspensions à l'aide d'additifs**

Il existe plusieurs façons de favoriser la dispersion d'une poudre en suspension.

Premièrement, la diminution de la force ionique augmente la portée des interactions électrostatiques, lesquelles peuvent devenir supérieures aux forces attractives de Van der Waals et interdire le contact entre les particules. Néanmoins, cette approche est souvent difficile à mettre en œuvre dans la pratique car une majorité des ions est introduite soit directement par la poudre, soit par les ajouts organiques, tels les liants, indispensables à la formulation du procédé. La modification des valeurs de pH permet également d'augmenter la charge électrique de surface et donc les répulsions électrostatiques entre les grains. Cependant, cette méthode peut conduire à des valeurs de pH fortement acides ou basiques, en particulier dans les cas de suspensions concentrées, et conduire à la solubilisation du matériau. Pour ces raisons, la voie la plus couramment utilisée pour contrôler la dispersion d'une suspension concerne l'utilisation de molécules organiques appelées dispersants. Ces molécules s'adsorbent à la surface des particules et modifient la chimie à l'interface solide/liquide. On distingue trois mécanismes de dispersion : électrostatique, stérique et électrostérique. Seul le mécanisme de dispersion électrostatique est détaillé ici car c'est ce mécanisme qui est mis en jeu dans les suspensions utilisées.

##### ***a. Dispersions de suspensions concentrées en milieu aqueux***

Les suspensions fortement concentrées en solide, comme celles utilisées lors de ce travail de thèse, permettent d'obtenir des objets de compacité élevée. Plus la teneur en solide est élevée, plus la distance moyenne entre les particules est faible. Dans ces conditions, les dispersants faiblement liés à la surface sont sujets à la désorption. La dispersion de telles suspensions nécessite l'utilisation de molécules développant des interactions fortes avec la surface des grains.

##### ***b. Les dispersants à effet électrostatique***

Les dispersants à effet électrostatique sont des espèces chargées qui s'adsorbent à la surface des particules. L'intérêt de ce type d'additifs est d'augmenter la charge de surface globale de l'oxyde et ainsi les forces de répulsion électrostatique entre les particules. La structure de la molécule de Tiron, représentée dans la Figure 12, satisfait aux critères requis pour disperser des suspensions fortement concentrées. Cet électrolyte est chimisorbé à la surface des particules d'oxydes tout en conservant des groupements sulfonates ionisables

(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), augmentant la densité de charge de surface. Sa température de fusion est de 300 °C et sa masse molaire est de 332,20 g.mol<sup>-1</sup>.

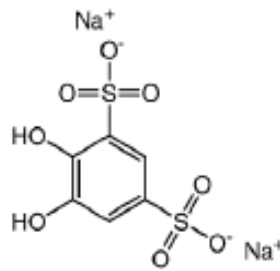


Figure 12: Représentation de la molécule de tiron ou sel de sodium de l'acide 1,3-disulfonique 4,5-dihydroxybenzène

## V- Caractérisations des poudres et suspensions

### a. Caractéristiques des suspensions et des poudres d'oxydes (matériaux de base)

#### i. L'alumine

L'alumine est un oxyde simple de formule Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. C'est un produit ionique non hydratante. Il est possible d'obtenir à partir d'un minerai, la bauxite :

-soit de l'alumine  $\gamma$ , qui vers 800 °C, s'organise en alumine  $\alpha$ , et dont la structure est désorganisée. C'est un absorbant puissant utilisé comme catalyseur de déshydratation et en chromatographie.

-soit de l'alumine  $\alpha$  - le corindon – de structure compacte et très réfractaire, son point de fusion étant supérieur à 2000 °C.

La poudre d'alumine  $\alpha$  utilisée durant ces travaux et référencée sous l'appellation AKP-30, provient de la société Sumitomo et est obtenue par hydrolyse de l'alcoxyde d'aluminium. Cette poudre possède une grande pureté (> 99,99 %). Elle sera considérée comme un matériau modèle car elle est très étudiée au niveau de la dispersion et souvent utilisée pour les procédés de mise en forme. Sa surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) est de 7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et sa masse volumique déterminée par pycnométrie à hélium, méthode décrite en annexe 1, est de 3,97 g.cm<sup>-3</sup>, en accord avec les travaux de P. Garcia Perez [70]. La valeur de masse volumique absolue de l'alumine, déterminée via la mesure des paramètres de maille par diffraction des rayons X est de 3,986 g.cm<sup>-3</sup> [71]. L'écart avec la valeur mesurée par pycnométrie à hélium peut être dû à une porosité fermée résiduelle des grains. Sa masse molaire est de 102 g.mol<sup>-1</sup>. Le diamètre

moyen des particules a été estimé à 400 nm à l'aide d'analyses par granulométrie laser (Figure 13 et technique de mesure décrite en annexe 2), et est bien en accord avec les mesures de surface spécifique effectuées. Une image obtenue au microscope électronique à balayage de cette poudre est présentée sur la Figure 14. La forme de l'ensemble des grains est équiaxe et la taille moyenne observée correspond à celle déterminée par granulométrie laser. La forme et la taille des grains sont homogènes.

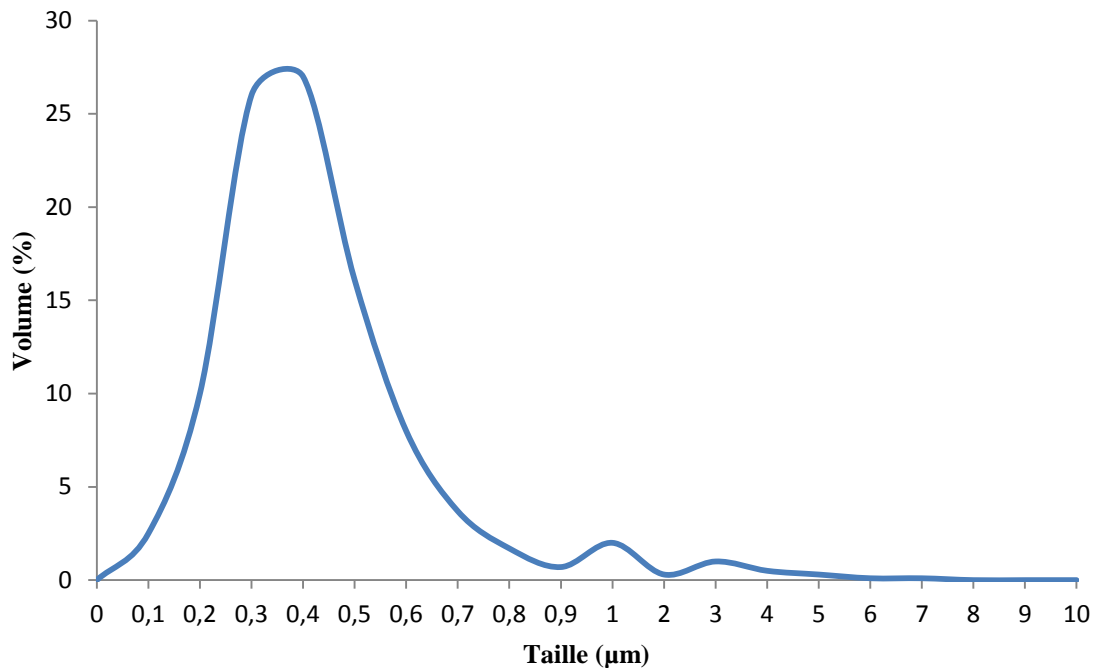


Figure 13 : Distribution granulométrique de la poudre d'alumine AKP 30

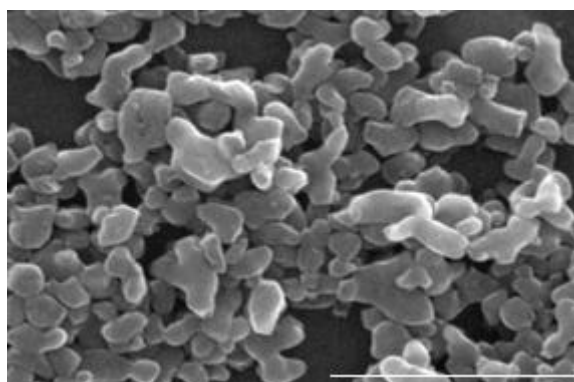


Figure 14: Micrographie de l'alumine  $\alpha$  AKP-30. Barre d'échelle : 2  $\mu\text{m}$

En sortie de séchage, les matériaux ont besoin d'être consolidés afin d'être manipulés sans les casser. Pour cela, le comportement en température de cette poudre a été étudié à l'aide d'une mesure par dilatométrie (Figure 15) qui permettra de sélectionner une gamme de

température pour consolider les éléments crus, tout en conservant la microstructure ainsi que la porosité, en évitant la densification du matériau.

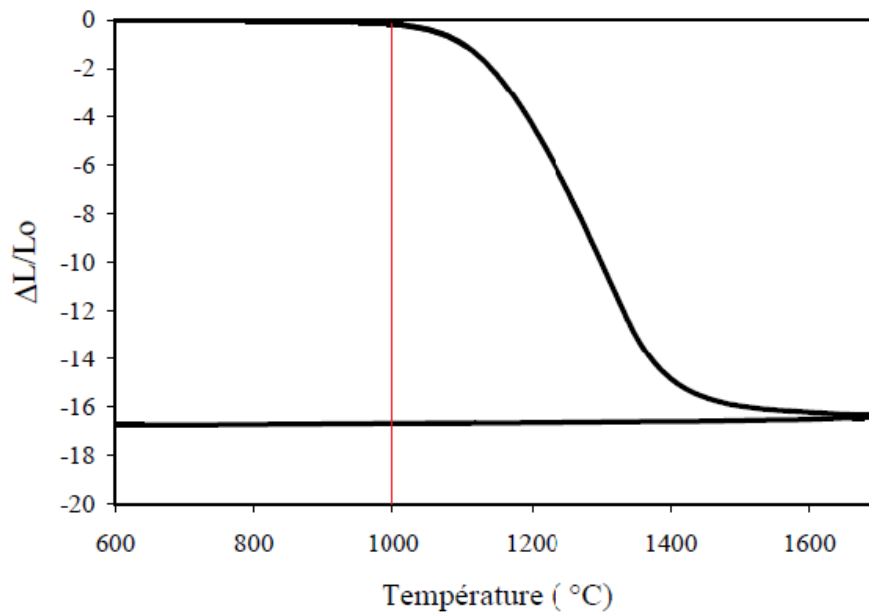


Figure 15: Courbe dilatométrique de l'alumine  $\alpha$

Un retrait, de l'ordre de 17 % correspondant à l'étape de densification est observé à partir de 1000 °C. Cette température de consolidation de 1000 °C semble être un bon compromis entre conservation de la microstructure orientée et tenue mécanique et sera donc utilisée pour la suite de l'étude, pour les matériaux à base d'alumine.

- Propriétés rhéologiques des suspensions d'alumine  $\alpha$

L'écoulement d'un mélange repose essentiellement sur les interactions colloïdales entre les particules. Les facteurs influençant cet écoulement sont nombreux. On peut citer la variation des valeurs de pH, la nature des cations présents en solution, le pourcentage volumique de solide, la taille et la forme des particules. Ces facteurs modifient l'équilibre entre les différentes forces en présence dans les suspensions, comme les forces de Van der Waals (forces cohésives), les forces électrostatiques (forces attractives ou répulsives), et les forces d'exclusions dues aux effets stériques. De plus, la viscosité de la suspension a une influence directe sur la croissance des cristaux de glace [19, 21, 22, 23]. Pour ces raisons, les charges de surface et les propriétés rhéologiques des suspensions d'alumine dispersées avec le tiron ont été étudiées.

Afin de déterminer la concentration optimale de dispersant, différentes concentrations de tiron sont ajoutées à une suspension aqueuse d'alumine  $\alpha$ . La valeur du potentiel zêta est mesurée par électrophorèse. Cette technique est présentée en annexe 3. L'analyse des courbes obtenues par cette technique (Figure 16) a permis d'établir que l'ajout de tiron conduit à un potentiel zêta des colloïdes d'alumine négatif dont la valeur absolue augmente.

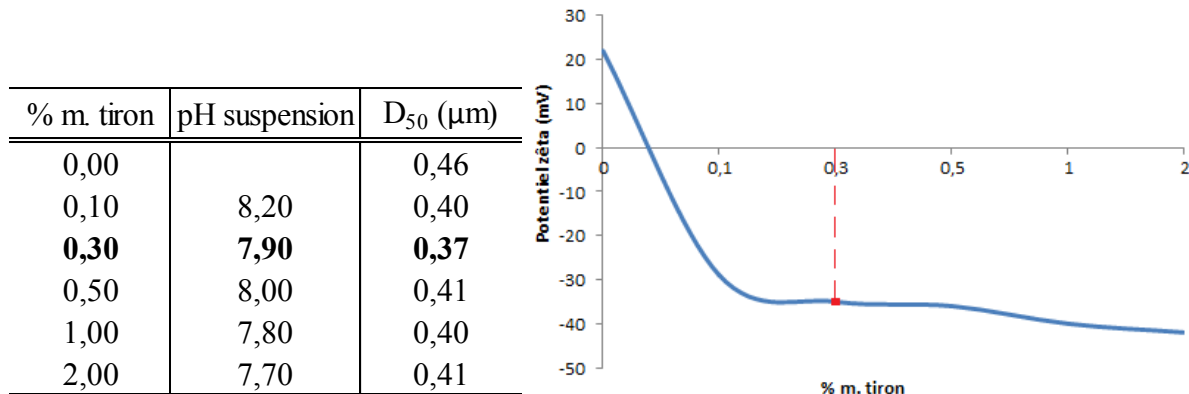


Figure 16: Evolution du potentiel zêta en fonction de la concentration en tiron

Au-delà de 0,3 % en masse de dispersant, un palier de saturation du potentiel zêta est observé. Le D<sub>50</sub> est minimal pour cette concentration massique de tiron. Le comportement rhéologique de trois suspensions concentrées à 35 % vol. d'alumine et contenant différentes concentrations de tiron a été étudié. Il a été caractérisé en effectuant une rampe montante et descendante en contrainte imposée et les mesures rhéologiques ont été effectuées avec les mêmes paramètres (rampe montante de contrainte de 0 à 35 MPa en 2 min puis une rampe descendante) quelle que soit la nature de la suspension. Le modèle d'Herschel-Bulckley paraît le plus adapté pour simuler les rhéogrammes. Il se présente sous la forme :

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq. 10})$$

avec  $\tau_0$  : seuil de contrainte en Pa

$k$  : indice de consistance en Pa.s<sup>n</sup>

$\dot{\gamma}$  : gradient de vitesse en s<sup>-1</sup>

$n$  : indice d'écoulement ( $0 < n < 1$ )

Il permet d'obtenir les valeurs de la contrainte seuil  $\tau_0$ , de l'indice de consistance  $k$  et de l'indice d'écoulement  $n$ . Les résultats de la simulation par le modèle d'Herschel-Bulckley sont présentés dans le Tableau 1.

Composition suspension	Contrainte seuil $t_0$ (Pa)	Indice de consistance k	Indice d'écoulement n
35 % vol. alumine, 0,3 % m. tiron	0,16	0,10	0,70
35 % vol. alumine, 1 % m. tiron	0,20	0,16	0,69
35 % vol. alumine, 2 % m. tiron	0,40	0,20	0,71

Tableau 1 : Influence de la concentration de tiron sur les paramètres rhéologiques des suspensions d'alumine

Les trois suspensions présentent des contraintes seuil différentes. La contrainte seuil s'expliquerait par l'existence, avant cisaillement, d'une certaine structure ou d'une cohésion des colloïdes due aux forces interparticulaires dans la suspension. Cet effet résulte d'un équilibre entre les forces de friction, les forces intermoléculaires attractives (Van Der Waals) et les forces répulsives d'origine électrostatique. Dans le cas de suspensions concentrées, le fluide présente un seuil de contrainte minimum,  $\tau_0$ , appelé également limite de plasticité, qui doit être appliqué pour briser le réseau et amorcer l'écoulement [72]. Cependant, la contrainte seuil et la consistance augmentent avec la concentration en tiron, ce qui se traduit par une plus forte résistance au cisaillement. La concentration de tiron de 0,3 % m. est donc sélectionnée. Ces résultats sont en accord avec les résultats des mesures de potentiel zêta et ceux déjà publiés dans la littérature [13].

Pour pouvoir définir la teneur en solide optimale, le comportement rhéologique de suspensions présentant quatre teneurs en solide différentes (30, 35, 40 et 45 % en vol. de solide) a été mesuré en fixant une concentration massique en dispersant (tiron) de 0,3 % par rapport à la masse de solide.

Les suspensions présentent toutes un comportement de fluide rhéofluidifiant avec une contrainte seuil.

Les paramètres de simulation du comportement rhéologique sont regroupés dans le Tableau 2.

Composition suspension	Contrainte seuil $t_0$ (Pa)	Indice de consistance k	Indice d'écoulement n
30 % vol. alumine, 0,3 % m. tiron	0,11	0,07	0,70
35 % vol. alumine, 0,3 % m. tiron	0,16	0,10	0,70
40 % vol. alumine, 0,3 % m. tiron	0,20	0,11	0,79
45 % vol. alumine, 0,3 % m. tiron	0,25	0,12	0,76

Tableau 2 : Paramètres rhéologiques des suspensions d'alumine

Les observations que nous pouvons faire à la lecture de ce tableau sont les suivantes :

- L'indice d'écoulement diminue avec la concentration en alumine, mais les variations mesurées sont faibles et non linéaires. Cette diminution de l'indice  $n$  traduit un éloignement du comportement des suspensions du comportement idéal newtonien, pour lequel  $n = 1$ .
- La contrainte seuil  $\tau_0$  augmente lorsque la concentration d'alumine augmente. La consistance  $k$  est également la plus importante pour 45 % vol. d'alumine. Cela traduit la formation d'un système cohésif qui renforce la structure tridimensionnelle en la rendant plus résistante au cisaillement.

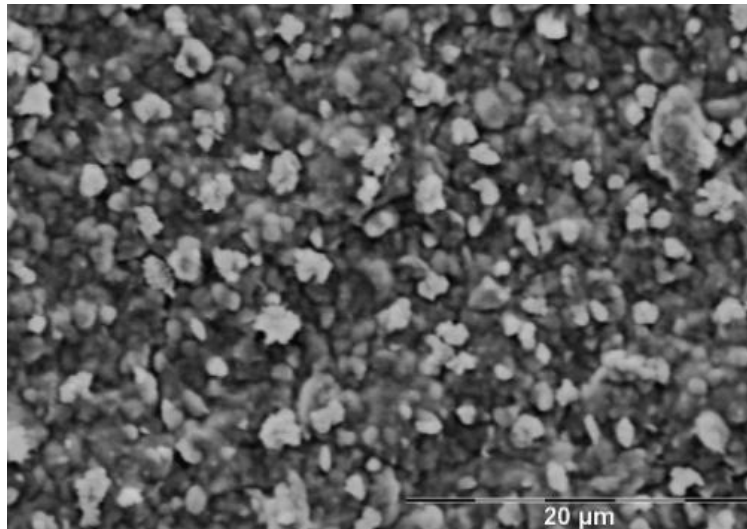
Des matériaux à différentes teneur d'alumine (30, 35, 40 et 45 % vol.) sont ensuite préparés par coulage-congélation. Pour définir la concentration d'alumine optimale, il faut trouver un compromis entre propriétés thermiques et mécaniques afin d'obtenir des matériaux manipulables et isolants thermiques. Une concentration de 35 % vol. de solide est utilisée dans la suite de l'étude.

L'alumine étant utilisée comme oxyde modèle, un autre matériau de la famille des phyllosilicates, la bentonite, plus isolante que l'alumine, a été sélectionné afin d'élaborer des échantillons à partir d'une matière première abondante et bon marché, susceptible d'être utilisée pour fabriquer des matériaux utilisables dans le domaine de la construction par exemple.

#### *ii. Caractéristiques des suspensions et poudres de bentonite*

La bentonite est un minéral argileux, oxyde mixte naturel de formule  $(Al_{3,2}Mg_{0,8})(Si_8)O_{20}(OH)_4Na_{0,8}$  et provient de la société Rockwood Additives (Widnes, Royaume Uni), où elle est référencée sous le nom Optigel CK.

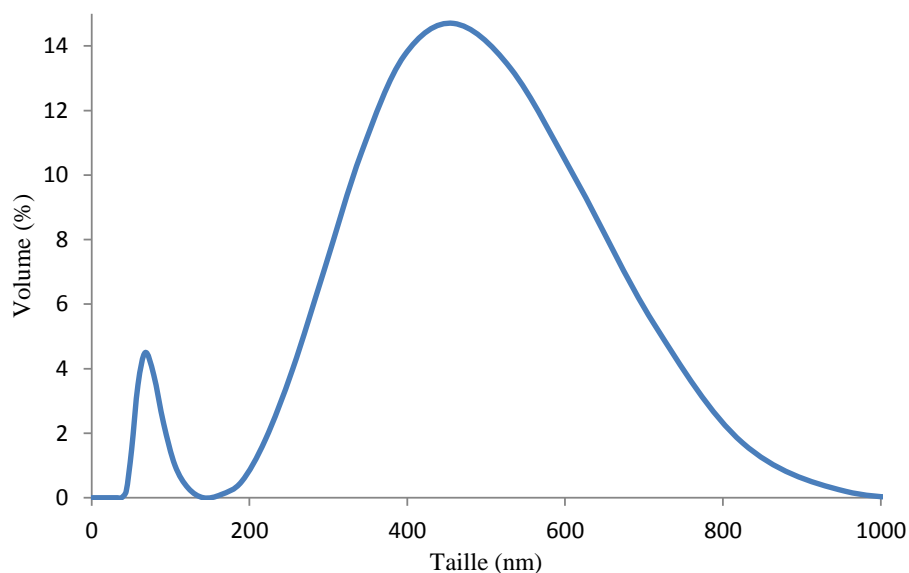
Sa surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. est de  $70 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et sa masse volumique réelle déterminée par pycnométrie à hélium est de  $2,43 \text{ g.cm}^{-3}$ . A  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , sa masse volumique réelle diminue à  $2,38 \text{ g.mol}^{-1}$ . Sa masse molaire est de  $737 \text{ g.mol}^{-1}$ . Une image obtenue au MEB de cette poudre est présentée sur la Figure 17.



*Figure 17: Micrographie de la bentonite*

Cette micrographie met en évidence la présence d'agglomérats de bentonite de 500 nm environ. Cependant, les données fournisseurs et la mesure de surface spécifique indiquent que la bentonite est constituée de particules élémentaires de taille moyenne de 60 nm.

La distribution en taille de cette poudre mesurée par granulométrie laser (Malvern, Nanosizer) est présentée Figure 18. Cette mesure a été faite en voie liquide, la poudre de bentonite étant dispersée avec de l'héxamétaphosphate de sodium (HMPP). Ce dispersant est décrit en fin de chapitre.



*Figure 18: Distribution granulométrique de la bentonite*



La poudre de bentonite présente une répartition bimodale de la taille des grains : une première taille de grains dominante d'environ 450 nm et correspondant à la formation d'agglomérats et une deuxième taille aux environs de 50 - 60 nm.

Enfin, l'analyse thermo gravimétrique et l'analyse thermo différentielle est menée dans le domaine de température variant de 20 à 900 °C afin de définir une température de consolidation à appliquer sur les matériaux obtenus en sortie du procédé de séchage (Figure 19).

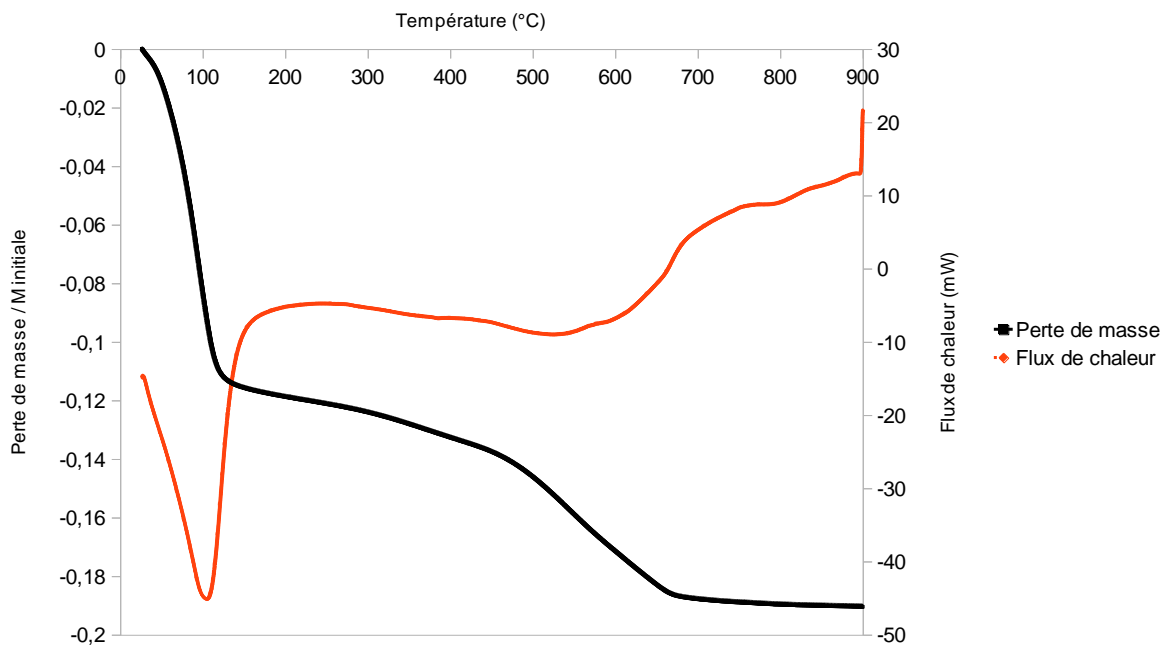


Figure 19: Courbe ATD/ATG de la bentonite

L'analyse thermique différentielle fait apparaître trois phénomènes :

i- tout d'abord, la courbe d'analyse thermique différentielle présente un pic endothermique centré à 100 °C, accompagné d'une perte de masse de 12 %. Ce phénomène s'explique par la déshydratation de la bentonite, c'est-à-dire le départ d'eau faiblement liée.

Une perte de masse continue de 6 % est observée jusqu'à 680 °C, associée à un pic endothermique de faible intensité et très large, et centré aux alentours de 450 °C. Ce phénomène est dû au départ de groupes hydroxyles de structure (déshydroxylation) et d'impuretés.

Enfin, un dernier pic exothermique, sans perte de masse associée, est observé à 750 °C. Il correspond à une modification structurale, par analogie à la transition observée pour la métakaolinite [73].

On note une perte de masse assez importante qui s'explique par le fait que la bentonite est une argile « gonflante », ayant la propriété de pouvoir adsorber (et désorber) de grande quantité d'eau. Au vu de ces résultats, une température de consolidation de 800 °C est sélectionnée.

Afin de déterminer la quantité optimale des particules de bentonite en dispersion, le comportement rhéologique de trois concentrations différentes de bentonite (1, 2,5 et 6 % vol. de bentonite) a été étudié. Ces trois suspensions sont dispersées avec du HMPP et les conditions de mesure sont les mêmes qu'avec l'alumine. Les paramètres rhéologiques sont résumés dans le Tableau 3. L'indice de consistance est donné en mPa.s.

Composition suspension	Contrainte seuil $t_0$ (Pa)	Indice de consistance k	Indice d'écoulement n
1 % vol. bentonite, 7,5 % m. HMPP	0,22	0,01	0,76
2,5 % vol. bentonite, 7,5 % m. HMPP	1,20	0,03	0,36

Tableau 3 : Paramètres rhéologiques des suspensions de bentonite

Le comportement rhéologique de la suspension concentrée à 6 % vol. de bentonite n'a pas pu être déterminé, la suspension devenant trop visqueuse. Les deux suspensions étudiées présentent des comportements rhéologiques différents. En effet, leur contrainte seuil et leur indice d'écoulement sont très différents. Néanmoins, les deux systèmes présentent des indices de consistance très faible. Le système contenant la plus grande quantité de solide a une contrainte seuil plus importante. La suspension sélectionnée pour la suite de l'étude est la concentration de **2,5 % vol. de bentonite** car elle a un indice de consistance plus élevé et la teneur plus élevée en fraction solide permettra d'obtenir des matériaux présentant une tenue mécanique plus importante suite à la mise en forme avec le procédé de séchage.

#### ***b. Caractérisations des additifs***

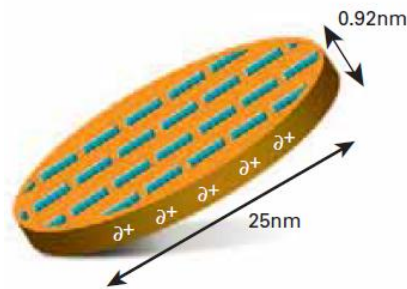
Pour étudier l'influence de la nature de liants sur la microstructure et les propriétés d'usage des échantillons, deux liants, la laponite (liant minéral) et le chitosane (liant organique) ont été utilisés.

*i. Caractéristiques du liant minéral, la laponite*

La laponite est un oxyde silicaté mixte de synthèse de formule  $[\text{Si}_8(\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0,7}$ .

En suspension aqueuse, la laponite forme à de faibles taux de chargement (à partir de 1 % volumique de laponite) des dispersions très visqueuses. La quantité de laponite ajoutée doit être faible pour créer des matériaux poreux mais doit être assez conséquente pour permettre l'obtention d'un matériau manipulable.

La principale difficulté rencontrée au niveau de la caractérisation de la poudre de laponite est l'observation des grains. En effet, la laponite se présente sous la forme de grains de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, de forme plaquettaire, comme représentés sur la Figure 20.



*Figure 20: Représentation d'un grain de laponite [72]*

La laponite RD utilisée durant ces travaux provient de la société Rockwood Additives (Widnes, Royaume Uni).

Sa surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. est de  $364 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et sa masse volumique déterminée par pycnométrie à hélium est de  $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$ . Sa masse molaire est de  $765 \text{ g.mol}^{-1}$ . La distribution en taille de cette poudre mesurée en voie liquide par granulométrie laser Malvern (Royaume Uni) est présentée Figure 21.

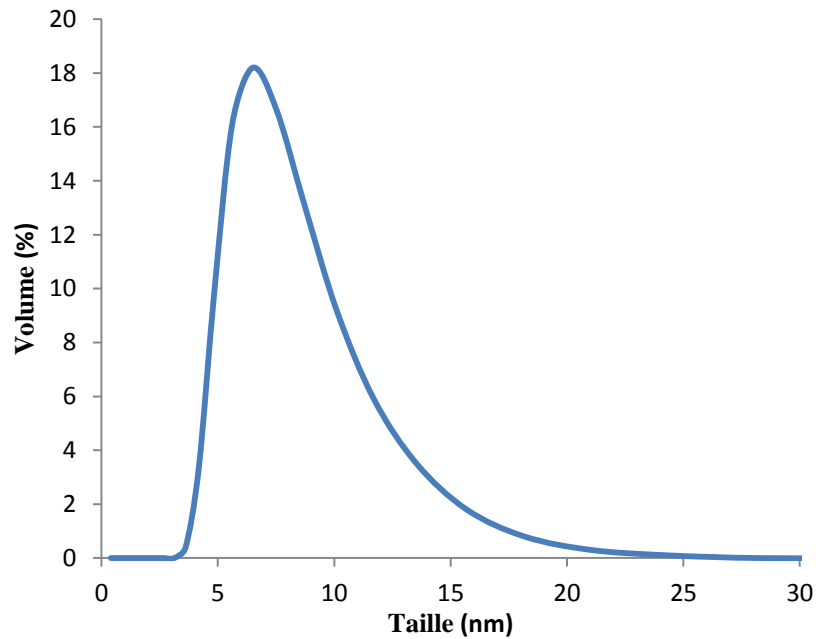


Figure 21: Distribution granulométrique de la taille des grains de laponite

La relation reliant la surface spécifique  $S$ , exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$  et mesurée par la méthode B. E. T. et le diamètre des particules  $D$  est :

$$S = 6 / (\rho D) \quad (\text{Eq. 11})$$

avec  $\rho$  : masse volumique en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

En formulant l'hypothèse que les grains de laponite soient sphériques, on obtient une valeur de  $D$  de 7 nm. Ce résultat est du même ordre de grandeur que la taille moyenne des particules de laponite mesurée par granulométrie laser, qui est de l'ordre de 7 nm.

Enfin, l'analyse thermogravimétrique, présentée sur la Figure 22, a été menée dans le domaine de température variant de 20 à 900 °C.

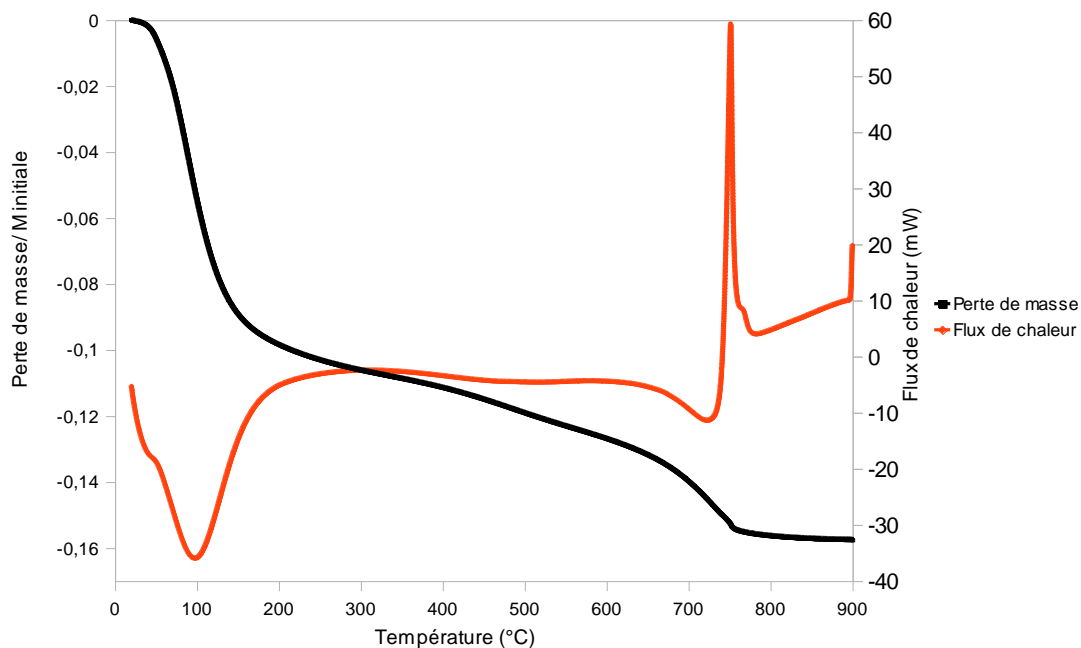


Figure 22: Courbe ATD/ATG de la laponite

Un comportement similaire à celui de la bentonite est observé. Il faut noter néanmoins que le pic exothermique observé vers 750 °C est plus important ici que dans le cas de la bentonite. Il se produit donc une déshydratation suivie d'une déshydroxylation et d'un arrangement structural.

Le Tableau 4 résume les caractéristiques principales de l'analyse :

Température (°C)	Pic	Perte de masse (%)	Attribution
100	Endothermique	10	Déshydratation
400-700	Sans pic	6	Déshydroxylation
750	Exothermique	0	Arrangement structural

Tableau 4 : Résumé des résultats de l'ATD/ATG pour la laponite

Dans cette dernière partie, la concentration optimale de laponite est recherchée pour les deux systèmes alumine et bentonite afin d'obtenir une suspension homogène, stable et présentant une valeur de contrainte basse. Ce choix est effectué en étudiant le comportement rhéologique de suspensions contenant différentes concentrations de laponite.

Pour l'alumine, le comportement rhéologique de suspensions contenant de l'alumine et de la laponite est présenté Tableau 5. Les suspensions élaborées consistent en 35 % en volume d'alumine, 0,5 %, 1 % et 1,8 % en volume de laponite (liant), ainsi que 0,3 % en masse de tiron. L'indice de consistance est donné en mPa.s.

Composition suspension	Contrainte seuil $\tau_0$ (Pa)	Indice de consistance k	Indice d'écoulement n
35 % vol. alumine, 0,3 % m. tiron	0,16	0,10	0,70
35 % vol. alumine, 0,3 % m. tiron, 0,5 % vol. laponite	0,41	0,14	0,69
35 % vol. alumine, 0,3 % m. tiron, 1 % vol. laponite	2,45	3,26	0,45

Tableau 5 : Influence de la concentration de laponite sur les paramètres rhéologiques des suspensions d'alumine

Pour des suspensions contenant 0,5 % vol. de laponite une contrainte seuil faible est obtenue, de l'ordre de 0,4 Pa. De plus, les suspensions contenant de faibles quantités de laponite sont très fluides. La suspension contenant 1 % vol. de laponite reste fluide mais l'ajout de ce liant apporte une consistance importante à la suspension. Au-delà de 1 % vol. de laponite, la suspension s'apparente plus à un système pâteux qu'à une suspension. Une concentration de 1 % vol. de laponite apparaît être un bon choix afin d'obtenir un compromis entre optimisation de la viscosité de la suspension et tenue mécanique.

Pour la bentonite, le comportement rhéologique de suspensions contenant de la bentonite et de la laponite a donc été étudié, et est présenté Tableau 6. Les suspensions élaborées consistent en 2,5 % en volume de bentonite, 0,5 %, 1 % et 1,8 % en volume de laponite (liant), ainsi que 7,5 % en masse de HMPP. L'indice de consistance est donné en mPa.s.

Composition suspension	Contrainte seuil $\tau_0$ (Pa)	Indice de consistance k	Indice d'écoulement n
2,5 % v. bentonite, 7,5 % m. HMPP	1,20	0,03	0,36
2,5 % v. bentonite, 0,5 % v. laponite, 7,5 % m. HMPP	3,10	2,87	0,36
2,5 % v. bentonite, 1 % v. laponite, 7,5 % m. HMPP	3,20	2,90	0,36
2,5 % v. bentonite, 1,8 % v. laponite, 7,5 % m. HMPP	9,00	3,70	0,38

Tableau 6 : Influence de la concentration de laponite sur les paramètres rhéologiques des suspensions de bentonite

L'indice de consistance croit avec la quantité de laponite ajoutée. La suspension contenant 1,8 % vol. de laponite possède une contrainte seuil importante par rapport aux 3 autres suspensions. Cela s'explique car l'ajout de laponite à la suspension modifie la charge superficielle des plaquettes d'argile. Les charges négatives portées en surface des particules d'argile et l'intensité des forces répulsives sont réduites, ce qui permet le rapprochement des particules les unes des autres pour former des agglomérats [62, 63]. Ces phénomènes

pourraient être à l'origine de l'augmentation de la contrainte seuil lors de l'ajout de laponite. Les suspensions contenant 2,5 % vol. de bentonite et 0,5 % et 1 % vol. de laponite possèdent des comportements rhéologiques très proches.

*ii. Caractéristiques du liant organique, le chitosane*

Le poly-β(1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose dont le nom trivial est chitosane (Sigma Aldrich, USA) est utilisé comme liant organique. La molécule est représentée Figure 23 :

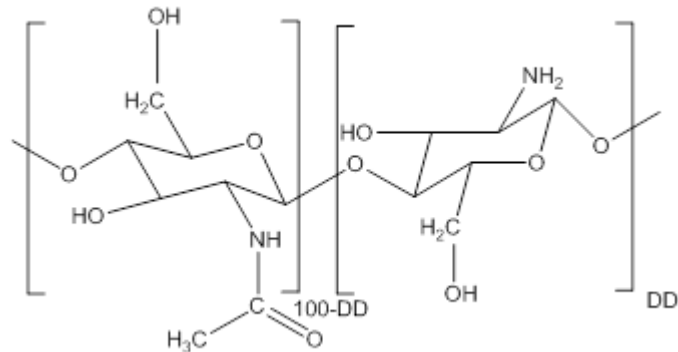


Figure 23: Représentation de la molécule de chitosane

Il s'agit d'un dérivé de la chitine qui est un polymère naturel extrait notamment de la carapace de crustacés. Le chitosane ne se dissolvant qu'en milieu acide, les solutions aqueuses de chitosane à 2 % massique sont préparées en dissolvant 1 g de poudre de chitosane dans 57 mL d'acide chlorhydrique (1 % volumique) de pH = 3. Après dissolution du chitosane, la solution est filtrée pour éliminer les parties non dissoutes. La valeur de pH de la solution finale est de 4.

Pour l'alumine, le comportement rhéologique de suspensions contenant de l'alumine et du chitosane est présenté Tableau 7. Les suspensions élaborées consistent en 35 % en volume d'alumine, 0,5 % et 1 % en volume de chitosane (liant), ainsi que 0,3 % en masse de tiron. L'indice de consistance est donné en mPa.s.

Composition suspension	Contrainte seuil $\tau_0$ (Pa)	Indice de consistance k	Indice d'écoulement n
35 % vol. alumine, 0,3 % m. tiron	0,16	0,10	0,70
35 % vol. alumine, 0,3 % m. tiron, 0,5 % vol. chitosane	0,88	0,33	0,67
35 % vol. alumine, 0,3 % m. tiron, 1 % vol. chitosane	1,12	2,84	0,55

Tableau 7 : Influence de la concentration de chitosane sur les paramètres rhéologiques des suspensions d'alumine

Pour des suspensions contenant 0,5 et 1 % vol. de chitosane, une contrainte seuil faible est obtenue, de l'ordre de 1 Pa. De plus, les suspensions contenant de faibles quantités de chitosane sont très fluides. Cependant, l'ajout de 1 % de chitosane apporte de la consistance à la suspension. Une concentration de 1 % vol. de chitosane apparaît être un bon choix afin d'obtenir un compromis entre optimisation de la viscosité de la suspension et tenue mécanique.

Pour la bentonite, le comportement rhéologique de suspensions contenant de la bentonite et du chitosane a donc été étudié, et est présenté Tableau 8. Les suspensions élaborées consistent en 2,5 % en volume de bentonite, 0,5 % et 1 % en volume de chitosane (liant), ainsi que 7,5 % en masse de HMPP. L'indice de consistance est donné en mPa.s.

Composition suspension	Contrainte seuil $\tau_0$ (Pa)	Indice de consistance k	Indice d'écoulement n
2,5 % v. bentonite, 7,5 % m. HMPP	1,2	0,03	0,66
2,5 % v. bentonite, 0,5 % v. chitosane, 7,5 % m. HMPP	3,6	3,80	0,39
2,5 % v. bentonite, 1 % v. chitosane, 7,5 % m. HMPP	3,9	4,00	0,37

Tableau 8 : Influence de la concentration de chitosane sur les paramètres rhéologiques des suspensions de bentonite

L'indice de consistance croit avec la quantité de chitosane ajoutée. La suspension contenant 1 % vol. de chitosane possède une contrainte seuil plus importante par rapport à la suspension contenant 0,5 % vol. de chitosane. Cela s'explique car l'ajout de chitosane à la suspension modifie la charge superficielle des plaquettes d'argile [62, 63].

### iii. Caractéristiques du cryoprotecteur tréhalose

Ayant pour formule  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , le tréhalose est une entité formée de deux unités de glucose reliées par un pont oxygène. Il est connu pour ses propriétés de bio protecteur dans le domaine médical, où il est utilisé comme agent conservateur pour les organes à transplanter [75]. L'action protectrice de ce sucre relève probablement de deux mécanismes conjoints : d'une part la substitution de molécules d'eau par la capacité des groupements hydroxyles du tréhalose à interagir physiquement avec les résidus polaires des membranes et protéines ; d'autre part la possibilité de former un liquide extrêmement visqueux (mécanisme de vitrification) qui induit un ralentissement des réactions chimiques, ce qui préserve la stabilité des systèmes vivants [76]. Sa masse molaire est de  $342,29 \text{ g.mol}^{-1}$ . En pratique, le tréhalose inhibe la formation de cristaux de glace de grandes tailles lors de l'étape de congélation précédant la lyophilisation et modifie donc la croissance de la glace.



Le comportement rhéologique de suspensions contenant de la bentonite et du tréhalose a été étudié, et est présenté Tableau 9. Les suspensions élaborées consistent en 2,5 % en volume de bentonite, 0,5 %, 1 %, et 5 % en masse de tréhalose, ainsi que 7,5 % en masse de HMPP. L'indice de consistance est donné en mPa.s.

Composition suspension	Contrainte seuil $\tau_0$ (Pa)	Indice de consistance k	Indice d'écoulement n
2,5 % v. bentonite, 7,5 % m. HMPP	1,20	0,03	0,36
2,5 % v. bentonite, 0,5 % m. tréhalose, 7,5 % m. HMPP	1,28	1,13	0,38
2,5 % v. bentonite, 1 % m. tréhalose, 7,5 % m. HMPP	1,80	1,20	0,37
2,5 % v. bentonite, 5 % m. tréhalose, 7,5 % m. HMPP	2,24	1,57	0,36

Tableau 9 : Influence de la concentration de tréhalose sur les paramètres rhéologiques des suspensions de bentonite

Les propriétés rhéologiques des suspensions sont différentes. En effet, l'ajout de tréhalose contribue à l'augmentation de la contrainte seuil et de l'indice de consistance. Il faut donc noter que l'ajout de tréhalose a pour effet de faire augmenter la viscosité des formulations. Le tréhalose modifie le réseau de liaison H dans l'eau, ce qui augmente la viscosité du liquide et donc de la suspension. Cependant, même pour de grandes concentrations en tréhalose, les formulations restent assez fluides et homogènes pour pouvoir facilement les mettre en forme en utilisant le procédé de coulage.

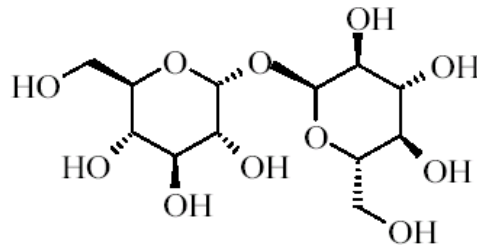


Figure 24 : Structure du tréhalose

#### iv. Caractéristiques du dispersant, l'hexamétaphosphate de sodium

De formule  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , l'hexamétaphosphate de sodium (HMPP) se présente sous forme de petits cristaux blancs. C'est le résultat d'une polymérisation d'ions métaphosphates. Il est obtenu grâce à la fusion d'orthophosphates de sodium, suivi d'un rapide refroidissement.

Il se présente sous la forme suivante :

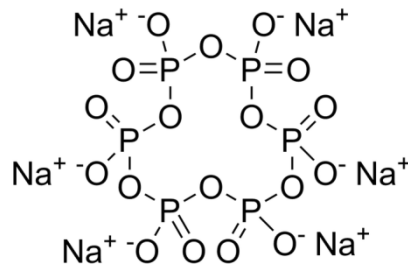


Figure 25: Structure de l'héxamétaphosphate de sodium

Sa masse molaire est de  $611,7 \text{ g.mol}^{-1}$ . Il est utilisé comme additif alimentaire dont le rôle est d'améliorer la qualité et la stabilité de produits alimentaires, mais aussi dans la fabrication de détergents.

C'est un dispersant de la famille des polyphosphates. Il est très utilisé dans l'industrie des produits ménagers et en minéralogie où il joue le rôle de dispersant et d'agent antiredéposition des argiles. Les polyphosphates sont des agents dispersants capables de modifier la répartition des charges ioniques (positives - négatives) des composés solubles. Il en résulte une stabilisation de la suspension qui se marque par une amélioration de la fluidité. Cette propriété est très utile dans l'industrie des peintures. Grâce à leur pouvoir séquestrant, les phosphates participent également à l'inhibition de la corrosion par la séquestration des ions de fer.

## VI- Conclusion

Cette partie décrit les matériaux utilisés durant le travail de thèse. L'étude de l'influence de divers paramètres, comme la fraction solide ou la concentration en dispersant et en liant, sur les propriétés rhéologiques des suspensions a été menée pour déterminer la composition optimisée des suspensions étudiées. Cependant, il est également nécessaire d'obtenir un compromis entre propriétés thermiques et mécaniques afin d'obtenir des matériaux isolants thermiques, manipulables et anisotropes. Grâce à cette étude, la concentration optimale de tiron (0,3 % m.) a été déterminée, ainsi que la concentration de bentonite (2,5 % vol.), d'alumine (35 % vol.) et de liant (1 % vol.).

## Références bibliographiques

- [59] : A.M. ISLAM et al., *Heteroaggregation in colloidal dispersions*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 62 : 109-136, 1995.
- [60] : J. LYKLEMA, *Fundamentals of Interface and Colloid Science, Volume II/Solid-Liquids Interfaces*. Academic Press, 1995.
- [61] : W.B. RUSSEL, D.A. SAVILLE, and W.R. SCHOWALTER, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1989.
- [62] : P. BOCH, *Matériaux et processus céramiques*, Hermes Science, Paris, 2001.
- [63] : J.-P. JOLIVET, *De la solution à l'oxyde : condensation des cations en solution aqueuse- Chimie de surface des oxydes*, *Savoirs actuel InterEdition/CNRS Editions*, Paris, 1994.
- [64] : R.O. JAMES, *Characterisation of colloids in aqueous systems*, *Advances in Ceramics*, 21 : 349–410, 1987.
- [65] : M. CERBELAUD, *Hétérocoagulation de suspensions céramiques : une étude numérique*, Thèse de doctorat en co-tutelle entre l'Université de Limoges (France) et l'Université de Gènes (Italie), 2008.
- [66] : W. M. HAYNES, ed., CRC Press/Taylor and Francis, *Polarizabilities of atoms and ions in solids*, *CRC Handbook of chemistry and physics*, 91<sup>st</sup> edition, p 12-13, 2011
- [67] : B. V. DERJAGUIN and L. LANDAU, *Acta Physicochim. URSS*, 14 :633–662, 1941.
- [68] : E. J. W. VERWEY and J.T.G. OVERBEEK, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [69] : L.T. LEE, P. SOMASUNDARAN, *Adsorption of Polyacrylamide on Oxide Minerals*, *Langmuir*, 5: 854-860, 1989.
- [70] : P. GARCIA-PEREZ, *Hétérocoagulation de poudres d'oxydes en milieu aqueux, Etude d'un processus d'agglomération pour l'élaboration de sphères en suspension*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2007.
- [71] : J. JAN, S. STEINEMANN, P. DINICHERT, *The density and lattice parameters of*

*ruby*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 12, pp. 349-350, 1960.

[72] : P. COUSSOT, C. ANCEY, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, EDP Sciences Paris, France, 1-37, 1999.

[73] : G. BRINDLEY et J. LEMAITRE, *Thermal, Oxidation and reduction reactions of Clay Minerals, Chemistry of clays and clay minerals*, ACD. Newman Eds., Mineral. Soc. Great Britain Monograph n°6, London, 319-370, 1987.

[74] : *Brochure de la laponite*, SCP Rockwood Additives.

[75] : D.M.C. SHARP, A. PICKEN, T.J. MORRIS, C.J. HEWITT, K. COOPMAN, N.K.H. SLATER, *Amphipathic polymer-mediated uptake of trehalose for dimethyl sulfoxide-free human cell cryopreservation*, Cryobiology, vol. 67 issue 3, p. 305–311, 2013.

[76] : J.H. CROWE, J.F. CARPENTER, L.M. CROWE, *The role of vitrification in anhydrobiosis*, Annu Rev Physiol, 60, p. 73-103, 1998.

# **Chapitre 3 : Élaboration de matériaux poreux par coulage-congélation**

## **I- Introduction**

Ce chapitre présente les procédés utilisés pour élaborer des matériaux poreux, la méthode et les valeurs de vitesse de congélation obtenues par modélisation à l'aide du logiciel de calculs à éléments finis Code\_Aster ainsi que la description de l'influence des différents paramètres de séchage sur la microstructure finale. Nous cherchons à obtenir des matériaux poreux anisotropes, et le contrôle de la microstructure est essentiel pour pouvoir établir des corrélations avec les propriétés d'usage des matériaux.

Dans cette partie, les différents paramètres étudiés sont à classer dans deux catégories : d'une part les paramètres conditionnant la formulation des suspensions, qui sont la fraction solide, la nature et la quantité de dispersant et de liant, et d'autre part les paramètres de procédé, qui influent sur la porosité finale et son orientation. Ces paramètres sont la vitesse de congélation, contrôlée via la température de congélation, la taille et la forme du moule, ainsi que le matériau qui compose le moule.

## **II- Mode opératoire**

La préparation de matériaux poreux s'effectue en plusieurs étapes, comme illustré sur la Figure 26.

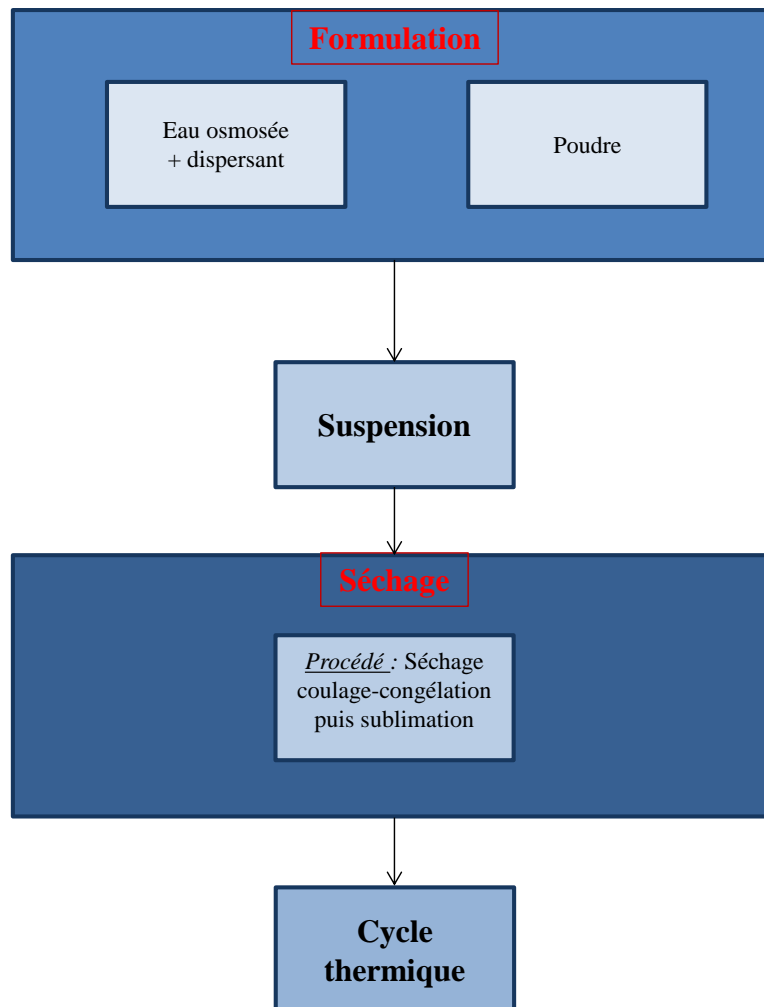


Figure 26: Mode de préparation des matériaux

La première étape de préparation des matériaux correspond à la formulation des suspensions des poudres d'alumine ou de bentonite, afin de permettre le coulage dans des moules en aluminium portés à très basse température. Pour faciliter la dispersion dans le solvant aqueux, des dispersants sont ajoutés. Il s'agit du tiron pour l'alumine [13] et de l'hexamétaphosphate de sodium (HMPP) pour la bentonite [77].

La deuxième étape est celle de séchage. Il s'effectue par le procédé de coulage-congélation. Trois températures de congélation sont utilisées: - 24 °C, - 65 °C et - 196 °C. La congélation des suspensions est suivie d'une étape de sublimation afin de former la porosité.

En sortie de séchage, un traitement thermique de consolidation s'impose afin de pouvoir manipuler les échantillons en vue d'effectuer des caractérisations des propriétés d'usage, comme celles de propriétés thermiques (conductivité thermique notamment), des

analyses microscopiques et des essais mécaniques (détermination du module d'Young et de la contrainte à la rupture).

### III- Effet du procédé de coulage-congélation sur la microstructure

Afin d'estimer l'intérêt du procédé de coulage-congélation au niveau de la structuration et de la texturation des matériaux poreux, les microstructures d'échantillons préparés à partir de suspensions identiques, mais ayant été séchés soit par évaporation, ou soit par coulage-congélation sont comparés. La Figure 27 présente de façon synthétique les microstructures d'échantillons de bentonite et d'alumine obtenues par microscopie MEB, après traitement thermique.

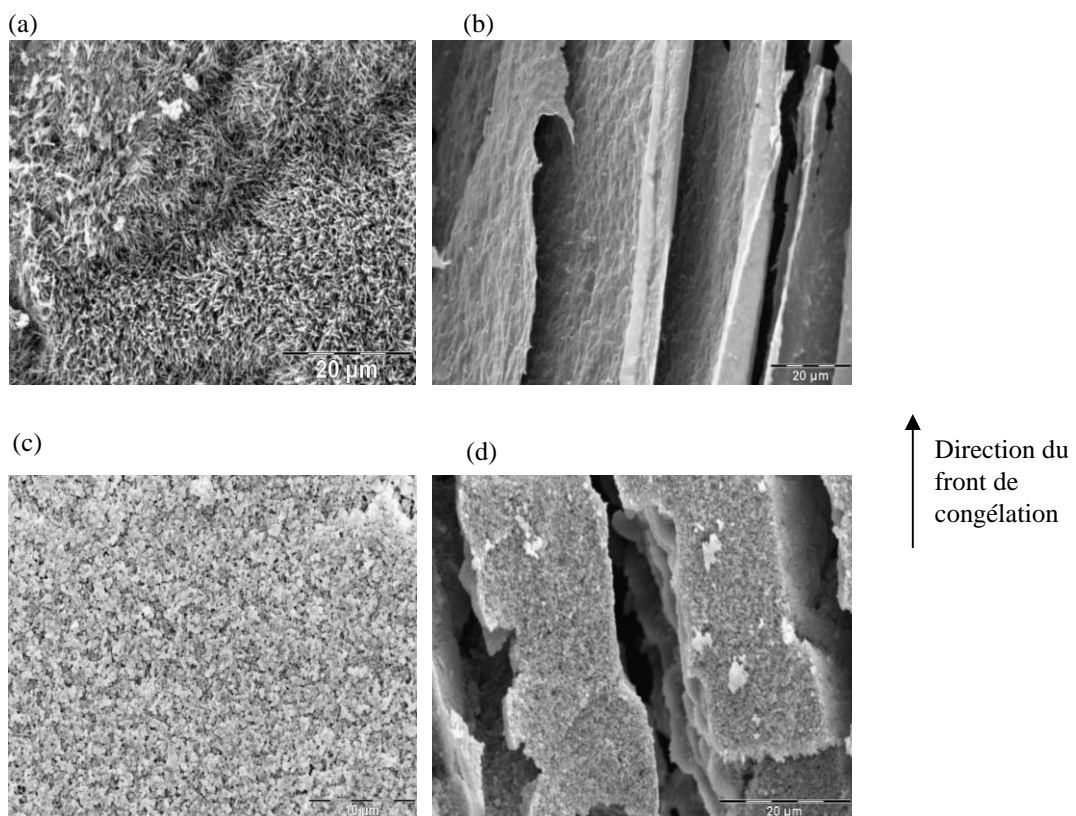


Figure 27: Micrographies MEB d'échantillons frittés (a) de bentonite séché à l'air (b) de bentonite lyophilisé (c) d'alumine séché à l'air (d) d'alumine lyophilisé. Barre d'échelle : 20 µm

L'effet du coulage-congélation sur la texturation des échantillons est bien visible sur les précédentes micrographies: les échantillons lyophilisés présentent des lamelles orientées parallèlement suivant le front de congélation de la suspension. En effet, grâce à la congélation orientée et à la sublimation, la glace laisse place à de la porosité, ce qui conduit à la formation d'un réseau de lamelles de solide parallèles.

Le Tableau 10 présente les mesures de porosité ouverte effectuées sur les échantillons obtenus par coulage-congélation et séchés à l'air. Ces mesures ont été effectuées par la méthode d'imprégnation d'eau sous vide, méthode décrite en annexe 4.

Les échantillons concernés ont la composition suivante :

- pour les suspensions à base d'alumine: 35 % vol. d'alumine et 0,3 % m. tiron par rapport à la masse d'alumine,
- pour les suspensions de bentonite: 2,5 % vol. de bentonite, 7,5 % m. HMPP par rapport à la masse de poudre.

	Procédé	Bentonite	Alumine
Porosité (%)	Séchage à l'air	80	51
	Coulage-congélation	97,5	64

Tableau 10 : Étude de l'influence du procédé de séchage sur la porosité des échantillons

Pour les deux systèmes étudiés, les échantillons obtenus avec le procédé de coulage-congélation présentent une porosité supplémentaire d'environ 15 %, attribuée à l'expansion de la glace. De plus, le procédé de coulage-congélation conduit à la fabrication de matériaux avec un maximum de porosité (c'est à dire un départ complet de l'eau) alors qu'une partie de l'eau reste présente dans les échantillons séchés à l'air. Enfin, la microstructure de ces échantillons est organisée : en effet, cette microstructure est organisée sous formes de lamelles solides orientées suivant la direction du front de congélation. Egalement, sur la micrographie Figure 27.d), une microporosité additionnelle est observée directement dans les lamelles d'alumine.

Le choix du procédé de **coulage-congélation** est donc bien approprié pour l'élaboration de matériaux poreux et anisotropes.

#### IV- Mise en forme par moulage

La taille, la forme et la nature des matériaux composant le moule sont des facteurs qui influencent la vitesse de congélation de la suspension. Dans le dispositif expérimental, l'aluminium a été choisi comme matériau composant le moule car ce métal est facilement façonnable et très conducteur de la chaleur, avec une valeur de conductivité thermique  $\lambda = 237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . L'introduction d'une cale en téflon (PTFE), présentant des caractéristiques d'isolation plus importante que l'aluminium avec une conductivité thermique  $\lambda = 0,24 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$



<sup>1</sup> au fond du moule paraît être un choix judicieux pour créer un gradient de température dans une direction privilégiée (direction 1 sur la Figure 28.b) lors de l'étape de congélation et ainsi orienter le front de congélation de la suspension. Les propriétés thermo-physiques des deux constituants du moule sont présentées dans le Tableau 11 [78].

	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Aluminium	2700	900	237
PTFE	2200	1050	0,24

Tableau 11 : Masse volumique, chaleur spécifique et conductivité thermique des constituants composant le moule

L'approche qui a été utilisée dans cette étude consiste à congeler la suspension par les méthodes détaillées dans la partie 2 et à estimer la vitesse du front de congélation par modélisation numérique. Pour cela le code de calculs par éléments finis Code\_Aster a été utilisé et est décrit dans la partie 5.

Le moule utilisé ainsi que les échantillons issus de ce moule peuvent être représentés de la façon suivante (Figure 28):

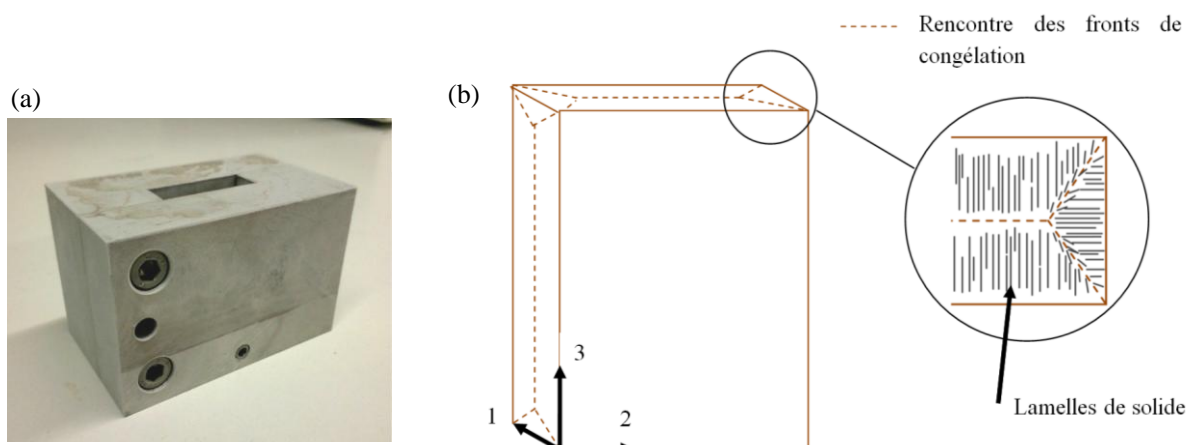


Figure 28 : (a) Moule en aluminium démontable utilisé pour l'élaboration d'échantillons par coulage-congélation, (b) échantillon élaboré par coulage-congélation et représentation des 3 directions de mesure

Pour les échantillons séchés par lyophilisation, la direction de solidification de la glace (perpendiculaire au front de congélation) est représentée par la direction 1, les directions 2 et 3 représentant les directions perpendiculaires à 1. Pour évaluer l'anisotropie des échantillons, les mesures de propriétés thermiques et mécaniques seront menées dans les trois directions (Figure 28.b).

## V- Modélisation à l'aide de Code\_Aster

### a. Intérêt

Dans le but d'estimer la vitesse du front de congélation de l'eau présente dans la suspension, la solidification par congélation a été modélisée en utilisant le logiciel de calculs par éléments finis Code\_Aster. Le modèle est défini par la géométrie du moule, les conditions aux limites et initiales et les propriétés des matériaux et de la suspension. Seule la conduction de la chaleur à travers le moule et la suspension est prise en compte, les transferts de chaleur radiatifs et convectifs étant négligés.

### b. Géométrie du moule

Un modèle axisymétrique, présenté sur la Figure 29, est utilisé pour modéliser les échanges entre la suspension, le moule et le milieu environnant. Ce passage à une géométrie axisymétrique a été effectué en conservant les volumes de la suspension et des matériaux du moule (aluminium, PTFE).

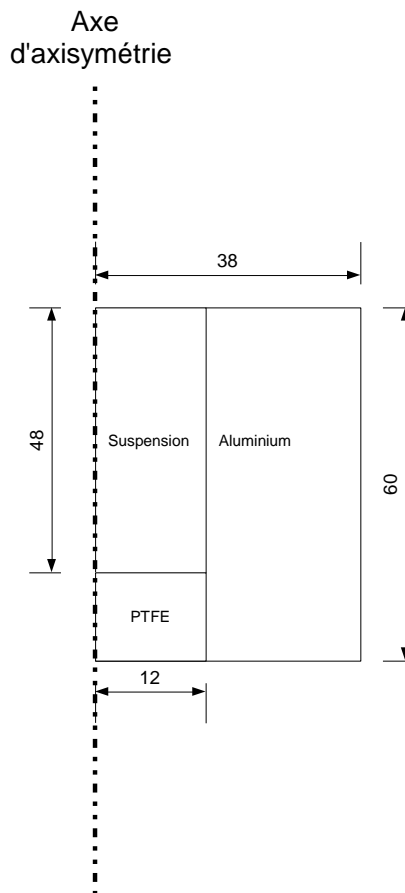


Figure 29: Modélisation de la géométrie du moule

### *c. Conditions aux limites et initiales*

La vitesse du front de solidification dépend des conditions aux limites et initiales qui sont (i) la température initiale de la suspension (ii) la température initiale du moule (iii) la température de l'air autour du moule et (iv) le coefficient d'échange par convection avec l'air noté  $h$ .

La température initiale de la suspension ainsi que le coefficient de convection thermique de l'air restent inchangés :  $T = 25 \text{ °C}$  et  $h = 20 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  respectivement [79].

Enfin, pour décrire la congélation de l'eau, un modèle décrivant des matériaux possédant des propriétés continues est utilisé. Ce modèle est adapté pour décrire les transitions de phase du premier ordre qui s'opèrent dans les suspensions [80].

Après avoir défini le modèle et les propriétés des matériaux composant le moule, il faut ensuite définir les propriétés des suspensions à congeler.

### *d. Propriétés ( $C_p$ , $\rho$ , $\lambda$ ) des suspensions*

Les trois paramètres nécessaires à la description du procédé de congélation d'une suspension sont (i) la chaleur spécifique de la suspension  $C_{psusp}$  (composée d'un milieu dispersant et de colloïdes) (ii) la conductivité thermique de la suspension et (iii) la masse volumique de la suspension.

La difficulté réside dans la prise en compte de la transition de phase discontinue qui s'opère dans la suspension lors du changement de phase à  $0 \text{ °C}$ . Dans cette approche, la capacité calorifique du solvant, dépendante de la température, est modifiée pour prendre en compte sa chaleur latente de fusion  $L_f$ . L'équation 12 prend en compte ce phénomène en corrigeant la capacité calorifique avec la formule d'une gaussienne :

$$C'_p(T) = L_f \frac{e^{-\frac{(T-T_f)^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}} + C_p(T) \quad (\text{Eq. 12})$$

avec  $\sigma$ , l'écart type de la gaussienne représentant l'intervalle de température où s'opère la transition de phase, qui a été fixé à  $0,1 \text{ °C}$ ,  $T$  la température et  $T_f$  la température de fusion de l'eau.  $C_p(T)$  représente la chaleur spécifique de l'eau, qui vaut pour la glace  $2060 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et pour l'eau liquide  $4180 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [81]. Ces valeurs sont les valeurs limites

en dessous de 272,5 K et au-dessus de 273,5 K. L'évolution de  $C_p'$  en fonction de la température est tracée sur la Figure 30.

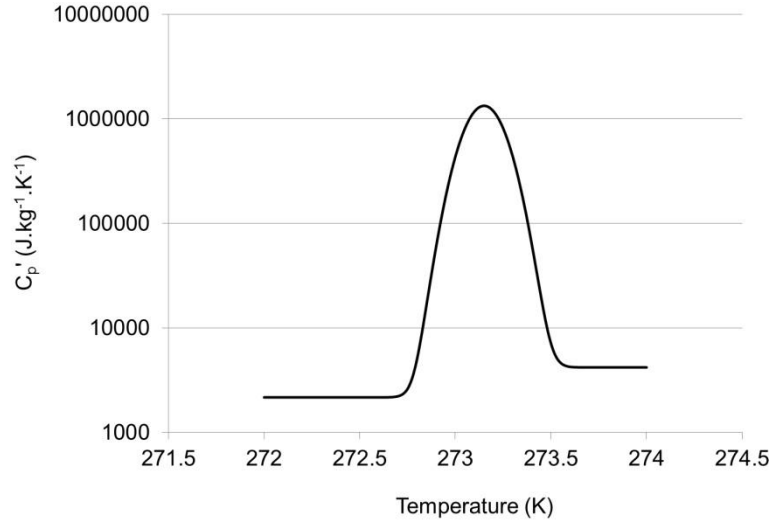


Figure 30 : Evolution de la capacité calorifique de l'eau en fonction de la température pour prendre en compte la chaleur latente de fusion

Deux mélanges sont considérés afin de modéliser les systèmes utilisés : un mélange eau-alumine, avec 64 % volumique d'eau et 36 % volumique d'alumine et un mélange eau-bentonite, avec 97,5 % volumique d'eau et 2,5 % volumique de bentonite. La valeur de chaleur spécifique utilisée pour l'alumine est de  $773 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Pour la bentonite, la valeur de chaleur spécifique est de  $947 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Le calcul, qui tient compte de la contribution des groupements hydroxyles, est détaillé dans le chapitre 4.

En s'appuyant sur la Figure 30 et en connaissant la composition des suspensions, la chaleur spécifique de la suspension  $C_{p\text{susp}}$  est calculée en utilisant la loi des mélanges. La masse volumique de la suspension est également calculée suivant cette loi.

Ensuite, la conductivité thermique de la suspension  $\lambda_{\text{susp}}$  est calculée suivant une méthode précédemment publiée [80, 82]. Dans cette méthode, les auteurs considèrent une matrice d'eau de conductivité thermique  $\lambda_1$  qui contient des sphères de diamètre  $2R$  et de conductivité thermique  $\lambda_2$ .

La conductivité thermique de cette suspension  $\lambda_{\text{susp}}$  est donnée par la relation suivante:

$$\lambda_{\text{susp}} = \lambda_1 \left[ 1 + 3\varphi_{\text{vol}}\beta + 3\beta^2\varphi_{\text{vol}}^2 \left( 1 + \frac{\beta}{4} \right) \right] \quad (\text{Eq. 13})$$

où  $\beta$  et  $\gamma$  sont des coefficients adimensionnels:

$$\gamma = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \text{ et } \beta = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2 + 2\lambda_1} = \frac{\gamma - 1}{\gamma + 2} \text{ et } \varphi_{\text{vol}} \text{ représente la fraction volumique en solide}$$

L'influence de la fraction volumique de colloïdes  $\varphi_{\text{vol}}$  sur la température de congélation de la suspension a également été étudiée. Cette influence a été prise en compte dans de précédents travaux, et est attribuée à la pression osmotique qui s'applique sur les colloïdes [81]. Puisque les expériences ont été menées avec  $\varphi_{\text{vol}}$  d'alumine égal à 0,36, et avec des particules d'alumine dont le rayon est 200 nm, la température de congélation de la suspension d'alumine a ainsi été calculée. Les résultats montrent que la température de congélation est proche de celle pour de l'eau pure. Les calculs indiquent une différence négligeable d'environ  $2.10^{-7}$  K. Donc une température de congélation de 273,15 K est utilisée pour le calcul de la vitesse du front de congélation de la suspension.

La même démarche a été effectuée avec la bentonite. Les résultats montrent que la température de congélation est également proche de celle d'une suspension d'eau pure, avec une différence calculée d'environ  $4,5.10^{-3}$  K. Donc une température de congélation de 273,15 K est utilisée pour le calcul de la vitesse du front de congélation de la suspension.

Les résultats de la modélisation pour les deux systèmes (bentonite et alumine) en fonction des différentes conditions initiales sont résumés dans le Tableau 12. Ces vitesses sont calculées en utilisant (i) les différentes propriétés des suspensions décrites ci-dessus et (ii) les conditions initiales et aux limites.

$T_{\text{moule}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{congélation}} (^{\circ}\text{C})$	Vitesse du front de solidification pour l'alumine ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	Vitesse du front de solidification pour la bentonite ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )
-24	-24	37	27
-65	-65	110	98
-196	-24	820	790

Tableau 12 : Vitesses de solidification en fonction des conditions initiales

Ces résultats sont bien en accord avec la littérature [84]. En effet, Deville et al. ont mis en évidence l'existence d'une vitesse critique pour « amorcer » la solidification. Pour une suspension d'alumine, il a été montré qu'une vitesse du front de congélation de l'ordre de  $750 \mu\text{m.s}^{-1}$  correspond à la vitesse critique. Les valeurs données dans le Tableau 12 représentent les valeurs moyennes des vitesses. Le profil de vitesse est donné sur la Figure 31 pour une suspension d'alumine congelée à une vitesse moyenne de  $37 \mu\text{m.s}^{-1}$ . Aux premiers

instants de la congélation, la vitesse de solidification se situe aux alentours de  $1100 \mu\text{m.s}^{-1}$  puis se stabilise autour de la valeur moyenne: la congélation de l'eau est donc amorcée.

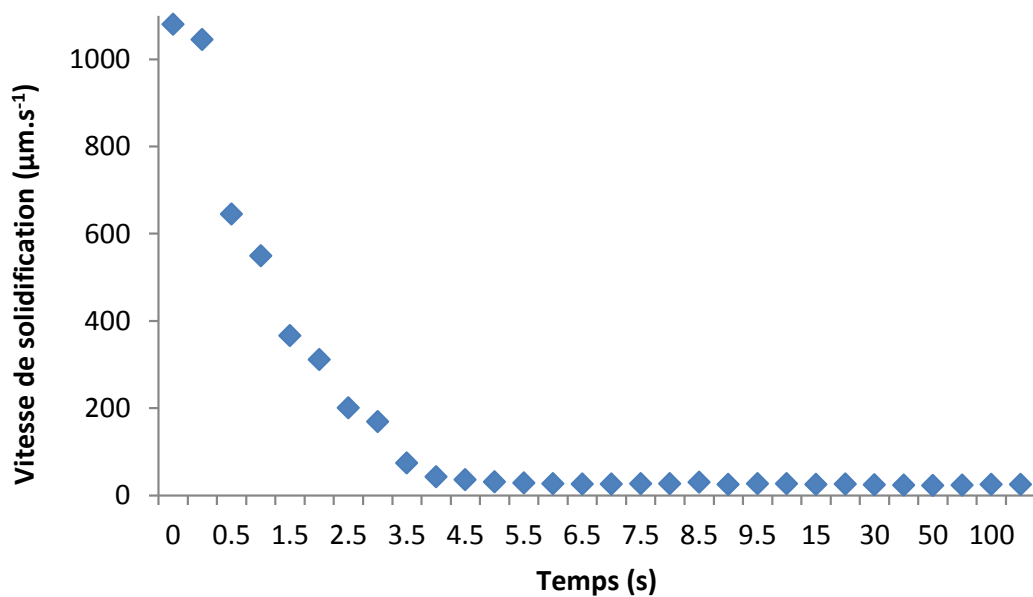


Figure 31: Profil de vitesse pour une suspension d'alumine

## VI- Echantillons à base d'alumine

### a. Influence de la vitesse de congélation sur la microstructure

Comme il a été mentionné dans le premier chapitre « Etat de l'art », la vitesse du front de congélation de la suspension est un paramètre clé. En effet, la croissance de la glace est un facteur déterminant la microstructure et est contrôlée par la vitesse du front de congélation.

Lors de cette étude, les suspensions d'alumine ont la composition suivante (déterminée grâce aux mesures présentées dans le chapitre 2) : 35 % vol. d'alumine et 0,3 % m. de tiron. Trois vitesses de congélation sont testées (estimées par modélisation) : une vitesse basse (vitesse de  $37 \mu\text{m.s}^{-1}$ ), moyenne (vitesse de  $110 \mu\text{m.s}^{-1}$ ) et haute (vitesse de  $820 \mu\text{m.s}^{-1}$ ). Les cycles de cuisson sont identiques pour tous les échantillons : ils comportent une rampe à  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température maximale ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) où un plateau de 20 minutes est effectué, puis une rampe de refroidissement à  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Les valeurs des trois vitesses expérimentales sont placées sur la Figure 32, Figure issue des travaux de Deville et al. [18] qui donne l'épaisseur des lamelles en fonction de la vitesse du front de congélation.

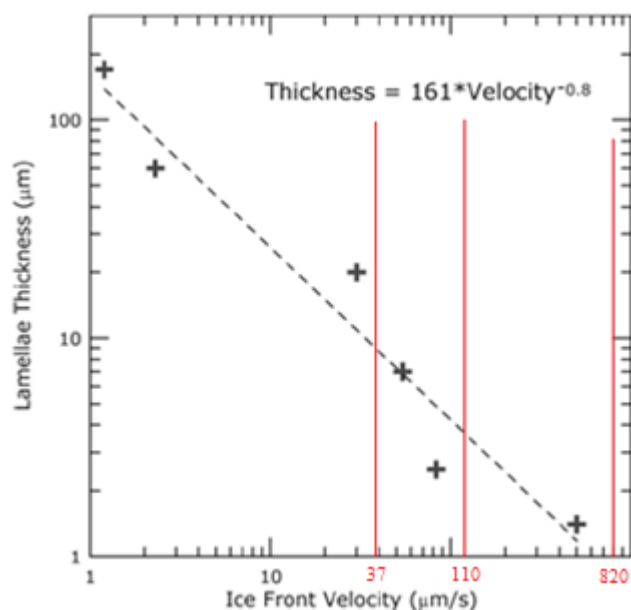


Figure 32 : Influence de la vitesse du front de congélation sur l'épaisseur des lamelles, adaptée de [18]

Les micrographies obtenues après congélation (à différentes vitesses)-sublimation-consolidation des suspensions d'alumine sont présentées sur la Figure 33.

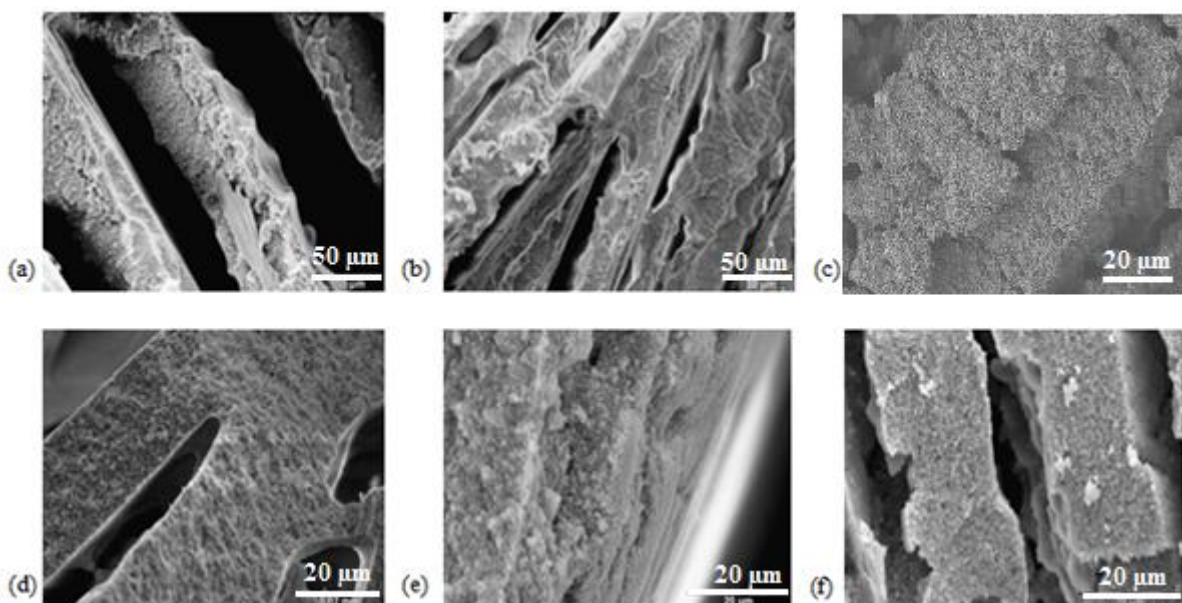


Figure 33: Microstructures MEB (coupe perpendiculaire au front de congélation) d'un échantillon d'alumine, issues d'une suspension congelée à (a) et (d)  $37 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (b) et (e)  $110 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et (c) et (f)  $820 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , puis consolidée à  $1000^\circ\text{C}$ .

Tous les échantillons obtenus par coulage-congélation, quelle que soit la vitesse de congélation, possèdent une microstructure composée de lamelles reliées entre elles par des ponts qui favorisent la cohésion de l'échantillon. Deux échelles de porosité peuvent être distinguées : les pores inter-lamellaire et intra-lamellaire. Entre les lamelles, les cristaux de

glace ont une croissance en longueur, la direction de croissance privilégiée étant l'axe  $a$  de la maille hexagonale lors de la congélation [18]. L'épaisseur des pores et des lamelles de solide sont estimées par analyse d'image. La porosité ouverte des échantillons est mesurée avec la méthode d'imprégnation d'eau sous vide. L'erreur sur cette mesure est de  $\pm 0,1$  %. Le Tableau 13 résume les mesures effectuées sur ces microstructures.

Vitesse de solidification ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Basse (37)	Moyenne (110)	Haute (820)
Épaisseur des pores inter-lamellaire ( $\mu\text{m}$ )	30	20	7
Épaisseur des lamelles d'alumine ( $\mu\text{m}$ )	50	30	20
Porosité (%)	60	60	64

Tableau 13 : Description de la microstructure d'échantillons d'alumine en fonction de la vitesse du front de congélation

Ces mesures mettent en évidence l'effet de la vitesse du front de congélation sur la microstructure. En effet, suivant la loi d'Arrhénius, une vitesse de congélation basse entraîne la formation de cristaux de glace plus gros [26] car la cinétique de croissance est plus lente. Plus la vitesse du front de congélation devient importante et plus l'épaisseur des pores diminue. L'épaisseur des lamelles d'alumine suit la même évolution que l'épaisseur des pores, c'est-à-dire que l'épaisseur des lamelles d'alumine diminue lorsque la vitesse de congélation augmente. Cela conduira donc, pour un échantillon obtenu avec une congélation haute, à une microstructure avec des lamelles resserrées et plus fines, mais en plus grande quantité.

De plus, une porosité additionnelle apparaît (de 60 à 64 %) lorsque la vitesse du front de congélation est importante : c'est la porosité intra-lamellaire. Cela s'explique car, lorsque la vitesse du front de congélation est assez importante, le front de glace « piège » les particules solides et par conséquent, à cause de l'empilement des particules et la sublimation de la glace, cela va engendrer une porosité additionnelle directement dans les lamelles. Cette macroporosité supplémentaire, mise en évidence sur la Figure 34, est localisée directement à l'intérieur des lamelles d'alumine. Cette macroporosité, estimée par analyse d'image, est de l'ordre de 200 nm et peut également s'expliquer par le fait que la viscosité de la suspension est plus élevée dans les lamelles d'alumine.



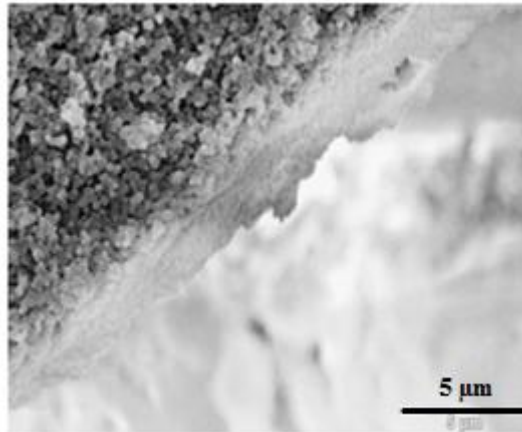


Figure 34 : Microstructure d'une lamelle d'alumine, issue d'une suspension congelée à une vitesse de  $820 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  puis consolidée.

De plus, les micrographies (Figure 33.c) mettent en évidence que les échantillons issus d'une congélation rapide présentent des fissures dans les lamelles. L'apparition de ces fissures s'explique par l'apparition de contraintes dans le matériau lors d'une congélation rapide.

La Figure 35 résume les principaux résultats expérimentaux (signalés en rouge) concernant l'influence de la vitesse de congélation sur la microstructure d'échantillons d'alumine et compare les résultats obtenus avec ceux publiés dans la littérature.

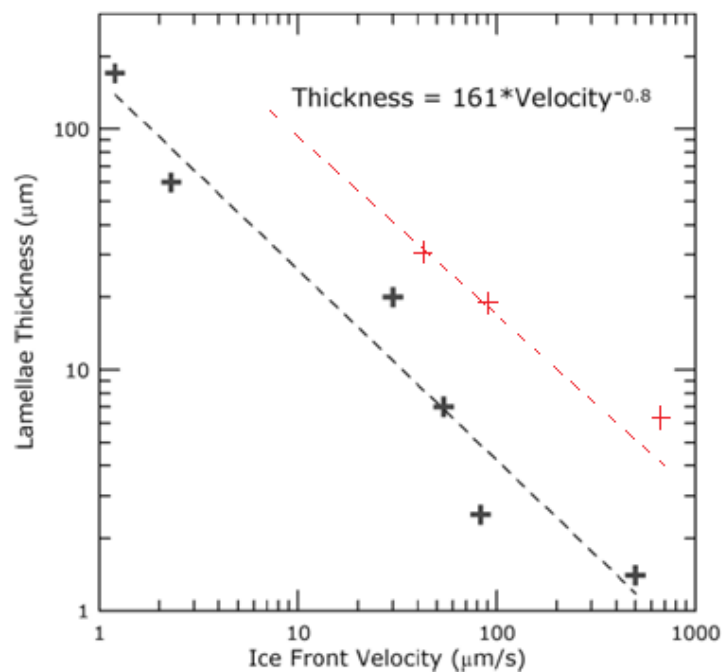


Figure 35: Influence de la vitesse du front de congélation sur l'épaisseur des pores, adaptée de [10]

La droite expérimentale (en rouge) et la droite obtenue dans la littérature (en noir) ont le même coefficient directeur : la vitesse du front de congélation expérimentale fait donc varier l'épaisseur des pores dans les mêmes proportions que celle obtenue dans la littérature. L'épaisseur des pores  $e_{\text{pores}}$  est donc proportionnelle à  $\frac{1}{v^n}$  [10] (Eq. 14)

avec  $v$  : vitesse de congélation et  $n$  : exposant compris entre 0,5 et 2. Dans notre cas, il est égal à 2. Ces résultats valident donc bien le procédé utilisé.

Cependant, la courbe expérimentale se situe au dessus de la courbe obtenue dans la littérature. Cela pourrait s'expliquer par la concentration en solide qui est différente (35 % vol. dans notre cas alors que dans la littérature, une concentration de 20 % vol. est utilisée).

### ***b. Influence de la nature du liant sur la microstructure***

La nature du liant est un paramètre important dans la formulation d'une suspension. En effet, elle modifie les propriétés de la suspension et donc par conséquent sa viscosité. Cette dernière peut modifier les propriétés d'usage (propriétés thermiques et mécaniques) des échantillons, et également modifier la croissance de la glace lors de la congélation. La modification de cette dernière peut donc entraîner une modification de la microstructure de l'échantillon final après lyophilisation.

Deux types de liant sont utilisés : un liant organique (le chitosane) et un liant minéral (la laponite). Un échantillon d'alumine sans liant est utilisé comme référence. La Figure 36 met en évidence l'influence de la nature du liant sur les microstructures d'échantillons d'alumine après lyophilisation. Les suspensions utilisées se composent de : 35 % vol. d'alumine, 0,3 % m. de tiron et éventuellement 1 % vol. de liant. Les échantillons obtenus sont issus d'une congélation à  $110 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et d'une consolidation à  $1000^\circ\text{C}$ .

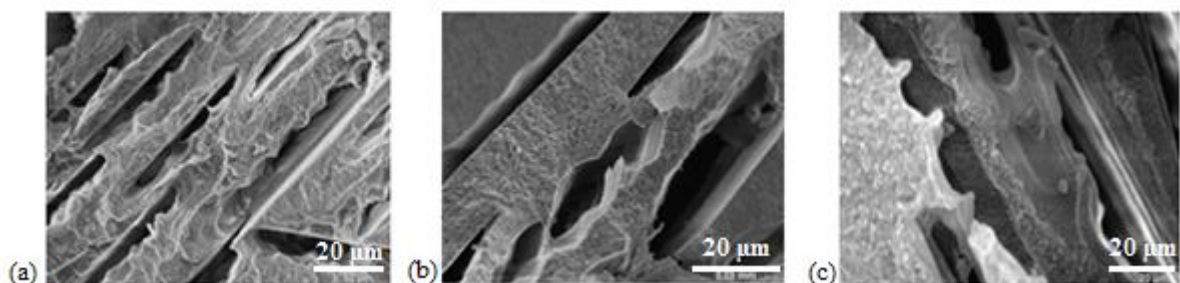


Figure 36 : Microstructures d'échantillons d'alumine (coupe perpendiculaire au front de congélation) issues d'une suspension congelée à une vitesse de  $110 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  puis consolidée, (a) sans liant, (b) avec de la laponite et (c) avec du chitosane.

Dans tous les cas, les échantillons présentent une microstructure orientée composée d'une série de lamelles d'alumine parallèles entre elles. Des ponts entre les lamelles d'alumine sont également présents. L'épaisseur des pores, ainsi que l'épaisseur des lamelles d'alumine sont également estimées par analyse d'image et sera le critère déterminant l'influence de la nature du liant sur la microstructure. Le Tableau 14 résume ces mesures.

Nature du liant	Sans	Minérale	Organique
Epaisseur des pores inter-lamellaire ( $\mu\text{m}$ )	20	30	30
Epaisseur des lamelles d'alumine ( $\mu\text{m}$ )	30	40	35
Porosité (%)	60	60	62

Tableau 14 : Description de la microstructure d'échantillons d'alumine en fonction de la nature du liant

L'échantillon élaboré sans liant possède des pores plus fins que ceux élaborés avec des liants (épaisseur de 20 à 30  $\mu\text{m}$ ). Cela s'explique par l'état de dispersion de la suspension. En effet, la suspension d'alumine sans liant correspond à un état de dispersion optimal (la dispersion de la suspension d'alumine étant optimisée avec 0,3 % m. de tiron) tandis que la suspension contenant un liant est plus « visqueuse » : par exemple, la suspension avec un liant possède une contrainte seuil de l'ordre de 2,5 Pa, beaucoup plus importante que celle d'une suspension d'alumine sans liant (cf. Tableau 5). Cet état de dispersion engendre donc une croissance de cristaux de glace de taille plus importante.

De plus, la porosité d'un échantillon élaboré avec le liant organique semble être plus importante que celle des autres échantillons, notamment du fait de l'interaction du chitosane avec le solide. Le chitosane, dissous dans le liquide, se décompose en plusieurs étapes : une première étape à 125 °C qui correspond à la perte de l'eau absorbée par le polymère, une deuxième étape vers 300 °C qui correspond à la dégradation des chaînes polymériques et à l'évaporation des composés volatils, et une dernière étape vers 550 °C qui correspond à la décomposition finale du chitosane [85, 86].

### *c. Influence de la température de consolidation sur la microstructure*

La température de consolidation est un paramètre influençant la microstructure et les propriétés d'usage. Pour évaluer l'influence de la température de consolidation sur la microstructure, les choix des températures de traitement thermique ont été effectués en se basant sur l'analyse dilatométrique présentée sur la Figure 15. Deux températures ont été sélectionnées : 1000 °C (juste avant la densification) et 1400 °C (vers la fin de la densification). Dans cette partie, tous les échantillons d'alumine sont obtenus par le procédé

de coulage-congélation, où la congélation est effectuée à une vitesse de solidification de  $820 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les suspensions sont composées de 35 % vol. d'alumine dispersées avec du tiron.

Les microstructures des échantillons obtenues après différents cycles de cuisson sont présentées sur la Figure 38. Les micrographies obtenues pour un échantillon consolidé à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  ont déjà été présentées (Figure 33.c. et f. et Figure 34). La porosité globale des matériaux a été mesurée par la méthode d'imprégnation d'eau. Comme il a été vu précédemment, pour des échantillons consolidés à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , une porosité de 64 % a été obtenue. Pour les échantillons consolidés à  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , une porosité de 52 % a été obtenue. Cette différence s'explique par le fait que la densification est avancée à  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . En effet, la densification s'effectue principalement dans les lamelles d'alumine car la porosité est plus importante dans la lamelle d'alumine consolidée à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  qu'à  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 37.c et e). La porosité inter-lamellaire est moins impactée par la densification. Cependant, cette hypothèse doit être vérifiée avec des caractérisations complémentaires (mesure de porosimétrie à mercure).

Ces micrographies mettent en évidence la présence d'une porosité orientée. Cette porosité est le négatif des cristaux de glace. Nous observons, comme il a été remarqué pour les échantillons obtenus à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , deux sortes de porosité : une porosité inter-lamellaire et une porosité intra-lamellaire. Néanmoins, cette dernière est moins présente que dans les échantillons obtenus à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , à cause de la densification et de la forme des grains d'alumine. En effet, à haute température, les grains d'alumine sont facettés. Cette forme induira également moins d'anisotropie dans le matériau. Enfin, il faut noter que les fissures sont présentes dans le matériau. Elles proviennent donc du procédé de congélation (vitesse de congélation grande qui entraîne des contraintes dans le matériau).

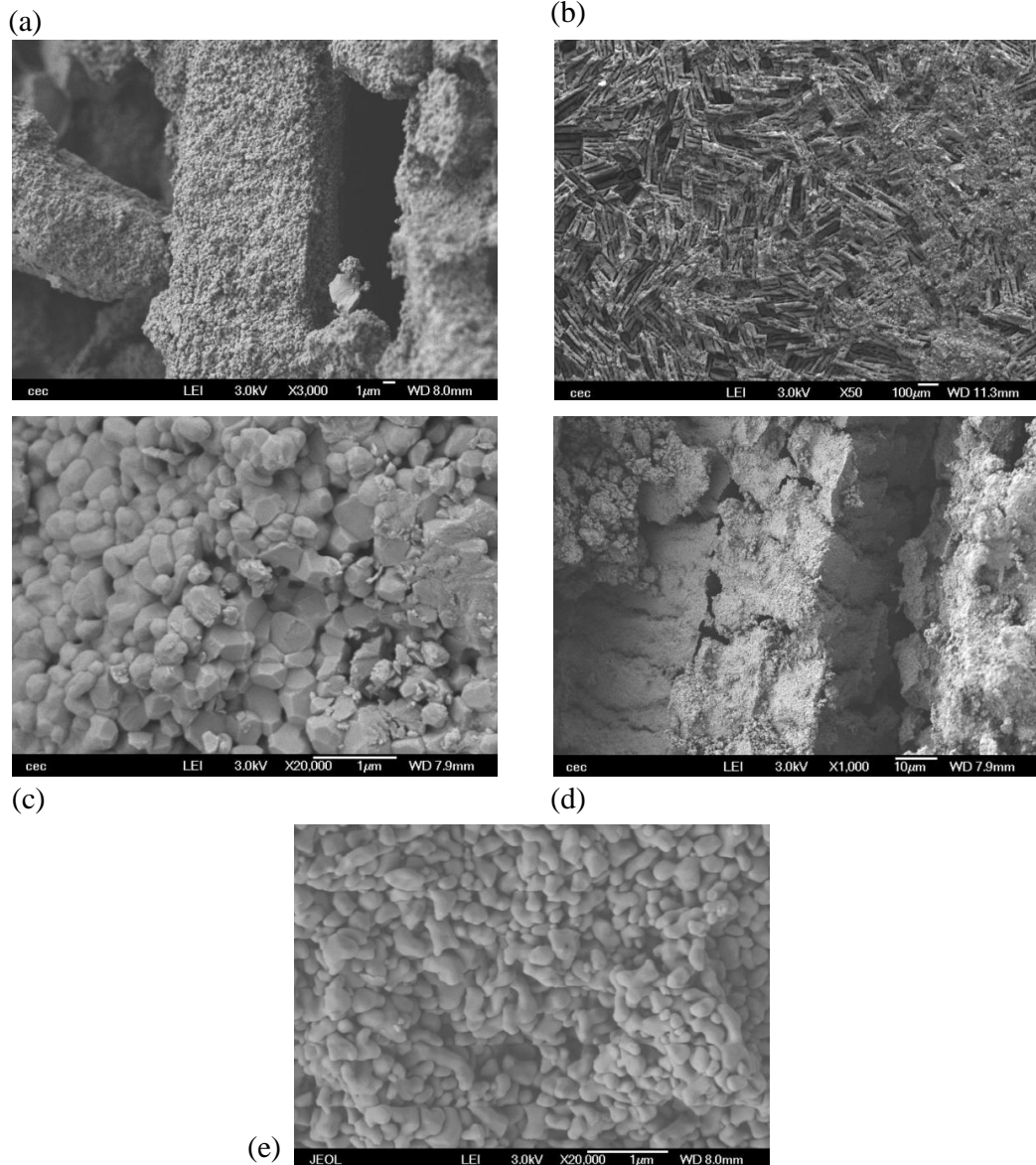


Figure 37 : Microstructures d'échantillons d'alumine, issues d'une suspension congelée à une vitesse de  $820 \mu\text{m.s}^{-1}$  puis consolidée à  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  (a) et (d) vue d'une lamelle d'alumine (coupe perpendiculaire), (b) coupe transversale parallèle au front de congélation et (c) grains facettés présents dans les lamelles. (e) micrographie de grains présents dans la lamelle d'alumine, consolidée à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

## VII- Echantillons à base de bentonite

### a. Influence de la vitesse de congélation sur la microstructure

Lors de cette étude, 3 vitesses de congélation sont testées : une vitesse basse (vitesse de  $27 \mu\text{m.s}^{-1}$ ), moyenne (vitesse de  $98 \mu\text{m.s}^{-1}$ ) et haute (vitesse de  $790 \mu\text{m.s}^{-1}$ ). Ces vitesses de congélation sont différentes que celles obtenues avec l'alumine à cause du taux de chargement initial dans la suspension qui est très différent. Les échantillons sont issus de suspensions contenant 2,5 % vol. de bentonite dispersées avec du HMPP. Le cycle de cuisson est commun

à tous les échantillons, c'est-à-dire une montée en température de 5 °C/min jusqu'à 800 °C où un plateau de 20 minutes est effectué, puis une rampe de refroidissement à 10 °C/min.

Les micrographies obtenues après congélation-sublimation-consolidation de la suspension de bentonite sont données sur la Figure 38.

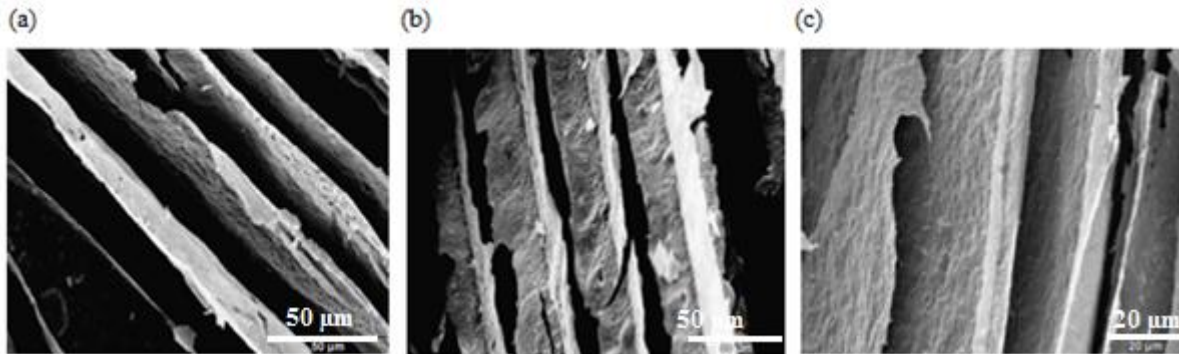


Figure 38 : Microstructures MEB d'un échantillon de bentonite, issues d'une suspension congelée à (a) basse vitesse (b) moyenne vitesse et (c) haute vitesse puis consolidée

Tous les échantillons présentent une microstructure orientée. Cependant, contrairement à la microstructure d'échantillons d'alumine, il y a peu de ponts entre les lamelles de bentonite. De plus, les échantillons sont moins fissurés. L'épaisseur des pores et des lamelles de solide sont estimées par analyse d'image. Le Tableau 15 résume les mesures effectuées sur ces microstructures.

Vitesse de solidification ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Basse (27)	Moyenne (98)	Haute (790)
Epaisseur des pores inter-lamellaire ( $\mu\text{m}$ )	30	25	8
Epaisseur des lamelles de bentonite ( $\mu\text{m}$ )	30	30	30
Porosité (%)	96	96	95

Tableau 15 : Description de la microstructure d'échantillons de bentonite en fonction de la vitesse du front de congélation

Ces mesures confirment que l'épaisseur des pores diminue lorsque la vitesse du front de congélation augmente, en conservant la même porosité. Cela s'explique également avec la loi d'Arrhénius [26]. En utilisant une température de congélation basse, donc avec une grande vitesse de congélation, la germination est favorisée au détriment de la croissance des cristaux de glace. Par conséquent, seuls des petits cristaux de glace en grande quantité sont donc observés.

### ***b. Influence de l'ajout d'un additif sur la microstructure***

Pour connaître l'influence de l'état de dispersion de la suspension avant congélation sur la microstructure finale des échantillons, différents additifs sont testés. Les additifs utilisés pour cette étude sont les suivants: un liant organique (chitosane), un liant minéral (laponite) et un sucre (tréhalose). Un échantillon de bentonite sans additif est utilisé comme référence. La Figure 39 met en évidence l'influence de l'ajout d'un additif sur les microstructures d'échantillons de bentonite après lyophilisation ainsi que les mesures de l'épaisseur des pores avec le microscope interférométrique.

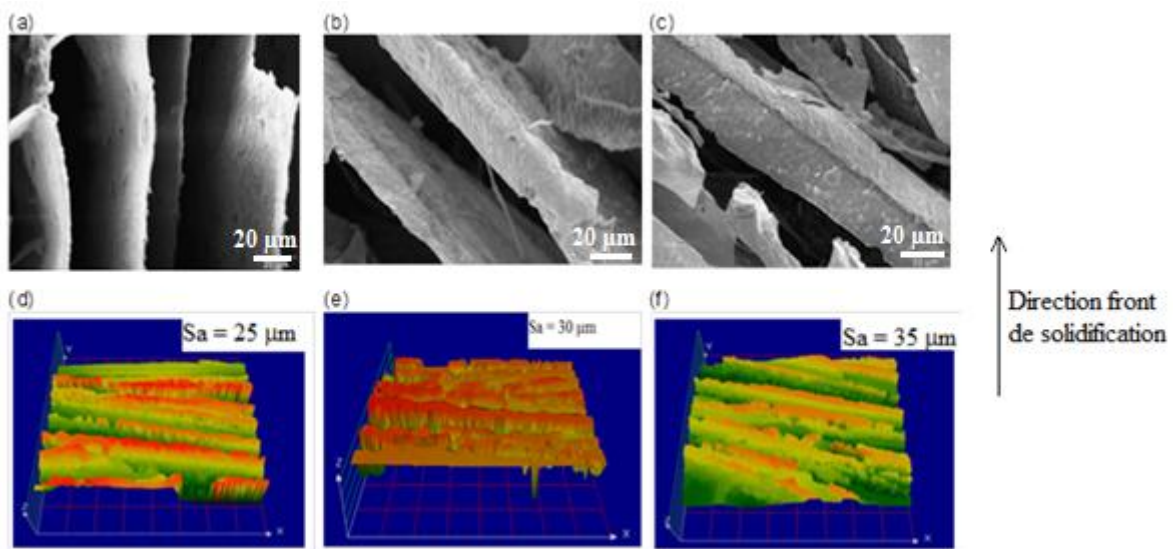


Figure 39: Microstructures d'échantillons de bentonite issues d'une suspension congelée à une vitesse de  $98 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  puis consolidée, (a) et (d) sans liant, (b) et (e) avec 1 % vol. de laponite et (c) et (f) avec 1 % vol. de chitosane

Dans tous les cas, une microstructure orientée et texturée est obtenue. Ces micrographies mettent en évidence une série de lamelles de bentonite qui est considéré comme une réplique des cristaux de glace. Toutes les lamelles sont orientées suivant la direction du front de solidification de la suspension. La nature du liant semble ne pas avoir d'influence sur l'orientation des pores alors qu'elle a un effet significatif sur leur épaisseur. En effet, en analysant les échantillons avec le microscope interférométrique, l'épaisseur des pores est estimée à 25 μm pour le système sans liant, 30 μm pour le système avec la laponite et 35 μm pour le système avec le chitosane (avec une erreur de mesure d'environ 10 %).

Enfin, l'influence de l'ajout d'un sucre sur la microstructure finale a été étudiée. Les échantillons étudiés se composent de 2,5 % vol. de bentonite, 7,5 % massique de HMPP et de

x % massique de tréhalose, x variant entre 2,5 et 20. La microstructure analysée par MEB d'un échantillon contenant 2,5 % m. de tréhalose est visualisée sur la Figure 40.

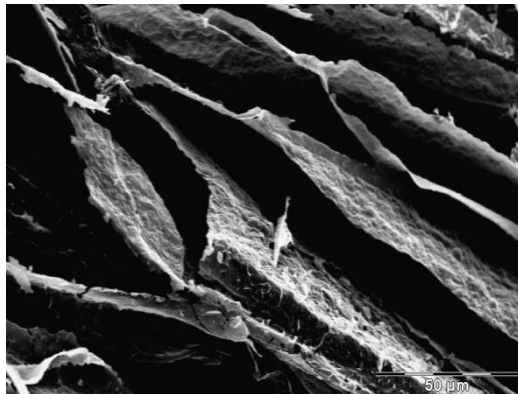


Figure 40: Micrographie MEB d'un échantillon contenant 2,5 % massique de tréhalose

Les lamelles de bentonite sont orientées suivant la direction du front de congélation. La formation de ponts entre les lamelles de bentonite est faible mais plus importante que le système sans liant. Il semblerait que le tréhalose favorise la création de ponts entre les lamelles. Pour valider cette hypothèse, des quantités plus importantes ont été ajoutées au système.

La microstructure analysée par MEB d'un échantillon contenant 7,5 % m. et 10 % m. de tréhalose est visualisée sur la Figure 41.

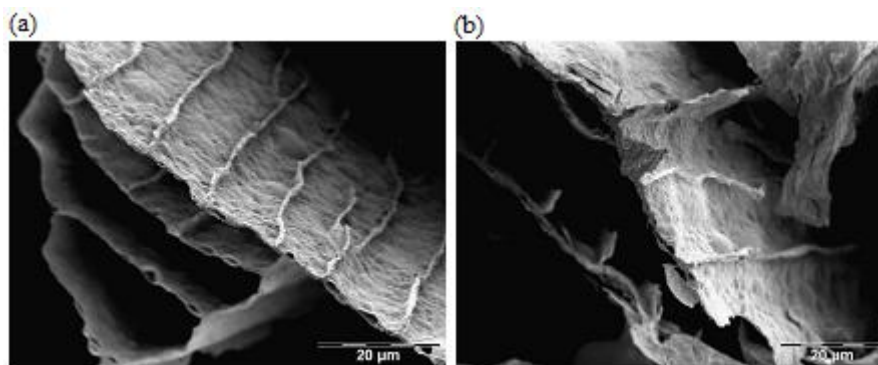


Figure 41: Micrographie MEB d'un échantillon (a) 7,5 % m. tréhalose (b) 10 % m. tréhalose

Lorsque la concentration massique de tréhalose augmente, les différentes lamelles d'argiles sont liées entre elles par les côtés. Cette observation est ponctuelle avec ce taux de tréhalose, c'est-à-dire que cet assemblage n'est pas présent dans toute la structure (certainement dû au faible taux de tréhalose).

Avec 10 % m. tréhalose, il est à noter la croissance des crêtes par rapport à celles



obtenues pour 7,5 % m. de tréhalose. Bien qu'il n'y ait pas plus de liaisons inter-plaquettes, continuer avec un taux plus important de tréhalose pourrait augmenter encore la taille de ces crêtes, et donc augmenter la probabilité de créer des ponts entre les différentes lamelles d'argile. Cela permettrait de modifier la microstructure et peut-être d'augmenter la tenue mécanique des échantillons.

La microstructure analysée par MEB d'un échantillon contenant 15 % m. et 20 % m. de tréhalose est visualisée sur la Figure 42.

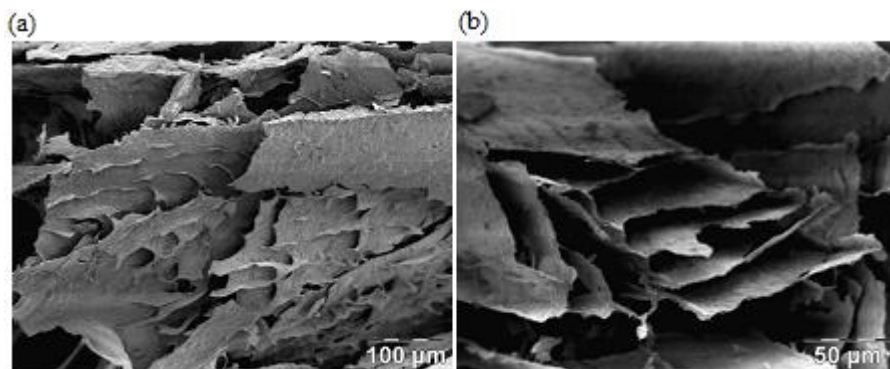


Figure 42: Micrographie MEB d'un échantillon (a) 15 % m. tréhalose (b) 20 % m. tréhalose

A ce niveau d'incorporation du tréhalose (15 % m.), les ponts entre plaquettes sont établis de façon « régulières » au sein de la structure. En effet, il existe des zones où les plaquettes voisines sont toutes liées.

En augmentant le taux de tréhalose jusqu'à 20 % m., les plaquettes sont liées sur une grande partie de la structure, par « îlots » orientés dans le même sens. Cependant, il ne semble pas y avoir plus de ponts qu'avec un taux de tréhalose de seulement 15 % m.

La formation de ponts peut s'expliquer grâce aux propriétés bios protectrices du tréhalose. En effet, le tréhalose empêche la formation de cristaux de glace de grandes tailles. De plus, il rend la suspension plus visqueuse (cf. Tableau 7 et Figure 43) et donc par conséquent des particules de solide peuvent se retrouver piéger dans les cristaux de glace (Figure 44). Cela conduit donc à la formation de « ponts » entre les lamelles de bentonite.

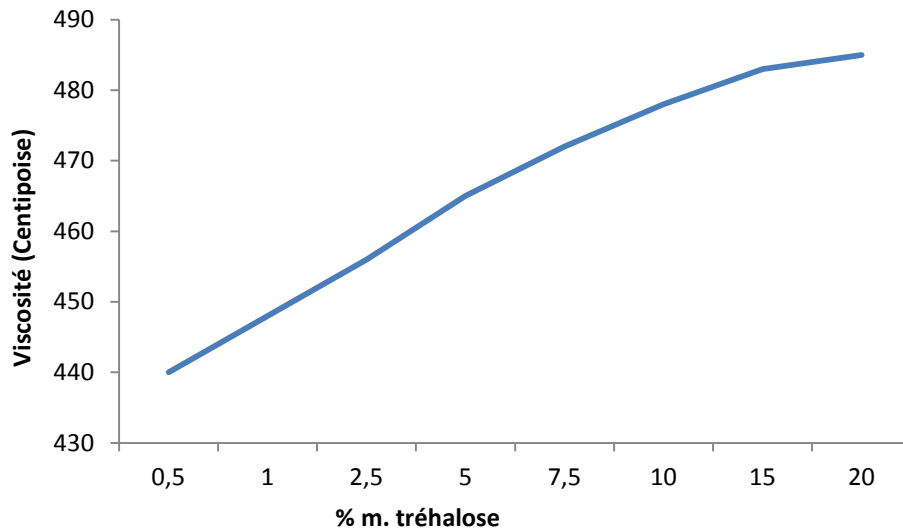


Figure 43: Evolution de la viscosité des suspensions de bentonite en fonction du taux de tréhalose ajouté

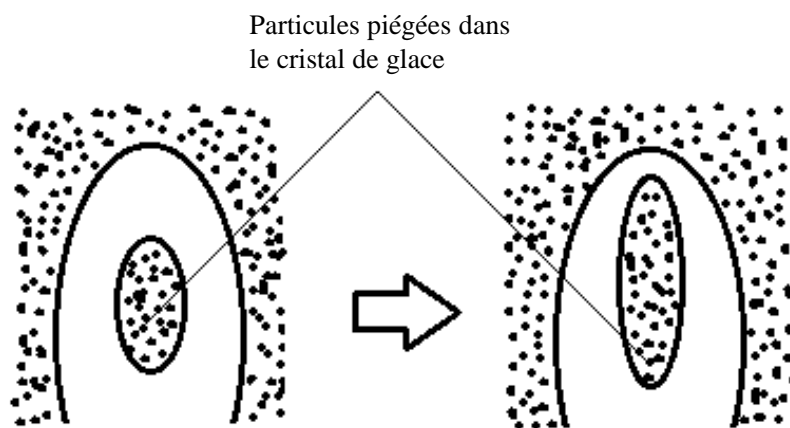


Figure 44: Mécanisme de croissance des cristaux de glace lorsque la suspension devient « trop visqueuse »

### c. Influence de la température de consolidation sur la microstructure

La température de consolidation est un paramètre clé du procédé. Elle peut influencer la microstructure et les propriétés d'usage. Pour évaluer l'influence de la température de consolidation sur la microstructure, les choix des températures de traitement thermique ont été effectués en se basant sur les données thermogravimétriques de la bentonite. La bentonite a donc été étudiée en cru (sans traitement thermique), ainsi qu'après deux traitements thermiques de consolidation, l'un à 700 °C, après déshydroxylation, et l'autre à 800 °C, avant un gonflement du matériau. Les autres paramètres du procédé restent les mêmes pour les échantillons, c'est-à-dire que la suspension n'est pas composée de liant et elle est congelée à une vitesse de 790  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les micrographies obtenues pour de la bentonite « crue » et pour

de la bentonite consolidée à 700 °C sont présentées sur la Figure 45 (les micrographies pour de la bentonite consolidée à 800 °C sont présentées sur la Figure 38.c).

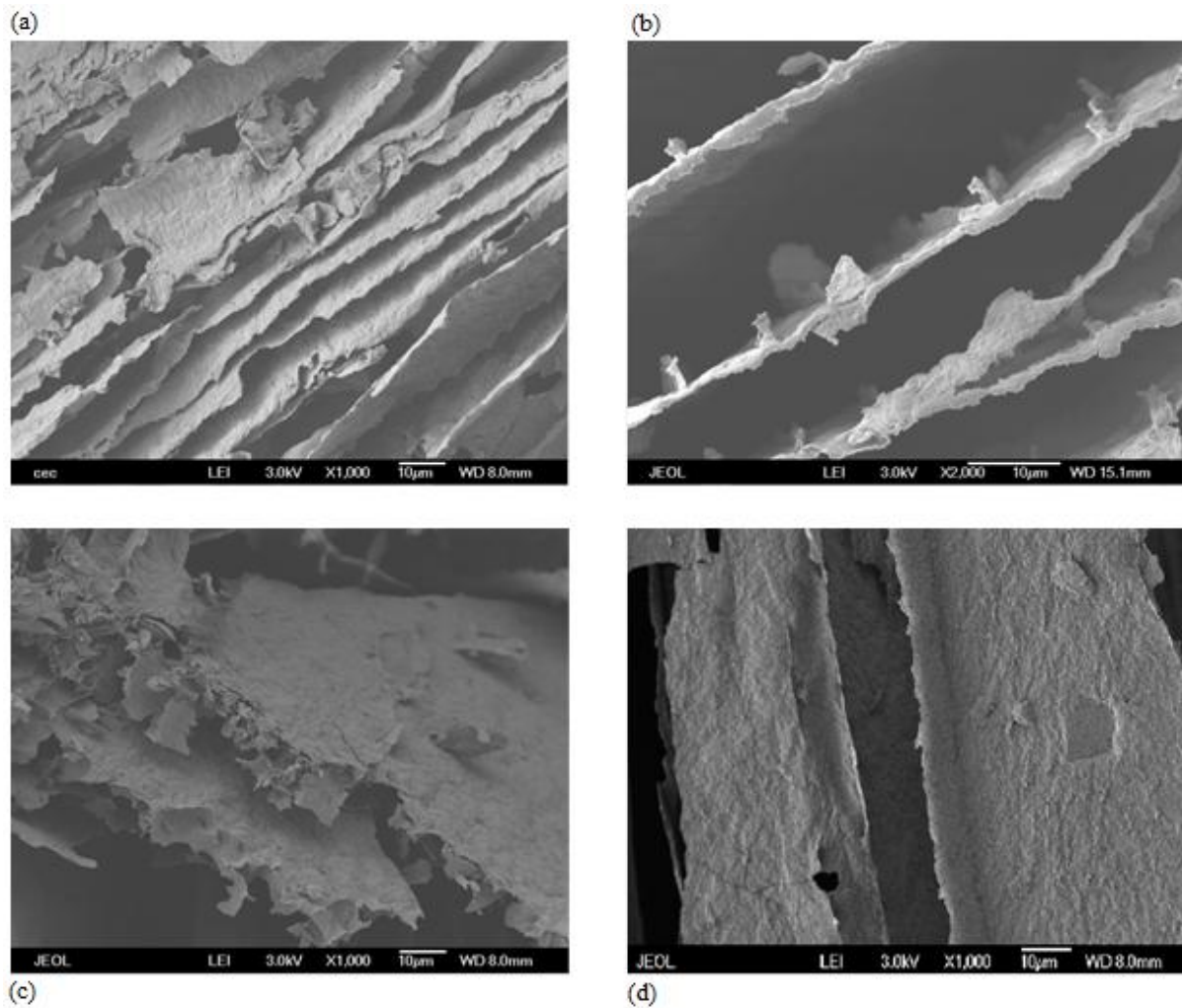


Figure 45: Micrographie MEB d'un échantillon de bentonite (a) et (b) cru, (c) et (d) consolidé à 700 °C

Pour tous les échantillons, la microstructure est constituée de lamelles orientées. La porosité inter-lamellaire est de l'ordre de 10 µm. Elle n'évolue pas significativement avec le traitement thermique (8 µm pour un traitement à 800 °C). De plus, dans les échantillons de bentonite, la porosité intra-lamellaire n'est pas visible, contrairement à ce qui a été observé avec les échantillons d'alumine.

### VIII- Conclusion

Ce chapitre décrit l'influence de différents paramètres sur la microstructure des échantillons obtenus par coulage-congélation. Les paramètres étudiés sont la formulation de la suspension, notamment au travers de la variation de la nature du liant, la vitesse du front de solidification (estimée par modélisation numérique) et la température de consolidation.

Pour les deux systèmes, la microstructure évolue de façon analogue suivant les différents paramètres. En effet, l'utilisation d'une vitesse de congélation rapide (autour de  $800 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) conduira à une microstructure « fine », où les pores sont de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$ . L'augmentation de la température de consolidation fait diminuer la porosité dans l'échantillon, du fait de la densification. L'ajout d'un liant fait augmenter l'épaisseur des pores présents dans l'échantillon. De plus, la viscosité joue un rôle primordial sur la microstructure et les propriétés finales des échantillons (croissance de la glace différente selon la viscosité de la suspension).

Dans le prochain chapitre, l'influence de ces paramètres sur la conductivité thermique est décrite.

## Références bibliographiques

[77] : AFNOR, *Analyses granulométriques : Liquides de suspension et agents dispersants*, X 11-693, Paris, 1983.

[78] : J.P. THERMEAU, *Propriétés des matériaux à basse température*, Institut de physique nucléaire d'Orsay, Université Paris-Sud, 2004.

[79] : A. BAREGGI, E. MAIRE, A. LASALLE, S. DEVILLE, *Dynamics of the freezing front during the solidification of a colloidal alumina aqueous suspension : in situ X-Ray radiography, tomography, and modeling*, J. Am. Ceram. Soc, 94 (10), p. 3570-3578, 2011.

[80] : P.W. EGOLF, H. MANZ, *Theory and modeling of phase change materials with and without mushy regions*, Int. J. Heat Mass Transfer, 37 [18], p. 2917-24, 1994.

[81] : O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI, K. HESSELMANN, *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer-Verlag, 1991.

[82] : D.J. JEFFREY, *Conduction Through a random suspension of spheres*, Proc. R. Soc. London, 335, 355-67, 1973.

[83] : S.S.L. PEPPIN, J.A.W. ELLIOTT, M.G. WORSTER, *Solidification of colloidal suspensions*, J. Fluid Mech, 554, 147-66, 2006.

[84] : S. DEVILLE, E. MAIRE, A. LASALLE, A. BOGNER, C. CAUTHIER, J. LELOUP, C. GUIZARD, *In Situ X-Ray radiography and tomography observations of the solidification of aqueous alumina particles suspensions. Part 1 : Initial instants*, J. Am. Ceram. Soc. 92, p. 2489-2496, 2009.

[85] : V. GEORGIEVA, D. ZVEZDOVA, L. VLAEV, *Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan*, Chemistry Journal Central 6:81, 2012.

[86] : F.A. LOPEZ, A.L.R. MERCE, F.J. ALGUACIL, A. LOPEZ-DELGADO, *A kinetic study on the thermal behavior of chitosan*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 91, pp. 633-639, 2008.

## **Chapitre 4 : Propriétés thermiques**

La conductivité thermique effective d'un matériau poreux dépend de nombreux paramètres : les conductivités thermiques du solide et du gaz, le taux de porosité, la taille, la forme et la distribution des pores. Prédire la valeur de la conductivité thermique effective pour un échantillon donné nécessite d'une part d'avoir un maximum d'informations sur la microstructure et d'autre part de disposer d'outils analytiques ou numériques qui prennent en compte ces informations. Cette partie décrit les principaux résultats de mesure de propriétés thermiques obtenus avec la méthode flash laser. Ces résultats concernent les deux systèmes : l'alumine et la bentonite. L'alumine a été utilisée car c'est un matériau modèle et ses propriétés thermiques ont été très largement étudiées. Le monocristal d'alumine a une conductivité thermique  $\lambda_{\text{monocristal}} = 35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [81] et les joints de grains ont une résistance thermique de l'ordre de  $R = 1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ . Concernant la bentonite, la conductivité thermique du solide est beaucoup plus faible, environ  $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour une bentonite crue contenant 3 % de quartz [87]. Cette conductivité thermique basse permet d'envisager une utilisation pour l'isolation thermique. Deux paramètres du procédé, la vitesse de congélation et la nature du liant, peuvent modifier les propriétés thermiques des échantillons. Une étude est donc menée afin de décrire le rôle et l'influence de ces deux paramètres sur les propriétés thermiques. Nous commencerons ce chapitre par une description des modèles analytiques utilisés pour décrire la conductivité thermique des matériaux poreux. Ensuite, nous présenterons la méthode qui a été utilisée pour mesurer la conductivité thermique et nous terminerons par une analyse et discussion des résultats.

### **I- Modèles analytiques utilisés**

De nombreux modèles analytiques permettent de calculer la conductivité thermique effective  $\lambda_{\text{eff}}$  de matériaux biphasés en fonction des conductivités thermiques  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  des deux phases présentes et de leur fraction volumique respective  $v_1$  et  $v_2$ . Ils peuvent être appliqués aux cas des matériaux poreux. Dans cette étude, la conductivité thermique effective est exprimée en fonction de  $v_{\text{pore}}$ , la fraction volumique de pores,  $\lambda_{\text{solide}}$  et  $\lambda_{\text{pore}}$ , les conductivités du solide et des pores.

Tout d'abord, des modèles simples faisant l'hypothèse d'un flux de chaleur unidimensionnel, notamment les modèles séries et parallèles sont développés.

Ensuite nous présenterons les limites de Hashin et Shtrikman pour des matériaux isotropes et enfin la théorie de la percolation.

### a. Modèles série et parallèle (Limites de Wiener)

Ces modèles représentés sur la Figure 46 sont établis à partir d'analogies avec les résistances électriques. Ces modèles donnent les valeurs minimales (modèle série) et maximales (modèle parallèle) de la conductivité thermique pour un matériau biphasé. Les conductivités thermiques de matériaux composés de 2 phases, la phase solide et les pores, assemblées en série et en parallèle sont données respectivement par les équations Eq. 15 (modèle série) et Eq. 16 (modèle parallèle).

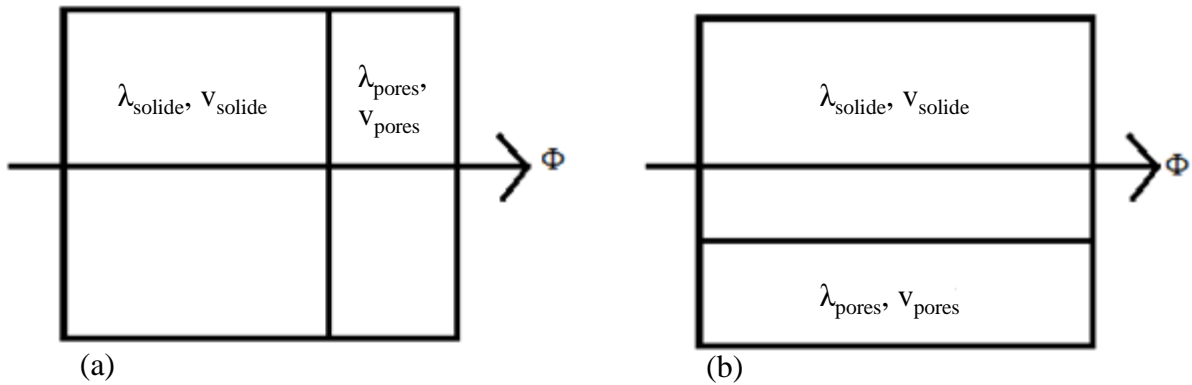


Figure 46: Représentation des modèles série et parallèle (a) Modèle série, (b) modèle parallèle

$$\lambda_{eff,series} = \left( \frac{v_{solide}}{\lambda_{solide}} + \frac{v_{pore}}{\lambda_{pore}} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\lambda_{eff,parallèle} = v_{solide}\lambda_{solide} + v_{pore}\lambda_{pore} \quad (\text{Eq. 16})$$

### b. Limites de Hashin et Shtrikman (HS)

Hashin et Shtrikman ont proposé, pour des matériaux isotropes, un encadrement plus restrictif que les modèles d'assemblages en parallèle et en série [88]. Ce modèle fait l'hypothèse que le champ de température est uniforme dans chaque inclusion représentée sous la forme d'une sphère. La méthode variationnelle utilisée est fondée sur la résolution d'un problème d'inclusions noyées dans une matrice homogène infinie. La configuration est donc celle d'un renfort particulière de la première phase. L'assemblage de sphères composites conçu par Hashin [88] considère des sphères semblables constituées d'un noyau sphérique  $i$  de rayon  $a$ , entouré d'une coquille ( $m$ ) de rayon extérieur  $b$  tel que la fraction volumique de

renfort  $c$  soit égale à  $(\frac{a}{b})^3$ . De telles sphères peuvent remplir tout l'espace. Leur distribution spatiale est parfaitement aléatoire et leur diamètre peut atteindre des valeurs infinitésimales. On suppose que l'inclusion ne perturbe pas le champ de température à son voisinage [88, 89]. Ce modèle permet de calculer les bornes supérieure et inférieure les plus restrictives de la conductivité thermique effective d'un **matériau biphasé isotrope**. Les équations 17 et 18 donnent respectivement les bornes supérieure et inférieure de la conductivité thermique, que l'on notera par la suite HS+ et HS-.

$$\lambda_{eff,sup} = \lambda_{solide} + \frac{v_{pore}}{\frac{1}{\lambda_{pore}-\lambda_{solide}} + \frac{v_{solide}}{3\lambda_{solide}}} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\lambda_{eff,inf} = \lambda_{pore} + \frac{v_{solide}}{\frac{1}{\lambda_{solide}-\lambda_{pore}} + \frac{v_{pore}}{3\lambda_{pore}}} \quad (\text{Eq. 18})$$

Dans le cas d'un matériau poreux, la borne supérieure, également calculée par l'expression de Maxwell-Eucken [90], est appropriée pour décrire les matériaux contenant des pores fermés (Figure 47). La borne inférieure n'a pas de sens physique car elle correspond à des inclusions de solide dans une matrice d'air.

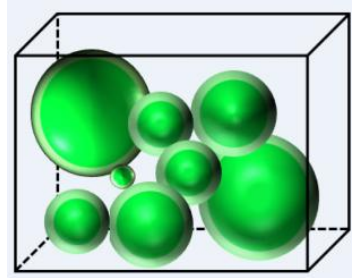


Figure 47: Percolation de la phase solide par les pores (sphères bleues)

### c. Théorie de la percolation du milieu effectif

La percolation traduit le passage d'un fluide entre deux points d'un système. Elle représente la continuité des pores entre deux faces du matériau (Figure 48). La percolation a également beaucoup été utilisée pour décrire le comportement de la conductivité électrique d'un matériau biphasé, constituée d'une phase isolante et d'une phase conductrice. Pour une faible fraction volumique de phase conductrice, le matériau se comporte comme un isolant. Si cette fraction volumique devient importante, le matériau se comporte comme un conducteur. La fraction volumique à partir de laquelle ce changement de comportement est observé est appelée le seuil de percolation.



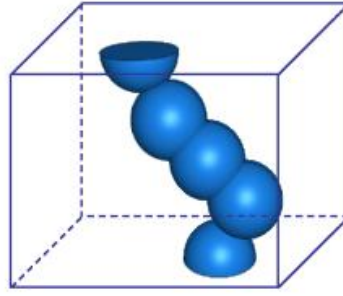


Figure 48: Percolation de la phase solide par les pores (sphères bleues)

Bruggeman en 1935 propose une équation permettant le calcul de certaines propriétés physiques (constante diélectrique, conductivités électrique et thermique) d'un matériau biphasé en considérant des phases interconnectées [91]. Cette approche considère chaque particule dispersée dans un milieu de conductivité thermique effective elle-même déterminée en tenant compte des fractions volumique des différentes phases présentes. On parle alors de milieu effectif. Les deux phases sont considérées comme continues, elles jouent un rôle équivalent sur la conductivité thermique. On parle de mélange graduellement inversé.

Landauer donne en 1952 une expression (équation 19) permettant de calculer la conductivité électrique effective de matériaux constitués d'un mélange de phases continues [92, 93] que nous écrivons sous une forme équivalente pour la conduction de la chaleur :

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{4} \left[ \lambda_{solid}(3v_{solid} - 1) + \lambda_{pore}(3v_{pore} - 1) + \left( [\lambda_{solid}(3v_{solid} - 1) + \lambda_{pore}(3v_{pore} - 1)]^2 + 8\lambda_{solid}\lambda_{pore} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\text{Eq. 19})$$

La Figure 49 permet de comparer les valeurs de conductivité thermique effective calculées avec les modèles de percolation, de Hashin et Shtrikman et les modèles série et parallèle. Ces modèles sont tracés pour une conductivité thermique de la phase solide de  $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Le modèle de percolation met en évidence deux comportements, en fonction de l'augmentation du taux de porosité, où la phase conductrice puis la phase isolante imposent respectivement leur conductivité thermique.

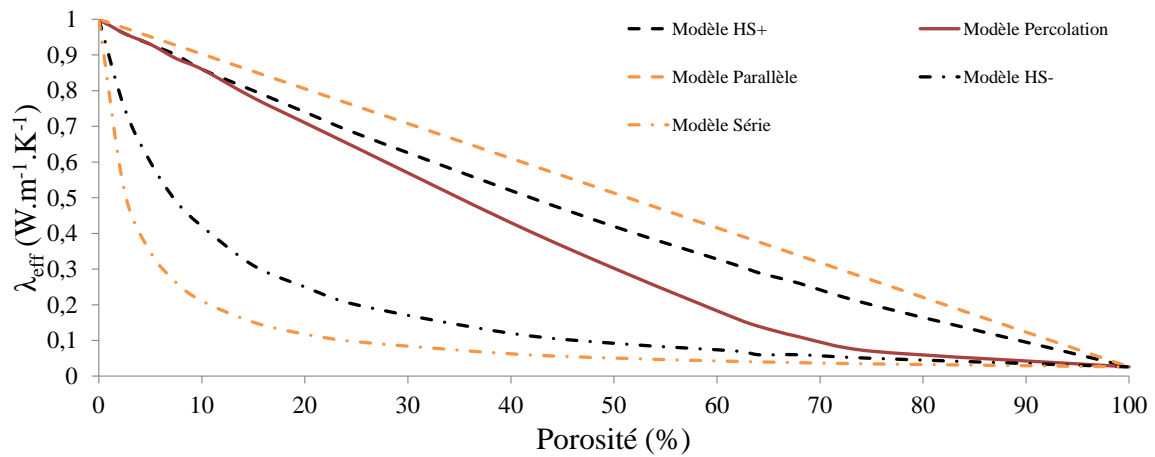


Figure 49: Conductivité thermique effective calculée d'après les modèles de percolation et de Hashin et Shtrikman

## II- Détermination de la conductivité thermique par la méthode flash laser

La méthode flash-laser proposée par Parker et al. [94] a été utilisée pour mesurer la diffusivité thermique  $\alpha$  des échantillons. En considérant le matériau comme un milieu homogène, la conductivité thermique effective  $\lambda$  est alors calculée à partir de la relation :

$$\lambda = \alpha \rho c \quad (\text{Eq. 20})$$

où  $\rho$  est la masse volumique apparente et  $c$  la chaleur spécifique du matériau.

Le principe de la méthode flash laser consiste à envoyer une brève impulsion énergétique à l'aide d'un laser sur la face avant d'un échantillon cylindrique de faible épaisseur. Les variations de la température de la face arrière sont enregistrées en fonction du temps et constituent un thermogramme. L'analyse théorique de ce dernier permet de déduire la valeur expérimentale de la diffusivité thermique.

Les mesures sont ici effectuées à température ambiante. Le montage expérimental utilisé a été développé au laboratoire GEMH [95]. Les principaux éléments sont un laser de type YAG dopé au néodyme, un porte échantillon et un détecteur infrarouge HgCdTe refroidi à l'azote liquide (Figure 50).

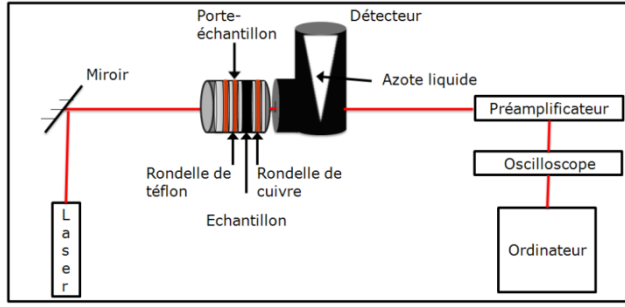


Figure 50: Schéma du dispositif expérimental de mesure de conductivité thermique par méthode Flash-laser

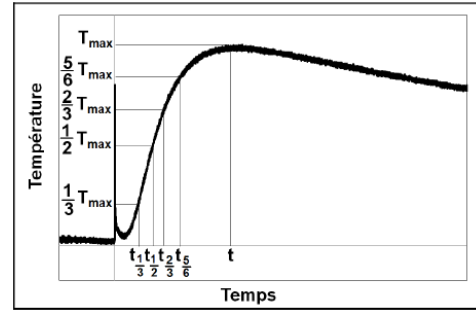


Figure 51: Signal obtenu par la technique Flash-Laser et lecture du thermogramme

Pour l'analyse des thermogrammes, Parker propose un modèle pour lequel il considère que l'échantillon n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur après l'impulsion laser [94]. Avec cette hypothèse, la résolution de l'équation de la chaleur permet de calculer la diffusivité thermique par l'équation 21 où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon, et  $t_{1/2}$ , le temps nécessaire pour que la température atteigne la moitié de la température maximale.

$$\alpha = 0,139 \frac{e^2}{t_{1/2}} \quad (\text{Eq. 21})$$

Cette approche fait abstraction des pertes de chaleur par convection, contrairement à l'approche de Degiovanni, plus complète [96]. Dans la résolution de l'équation de la chaleur, les conditions aux limites ne sont plus adiabatiques. Elles font intervenir des coefficients d'échange de chaleur propres aux différentes surfaces de l'échantillon. La diffusivité est déterminée selon des équations qui font appel à des points particuliers du thermogramme. Ces points sont les temps  $t_{1/3}$ ,  $t_{1/2}$ ,  $t_{2/3}$  et  $t_{5/6}$  nécessaires pour que la température de la face arrière atteigne respectivement le tiers, la moitié, les deux tiers et les 5/6 de son maximum (Figure 51). Voici ci-après les 3 équations utilisées pour le calcul de la diffusivité.

$$\alpha_{\frac{1}{3}} = \frac{e^2}{t_{\frac{5}{6}}} \left[ 0,8498 - 1,8451 \frac{t_{\frac{1}{3}}}{t_{\frac{5}{6}}} + 1,0315 \left( \frac{t_{\frac{1}{3}}}{t_{\frac{5}{6}}} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq. 22})$$

$$\alpha_{\frac{1}{2}} = \frac{e^2}{t_{\frac{5}{6}}} \left[ 0,968 - 1,6382 \frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{5}{6}}} + 0,6148 \left( \frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{5}{6}}} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq. 23})$$

$$\alpha_{\frac{2}{3}} = \frac{e^2}{t_{\frac{5}{6}}} \left[ 5,1365 - 11,9554 \frac{t_{\frac{2}{3}}}{t_{\frac{5}{6}}} + 7,1793 \left( \frac{t_{\frac{2}{3}}}{t_{\frac{5}{6}}} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq. 24})$$

Les 3 valeurs de diffusivité issues de ces 3 équations peuvent ensuite être moyennées

pour obtenir une valeur de diffusivité finale. Dans cette étude, le modèle de Degiovanni est utilisé. En raison de l'orientation aléatoire des lamelles dans les directions 2 et 3 (selon les orientations présentées Figure 28.b), les résultats qui ont été obtenus dans ces deux directions sont systématiquement très proches. Cette orientation aléatoire peut être appréciée Figure 37.b pour un échantillon d'alumine et Figure 52 pour un échantillon de bentonite. Ainsi, pour toute l'étude, les résultats de conductivité thermique seront donnés dans les directions 1 (parallèle au front de solidification notée  $\lambda_{\text{parallèle}}$ ) et la moyenne des directions 2 et 3 (perpendiculaires au front de solidification et notée  $\lambda_{\text{perpendiculaire}}$ ).

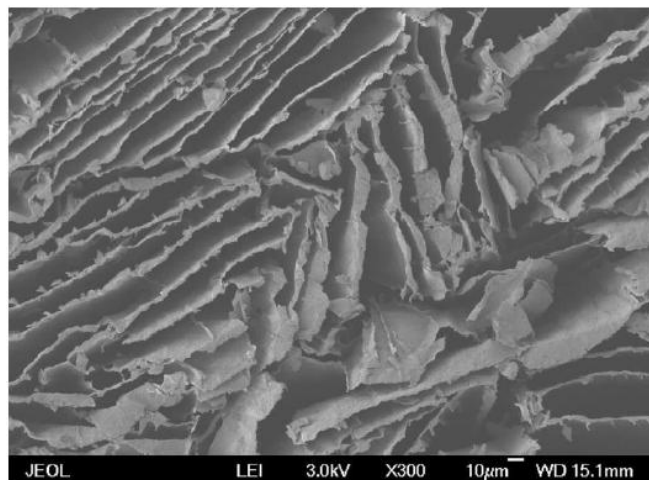


Figure 52 : Coupe transversale parallèle d'un échantillon de bentonite

### III- Etude des échantillons d'alumine

La conductivité thermique a donc été déterminée par la méthode flash laser. La chaleur spécifique utilisée pour l'alumine est de  $773 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  [81] à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'influence du procédé de séchage puis de la vitesse de congélation et de la nature du liant sur les propriétés thermiques a été étudiée.

#### a. Influence du procédé de séchage

Les résultats expérimentaux sur des échantillons séchés à l'air et obtenus par coulage congélation à la vitesse basse ( $37 \text{ } \mu\text{m}.\text{s}^{-1}$ ) d'une suspension à 35 % vol. d'alumine sont résumés dans le Tableau 16. On remarque premièrement un ratio de 2,6 entre les valeurs mesurées parallèlement et perpendiculairement à la direction de congélation. La conductivité mesurée parallèlement est supérieure à celle mesurée perpendiculairement comme on pouvait intuitivement s'y attendre étant donné que les microstructures qui ont été présentées au chapitre précédent se rapprochent des configurations géométriques des modèles série et

parallèle. L'échantillon séché à l'air présente une conductivité thermique supérieure mais avec un taux de porosité qui est plus faible.

Sur la Figure 53 sont présentés les résultats expérimentaux en fonction des prédictions par les modèles analytiques. Pour les calculs, la conductivité thermique de la phase solide a été déterminée par extrapolation via le modèle de la percolation des valeurs mesurées sur des échantillons pressés à 10 MPa. En effet, il a été montré que le modèle de percolation donne de bons résultats jusqu'à 70 % de porosité, pour des matériaux isotropes à porosité ouverte et non organisée [47]. La valeur obtenue ( $8,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) est inférieure à celle du monocristal ( $35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) en raison de la présence des joints de grains qui agissent comme des résistances thermiques. Les grains étant de petites tailles ( $\sim 400 \text{ nm}$ ), la densité d'interfaces sur le chemin du flux de chaleur est élevée et par ailleurs, le traitement thermique de consolidation étant effectué à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  seulement, la résistance est plus élevée que pour des traitements à plus haute température [45]. Ces deux paramètres (densité de joints de grains et valeur de la résistance) contribuent selon l'équation 5 à diminuer la conductivité thermique de la phase solide.

Procédé de séchage	Coulage-congélation ( $37 \mu\text{m.s}^{-1}$ )	Séchage à l'air	Pressage
Porosité (%)	60	42	44
$\lambda$ parallèle ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	2,60	-	-
$\lambda$ perpendiculaire ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	1,00	-	-
$\lambda$ isotrope ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	-	4,40	3,00
$\lambda$ parallèle / $\lambda$ perpendiculaire	2,60	-	-

Tableau 16 : Résultats de conductivité thermique d'échantillons 35 % vol. d'alumine, consolidé à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

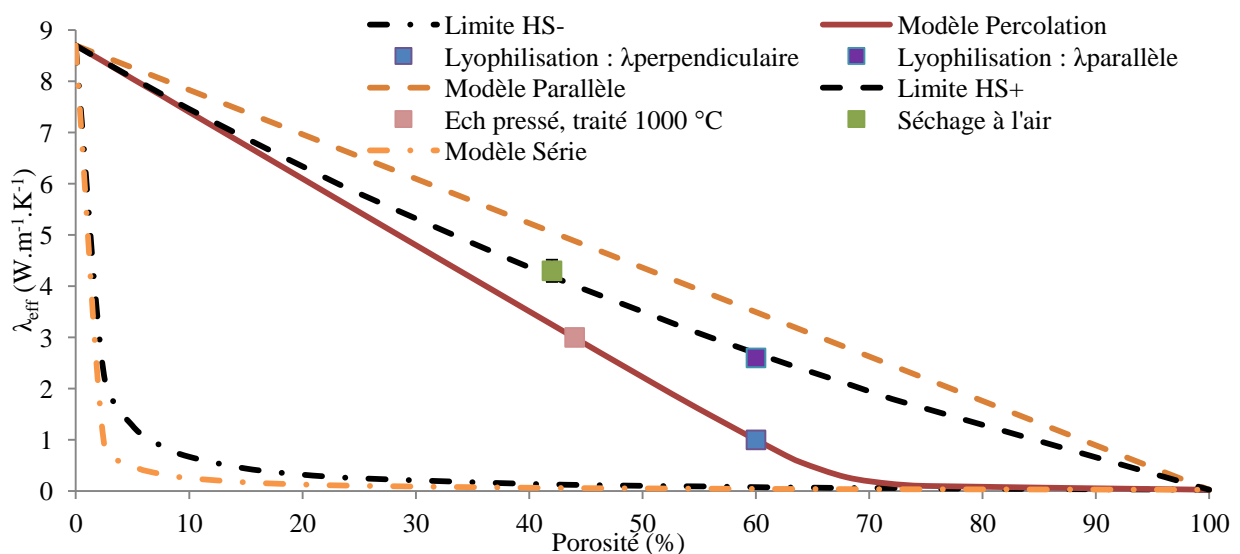


Figure 53 : Influence de la porosité sur la conductivité thermique

La conductivité thermique mesurée pour un échantillon séché à l'air est proche de la limite HS+, ce qui traduit une continuité de la phase solide plus forte en comparaison avec l'échantillon pressé. Ce comportement est celui observé dans des mousses pour lesquelles la microstructure est organisée, les chemins dans la partie solide sont préservés par rapport à un matériau dont les phases sont réparties de manière aléatoire [55, 97]. La conductivité thermique dans la direction perpendiculaire à la direction de congélation est proche des prévisions utilisant le modèle de Landauer, ce qui est le comportement d'un matériau présentant une porosité ouverte non ordonnée. Même si la microstructure du matériau se rapproche en apparence de la simplification géométrique du modèle série, ce modèle ne permet pas de décrire le comportement du matériau dans la direction perpendiculaire. En effet pour des matériaux poreux la zone située entre le modèle série et la borne inférieure de Hashin et Shtrikman n'a pas de sens physique puisque, selon les simplifications géométriques de ces modèles, le matériau ne peut pas avoir de tenue mécanique. Une des caractéristiques de la microstructure qui explique la différence avec les hypothèses de ces modèles est la présence de ponts entre les lamelles d'alumine qui permettent le passage de la chaleur perpendiculairement à la direction de congélation (cf. Figure 36).

La conductivité thermique mesurée parallèlement à la direction de congélation est au-dessus de la prévision du modèle de percolation, proche de la borne supérieure du modèle de Hashin et Shtrikman. Rappelons que ce modèle a donné des prédictions en très bon accord avec les valeurs expérimentales pour des mousses sur une large gamme de porosité (jusqu'à 95 %). Il décrit donc bien le comportement d'un matériau avec une forte organisation de la phase solide. Les résultats expérimentaux sur la Figure 53 montrent que l'anisotropie observée (ratio d'environ 2,6) est plus faible que celle que les modèles analytiques prévoient. En effet pour 60 % de porosité le ratio entre les prédictions des modèles parallèle et de percolation est de 3,6.

Après avoir décrit le comportement du matériau et calculé la conductivité thermique de la phase solide, l'influence des différents paramètres du procédé (vitesse de congélation, formulation de la suspension) sur les propriétés thermiques est étudiée.

### ***b. Influence de la vitesse de congélation***

Les échantillons concernés ont la composition suivante : 35 % vol. d'alumine, 0,3 % m. de tiron. Les suspensions sont préalablement congelées à trois vitesses différentes : 37, 110 et 820  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Enfin, les échantillons sont consolidés à 1000 °C.

Le Tableau 17 met en évidence l'effet de la vitesse de congélation sur les propriétés thermiques.

Vitesse de congélation ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	Basse (37)	Moyenne (110)	Haute (820)
Porosité (%)	60	60	64
$\lambda_{\text{Parallèle}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	2,60	1,70	1,10
$\lambda_{\text{Perpendiculaire}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	1,00	0,90	0,80
$\lambda_{\text{Parallèle}}/\lambda_{\text{Perpendiculaire}}$	2,60	1,90	1,40

Tableau 17 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la vitesse de congélation

La vitesse de congélation a un effet sur la conductivité thermique des échantillons. En effet, lorsque la vitesse augmente, la conductivité thermique et le ratio d'anisotropie diminuent. Cela ne peut pas être expliqué par le taux de porosité des échantillons qui est identique à 37 et 110  $\mu\text{m.s}^{-1}$ . Ces diminutions pourraient être expliquées par la microstructure des échantillons. En effet, nous avons remarqué que pour la grande vitesse de congélation des fissures apparaissent dans les lamelles d'alumine (Figure 54), qui engendrent des résistances thermiques supplémentaires. Ces dernières expliqueraient les diminutions de la conductivité thermique et du ratio d'anisotropie. Lorsque la conductivité thermique est mesurée parallèlement à la direction de congélation, ces fissures, sont orientées perpendiculairement au flux de chaleur, comme montré sur la Figure 54, elles contribuent donc à diminuer plus fortement la conductivité parallèle que perpendiculaire. Ceci est confirmé expérimentalement puisque la diminution de la conductivité thermique est de 60 % parallèlement à la direction de congélation et de 20 % dans la direction perpendiculaire. La conséquence est que le ratio d'anisotropie diminue puisque la conductivité n'est pas affectée de la même manière dans les deux directions.

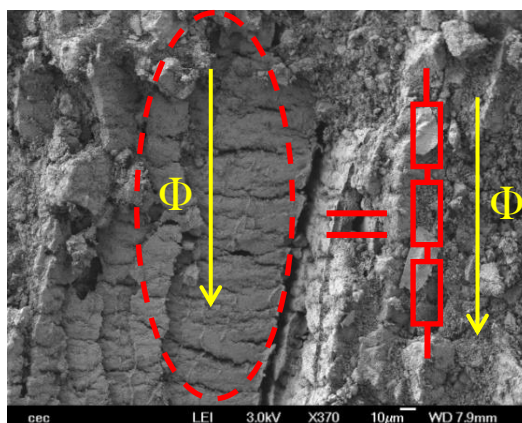


Figure 54 : Fissures présentes dans les lamelles d'alumine, lors de l'utilisation d'une vitesse de congélation de 820  $\mu\text{m.s}^{-1}$ , consolidé à 1000 °C

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fait varier la conductivité thermique de la phase solide en augmentant la température du traitement de consolidation. Pour cela des échantillons ont été préparés avec une vitesse de congélation de  $820 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , et trois températures ont été testées :  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  (avant la densification),  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  (pendant la densification) et  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  (vers la fin de la densification) selon l'analyse dilatométrique présentée sur la Figure 15. Les résultats de conductivité thermique sont comparés avec les modèles analytiques et sont présentés sur les Figures 55 et 56. Pour les calculs, la conductivité thermique de la phase solide a été extrapolée, via le modèle de percolation, à partir des valeurs expérimentales mesurées sur des échantillons obtenus par pressage.

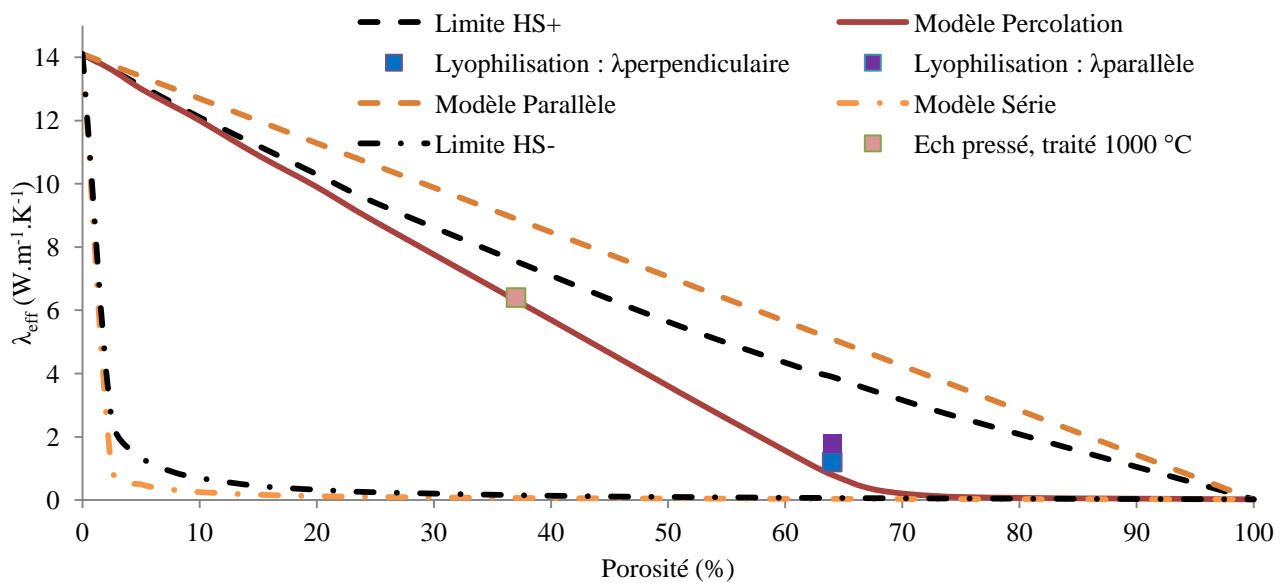


Figure 55 : Modèles analytiques (courbes) et conductivité thermique mesurée en fonction de la porosité après traitement à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$

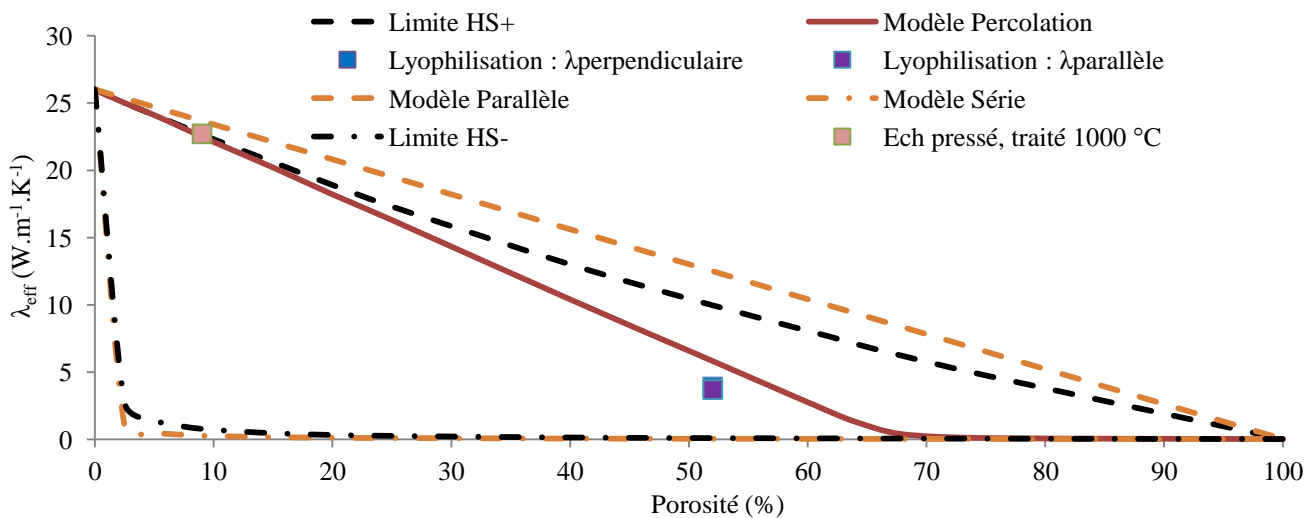


Figure 56 : Modèles analytiques (courbes) et conductivité thermique mesurée en fonction de la porosité après traitement à  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$



La conductivité thermique effective de la phase solide augmente avec le traitement de consolidation. Dans le cas des échantillons élaborés par coulage-congélation, les valeurs mesurées sont proches quelles que soit la direction de mesure et le traitement thermique, alors que l'écart entre les modèles analytiques (rapport entre le modèle parallèle et le modèle de percolation) suggérerait qu'une anisotropie plus importante soit possible (expérimentalement l'anisotropie est égale à 1,5 alors que théoriquement elle pourrait atteindre 4).

Les valeurs de conductivité thermique mesurées sur les échantillons traités à 1000 °C et 1200 °C sont légèrement au-dessus du modèle de percolation. A 1400 °C, elles passent en dessous du modèle, alors que la microstructure ne varie pas de manière significative, et l'anisotropie disparaît (le ratio d'anisotropie tend vers 1). Les fissures, agissant comme des résistances thermiques, la conductivité de la phase solide est réduite par rapport à celle utilisée dans les modèles analytiques, qui est basée sur des échantillons qui ne présentent pas de fissures. Les prédictions analytiques surestiment donc la conductivité thermique des échantillons pour cette vitesse de congélation. L'effet est d'autant plus important que la conductivité du solide est élevée, c'est à dire pour les échantillons traités à 1400 °C. Pour ces derniers, le modèle de percolation est même au-dessus des valeurs expérimentales (Figure 56), ce qui est en désaccord avec les hypothèses de ce modèle qui supposent l'absence de résistance mécanique et de cohésion alors que ces échantillons sont en réalité mécaniquement résistants.

Concernant l'influence de la vitesse de congélation, des mesures ont également été effectuées sur des échantillons obtenus par coulage-congélation au Karlsruhe Institute of Technology (KIT) en Allemagne. Ces échantillons ont été élaborés à des vitesses de solidification plus faibles ( $12 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), ils présentent une microstructure exempte de fissures dans les lamelles solides et avec des pores plus larges (Figure 57).

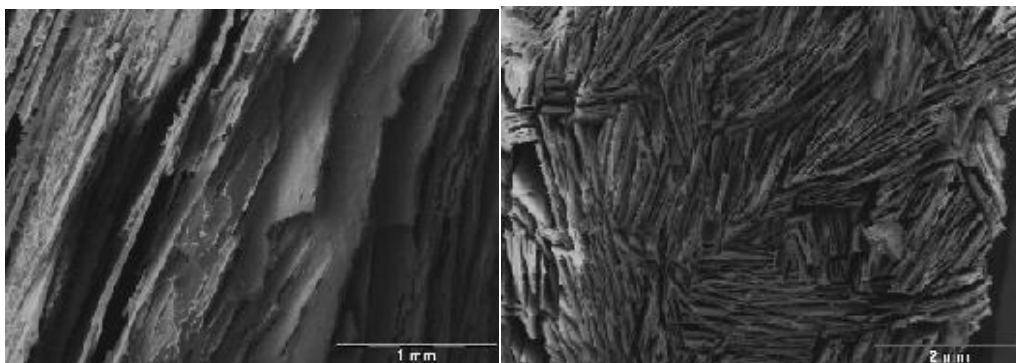


Figure 57 : Micrographies des échantillons d'alumine obtenus par coulage-congélation, élaborés au KIT

Les résultats des mesures sont présentés sur la Figure 57. Pour les calculs, la conductivité thermique de la phase solide a été extrapolée à partir de mesures sur des échantillons 95 % denses élaborés avec la même poudre d'alumine et avec le même traitement thermique de consolidation (1550 °C). La valeur obtenue pour la phase solide est en accord avec la littérature pour une alumine à gros grains (quelques micromètres). Les résultats montrent un ratio d'anisotropie plus élevé d'environ 3. Les valeurs dans la direction parallèle se situent entre la limite supérieure de Hashin Shtrikman et le modèle parallèle, ce qui n'est pas en contradiction avec les hypothèses de ces modèles puisque la limite haute de Hashin Shtrikman est valable pour un matériau isotrope. Dans la direction perpendiculaire à la direction de congélation, les valeurs sont plus dispersées en raison de l'orientation aléatoire des lamelles (Figure 58), et se situent entre le modèle de percolation et la limite haute de Hashin Shtrikman [47, 55].

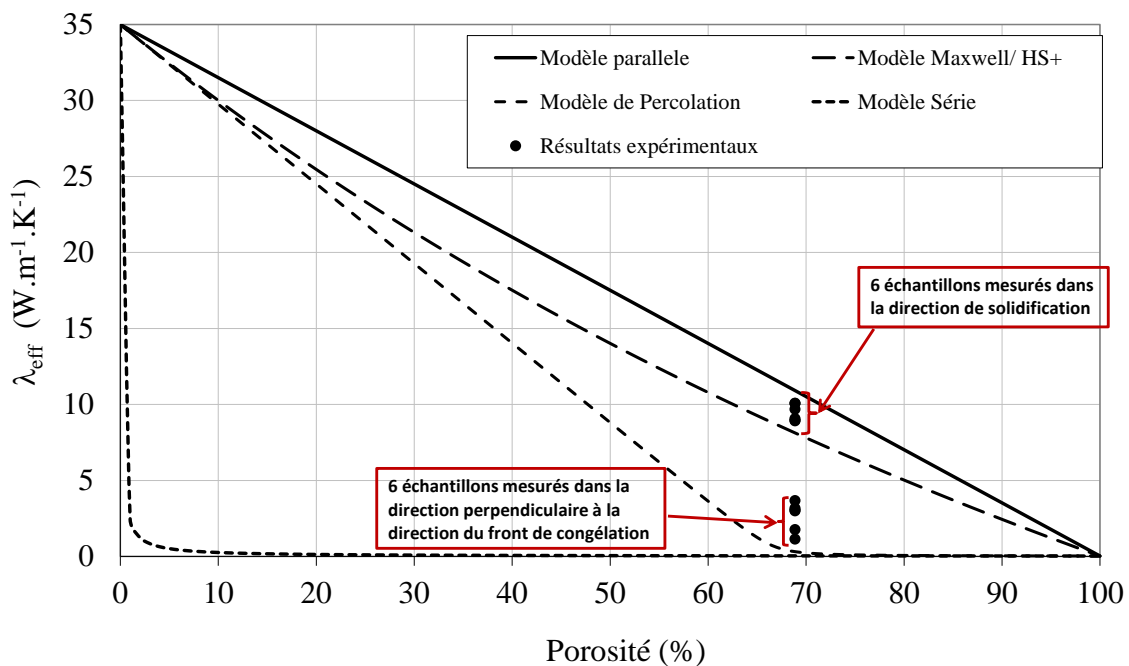


Figure 58 : Résultats expérimentaux et prédictions analytiques sur des échantillons d'alumine obtenus par coulage-congélation, élaborés au KIT

### c. Influence de la nature du liant

Les échantillons concernés ont la composition suivante : 35 % vol. d'alumine, 0,3 % m. de tiron et un liant. Les liants concernés par cette étude sont : un liant minéral (laponite) et organique (chitosane). Les suspensions sont obtenues avec le procédé de coulage-congélation

[congelées à une vitesse intermédiaire ( $110 \mu\text{m.s}^{-1}$ )]. Les échantillons sont ensuite consolidés à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le Tableau 18 met en évidence l'effet de la nature du liant sur les propriétés thermiques.

Liant	Sans	Laponite	Chitosane
Porosité (%)	60	60	62
$\lambda_{\text{Parallèle}} (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	1,70	1,50	1,50
$\lambda_{\text{Perpendiculaire}} (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	0,90	0,90	1,00
$\lambda_{\text{Parallèle}}/\lambda_{\text{Perpendiculaire}}$	1,90	1,60	1,50

Tableau 18 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la nature du liant

Il semblerait que l'ajout de liant ne modifie pas significativement les propriétés thermiques car cet ajout est très faible (de l'ordre de 1 % volumique). Néanmoins, l'ajout de laponite fait diminuer légèrement la conductivité thermique dans la direction de solidification de la glace. Cela pourrait être dû à la taille de la particule de laponite (très petite, environ 10 nm) qui entraîne une plus grande densité de joints de grains par unité de longueur et donc une baisse de la conductivité thermique.

L'anisotropie des propriétés est conservée (environ 1,5 à 2). La conductivité mesurée parallèlement à la direction du front de congélation reste toujours supérieure à celle perpendiculaire. Cependant, il semblerait que l'anisotropie soit moins marquée avec l'ajout d'un liant.

#### IV- Etude des échantillons de bentonite

Dans cette étude sur les propriétés thermiques de la bentonite, nous nous sommes intéressés tout d'abord au rôle de la vitesse de congélation et de la nature du liant sur des échantillons ayant subi un traitement thermique de consolidation à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les échantillons crus étant suffisamment manipulables pour être mesurés, nous avons dans un second temps comparé les résultats entre des matériaux crus, séchés, et traités thermiquement à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La chaleur spécifique utilisée,  $C_{p \text{ Bentonite}}$ , diffère selon que le matériau est cru ou traité thermiquement en raison de la perte des groupements hydroxyles. Par ailleurs, en raison de sa surface spécifique élevée, la bentonite crue est susceptible de capter une quantité non négligeable d'eau (10 % en masse à l'humidité relative ambiante). Il faut donc en tenir

compte pour le calcul de la capacité calorifique.

La capacité calorifique massique à 25 °C de la bentonite traitée thermiquement a été obtenue en appliquant la loi des mélanges sur la composition en oxydes. Cette méthode a en effet donné de bons accords entre mesures expérimentales et prédictions pour les argiles [42]. Les données utilisées pour les capacités calorifiques des oxydes proviennent de la littérature [80]. Pour la bentonite crue, séchée, nous avons ajouté la contribution des groupements hydroxyles (8,15 % en masse selon l'ATG Figure 19) qui a été estimée par Ben Lakhal, à 2950 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [98]. Enfin pour la bentonite crue, humide, qui contient environ 10 % en masse d'eau, nous avons ajouté la contribution de l'eau libre (4210 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) [81].

Les résultats sont présentés dans le Tableau 19.

Composition	% m. H <sub>2</sub> O	% m. Eau structurale	% m. Solide	C <sub>p</sub> (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Bentonite déshydroxylée (800 °C)	0	0	100	769
Bentonite Cru sec	0	8,15	91,85	947
Bentonite Cru humide	10,43	7,30	82,27	1287

Tableau 19 : Détail des calculs des capacités calorifiques de la bentonite

#### a. Influence du procédé de séchage

Pour évaluer la conductivité thermique de la phase solide, des échantillons de bentonite pressés à différentes pressions (10 MPa, 30 MPa et 300 MPa) ont été préparés puis leurs propriétés thermiques ont été mesurées. Ses valeurs sont présentées sur le Tableau 20. Différentes pressions ont été utilisées car, la bentonite étant une argile, le procédé de pressage peut induire une orientation des feuillets. La conductivité thermique de la phase solide est calculée par extrapolation avec le modèle de la percolation.

Echantillons	Bentonite, 10 MPa	Bentonite, 30 MPa	Bentonite, 300 MPa
$\lambda_{\text{eff}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,78	0,78	0,82
Porosité (%)	41	40	35
$\lambda_{\text{solide}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1,93	1,86	1,67

Tableau 21 : Conductivités thermiques d'échantillons de bentonite pressés

La valeur de la conductivité thermique de la phase solide diminue lorsque la pression augmente. Cela peut être expliqué par l'obtention d'une microstructure avec une orientation préférentielle des plaquettes d'argile, perpendiculairement au sens de pressage, lorsque la pression augmente comme l'a montré Bourret [55]. Néanmoins l'effet est faible, de l'ordre de

10 % sur la conductivité de la phase solide entre 10 MPa et 300 MPa. Dans cette étude, une valeur de conductivité thermique de la phase solide de  $1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est utilisée. Cette valeur correspond à la valeur de l'échantillon pressé à la plus faible pression.

Etant donné les résultats obtenus avec l'alumine, nous nous limiterons désormais à la comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles : parallèle, série, percolation, et la borne supérieure de Hashin Shtrikman. Les valeurs de conductivité thermique pour un échantillon séché à l'air et pour les échantillons obtenus avec une vitesse de congélation de  $98 \mu\text{m.s}^{-1}$  sont présentés sur la Figure 59.

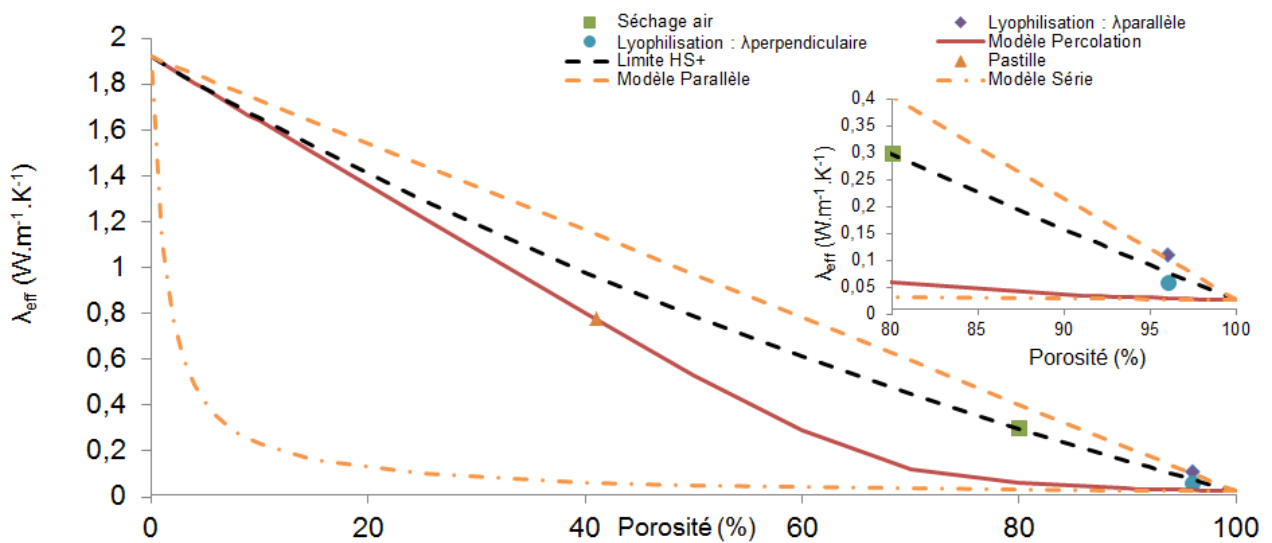


Figure 59 : Influence de la porosité sur la conductivité thermique d'échantillons de bentonite

Pour l'échantillon séché à l'air, la valeur de conductivité thermique théorique donnée par le modèle HS+ correspond à la valeur expérimentale. Ce résultat traduit le comportement d'un matériau dont la microstructure présente une organisation de la phase solide comme l'ont montré les travaux de Bourret [51] qui a obtenu une conductivité thermique pour des mousses de kaolin proche de celle donnée par le modèle HS+, pour une porosité de 95 %. En effet, comme le montre la Figure 27.a), l'échantillon de bentonite séché à l'air présente un squelette solide organisé.

La conductivité thermique des échantillons obtenus par coulage-congélation dépend de la direction de mesure, comme cela a été observé pour les échantillons d'alumine et dans les travaux d'Hostler et al. [28]. La valeur de conductivité thermique pour la direction parallèle se situe au-dessus de la limite HS+ et très proche du modèle parallèle. Ce résultat se justifie car le modèle parallèle donne la limite supérieure pour un matériau biphasé, alors que

la limite HS+ considère des pores sphériques et décrit un comportement isotrope de la conductivité thermique, à une échelle macroscopique. La valeur expérimentale dans la direction perpendiculaire à la formation de la glace indique qu'il est possible de préparer des échantillons très poreux anisotropes, avec une conductivité thermique inférieure à la limite HS+, en utilisant le procédé de coulage-congélation. L'anisotropie, caractérisée par le rapport de la conductivité parallèle sur la conductivité perpendiculaire, est de 2.

### ***b. Influence de la vitesse de congélation***

Les échantillons concernés ont la composition suivante : 2,5 % vol. de bentonite, 7,5 % m. de HMPP. Les suspensions sont préalablement congelées à deux vitesses différentes : 98 et 790  $\mu\text{m.s}^{-1}$ . Les échantillons sont consolidés à 800 °C.

Le Tableau 22 met en évidence l'effet de la vitesse de congélation sur les propriétés thermiques.

Vitesse de congélation ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	27	790
$\lambda_{\text{Parallèle}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	0,11	0,09
$\lambda_{\text{Perpendiculaire}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	0,06	0,05
Porosité (%)	96	95
$\lambda_{\text{Parallèle}}/\lambda_{\text{Perpendiculaire}}$	1,90	2,00

*Tableau 22 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la vitesse de congélation*

Ce procédé permet la fabrication de matériaux très poreux ayant une conductivité thermique faible. Les résultats montrent que la vitesse de congélation ne semble pas avoir d'effets significatifs sur la conductivité thermique d'échantillons de bentonite. Cependant, lorsque la vitesse de congélation augmente, la conductivité thermique semble diminuer. Cela pourrait s'expliquer par l'apparition de quelques fissures dans l'échantillon, mais moins nombreuses qu'avec les échantillons d'alumine. Pour la suite de l'étude, une vitesse de congélation très rapide (790  $\mu\text{m.s}^{-1}$ ) est utilisée car c'est pour cette vitesse de congélation que les matériaux sont les plus isolants.

De plus, l'anisotropie des propriétés est conservée quelle que soit la vitesse de congélation. Ce facteur est proche de 2.

### *c. Influence du traitement thermique*

Les échantillons ont été préparés à partir d'une suspension contenant 2,5 % vol. de bentonite, 7,5 % m. de HMPP sans liant. Les suspensions sont préalablement congelées à une vitesse haute de  $790 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Enfin, les échantillons sont caractérisés sans traitement, après un séchage à  $110^\circ\text{C}$  (cru sec), et après un traitement thermique et  $800^\circ\text{C}$ .

Les résultats sont présentés sur le Tableau 23.

Température traitement thermique ( $^\circ\text{C}$ )	Direction mesure	$\lambda$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Porosité (%)	Ratio d'anisotropie
Cru humide	Parallèle	0,150	98	2,40
	Perpendiculaire	0,063		
Cru sec	Parallèle	0,111	98	2,40
	Perpendiculaire	0,045		
800	Parallèle	0,090	95	2,00
	Perpendiculaire	0,053		

Tableau 23 : Résultats expérimentaux de la bentonite

Pour les échantillons élaborés par coulage-congélation, la conductivité thermique est très faible, quelle que soit la direction de mesure et le traitement thermique (environ  $0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à  $0,045 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Cette valeur de  $0,045 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  vaut environ 1,5 fois celle de l'air, ce qui est exceptionnellement bas pour un matériau. La contribution de l'eau est très importante entre le cru-sec et le cru-humide, une augmentation jusqu'à 50 % de la conductivité thermique dans les deux directions est constatée : ceci peut être expliqué qualitativement par la présence d'eau dans le matériau de conductivité thermique  $0,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  qui remplace un volume d'air de conductivité thermique plus faible ( $0,026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Ce résultat est en accord avec la littérature sur le rôle de l'eau sur la conductivité thermique de matériaux poreux [99, 100]. La diminution du ratio d'anisotropie après traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$  pourrait être un effet additionnel d'orientation des plaquettes, par le procédé de coulage-congélation. Bourret a montré que l'anisotropie des plaquettes de kaolin disparaît après la déshydroxylation (structure qui n'est plus cristallisée). Un effet similaire pourrait donc expliquer la diminution du ratio d'anisotropie.

### *d. Influence de la nature du liant*

L'influence de la nature du liant sur la conductivité thermique a été étudiée à l'aide des échantillons suivants : 2,5 % vol. de bentonite, 7,5 % m. de HMPP et éventuellement un liant. Les suspensions sont préalablement congelées à une vitesse intermédiaire de  $98 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Le tableau 24 résume les résultats obtenus.

	Sans	Minérale (laponite)	Organique (chitosane)	Sucre (tréhalose)
Porosité (%)	96	96	97	96
$\lambda_{\text{Parallèle}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	0,13	0,07	0,08	0,08
$\lambda_{\text{Perpendiculaire}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	0,07	0,06	0,05	0,05
$\lambda_{\text{Parallèle}}/\lambda_{\text{Perpendiculaire}}$	1,9	1,20	1,60	1,60

Tableau 24 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la nature du liant. Incertitude sur la mesure de conductivité thermique de  $0,01 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

L'addition d'un liant diminue la conductivité thermique. Dans le cas de l'ajout d'un liant minéral, la diminution de la conductivité thermique peut être expliquée par l'augmentation du nombre d'interfaces par unité de longueur dans la phase solide, à cause de la faible taille de la particule de laponite (10 – 20 nm).

Dans le cas de l'ajout du liant organique, la variation de la conductivité thermique s'explique par la création d'un réseau de pores directement dans la lamelle solide. En effet, comme le montre la Figure 60.b, des pores d'environ 5  $\mu\text{m}$  sont mis en évidence dans la lamelle et sont attribués à la décomposition du chitosane après le traitement thermique de consolidation. Ces pores peuvent donc être responsables de la diminution de la conductivité thermique. La microstructure étant plus désordonnée, le comportement s'éloigne alors de celui observé pour des lamelles solides fortement orientées, dans le cas d'un matériau sans ajout de liant. L'ajout du chitosane joue également un rôle sur le comportement rhéologique de la suspension. Cet ajout a pour effet d'augmenter la viscosité de la suspension, et donc de modifier la microstructure et les propriétés d'usage de l'échantillon.



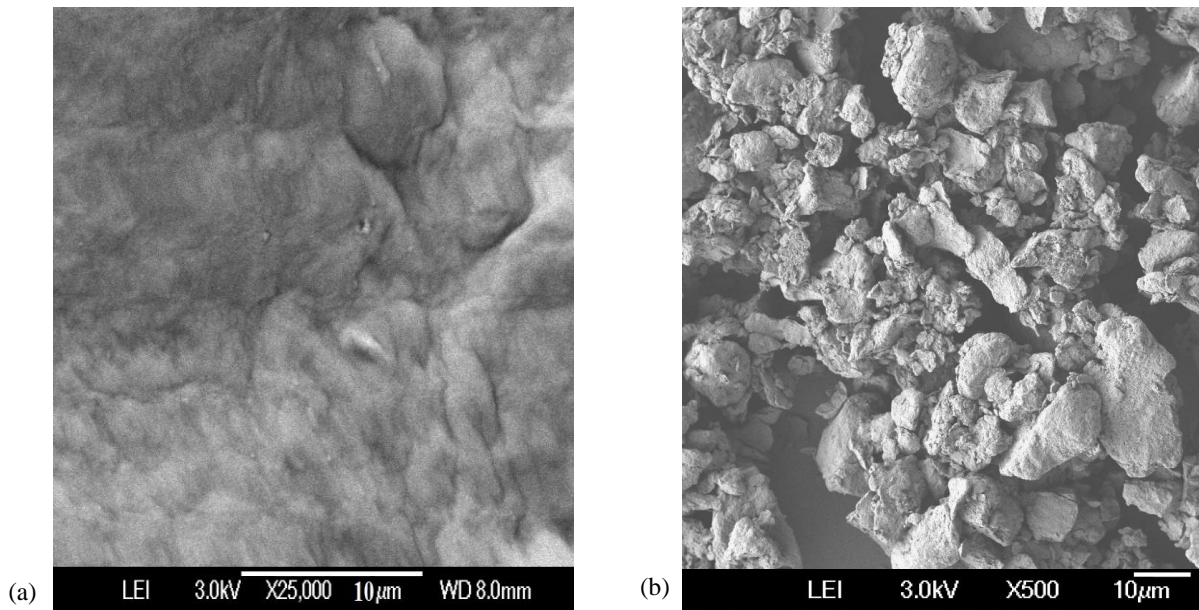


Figure 60 : Image FEG d'une lamelle de (a) bentonite après traitement thermique, (b) bentonite-chitosane après traitement thermique

Dans le cas de l'ajout d'un sucre, l'effet sur la conductivité thermique est identique à celui des autres liants. Cela est certainement dû d'une part à la décomposition du tréhalose lors du traitement de consolidation, en analogie avec les phénomènes observés avec le chitosane et d'autre part à la modification du comportement rhéologique de la suspension.

## V- Conclusion

Ce procédé de séchage est tout à fait adapté à la fabrication de matériaux isolants thermiques (conductivité thermique de l'ordre de  $0,05 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Cette valeur de conductivité thermique est très basse, et est de l'ordre de grandeur des meilleurs isolants thermiques, comme la laine de verre ou le polystyrène. Il permet également d'obtenir des matériaux très poreux, manipulables et anisotropes. Cette partie décrit également le comportement des échantillons et caractérise l'anisotropie des échantillons, du point de vue des propriétés thermiques. Le ratio d'anisotropie varie de 2 à 3, dont l'origine est la microstructure obtenue par coulage-congélation, en particulier la forme des pores. Dans le cas de l'alumine, l'anisotropie peut être modifiée par l'apparition de fissures, induites pas l'utilisation d'une vitesse de congélation rapide.

L'influence des différents paramètres du procédé sur les propriétés thermiques a également été étudiée. Pour les deux systèmes, la tendance reste la même : l'ajout d'un liant minéral ou l'augmentation de la vitesse de congélation fait diminuer la conductivité

thermique. Cependant, pour les échantillons d'alumine, lors de l'utilisation d'une vitesse de congélation trop rapide, l'échantillon présente d'importantes fissures qui vont contribuer à la diminution de la conductivité thermique.

Enfin, la présence d'eau et de groupements hydroxyles dans la bentonite, argile gonflante, modifie fortement ses propriétés thermiques. L'eau, plus conductrice que l'air, rend les échantillons moins isolants.

## Références bibliographiques

- [87] : A.M. TANG, Y.J CUI, T.T. LE, *A study on the thermal conductivity of compacted bentonites*, Applied Clay Science 41, pp. 181-189, 2008.
- [88] : Z. HASHIN, S. SHTRIKMAN, *A variational approach to the effective magnetic permeability of multiphase materials*, J. Appl. Phys., 33 (10), p. 3125-3131, 1962.
- [89] : D.S. SMITH, A. ALZINA, J. BOURRET, B. NAIT-ALI, F. PENNEC, N. TESSIER-DOYEN, K. OTSU, H. MATSUBARA, P. ELSER, U.T. GONZENBACH, *Thermal conductivity of porous materials*, Journal of Materials research 28 (17), p. 2260-2272, 2013.
- [90] : J.C. MAXWELL, *A treatise on electricity and magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1892.
- [91] : D.A.G. BRUGGEMAN, *Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogen substanzen I. dielektrizitatskonstanten und leifahigkeiten der mischkorper aus isotropen substanzen*, Ann Physik, 5, p. 634-636, 1935.
- [92] : R. LANDAUER, *The electrical resistance of binary metallic mixtures*, J. Appl. Phys, 23 (7), p. 779-784, 1952.
- [93] : B. NAIT-ALI, C. DANGLADE, D.S. SMITH, K. HABERKO, *Effect of humidity on the thermal conductivity of porous zirconia ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc., 33, p. 2565-2571, 2013.
- [94] : W.J. PARKER, R.J. JENKINS, C.P. BUTLER, G.L. ABBOTT, *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity*, Journal of Applied Physics, 32(9), pp. 1679-1684, 1961.
- [95] : S. FAYETTE, D.S. SMITH, A. SMITH, C. MARTIN, *Influence of grain size on the thermal conductivity of tin oxide ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc., 20(3), pp. 297-302, 2000.
- [96] : A. DEGIOVANNI, *Thermal Diffusivity and Flash Method*, International Journal of Thermal Sciences, 16(185), pp. 420-441, 1977.
- [97] : V. SCIAMANNA, B. NAIT-ALI, N. MAURY, M. RGUITI, M. GONON, *Macroporous ceramics produced from stable foams and emulsions*, University of Hasselt, Diepenbeek, Belgium, Colloque/Présentation – poster, 2013.

[98] : S. BEN LAKHAL, G.L. LECOMTE, LERMERCIER, B. NAIT-ALI, D.S. SMITH, *Evolution of heat capacity of clay based materials after a thermal treatment : influence of dehydroxylation*, Proceedings ECERS XII, 12th Conference of the European Ceramic Society, Stockholm., 2011.

[99] : F.G. TONG, L. JING, R.W. ZIMMERMAN, *An effective thermal conductivity model of geological porous media for coupled thermo-hydro-mechanical systems with multiphase flow*, Int. J. Rock. Mech. Min. Sci. 46(8), pp. 1358-69, 2009.

[100] : R. CERNY, A. KUNCA, V. TYDLITAT, J. DRCHALOVA, P. ROVNANIKOVA, *Effect of pozzolanic admixtures on mechanical thermal and hygric properties of lime plasters*, Construct. Build Mater. 20(10), pp. 849-57, 2006.

# **Chapitre 5 : Propriétés mécaniques**

## **I- Introduction**

D'une manière générale, les matériaux peuvent adopter trois types de comportements principaux. Le comportement plastique se manifeste par des déformations irréversibles qui apparaissent au-delà d'une certaine charge appelée "seuil de plasticité". Il est par exemple observé pour des métaux et des matériaux céramiques à haute température. Lorsque la réponse contrainte-déformation est sensible à la vitesse de sollicitation, le comportement du matériau est visqueux. Enfin, si la suppression de la charge appliquée entraîne une annulation de la déformation, le comportement du matériau est élastique. Tout matériau continu et homogène présente une zone de comportement élastique. Les matériaux céramiques denses présentent ce type de comportement.

Dans le cas des matériaux dont le taux de porosité est très élevé ( $> 50\%$ ), les propriétés d'élasticité et de contrainte à la rupture sont affaiblies. Par exemple, dans le domaine de la construction, un matériau isolant doit non seulement présenter une faible conductivité thermique, mais il est également nécessaire qu'il puisse satisfaire, du point de vue mécanique, aux conditions d'utilisation spécifiques en service. Il faut donc trouver un compromis entre propriétés thermiques et mécaniques. Dans le cas d'un matériau poreux, la continuité de sa phase solide doit par exemple être conservée afin de garantir une tenue mécanique suffisamment élevée pour permettre sa mise en forme et pour être manipulable.

Dans ce chapitre, les propriétés mécaniques des matériaux poreux obtenus par coulage-congélation sont présentées.

## **II- Comportement élastique linéaire**

### *a. Elasticité linéaire*

Tous les solides sollicités sous une contrainte présentent, jusqu'à une certaine température, un comportement élastique: ils recouvrent donc leur géométrie initiale après suppression des sollicitations qui ont provoqué leur déformation. Le comportement élastique linéaire est un cas très particulier de ce comportement général. Il caractérise les matériaux présentant un diagramme efforts-déformations linéaire. Ce comportement se retrouve essentiellement dans les matériaux de construction, y compris les matériaux céramiques à température ambiante et jusqu'à des températures relativement élevées ( $T < 1000\text{ °C}$ ).

Pour déterminer l'état d'un solide en un point lorsqu'il est soumis à une sollicitation extérieure, une loi de comportement (f) liant les tenseurs des contraintes et des déformations est établie.

$$\sigma_{ij} = f(\varepsilon_{kl}) \quad (\text{Eq. 25})$$

avec  $\varepsilon_{kl}$  la déformation et  $\sigma_{ij}$  la contrainte

Comme l'élasticité est linéaire, la fonction f est linéaire. Ce comportement se traduit par la loi de Hooke généralisée :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (\text{Eq. 26})$$

avec  $C_{ijkl}$  le tenseur d'élasticité.

Les indices i, j et k prenant les valeurs 1, 2 et 3, les matrices du coefficient du tenseur C possède 81 coefficients dont 36 seulement sont indépendants compte tenu de la symétrie des matrices des coefficients des tenseurs contraintes ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ) et déformations ( $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$ ). A partir de considérations énergétiques données par les relations de Cauchy [101], le nombre de coefficients peut être réduit à 21. Il caractérise le comportement élastique linéaire des matériaux à structure triclinique et l'augmentation de la symétrie cristalline entraîne la diminution du nombre de constantes d'élasticité indépendantes [102, 103].

Dans le cas de matériaux homogènes, continus et isotropes, seulement deux coefficients sont nécessaires pour caractériser le comportement élastique des matériaux considérés. Dans ce cas, la loi de Hooke généralisée et les relations de Lamé sont données par les équations 27 et 28 respectivement:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{E} [\sigma_i - \nu(\sigma_j + \sigma_k)] \quad (\text{Eq. 27})$$

et 
$$\gamma_{ij} = \frac{1}{G} \tau_{ij} \quad (\text{Eq. 28})$$

où  $\gamma_{ij}$  est la distorsion angulaire, E est le module d'Young (en unité de pression), G est le module de cisaillement (en unité de pression) et  $\nu$  est le coefficient de Poisson (sans unité), ces trois derniers paramètres étant liés par la relation suivante:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{Eq. 29})$$

### ***b. Coefficients d'élasticité linéaire***

Le module d'Young E correspond à une contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau, si elle pouvait réellement être appliquée. Dans la réalité, il n'est pas possible d'atteindre cette valeur : le matériau se déforme de façon permanente ou se rompt, bien avant que cette valeur de module d'Young

soit atteinte. Un matériau dont le module de Young est très élevé est qualifié de rigide. Cette catégorie comprend entre autres l'acier ( $E = 210$  GPa), l'alumine ( $E = 390$  GPa) et le diamant ( $E = 1000$  GPa). Comme matériaux plus souples, nous retrouvons les matières organiques (Tableau 25).

Matériaux	Module d'Young (GPa)
Diamant	1000
<b>Alumine dense</b>	<b>390</b>
Acier	210
Mullite	145
Chêne	12
Kaolinite	2-3

Tableau 25 : Quelques ordres de grandeur du module d'Young

Le module d'Young représente le facteur de proportionnalité entre la contrainte  $\sigma_y$  et la déformation  $\varepsilon_y$  :  $\varepsilon_y = \frac{\Delta L}{L_0}$  et  $E = \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y} = \frac{F_y}{S_0} * \frac{L_0}{\Delta L}$  (Eq. 30)

Pour un matériau homogène, contrairement à la résistance à la rupture, le module d'Young est une propriété intrinsèque au matériau : il ne dépend que de sa structure atomique [104].

### III- Résistance à la rupture des matériaux

Les matériaux céramiques présentent souvent, à température ambiante, un comportement fragile. Leur rupture intervient brutalement et ils ne peuvent donc subir de déformation plastique. Cette rupture est due à une trop grande concentration de contraintes et s'initie par rupture des liaisons inter-atomiques en tête de fissure selon des plans cristallographiques perpendiculaires au plan de fracture. Orowan [105] et Gilman [106] ont proposé une expression de la contrainte à la rupture théorique (contrainte normale) en évaluant la force nécessaire pour couper un cristal en cassant ses liaisons inter-atomiques (Eq. 31).

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma_s}{r_0}} \simeq \frac{E}{10} \quad (\text{Eq. 31})$$

avec  $\sigma_{th}$  désignant l'énergie de surface et  $r_0$  : distance d'équilibre (m).

Pour tous types de matériaux (ductile ou fragile), sa résistance à la rupture mesurée reste toujours beaucoup plus faible que la valeur calculée à l'aide du modèle théorique donnée par Orowan et Gilman. Ce désaccord vient du fait que le modèle d'Orowan et Gilman considère un cristal parfait alors que les solides réels possèdent en réalité un grand nombre

d'imperfections (fissures, dislocations, etc ...). Dans le cas des matériaux à comportement ductile, les dislocations (taille de l'ordre de l'Å), par leur mobilité, sont les responsables de la diminution de la contrainte. Elles sont donc responsables du désaccord entre valeur mesurée et valeur théorique de la résistance à la rupture.

Par contre, les matériaux à comportement fragile tels que les céramiques, possèdent peu de dislocations qui, de plus, ont une très faible mobilité: un autre phénomène est donc responsable de la diminution de la résistance à la rupture. Les défauts de taille micrométrique, comme les microfissures, joints de mâcles, arrachement de grains, rayures semblent être les responsables de cette diminution. Cette hypothèse a été validée par plusieurs analyses théoriques de la rupture [107, 108, 109]. En conséquence, la contrainte à rupture réelle  $\sigma_r$  diffère de façon significative de la contrainte à la rupture théorique.

Expérimentalement la valeur de contrainte à la rupture dépend de différents paramètres : (i) la température, (ii) le volume sous contrainte, (iii) le type de sollicitation, (iv) la vitesse de sollicitation, (v) la nature du matériau et (vi) la population de défauts. Contrairement aux modules d'élasticité, il s'agit donc d'une grandeur extrinsèque. La notion de distribution statistique est donc souvent introduite par l'intermédiaire du modèle de Weibull qui considère que le défaut le plus critique est responsable de la rupture brutale de l'ensemble du matériau [110].

Concernant le type de sollicitation, les valeurs de contrainte à rupture sont généralement cinq à dix fois supérieures en compression qu'en traction pour les matériaux céramiques. Cela réside dans le fait que l'essai de compression a tendance à refermer certains défauts critiques déjà présents dans l'éprouvette sollicitée.

#### **IV- L'influence de la porosité**

##### ***a. Effet de la porosité sur le module d'Young : description des modèles***

L'effet de l'ajout d'une deuxième phase dans un matériau sur son module d'Young a très largement été étudié et discuté dans la littérature. En analogie avec les modèles de conductivité thermique décrits dans le chapitre précédent, des modèles analytiques peuvent être appliqués. Hill [111] a proposé un modèle considérant une association de phases en « série » (Reuss–contraintes planes) et en « parallèle » (Voigt–déformations planes) généralisés à n phases. Ils sont généralement peu représentatifs de la microstructure d'un matériau composite contenant des inclusions d'une deuxième phase.

Cependant, un autre modèle peut être appliqué pour décrire les matériaux composés de deux phases : l'approche d'Hashin-Shtrikman [88, 112]. L'interaction entre les particules est



négligée et les expressions des bornes inférieure et supérieure du modèle ne nécessitent que la connaissance des propriétés individuelles (module d'Young  $E$ , coefficient de Poisson  $\nu$ ) propres à chaque constituant ainsi que leurs fractions volumiques. Les valeurs données par la borne inférieure d'Hashin-Shtrikman et les valeurs expérimentales du module d'Young d'un matériau composite à particules sphériques d'alumine incluses dans une matrice de verre sont très proches [113, 114]. Comme la borne inférieure représente le cas d'une seconde phase plus rigide que la matrice, elle ne peut s'appliquer à des matériaux poreux. Les prédictions fournies par la borne supérieure peuvent par contre décrire convenablement la diminution des propriétés d'élasticité avec l'augmentation du taux de porosité  $v_p$  (en attribuant à  $E$  et  $\nu$  de l'air des valeurs qui tendent vers zéro). Pour les faibles taux de porosité ( $0 < v_p < 0,15$ ), les valeurs prédites sont généralement en assez bon accord avec celles mesurées pour de nombreux matériaux céramiques poreux [115].

Cette gamme de porosité est assez faible pour qu'aucune interconnection de la deuxième phase s'établisse dans le matériau. L'expression simplifiée du module d'Young effectif d'un matériau poreux correspondant à la borne supérieure de la limite d'Hashin-Shtrikman (HS+) devient alors :

$$E_{+} = E_s \left( \frac{1 - v_p}{1 + v_p} \right) \quad (\text{Eq. 32})$$

où  $E_s$  est le module d'Young de la phase solide.

Pabst propose de ne tenir compte que du module d'Young de la phase solide et du taux de porosité. Lorsque la porosité devient connectée, c'est-à-dire dans la gamme 15 à 65 % de porosité, les valeurs du module d'Young calculées avec la borne supérieure du modèle d'Hashin-Shtrikman sont généralement surestimées. Pour décrire une telle situation, Pabst [116] a proposé une expression exponentielle qui prend en compte un paramètre d'ajustement empirique (Eq. 33). Dans ce cas, lorsque ce paramètre est voisin de 2, il a été constaté que les valeurs prédites sont proches des données expérimentales obtenues pour plusieurs matériaux céramiques (alumine, zircone, carbure de silicium et de nitrure de silicium) présentant un taux de porosité maximal d'environ 70 % [117].

$$E = E_s e^{\frac{-2,2v_p}{1-v_p}} \quad (\text{Eq. 33})$$

Pour des matériaux encore plus poreux (porosité supérieure à 70 %), Gibson et Ashby ont développé une approche analytique pour les matériaux cellulaires qui prend en compte les proportions de cellules ouvertes ou fermées [118, 119]:

$$E = E_s [\varphi(1 - v_p)^2 + (1 - \varphi)(1 - v_p)] \quad (\text{Eq. 34})$$

avec  $\varphi$  : fraction volumique de solide continu dans les parois des cellules.

Dans le cas de matériaux dont l'intégralité des pores est interconnectée, cette expression correspond à la relation de Coble-Kingery (Eq. 35) :

$$E = E_s(1 - v_p)^2 \quad (\text{Eq. 35})$$

La figure 61 présente l'évolution du module d'Young effectif en fonction du taux de porosité suivant les différents modèles utilisés. Le module d'Young effectif diminue lorsque le taux de porosité augmente.

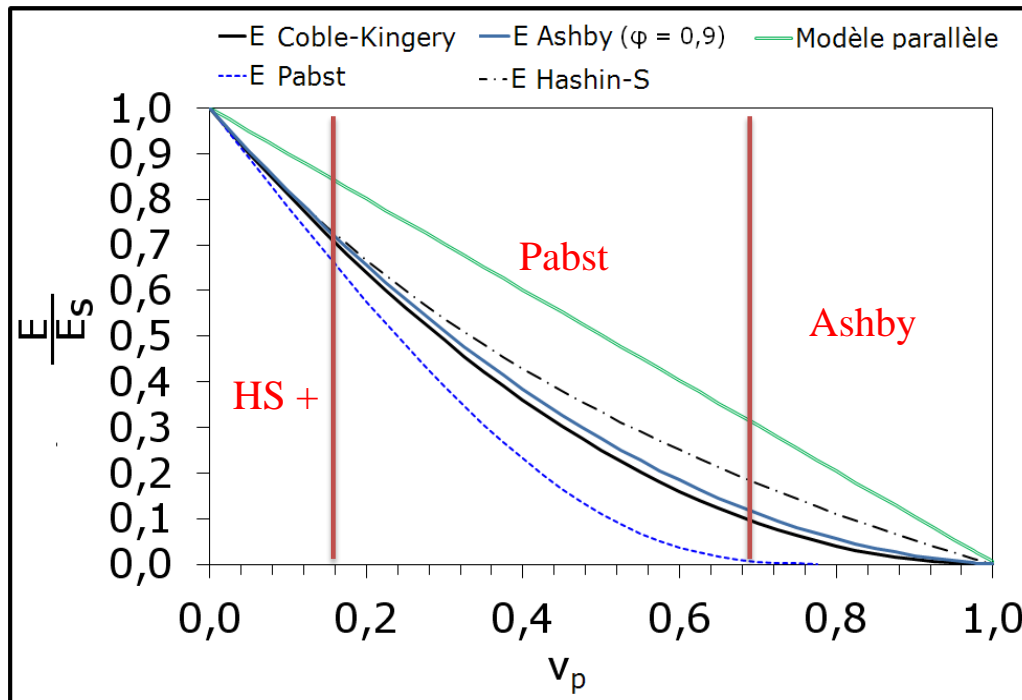


Figure 61 : Présentation de quelques modèles analytiques décrivant la diminution du module d'Young effectif avec l'augmentation du taux de porosité  $v_p$

### **b. Effet de la porosité sur la contrainte à la rupture**

Généralement une microstructure formée de gros grains ou de gros pores va contribuer à diminuer les valeurs de contrainte à la rupture puisqu'elle entraîne statistiquement une augmentation de la taille des défauts critiques. De plus, l'ajout de porosité entraîne des concentrations de contraintes localisées très fortes, qui contribueront également à diminuer la contrainte à la rupture. La figure 62 illustre par exemple cet effet dans le cas d'un verre présentant des pores sphériques isolés [115].

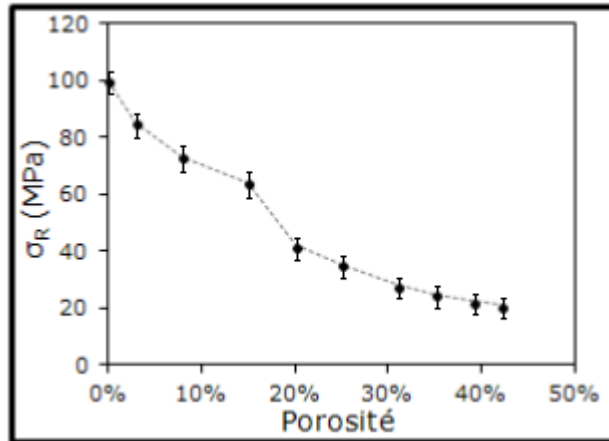


Figure 62 : Exemple de variation de la contrainte à la rupture vis à vis du taux de porosité (cas d'un verre porosité sphérique isolée) [115]

Des modèles exponentiels ont été développés pour décrire l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de l'augmentation du taux de porosité :

$$\sigma_f = \sigma_0 e^{-nv_p} \quad (\text{Eq. 36})$$

avec  $\sigma_f$  : contrainte à la rupture du matériaux poreux,  $\sigma_0$  celle du matériau dense et n entier non nul.

Lorsque le taux de porosité devient supérieur à 65 %, le comportement des matériaux céramiques n'est généralement plus purement fragile. En effet, en étudiant le comportement mécanique de matériaux céramiques poreux (alumine) en compression, ayant des taux de porosité compris entre 30 et 75 %, Meille a par exemple mis en évidence une transition entre un comportement purement fragile pour des taux de porosité inférieurs à 60 % vol. et un comportement similaire à celui caractéristique des matériaux cellulaires pour des taux de porosité plus élevés [119]. Ainsi, pour les matériaux les moins poreux, la courbe contrainte-déplacement est caractérisée par un comportement élastique et une rupture soudaine, typique des matériaux céramiques denses. En revanche, les matériaux très fortement poreux (la bentonite par exemple) présentent une loi de comportement caractérisée par trois régimes distincts (Figure 63) mis en évidence par Gibson et Ashby pour divers matériaux tels que des mousses de polyuréthane ou des mousses de mullite [48]:

- un régime linéaire élastique correspondant au fléchissement des parois intercellulaires. De faibles ruptures en cascades peuvent avoir lieu;
- un plateau, relatif à l'écrasement des cellules, de comportement intrinsèquement fragile ou plastique selon la nature du squelette solide;
- une densification, correspondant à l'effondrement des cellules (Figure 63).

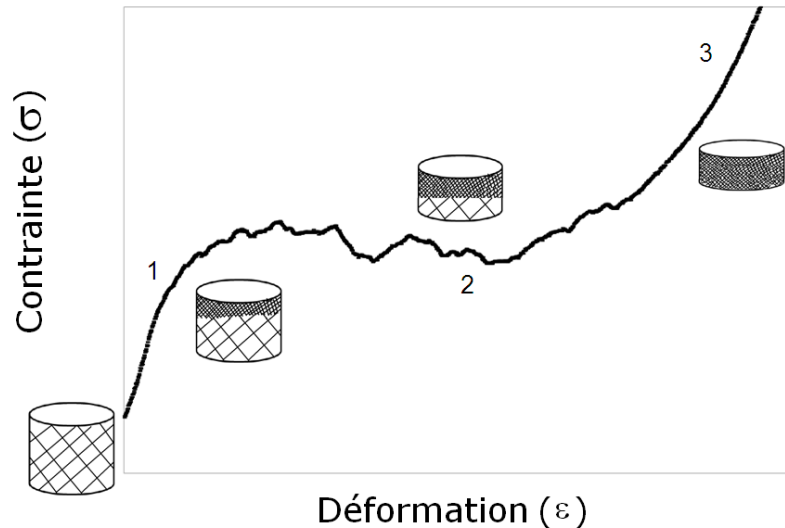


Figure 63 : Loi de comportement en compression typique de matériaux cellulaires

## V- Propriétés mécaniques des matériaux poreux

Deville et al. [10] ont montré que, pour un taux de porosité donné, un matériau obtenu par coulage-congélation possédait une résistance à la compression quatre fois plus importante qu'un matériau obtenu avec un autre procédé de mise en forme. De plus, ces matériaux, possédant une microstructure texturée induite par le procédé de mise en forme, possèdent des propriétés anisotropes [120, 121]. C'est pourquoi de nombreux matériaux sont élaborés par coulage-congélation et l'accès aux propriétés mécaniques des échantillons s'avère indispensable pour certaines applications. En effet, une des applications des matériaux élaborés par coulage-congélation réside dans le domaine biomédical, par exemple comme prothèse. Ces matériaux doivent ainsi posséder des propriétés satisfaisantes pour pouvoir être utilisés, comme une résistance mécanique importante, être biocompatible et posséder une microstructure présentant des pores allongés et orientés. Dans cette optique, le titane ou l'hydroxyapatite (HA) sont les plus utilisés car ils présentent les caractéristiques suivantes: une faible densité, une grande résistance à la corrosion et sont biocompatibles [9, 122, 123, 124]. Par exemple, Deville et al. [9] ont préparé des matériaux à base d'hydroxyapatite qui possèdent une résistance à la compression élevée, de l'ordre de 145 MPa, pour un matériau présentant une porosité de 47 %. De plus, un nouveau matériau inspiré de la nacre, dix fois plus tenace qu'une céramique classique, peut être utilisé pour cette application. La nacre est composée à 95 % vol. d'un matériau fragile mais tenace (l'aragonite), et de 5 % vol. de protéines. Elle est constituée d'empilement de plaquettes de petite taille, soudées entre elles par un assemblage de protéines. Pour reproduire la microstructure de la nacre, Bouville et al. [58] et Hunger et al. [125] ont choisi une alumine plaquettaire comme matériau de base. Ces

auteurs ont montré que l'augmentation de la vitesse de congélation et de la taille des grains contribuaient à augmenter les propriétés mécaniques des échantillons. En effet, Hunger et al. [125, 126] ont obtenu un module d'Young de 7 MPa pour une vitesse de congélation de  $28 \mu\text{m.s}^{-1}$  alors qu'un module d'Young de 2,6 MPa est obtenu pour une vitesse de congélation de  $7 \mu\text{m.s}^{-1}$  (porosité de 90 %). Bouville et al. [58] ont obtenu des propriétés mécaniques élevées pour les échantillons à base d'alumine. Ces nouveaux types de matériaux pourraient donc être utilisés pour des applications autres que le biomédical, comme l'énergie au le blindage.

L'influence du taux de porosité sur les propriétés mécaniques d'échantillons à base d'alumine a également été étudiée [127]. Il a été obtenu une résistance à la rupture de 80 MPa pour un taux de porosité de 30 % et une résistance à la rupture de 20 MPa pour un taux de porosité de 55 %.

Il existe néanmoins d'autres applications où les propriétés mécaniques de matériaux élaborés par coulage-congélation sont étudiées. Par exemple, nous pouvons citer l'isolation thermique où les matériaux doivent posséder une conductivité thermique faible et également des propriétés mécaniques importantes [128]. Enfin, des travaux se sont portés sur l'effet de l'ajout de chitosane sur les propriétés mécaniques d'échantillons à base d'alumine [129], à base de montmorillonite [130] ou à base de montmorillonite associé avec des nanofibres de cellulose [131, 132]. Il a été montré que, pour ce dernier système, les propriétés mécaniques des échantillons sont améliorées jusqu'à un ajout de 10 % m. de chitosane; mais un ajout trop important de chitosane est néfaste. L'application possible pour ce type de matériaux est l'emballage (films).

Comme exemple de matériaux poreux élaborés par un autre procédé de mise en forme que le procédé de coulage-congélation, Bourret [55] a élaboré des mousses poreuses de kaolin (57 à 95 % de porosité) en mélangeant une suspension aqueuse de kaolin à un tensioactif composé de méthylcellulose puis en la séchant à  $70^\circ\text{C}$  et en la consolidant à  $1100^\circ\text{C}$ . Il a été obtenu un module d'Young de la phase solide de 1,36 GPa et des valeurs de contrainte à la rupture comprises entre 0,04 et 10,0 MPa. Les valeurs de module d'Young de ces mousses sont proches des valeurs prédites par le modèle d'Ashby. Une diminution du taux de porosité fait augmenter le module d'Young et la contrainte à la rupture car cela permet un renforcement de la rigidité des parois des mousses en faisant disparaître l'interconnexion entre les cellules.

## VI- Description de l'appareillage et mode opératoire

La suite de ce chapitre détaille les mesures de propriétés mécaniques effectuées en compression uniaxiale. Ces mesures ont été effectuées à Mons, en Belgique, au sein du laboratoire BCRC (Belgian Ceramic Research Centre). La machine provient de ZWICK Z100 en Allemagne. Le montage est décrit sur la Figure 64.

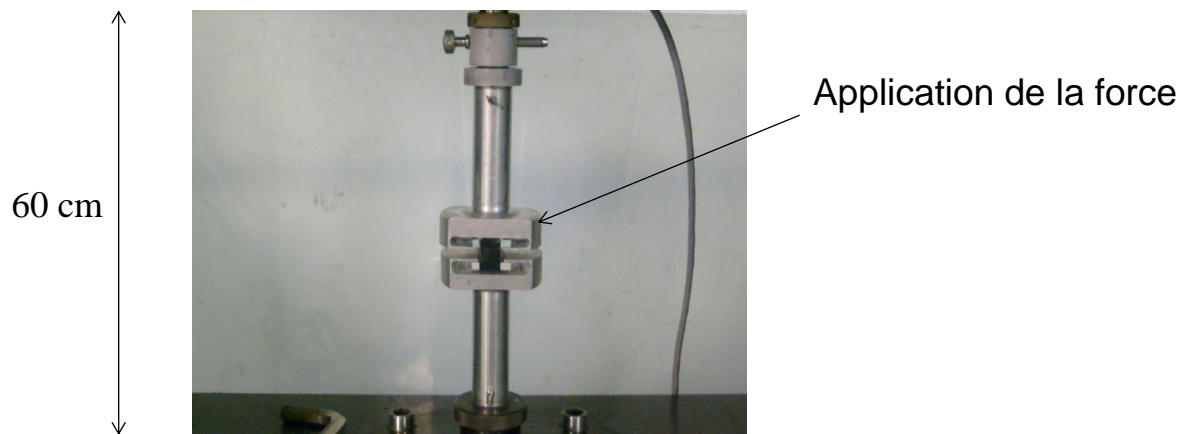


Figure 64 : Machine de compression uniaxiale

Tous les essais sont effectués avec les paramètres suivants :

- une vitesse de précharge de 2 mm/min,
- une force de 5 N,
- une vitesse de 0,5 mm/min.

Les résultats bruts obtenus peuvent être résumés sous la forme de courbes  $F = f(\Delta L)$  avec  $F$  : force appliquée (N) et  $\Delta L$  : déplacement (mm).

Grâce à l'équation 30, une courbe  $\sigma = f(\epsilon)$  est alors obtenue, avec  $\sigma$  : contrainte et  $\epsilon$  : déplacement relatif. Il est possible, à partir de la dernière courbe, d'évaluer le module d'Young apparent des matériaux.

Dans le but de caractériser l'anisotropie des matériaux du point de vue des propriétés mécaniques (obtenir les propriétés mécaniques dans les directions parallèle et perpendiculaire au front de solidification), des échantillons sont découpés de manière analogue à ceux préparés pour la caractérisation des propriétés thermiques (cf. Figure 28.b).

## VII- Etude des échantillons d'alumine

Dans cette partie, l'étude de l'influence de trois paramètres (vitesse de congélation, nature du liant et température de consolidation) sur les propriétés mécaniques (module d'Young, résistance à la rupture) est menée.

### a. Influence de la vitesse de congélation et du procédé de séchage

Les échantillons concernés ont la composition suivante : 35 % vol. d'alumine, 0,3 % m. de tiron. Les suspensions sont préalablement congelées à deux vitesses différentes : 37 et 820  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Enfin, tous les échantillons sont consolidés à 1000 °C.

Un exemple de courbe expérimental  $\sigma = f(\epsilon)$  est donné sur la Figure 65.

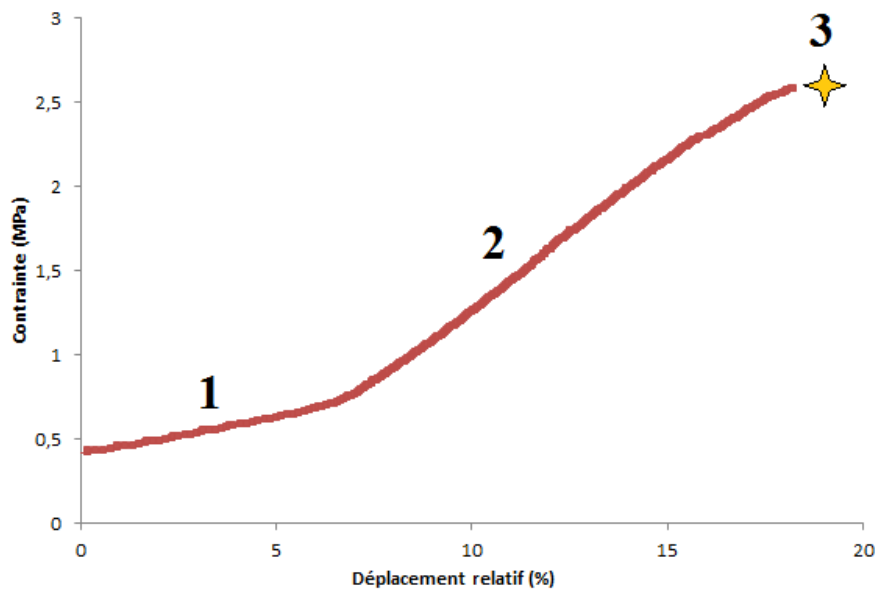


Figure 65 : Loi de comportement en compression obtenue pour les matériaux utilisés lors de cette étude

L'évolution de la contrainte en fonction du déplacement relatif s'effectue en trois étapes. La première étape traduit un comportement élastique et est typique des matériaux poreux. Lors de cette étape s'effectue une mise en place, une déformation et un réarrangement du matériau. La deuxième étape correspond à la déformation constante du matériau, les fissures créées se propageant du haut vers le bas de l'échantillon. Une valeur de module d'Young apparent est donc estimée. Enfin, la dernière étape correspond à la rupture de l'échantillon. La contrainte pour laquelle le matériau rompt s'appelle la contrainte à la rupture  $\sigma_r$ . Ce comportement est en accord avec celui décrit par Gibson et Ashby (cf. Figure 63).

Le Tableau 26 met en évidence l'effet de la vitesse de congélation sur les propriétés mécaniques. 6 mesures ont été effectuées pour chaque direction de mesure et pour chaque échantillon, quelle que soit la nature de l'échantillon (alumine et bentonite). Les écart-types pour l'alumine et la bentonite sont de 5 MPa et 0,02 MPa respectivement.

Vitesse de congélation ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	Coulage-congélation ( $37 \mu\text{m.s}^{-1}$ )	Coulage-congélation ( $820 \mu\text{m.s}^{-1}$ )	Séchage à l'air	Pressage
Porosité (%)	60	64	42	44
$E_{\text{Parallèle}}$ (MPa)	303	221	-	-
$E_{\text{Perpendiculaire}}$ (MPa)	37	33	-	-
$E_{\text{isotrope}}$ (MPa)	-	-	3095	1498
$\sigma_{r, \text{parallèle}}$ (MPa)	9,5	8,4	-	-
$\sigma_{r, \text{perpendiculaire}}$ (MPa)	2,6	2,1	-	-
$\sigma_{r, \text{isotrope}}$ (MPa)	-	-	42	29
$E_{\text{Parallèle}}/E_{\text{Perpendiculaire}}$	8	7	-	-

Tableau 26 : Evolution du module d'Young apparent en fonction de la vitesse de congélation

Les matériaux élaborés par coulage-congélation possèdent des propriétés anisotropes : en effet, l'échantillon d'alumine possède une meilleure résistance à la compression dans la direction parallèle à la direction du front de solidification que suivant la direction perpendiculaire. Cela s'explique par la présence de ponts entre les lamelles d'alumine, qui vont renforcer « l'architecture » de l'échantillon et par l'orientation des lamelles dans la direction parallèle à la direction du front de solidification. Le facteur d'anisotropie, caractérisé par le rapport  $\frac{E_{\text{Parallèle}}}{E_{\text{Perpendiculaire}}}$  est de l'ordre de 8. Il est beaucoup plus important pour les propriétés mécaniques que pour les propriétés thermiques. Cela s'explique car l'air a une propriété nulle pour sa propriété mécanique alors qu'elle influence les propriétés thermiques des échantillons par sa conductivité thermique.

De plus, la vitesse de congélation a un effet significatif sur les propriétés mécaniques de l'échantillon. En effet, lorsque cette vitesse augmente, le module d'Young apparent diminue. Cela pourrait s'expliquer d'une part, car la porosité semble être plus conséquente à grande vitesse de congélation (+ 4 %) et d'autre part, par la microstructure. En effet, comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, l'utilisation d'une grande vitesse de congélation implique la formation de pores de plus petite taille (loi d'Arrhenius) et les lamelles d'alumine sont également plus nombreuses et plus fines. Les échantillons d'alumine élaborés avec une grande vitesse de congélation possèdent également plus de fissures (Figure 53). Cet écart de propriétés mécaniques peut donc également s'expliquer par l'augmentation du nombre de



fissures dans les échantillons obtenus avec une vitesse de congélation rapide qui va détériorer la tenue mécanique.

Les différents modèles analytiques décrits précédemment ont été utilisés (Figure 66). Pour cela, il est indispensable d'attribuer une valeur fiable de module d'Young à la phase solide,  $E_s$ . L'approche utilisée consiste à calculer cette valeur à partir de la valeur expérimentale obtenue pour l'échantillon pressé dont la microstructure correspond le mieux aux hypothèses sur la géométrie des pores considérée pour un modèle donné. Nous supposons également que la cohésion des deux systèmes (pressés et coulés-congelés) est la même. Par exemple, la microstructure des échantillons d'alumine ayant un taux de porosité compris entre 40 et 70 % semble être adaptée à l'utilisation du modèle de Pabst (Eq. 33).

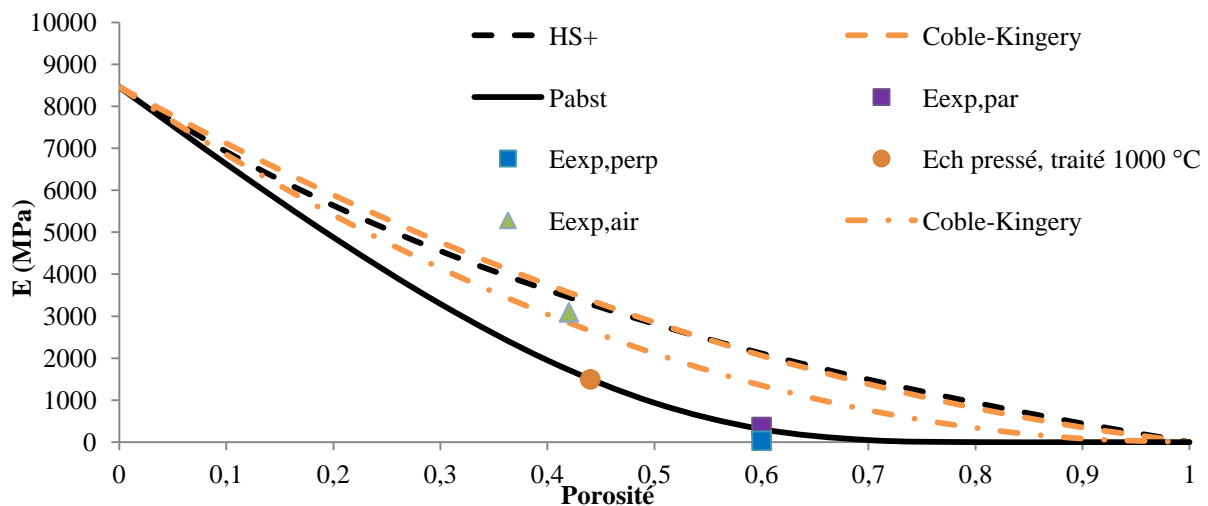


Figure 66 : Evolution du module d'Young en fonction du taux de porosité, pour un échantillon d'alumine obtenu avec une congélation lente

L'extrapolation, à partir du modèle de Pabst, de la valeur obtenue pour un échantillon pressé conduit à une valeur de  $E_s$  de 8,5 GPa pour la partie solide d'un échantillon d'alumine. Le module d'Young apparent de la phase solide est relativement faible par rapport à la valeur du monocristal d'alumine (cf. Tableau 25). De plus, pour les échantillons obtenus par coulage-congélation, les valeurs expérimentales de module d'Young apparent sont proches du modèle de Pabst dans les deux directions de mesure, modèle qui fait l'hypothèse que le matériau possède une majorité de pores interconnectés. Par contre, la valeur de module d'Young apparent pour un échantillon séché à l'air, présentant une porosité de 42 %, se situe entre le modèle de Coble-Kingery et la limite HS+, ce qui signifie que l'échantillon séché à l'air présente des pores en grande partie non interconnectés.

### ***b. Influence de la nature du liant***

L'influence de la nature du liant sur les propriétés mécaniques a été étudiée à l'aide des échantillons suivants : 35 % vol. d'alumine, 0,3 % m. de tiron et éventuellement un liant. Les suspensions sont préalablement congelées à une vitesse haute de  $820 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Le Tableau 27 résume les résultats obtenus.

Liant	Sans	Laponite	Chitosane
Porosité (%)	64	64	66
$E_{\text{Parallèle}}$ (MPa)	221	356	110
$E_{\text{Perpendiculaire}}$ (MPa)	33	39	12
$\sigma_{r, \text{parallèle}}$ (MPa)	8,4	11	4,5
$\sigma_{r, \text{perpendiculaire}}$ (MPa)	2,1	2,7	1,2
$E_{\text{Parallèle}}/E_{\text{Perpendiculaire}}$	7	9	9

Tableau 27 : Evolution du module d'Young apparent en fonction de la nature du liant

L'ajout de laponite permet d'améliorer les propriétés mécaniques des échantillons (rapport de 1,5 environ). Elle joue le rôle de renfort mécanique, dû à son insertion dans les joints de grains. Par contre, l'ajout de chitosane "affaiblit l'architecture" d'alumine, dû à sa décomposition à haute température et à la macroporosité additionnelle (+ 2 %) présente directement dans les lamelles d'alumine. Néanmoins, l'anisotropie des propriétés est conservée (de 7 à 9). Le module d'Young apparent mesurée parallèlement à la direction du front de congélation reste toujours supérieur à celui mesuré perpendiculairement, due à la texturation de l'échantillon induite par le procédé de coulage-congélation (formation de ponts et orientation des lamelles d'alumine). La résistance à la rupture pour ces matériaux est assez faible, quelle que soit la formulation de la suspension et la direction de mesure. Elle est de l'ordre de quelques MPa, ce qui la rend tout de même facilement manipulable.

### ***c. Influence de la température de consolidation***

La température de consolidation est un paramètre clé qui influence considérablement les propriétés thermiques, via le rôle des fissures à haute température. Elle peut également jouer un rôle sur les propriétés mécaniques, car l'utilisation d'une température élevée va entraîner une densification du matériau.

Trois températures sont testées : 1000 °C (avant la densification), 1200 °C (pendant la densification et 1400 °C (vers la fin de la densification) et les échantillons étudiés sont

obtenus par le procédé de coulage-congélation. Toutes les suspensions sont congelées à  $820 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et ne comportent pas de liants. Les résultats de propriétés mécaniques sont résumés sur le Tableau 28.

Température de consolidation (°C)	1000	1200	1400
Porosité (%)	64	62	52
$E_{\text{Parallèle}}$ (MPa)	221	996	1604
$E_{\text{Perpendiculaire}}$ (MPa)	33	120	1054
$\sigma_{r, \text{parallèle}}$ (MPa)	8,4	27	32
$\sigma_{r, \text{perpendiculaire}}$ (MPa)	2,1	12,6	27
$E_{\text{Parallèle}}/E_{\text{Perpendiculaire}}$	7	8	1,5

Tableau 28 : Evolution du module d'Young apparent en fonction de la température de consolidation

Le module d'Young apparent augmente fortement avec le traitement de consolidation. Par exemple, augmenter le traitement de consolidation de 1000 à 1400 °C renforce nettement l'échantillon. En effet, le module d'Young apparent mesuré parallèlement à la direction de solidification se voit multiplier par 8. Cela s'explique par la densification mais aussi par la diminution des fissures présentes dans les lamelles d'alumine.

L'anisotropie est également modifiée avec le traitement de consolidation. Elle se situe aux alentours de 10 pour un traitement de 1000 et 1200 °C. Par contre, pour un traitement entraînant une densification plus avancée, l'anisotropie des propriétés mécaniques a disparu. Le même phénomène se retrouve sur les propriétés thermiques.

### VIII- Etude des échantillons de bentonite

Dans cette partie, l'influence des trois paramètres (vitesse de congélation, nature du liant et température de consolidation) sur les propriétés mécaniques d'échantillons de bentonite (module d'Young) est menée.

#### *a. Influence de la vitesse de congélation et du procédé de séchage*

Les échantillons concernés ont la composition suivante : 2,5 % vol. de bentonite, 7,5 % m. de HMPP. Les suspensions sont préalablement congelées à deux vitesses différentes : 27 et  $790 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les échantillons sont consolidés à 800 °C.

Le Tableau 29 met en évidence l'effet de la vitesse de congélation sur les propriétés mécaniques.

Vitesse de congélation ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	Coulage-congélation ( $27 \mu\text{m.s}^{-1}$ )	Coulage-congélation ( $790 \mu\text{m.s}^{-1}$ )	Séchage à l'air	Pressage
Porosité (%)	96	95	80	41
$E_{\text{Parallèle}}$ (MPa)	0,5	0,4	-	-
$E_{\text{Perpendiculaire}}$ (MPa)	0,2	0,2	-	-
$E_{\text{isotrope}}$ (MPa)	-	-	19	73
$\sigma_{r, \text{parallèle}}$ (kPa)	353	288	-	-
$\sigma_{r, \text{perpendiculaire}}$ (kPa)	60	60	-	-
$\sigma_{r, \text{isotrope}}$ (kPa)	-	-	910	2170
$E_{\text{Parallèle}}/E_{\text{Perpendiculaire}}$	2,5	2,0	-	-

Tableau 29 : Evolution du module d'Young apparent en fonction de la vitesse de congélation

Les échantillons de bentonite étant très friables due à la faible fraction de solide introduite, ils présentent des modules d'Young apparent très faible (de l'ordre de 0,5 MPa pour les échantillons obtenus par coulage-congélation, de quelques dizaines de MPa pour les échantillons pressés et séchés à l'air) et des valeurs de résistances à la rupture de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de kPa. Le module d'Young apparent mesuré dans la direction de solidification de la glace est supérieur à celui mesuré perpendiculairement à la direction de solidification. Cette évolution s'explique par l'orientation des particules d'argiles sous forme plaquettaire. En effet, la sollicitation peut mieux se propager dans la direction parallèle car elle rencontrera moins d'interfaces que dans le cas où les plaquettes d'argile sont alignées perpendiculairement. Le Tableau 29 met en évidence que la vitesse de congélation ne semble pas avoir d'effets significatifs sur le module d'Young apparent des échantillons de bentonite. En effet, les modules d'Young mesurés dans les deux directions pour les échantillons obtenus avec une vitesse de congélation rapide sont équivalents à ceux obtenus avec une vitesse de congélation lente. Les fissures, présentes en plus grande quantité lors d'une congélation rapide, n'ont pas de réels effets sur les propriétés mécaniques, ces dernières étant déjà très faibles. Enfin, l'anisotropie des propriétés mécaniques est conservée quelle que soit la vitesse de congélation utilisée. Il est de l'ordre de 2. Elle est beaucoup moins marquée qu'avec l'alumine, ce qui est dû certainement à la faible tenue mécanique des échantillons de bentonite.

Les différents modèles analytiques décrits précédemment ont également été utilisés (Figure 67). Pour cela, il est indispensable d'attribuer une valeur fiable de module d'Young à la phase solide,  $E_s$ . L'approche reste la même que pour celle utilisée pour l'alumine. L'échantillon de bentonite pressé présentant un taux de porosité de 41 %, le modèle de Pabst semble également être adapté pour le calcul du module d'Young de la phase solide. En effet,

il a été montré que ce modèle donnait de bonnes prédictions dans la gamme 15 - 65 % de porosité.

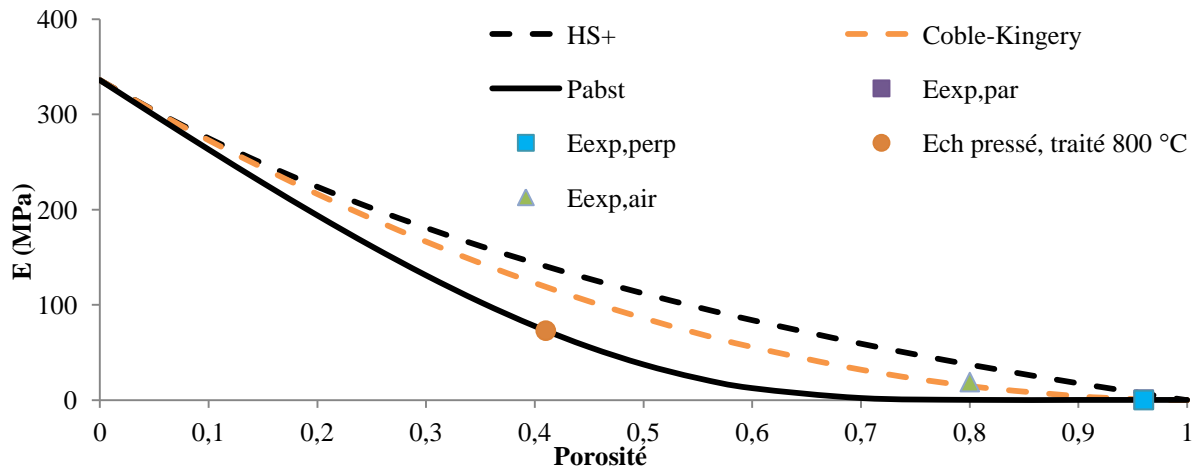


Figure 67 : Evolution du module d'Young en fonction du taux de porosité, pour un échantillon de bentonite obtenu avec une congélation lente

Le calcul de  $E_s$  a donc été effectué en extrapolant le module d'Young du solide à partir de la valeur expérimentale pour un échantillon de bentonite pressé avec le modèle de Pabst. Cette méthode conduit à une valeur de 334 MPa pour la partie solide. Cette valeur de module d'Young est très faible par rapport à celle qui a été obtenue pour des mousses de kaolin traitées à 1100 °C [55]. Enfin, l'échantillon de bentonite obtenu après séchage à l'air présente une porosité de 80 %. La valeur de module d'Young apparent de cet échantillon séché est proche des valeurs théoriques du modèle de Gibson et Ashby, qui donne de bonnes prédictions pour des échantillons présentant une porosité supérieure à 70 %. Les valeurs expérimentales de module d'Young obtenues dans la direction parallèle et perpendiculaire au front de solidification sont également proches du modèle de Gibson et Ashby et du modèle de Coble-Kingery (qui considère que l'intégralité des pores est interconnectée).

### ***b. Influence de la nature du liant***

L'influence de la nature du liant sur les propriétés mécaniques a été étudiée à l'aide des échantillons suivants : 2,5 % vol. de bentonite, 7,5 % m. de HMPP et éventuellement un liant. Les suspensions sont préalablement congelées à une vitesse haute de  $790 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Le Tableau 30 résume les résultats obtenus.

Liant	Sans	Laponite	Chitosane
Porosité (%)	95	95	96
$E_{\text{Parallèle}}$ (MPa)	0,4	0,7	0,4
$E_{\text{Perpendiculaire}}$ (MPa)	0,2	0,3	0,2
$\sigma_{r, \text{parallèle}}$ (kPa)	288	485	270
$\sigma_{r, \text{perpendiculaire}}$ (kPa)	60	89	53
$E_{\text{Parallèle}}/E_{\text{Perpendiculaire}}$	2,0	2,3	2,0

Tableau 30 : Evolution du module d'Young apparent en fonction de la nature du liant

L'ajout d'un liant minéral (laponite) permet d'améliorer les propriétés mécaniques des échantillons de bentonite. La laponite joue le rôle de renfort mécanique par insertion dans les joints de grains. Cependant, les propriétés mécaniques restent assez faibles (module d'Young apparent inférieur à 1 MPa). L'ajout d'un liant organique, le chitosane, ne permet pas d'augmenter le module d'Young apparent et la résistance à la rupture. En effet, cela s'explique par l'augmentation de la porosité ouverte dans l'échantillon et par la formation d'un réseau de pores créés directement dans les lamelles de bentonite (Figure 60). L'anisotropie des propriétés mécaniques est conservée et est de l'ordre de 2.

### c. Influence de la température de consolidation

L'influence de la température de consolidation sur la conductivité thermique a été étudiée à l'aide des échantillons suivants : 2,5 % vol. de bentonite, 7,5 % m. de HMPP sans liant. Les suspensions sont préalablement congelées à une vitesse haute de  $790 \mu\text{m.s}^{-1}$ . Enfin, les échantillons subissent un traitement soit à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , soit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le Tableau 31 résume les mesures obtenues :

Température de consolidation ( $^\circ\text{C}$ )	Cru	700	800
Porosité (%)	98	98	95
$E_{\text{Parallèle}}$ (MPa)	0,2	0,3	0,4
$E_{\text{Perpendiculaire}}$ (MPa)	0,1	0,2	0,2
$\sigma_{r, \text{parallèle}}$ (kPa)	66	92	288
$\sigma_{r, \text{perpendiculaire}}$ (kPa)	51	64	60
$E_{\text{Parallèle}}/E_{\text{Perpendiculaire}}$	2,0	1,5	2,0

Tableau 31 : Evolution du module d'Young apparent en fonction du traitement de consolidation

Lorsque la température de consolidation augmente, les propriétés mécaniques augmentent légèrement. En effet, le module d'Young obtenu avec un échantillon consolidé à

800 °C est deux fois plus important que celui d'un échantillon cru. Ce phénomène s'explique par la densification qui s'opère à plus haute température (3 % de porosité en moins pour 800 °C). Cependant, de façon surprenante, la contrainte à la rupture n'augmente pas dans les mêmes proportions que le module d'Young. Enfin, le ratio d'anisotropie des propriétés mécaniques est conservée, tout comme l'était le ratio d'anisotropie des propriétés thermiques, et est de l'ordre de 2.

## **IX- Conclusion**

Ce procédé de séchage permet la fabrication de matériaux poreux ayant des propriétés mécaniques suffisantes pour être manipulés et anisotropes. Pour l'alumine, l'anisotropie des propriétés mécaniques est beaucoup plus importante que l'anisotropie des propriétés thermiques. L'ordre de grandeur du module d'Young de la phase solide d'alumine, estimé à partir du modèle de Pabst, est de 9 GPa. Pour la bentonite, l'ordre de grandeur du module d'Young de la phase solide est de 350 MPa.

Cette partie décrit l'influence des différents paramètres du procédé sur les propriétés mécaniques. Pour les deux systèmes, la tendance reste la même : l'ajout d'un liant minéral ou l'augmentation de la température de consolidation renforce la tenue mécanique des échantillons. En effet, la laponite joue le rôle de renfort mécanique en s'insérant dans les joints de grains et l'utilisation d'une température de consolidation élevée permet une plus grande densification.

Pour l'alumine, l'utilisation d'une vitesse de congélation rapide fait diminuer les propriétés mécaniques du matériau car l'utilisation d'une vitesse trop importante entraîne l'apparition de fissures dans l'échantillon. Pour la bentonite, l'utilisation d'une vitesse de congélation rapide n'a pas d'influence significative sur les propriétés mécaniques, propriétés déjà faibles à cause du taux de porosité élevé présent dans les échantillons.

Enfin, les valeurs de contrainte à la rupture sont de l'ordre de quelques dizaines de MPa pour l'alumine (comparable à [128] pour un taux de porosité équivalent), témoignant de l'aptitude de ces échantillons à être manipulés. Cependant, pour la bentonite, les valeurs de résistance à la rupture se situent en dessous du MPa. L'échantillon doit donc être manipulé avec beaucoup de précautions.

## Références bibliographiques

- [101] : C. ZENER, *Elasticité et Anélasticité des Cristaux*, Ed. Dunod, 1945.
- [102] : C. KITTEL, *Physique de l'état solide*, 2007.
- [103] : R.F.S. HEARMON, *The elastic constants of anisotropic materials*, *Reviews of Modern Physics*, 18: 3, pp. 409–440, 1946.
- [104] : D. FRANCOIS, A. PINEAU, A. ZAOUI, *Comportement Mécanique des Matériaux : Elasticité et Plasticité*, Ed. Hermès, Paris, 1992.
- [105] : E. OROWAN, *Fracture and strength of solids*, *Reports on Progress in Physics*, 12(1), pp. 185–232, 1949.
- [106] : J. J. GILMAN, *Cleavage and ductibility in crystals*, In John Wiley and Sons, *Proc. Inter. Conf. on Atomic Mech. of Fracture*, Tech. Press, MIT, Mass., pp. 193–199, 1959.
- [107] : C. E. INGLIS, *Stresses in a Plate Due to the Presence of Cracks and Sharp Corners*, *Proc. Inst. Naval Archit.*, vol.55, pp.219-241 1913.
- [108] : A. A. GRIFFITH, *The Phenomena of Rupture and Flow in Solids*, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, vol.A221, pp.163-198, 1920.
- [109] : G. R. IRWIN, *Analysis of Stresses and Strains near the End of a Crack Traversing a Plate*, *J. App. Mech*, vol.9, pp.361-364, 1957.
- [110] : W. WEIBULL, *A statistical theory of the strength of materials*, *Proc. Royal. Swedish. Inst. Eng. Res.*, 151, pp. 1–45, 1939.
- [111] : R. HILL, *A self-consistent mechanics of composite materials*, *J. Mech. Phys. Solids*, 13(4), pp. 213–222, 1965.
- [112] : Z. HASHIN, *Analysis of composite materials- A survey*, *J. Appl. Mech. Trans. ASME*, 50(3), pp. 481–505, 1983.
- [113] : N. TESSIER-DOYEN, X. GRENIER, M. HUGER, D.S. SMITH, D. FOURNIER, J.P. ROGER, *Thermal conductivity of alumina inclusion/glass matrix composite materials : local and macroscopic scales*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27(7), pp. 2635–2640, 2007.



- [114] : N. TESSIER-DOYEN, J.C. GLANDUS, M. HUGER, *Experimental and numerical study of elastic behavior of heterogeneous model materials with spherical inclusions*, J. Mater. Sci, 42(14), pp. 5826–5834, 2007.
- [115] : N. TESSIER-DOYEN, *Étude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [116] : Z. ZIVCOVA, M. CERNY, W. PABST, E. GREGOROVA, *Elastic properties of porous oxide ceramics prepared using starch as a pore-forming agent*, J. Eur. Ceram. Soc., 29(13), pp. 2765–2771, 2009.
- [117] : W. PABST, E. GREGOROVA, G. TICHA, *Elasticity of porous ceramics - a critical study of modulus-porosity relations*, J. Eur. Ceram. Soc., 26(7), pp. 1085–1097, 2006.
- [118] : R.L COBLE, W.D KINGERY, *Effect of porosity on physical properties of sintered alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 39(11), pp. 377–385, 1956.
- [119] : S. MEILLE, M. LOMBARDI, J. CHEVALIER, L. MONTANARO, *Mechanical properties of porous ceramics in compression : On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior*, J. Eur. Ceram. Soc., 32(15), pp. 3959–3967, 2012.
- [120] : V. NAGLIERI, H.A. BALE, B. GLUDOVATZ, A.P. TOMSIA, R.O. RITCHIE, *On the development of ice-templated silicon carbide scaffolds for nature-inspired structural materials*, Acta Mater 61, pp. 6948-57, 2013.
- [121] : Y. ZHANG, L. HU, J. HAN, Z. JIANG, *Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol for porous ceramics*, Ceram Int 36, pp. 617-21, 2010.
- [122] : J.C. LI, D.C. DUNAND, *Mechanical properties of directionally freeze-cast titanium foams*, Acta Mater 59, pp. 146-158, 2011.
- [123] : Y. CHINO, D.C. DUNAND, *Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores*, Acta Mater 56, pp. 105-113, 2008.
- [124] : S. FARHANGDOUST, A. ZAMANIAN, M. YASEI, M. KHORAMI, *The effect of processing parameters and solid concentration on the mechanical and microstructural*

*properties of freeze-casted macroporous hydroxyapatite scaffolds*, Materials Science and Engineering C 33, pp. 453-460, 2013.

[125] : P.M. HUNGER, A.E. DONIUS, U.G.K. WEGST, *Platelets self-assemble into porous nacre during freeze casting*, Journal of The mechanical behavior of biomedical materials 19, pp. 87-93, 2013.

[126] : P.M. HUNGER, A.E. DONIUS, U.G.K. WEGST, *Structure-property-processing correlations in freeze-cast composite*, Acta Biomaterialia 9, pp. 6338-6348, 2013.

[127] : Y. TANG, Q. MIAO, S. QIU, K. ZHAO, L.HU, *Novel freeze-casting fabrication of aligned lamellar porous alumina with a centrosymmetric structure*, Journal of The European Ceramic Society 34, pp. 4077-4082, 2014.

[128] : A.E. DONIUS, A. LIU, L.A. BERGLUND, U.G.K. WEGST, *Superior mechanical performance of highly porous, anisotropic nanocellulose-montmorillonite aerogels prepared by freeze casting*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 37, pp. 88-99, 2014.

[129] : L.J. BONDERER, A.R. STUDART, L.J. GAUCKLER, *Bioinspired design and assembly of platelet reinforced polymer films*, Science 319(5866), pp. 1069-1073, 2008.

[130] : H.B. YAO, Z.H. TAN, H.Y. FANG, S.H. YU, *Artificial nacre-like bio-nanocomposite films from the self-assembly of chitosan-montmorillonite hybrid building blocks*, Angewandte Chemie International Edition 49(52), pp. 1-6, 2010.

[131] : A.D. LIU, A. WALTHER, O. IKKALA, L. BELOVA, L.A. BERGLUND, *Clay nanopaper with tough cellulose nanofiber matrix for fire-retardancy and gas barrier functions*, Biomacromolecules 12(3), pp. 633-641, 2011.

[132] : A. LIU, L.A. BERGLUND, *Clay nanopaper composites of nacre-like structure based on montmorillonite and cellulose nanofibers. Improvements due to chitosan addition*, Carbohydrate Polymers 87, pp. 53-60, 2012.

# Conclusion générale

Le but de ce travail de thèse était d'élaborer des matrices minérales poreuses anisotropes par le procédé de coulage-congélation et d'établir un lien entre les paramètres du procédé de séchage (vitesse de congélation, formulation de la suspension, température de consolidation), la microstructure des matériaux et leurs propriétés d'usage (thermiques et mécaniques). Pour cela, deux oxydes ont été utilisés : l'alumine  $\alpha$ , dont la dispersion et l'utilisation pour élaborer des matériaux poreux par coulage-congélation sont bien connues, et une bentonite, minéral argileux de la famille des phyllosilicates. Le procédé de coulage-congélation a été sélectionné car il provoque une texturation supplémentaire des matériaux lors de la sublimation des cristaux de glace, qui rend les matériaux obtenus encore plus anisotropes.

Dans tous les cas, les matériaux élaborés par coulage-congélation présentent une microstructure orientée suivant la direction du front de congélation. La vitesse de congélation a été estimée par modélisation numérique. Elle varie de 27 à 790  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les échantillons à base de bentonite, et de 37 à 820  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les échantillons à base d'alumine. Cette différence est due aux taux de chargement qui ont été optimisés. Les matériaux à base d'alumine présentent une porosité de l'ordre de 65 % alors que ceux à base de bentonite possèdent une porosité comprise entre 95 et 98 %. Ce procédé permet de former une porosité supplémentaire par rapport aux autres procédés de mise en forme et de fabriquer des matériaux anisotropes.

Pour les deux matériaux, l'effet de la vitesse de congélation sur la microstructure et les propriétés d'usage a été examiné. La conductivité thermique a été mesurée à 20 °C par la méthode flash laser et la résistance à la rupture et le module d'Young ont été déterminés par des essais en compression. Des coupes parallèles et perpendiculaires à la direction de congélation ont été analysées afin de caractériser l'anisotropie des propriétés des matériaux. L'utilisation d'une vitesse de congélation plus rapide a un effet significatif sur la microstructure des matériaux car l'épaisseur des pores diminue fortement. Par exemple, pour les matériaux à base d'alumine, l'épaisseur des pores est de l'ordre de 8  $\mu\text{m}$  pour une vitesse de congélation de 820  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Il est donc possible de contrôler l'épaisseur des pores en modifiant la vitesse du front de solidification.

Pour les matériaux à base d'alumine, la valeur de conductivité thermique mesurée dans la direction du front de solidification passe de  $2,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $1,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour une vitesse de congélation lente à rapide, alors que pour la conductivité thermique mesurée perpendiculairement à la direction du front de solidification, elle passe de 1 à  $0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Le ratio d'anisotropie des propriétés thermiques est plus marquée lors d'une vitesse de congélation lente. Il passe de 2,6 à 1,4. Cela s'explique car l'utilisation d'une vitesse de congélation rapide a entraîné, dans notre cas, l'apparition de fissures dans les lamelles d'alumine, qui engendrent des résistances thermiques supplémentaires. Ces dernières expliqueraient les diminutions de la conductivité thermique et du ratio d'anisotropie. Les propriétés mécaniques ont également été caractérisées. Les valeurs de module d'Young sont comprises entre 1,2 et 32 MPa, qui confère au matériau une tenue mécanique acceptable dans l'optique d'être manipulé sans détériorer l'échantillon. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre propriétés thermiques et propriétés mécaniques. De plus, l'anisotropie des propriétés mécaniques est beaucoup plus marquée : par exemple, elle est de l'ordre de 8 pour des matériaux issus d'une suspension congelée à une vitesse de  $820 \mu\text{m.s}^{-1}$  et consolidés à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Pour les matériaux à base de bentonite, la valeur de conductivité thermique atteint  $0,045 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  dans la direction parallèle à la direction de solidification, pour un matériau à base de bentonite présentant une porosité de 98 %, issu d'une suspension congelée à une vitesse de  $790 \mu\text{m.s}^{-1}$ . Cette valeur de conductivité thermique est très basse, et est de l'ordre de grandeur des meilleurs isolants thermiques, comme la laine de verre ou le polystyrène. L'anisotropie, pour les valeurs de conductivité thermique, est de l'ordre de 2. Pour les propriétés mécaniques, les matériaux à base de bentonite présentent des valeurs de contrainte à la rupture comprises entre 51 à 485 kPa, de l'ordre de grandeur des mousses poreuses de kaolin préparées par Bourret [55], à des taux de porosité équivalents. Ces matériaux doivent être manipulés avec précaution.

Enfin, une deuxième étude s'est portée sur l'influence de l'ajout d'un additif sur la microstructure et les propriétés d'usage. En effet, l'addition d'un additif modifie la viscosité de la suspension et a donc un impact direct sur la cristallisation de la glace. Deux additifs ont été testés : un additif organique (chitosane) et un additif minéral (laponite). L'effet de ces additifs sur la microstructure et les propriétés sont différentes. Le chitosane semble créer un réseau de pores directement dans les lamelles de solide qui contribue à la diminution des propriétés thermiques et mécaniques. La laponite joue le rôle de renfort mécanique en

s'insérant dans les joints de grains. De plus, à cause de sa faible taille (10 – 20 nm), le nombre d'interfaces par unité de longueur dans la phase solide augmente, ce qui va contribuer à la diminution de la conductivité thermique.

En perspective, il serait judicieux d'utiliser d'autres liants afin de limiter l'apparition des fissures, surtout dans le cas de l'alumine. De plus, au niveau des applications de ces matériaux, il serait également intéressant d'utiliser ces matériaux présentant une forte porosité orientée en tant que « substrat ». Effectivement, il serait possible de déposer, par une technique de dépôt par phase vapeur, un polymère sur ce substrat. Ce substrat, à base de bentonite, pourra ensuite être retiré en présence d'eau. Une autre application possible pour ces matériaux poreux anisotropes est de les utiliser pour la résistance au feu, et/ou pour l'isolation thermique, en les combinant avec d'autres matériaux.



## **ANNEXES**

## Annexe 1: Mesure de la masse volumique par pycnométrie à hélium

Cette mesure nécessite que l'échantillon soit parfaitement sec.

Le principe est basé sur la mesure de la pression régnant dans une chambre calibrée et de la pression dans la cellule contenant l'échantillon et repose sur la loi de Mariotte.

Le volume de la cellule et le volume d'expansion sont des constantes données par le constructeur. La détermination du volume de l'échantillon permet de déterminer sa masse volumique. L'échantillon pesé, doit remplir les  $\frac{2}{3}$  du volume de la cellule pour une meilleure précision de la mesure. La masse volumique de l'échantillon est calculée en moyennant 10 mesures effectuées automatiquement par le pycnomètre.



## Annexe 2: Mesure de la distribution granulométrique d'une poudre

### Présentation de l'appareil

La détermination de la distribution granulométrique des poudres en suspension a été réalisée à l'aide d'un granulomètre Mastersizer 2000 (Malvern Instrument\_UK) (Figure 67). Ce système se compose de (i) un banc optique dans lequel un faisceau de lumière interagit avec l'échantillon, (ii) deux préparateurs d'échantillon (par voie sèche et liquide) qui recueillent le matériau pour l'introduire dans le banc optique et (iii) un système informatique dont le logiciel contrôle le banc optique, enregistre et analyse les données.



*Figure 67 : Granulomètre Mastersizer 2000 \_ Malvern Instrument*

Le principe de mesure repose sur l'analyse du spectre de diffraction émis par les particules en interaction avec un faisceau monochromatique cohérent. Cette mesure fait les hypothèses suivantes: (i) les particules sont considérées sphériques, (ii) les photons du faisceau incident n'interagissent qu'avec une seule particule, la suspension doit donc être diluée, (iii) les propriétés optiques des particules et du surnageant (indice de réfraction et d'adsorption) sont connues afin de déterminer l'intensité diffusée par les particules et (iv) les particules sont homogènes.

### Annexe 3 : Electrophorèse

Cette technique mesure par des moyens optique, la vitesse à laquelle les particules présentes dans la suspension se déplacent sous l'action d'un champ électrique [les molécules anioniques (-) migrent vers l'anode (+) et les molécules cationiques (+) se déplacent vers la cathode (-)]. Pour ce faire, le milieu doit être suffisamment dilué (< 0,1 % massique) pour permettre le passage de la lumière.

La mesure de cette mobilité électrophorétique se base sur la vélocimétrie Laser Doppler (un rayonnement laser est envoyé à travers la cellule de mesure et la lumière diffusée est récupérée à un angle de 17°, le décalage en fréquence est proportionnel à la mobilité électrophorétique). En ayant la valeur de cette vitesse, on peut ainsi calculer le potentiel zêta grâce à la loi d'Henry :

$$\mu = \frac{2\varepsilon\xi f(Ka)}{3\eta} \quad (\text{Eq. 39})$$

où  $\varepsilon$  : constante diélectrique du milieu,  $\xi$  : potentiel zêta (V),  $f(Ka)$  : fonction de Henry et  $\eta$  : viscosité du milieu (cP).

Plus le potentiel zêta est grand, plus il y a répulsion électrostatique entre les particules et plus la suspension est dispersée.



Figure 68 : Appareil d'électrophorèse

## Annexe 4: Détermination de la masse volumique apparente par imprégnation d'eau sous vide

La masse volumique apparente reflète le degré de compacité du matériau. Le principe de cette mesure est simple: l'échantillon dont on veut connaître le volume poreux est pesé une première fois alors qu'il est sec puis il est pesé à nouveau lorsque tous les vides sont remplis d'eau. La densité de l'eau étant connue, la différence de masse donne le volume d'eau, égal au volume poreux si la totalité de la porosité est envahie par l'eau. Afin d'assurer le remplissage total, l'imbibition des échantillons a lieu sous vide, puis de l'eau dégazée est introduite progressivement dans la porosité (Figure 69).

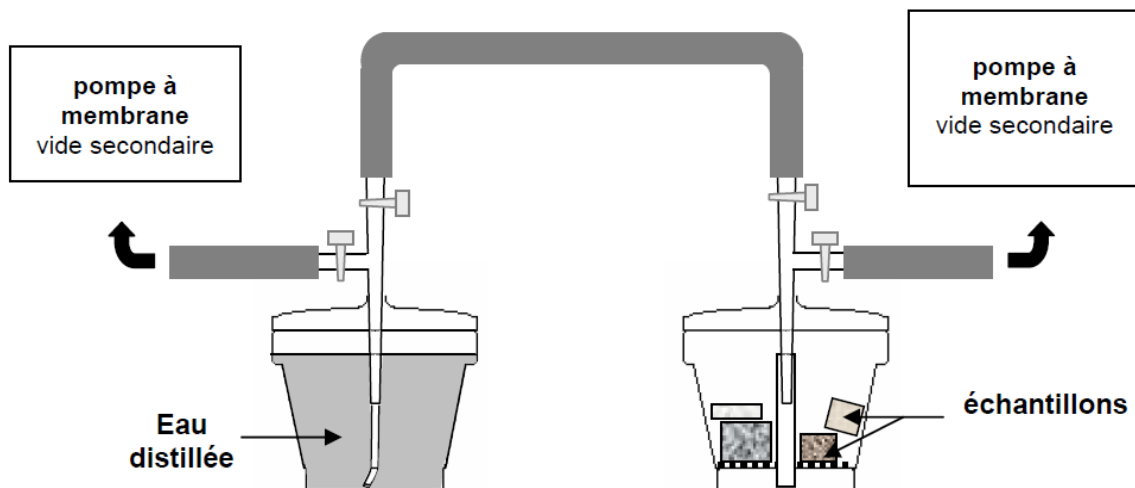


Figure 69: Dispositif expérimental de la mesure de porosité totale par imprégnation d'eau sous vide [134]

Connaissant donc la masse volumique du matériau compact, la porosité de l'échantillon est déterminé par :

$$\text{porosité ouverte} = \frac{\text{masse volumique apparente}}{\text{masse volumique matériau dense}} \quad (\text{Eq. 40})$$

[133] : B. ROUSSET, C. BLAUER, *Projet de contrôle et de suivi des consolidations – Résultats des tests de Laboratoire*, Conservation Science Consulting, 2009.

## Influence du procédé de coulage-congélation sur la microstructure et les propriétés de matériaux

**Résumé.** Au cours de ce travail, l'objectif est d'établir un lien entre les paramètres du procédé de séchage, la microstructure et les propriétés d'usage du matériau telles que la conductivité thermique et le module d'Young. L'étude a été effectuée sur des matériaux poreux à base d'alumine, oxyde modèle, et à base de bentonite, minéral argileux. Le procédé de séchage utilisé est le procédé de coulage-congélation, qui permet d'obtenir une microstructure orientée et de fabriquer des matériaux anisotropes. L'origine de cette anisotropie provient de la microstructure des échantillons, essentiellement de la forme des pores. Les résultats obtenus ont permis de souligner l'importance des paramètres de séchage sur l'anisotropie et les propriétés d'usage du matériau considéré. Par exemple, des valeurs très faibles de la conductivité thermique ( $0,045 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour 98 % de porosité) ont été obtenues pour les matériaux à base de bentonite, tout en étant manipulables.

**Mots clés:** Bentonite. Anisotropie. Porosité. Coulage-congélation. Propriétés thermiques et mécaniques

**Summary.** The aim of this thesis is to correlate the shaping process parameters, the microstructure and the material properties, like thermal conductivity and Young modulus. The materials used in this study are alumina and a bentonite, a clay material. The shaping process used is the freeze-casting, which permit to obtain a textural microstructure and anisotropic materials. The origin of this anisotropy is the samples microstructure, in particularly the pores shape. The results highlight the importance of the freeze-casting parameters on the anisotropy and on materials properties. For example, very low values for the thermal conductivity ( $0,045 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  for a porosity of 98 %) are obtained for bentonite material, and they are handleable.

**Keywords.** Bentonite. Anisotropy. Porosity. Freeze-casting. Thermal and mechanical properties